

Propiedades Termodinámicas y de Difusión Atómica para el Compuesto Intermetálico Ni₃Al: estudio basado en el Método de Átomo Embebido

M. García Ortega *, **S. Ramos de Debiaggi *** y **A. M. Monti #**

*Dpto. de Física, Univ. Nac. del Comahue, # Dpto. Materiales, Gerencia CAC, CNEA

* Buenos Aires 1400 - (8300) Neuquén - Argentina

Avda. del Libertador 8250 - (1429) Buenos Aires - Argentina

e-mail: mgortega@uncoma.edu.ar

En la aleación ordenada Ni₃Al, de estructura L1₂, determinamos el efecto de las desviaciones estequiométricas sobre la concentración de equilibrio de vacancias y antisitios. Para ello se combinan conceptos de termodinámica estadística con descripciones atomísticas. En la composición estequiométrica se investiga la movilidad del Ni y se determina la variación del coeficiente de difusión con la temperatura.

The effect of deviation from stoichiometry on equilibrium concentration of vacancies and antisites is determined in the ordered alloy Ni₃Al, of L1₂ structure. Concepts of statistical thermodynamic and atomistic descriptions are combined. The mobility of Ni at the stoichiometric composition is investigated and the variation with temperature of the diffusion coefficient is determined.

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones intermetálicas ordenadas tienen importancia tecnológica creciente en cuanto a su empleo como materiales estructurales de alta temperatura. Entre ellas, el aluminuro Ni₃Al presenta propiedades únicas tal como el incremento de la tensión de fluencia con la temperatura⁽¹⁾, densidad significativamente menor que la de muchas superaleaciones comerciales y alta resistencia a la oxidación en aire⁽²⁾. Es el constituyente endurecedor más importante (fase γ') de las superaleaciones base Ni y como tal, responsable de su resistencia a la fluencia⁽³⁾.

Es sabido que el Ni₃Al monocristalino presenta comportamiento dúctil, si bien se torna extremadamente frágil en su forma policristalina⁽⁴⁾ mostrando fractura intergranular frágil sin deformación plástica apreciable en los granos. Sin embargo, el agregado de pequeñas concentraciones de dopantes, como B, mejora significativamente la ductilidad del policristal y determina el cambio del modo de fractura, de intergranular en muestras libres de B a transgranular en muestras dopadas⁽⁵⁾. Este comportamiento se explica por el transporte del B al borde de grano⁽⁶⁾, proceso estrechamente relacionado con el apartamiento de la estequiometría⁽⁷⁾.

Dado que el transporte de masa usualmente ocurre por migración atómica a través de defectos puntuales, resulta necesario identificar las propiedades de los defectos presentes en el sistema para lograr la comprensión del proceso. En este sentido, primeros estudios en Ni₃Al mediante la técnica de aniquilación de positrones⁽⁸⁾ sugirieron la existencia de pequeñas concentraciones de vacancias constitucionales de Ni en muestras ricas en Al.

Sin embargo, experimentos posteriores no detectaron vacancias atómicas independientemente de la composición del compuesto⁽⁹⁾. Los trabajos recientes de Badura-Gergen y Schaefer⁽¹⁰⁾, mediante la misma técnica, indicaron muy bajas concentraciones de vacancias de Ni y Al, permitiendo concluir que la desviación de la estequiometría sería causada, casi exclusivamente, por defectos antisitio.

Las propiedades de los defectos puntuales presentes, tales como concentraciones de equilibrio y movilidad, están estrechamente relacionadas con el orden de largo alcance de la estructura L1₂ en la que cristaliza el intermetálico. Asimismo lo están sus inusuales propiedades mecánicas.

En este trabajo estudiamos las propiedades termodinámicas y de difusión atómica en la fase L1₂ del Ni₃Al para estequiometrías cercanas a la ideal (25% at Al). En particular, mediante un modelo termodinámico estadístico^(11,12) que utiliza valores de energías de formación de defectos puntuales responsables del desorden térmico, se calculan las concentraciones de los mismos en función de la composición y la temperatura. Además, se emplea la técnica de Dinámica Molecular para analizar el comportamiento difusivo de la vacancia de Ni en función de la temperatura.

CONCENTRACIONES DE EQUILIBRIO

La red cristalina del compuesto estequiométrico totalmente ordenado Ni₃Al (compuesto del tipo A₃B), puede considerarse constituida por la subred α (ocupada por átomos de Ni o átomos A) y la subred β (ocupada por átomos de Al o átomos B) que en conjunto se

arreglan según una celda cúbica en la estructura $L1_2$. En ésta, los sitios α ocupan los centros de las caras y los β los vértices. Ello hace que la coordinación no sea la misma para ambas subredes: un sitio de la subred α tiene 8 primeros vecinos en la misma subred y 4 en β , mientras que un sitio en esta última tiene 12 primeros vecinos en α . Si N es el número total de sitios de la red, el número en cada subred es: $N^\alpha = 3/4 N$ y $N^\beta = 1/4 N$.

Cuatro tipos de defectos puntuales pueden formarse: ya sea debido al desorden térmico a temperaturas $T > 0K$, aún en el cristal estrictamente estequiométrico (defectos térmicos), o a razones constitucionales debido a la desviación de la estequiometría (defectos constitucionales). Ellos son átomos de antisitio y vacancias a saber: átomo tipo B en la subred α , antisitio B^α ; átomo tipo A en la subred β , antisitio A^β ; vacancias en la subred α , V^α ; vacancias en la subred β , V^β .

En la aproximación de defectos puntuales aislados, la entropía configuracional de este sistema se escribe⁽¹¹⁾:

$$S_c = k_B \ln \frac{(3/4N)!}{(3/4N - N_V^\alpha - N_B^\alpha)! N_V^\alpha! N_B^\alpha!} + k_B \ln \frac{(1/4N)!}{(1/4N - N_V^\beta - N_A^\beta)! N_V^\beta! N_A^\beta!} \quad (1)$$

donde N_B^α es el número de antisitios B^α , etc.

Una expresión aproximada de S_c , basada en un conteo del número de configuraciones ligeramente diferente del realizado en (1), conduce a la siguiente expresión⁽¹²⁾:

$$S_c = 3/4N \{s(4/3C_B^\alpha) + s(4/3C_V^\alpha)\} + 1/4N \{s(4C_A^\beta) + s(4C_V^\beta)\} \quad (2)$$

donde con C se indican concentraciones y con s la entropía configuracional ideal:

$$s(x) = -[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (3)$$

expresión estrictamente válida para un único tipo de defecto presente en cada subred.

El gran potencial del sistema es:

$$\Omega = -TS_c + U - \mu_A \left(\frac{N_A}{N} \right) - \mu_B \left(\frac{N_B}{N} \right) \quad (4)$$

donde μ_A y μ_B son los potenciales químicos de cada especie, el número de átomos A y B en el cristal está dado por:

$$N_A = 3/4N - N_B^\alpha - N_V^\alpha + N_A^\beta \\ N_B = 1/4N - N_A^\beta - N_V^\beta + N_B^\alpha \quad (5)$$

U es la energía configuracional por átomo, que para defectos no interactuantes, se escribe:

$$U = U_0 + C_V^\alpha E_V^\alpha + C_V^\beta E_V^\beta + C_B^\alpha E_B^\alpha + C_A^\beta E_A^\beta \quad (6)$$

donde U_0 es la energía de la red ideal por átomo, E_V^α es la diferencia en energía entre la red ideal y la red con una vacancia en la subred α , y E_B^α es la diferencia de energía entre la red ideal y la red con un átomo tipo B en la subred α , (análogamente para la subred β).

Minimizando Ω con respecto al número de defectos de cada tipo, se obtienen las ecuaciones de equilibrio. Empleando en Ω la expresión (1) de la entropía, resulta para el caso de defectos antisitio:

$$k_B T \ln \left(\frac{C_A^\beta}{1/4 - C_A^\beta - C_V^\beta} \right) + \left(\frac{\partial U}{\partial N_A^\beta} \right) - \frac{\mu_A}{N} + \frac{\mu_B}{N} = 0 \quad (7)$$

$$k_B T \ln \left(\frac{C_B^\alpha}{3/4 - C_B^\alpha - C_V^\alpha} \right) + \left(\frac{\partial U}{\partial N_B^\alpha} \right) + \frac{\mu_A}{N} - \frac{\mu_B}{N} = 0$$

Cabe notar que en cada una de estas ecuaciones aparecen las concentraciones de ambos tipos de defectos en una dada subred, y que la suma de las ecuaciones es independiente de los potenciales químicos. Además, la fracción molar de B es:

$$x_B = \frac{1/4 + C_B^\alpha - C_A^\beta - C_V^\beta}{1 - C_V^\alpha - C_V^\beta} \quad (8)$$

No habiendo evidencia experimental de vacancias estructurales en este compuesto⁽¹³⁾, la concentración de vacancias se considera despreciable. En este caso, la ec. (8) muestra que las concentraciones de ambos tipos de antisitios coinciden en la composición estequiométrica. Usando esta aproximación en la suma de las ecuaciones de equilibrio, se obtiene la dependencia de la concentración de antisitios con la composición de la aleación y la temperatura.

Para evaluar dicha variación se debe conocer el cambio de energía configuracional asociado a la creación de cada tipo de defecto antisitio (E_A^β y E_B^α en ec.(6)). Esto puede calcularse mediante la técnica de Estática Molecular, empleando un potencial interatómico adecuado. En este trabajo utilizamos el potencial de muchos cuerpos de Foiles y Daw⁽¹²⁾, que responde al modelo de átomo embebido y predice razonablemente bien el diagrama de fases del sistema Ni-Al en la zona rica en Ni, las constantes elásticas del Ni_3Al y propiedades de defectos. La figura 1 muestra las predicciones de dicho potencial para la concentración de antisitios, según las ecuaciones de equilibrio anteriores y suponiendo despreciable la concentración de vacancias.

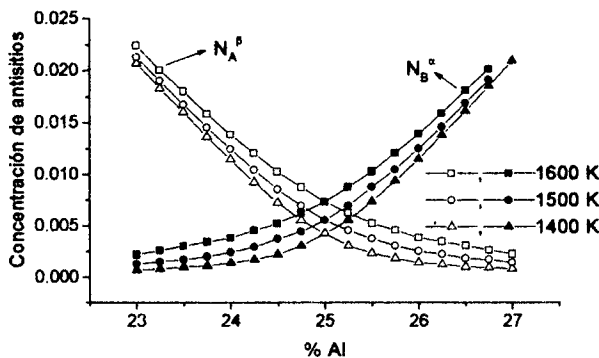


Figura 1: Concentración de antisitios vs. composición para diferentes temperaturas, suponiendo despreciable la concentración de vacancias.

Si en el formalismo anterior utilizamos la ec.(2) en lugar de la ec.(1), se obtienen las siguientes expresiones para la concentración de equilibrio de antisitios:

$$C_B^\alpha = \frac{3}{4} \left(\frac{e^{-(E_B^\alpha + \mu_A - \mu_B)/k_B T}}{1 + e^{-(E_B^\alpha + \mu_A - \mu_B)/k_B T}} \right) \quad (9)$$

y la concentración de equilibrio de vacancias:

$$C_V^\alpha = \frac{3}{4} \left(\frac{e^{-(E_V^\alpha + \mu_A)/k_B T}}{1 + e^{-(E_V^\alpha + \mu_A)/k_B T}} \right) \quad (10)$$

Expresiones similares se obtienen para las concentraciones de defectos en la subred β , C_V^β y C_A^β , reemplazando $\frac{3}{4}$ por $\frac{1}{4}$, α por β y A por B.

Para presión y temperatura dadas, la composición de la aleación es función de los potenciales químicos de las dos especies. A partir de las ecuaciones (5), (9) y su equivalente para la subred β , obtenemos la relación entre la composición de equilibrio y el potencial químico relativo. Dicha relación nos permite luego determinar la dependencia de la concentración de antisitios con la composición de equilibrio de la aleación.

El cálculo de la concentración de vacancias mediante la ec.(10) y su equivalente para la subred β , requiere evaluar los potenciales químicos absolutos de cada especie. Para esto, combinamos los resultados anteriores con la relación: $\mu_A C_A - \mu_B C_B = U - TS_C$, válida a presión cero⁽¹²⁾. Ello nos permite obtener, a cada temperatura analizada, la concentración de vacancias en función de la composición. Los resultados para las concentraciones de defectos, en función de la temperatura y la composición, se muestran en la figura 2.

A partir de estos resultados es posible calcular las energías de formación de defectos y analizar su dependencia con la temperatura y composición.

Para vacancias estas energías resultan: $E_{fv}^\alpha = E_v^\alpha + \mu_A$, con una expresión similar para la formación de vacancias en la subred β . En la tabla 1 se muestran los valores obtenidos en el presente trabajo y se comparan con los valores experimentales reportados en la literatura, asignados predominantemente a la formación de vacancias en la subred de Ni⁽¹⁰⁾.

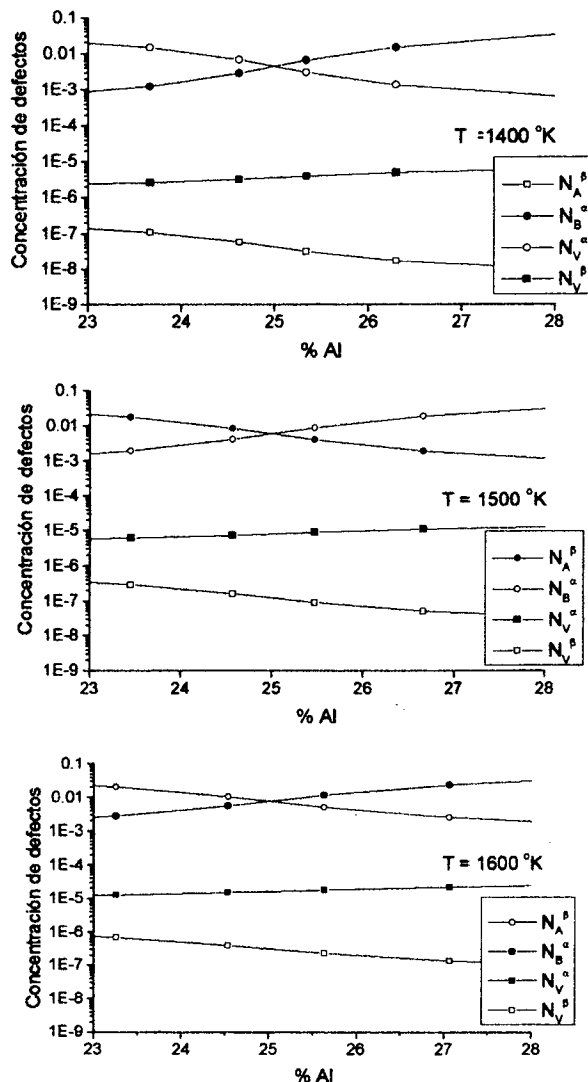


Figura 2: Concentración de defectos vs. composición, para diferentes temperaturas, utilizando la expresión aproximada para S_c según⁽¹²⁾.

TABLA 1: Energías de formación de vacancias, en eV, a T=1400 K

% Al	E_{fv}^α	E_{fv}^β	Exp. ⁽¹⁰⁾
23.7	1.52	1.78	2.01 (23.5 % Al)
25.3	1.47	1.92	1.81 (24.8 % Al)
26.7	1.44	1.98	1.65 (25.9 % Al)

Si bien los valores obtenidos teóricamente son inferiores a los experimentales, se observa al igual que los experimentos una disminución de la energía de formación de vacancias de Ni al aumentar el contenido de aluminio.

MECANISMO DE DIFUSIÓN

En Ni₃Al, los detalles del movimiento atómico no se encuentran aún bien establecidos debido a las restricciones impuestas por el orden de la estructura. No obstante, trabajos experimentales sobre difusión de Ni en el compuesto, muestran la compatibilidad de los resultados con un mecanismo vía vacancias térmicas, a través de saltos a primeros vecinos en la subred α . Esta descripción está avalada por la similitud de los valores correspondientes a la energía de activación del Ni en el material puro y en el compuesto, a saber: en Ni: 2.95 eV⁽¹⁴⁾, en Ni₃Al: 2.97 eV⁽¹⁵⁾, 3.60 eV⁽¹⁶⁾, 3.06 eV⁽¹⁷⁾, 3.14 eV^(18,19). Estudios de Simulación por Computadora⁽²⁰⁾ coinciden con dicha descripción.

En cuanto a los detalles del movimiento atómico, cabe considerar en principio tanto saltos que conservan el orden como saltos que desordenan la red. Estos son: saltos del Ni en su subred: Ni ($\alpha \rightarrow \alpha$), saltos que llevan al átomo fuera de su subred a saber: Ni ($\alpha \rightarrow \beta$), Al ($\beta \rightarrow \alpha$), saltos de antisitios que restauran el orden: Ni ($\beta \rightarrow \alpha$), Al ($\alpha \rightarrow \beta$) y finalmente, saltos que mantienen el desorden: Al ($\alpha \rightarrow \alpha$).

En el presente trabajo, utilizamos la técnica de Dinámica Molecular en el ensamble microcanónico, para estudiar el comportamiento difusivo de la vacancia de Ni en el compuesto Ni₃Al en función de la temperatura.

Consideramos un sistema compuesto por N=1372 sitios y una vacancia de Ni. Primero equilibramos la red durante 6 ps. hasta obtener la temperatura y presión deseadas (0 atm), y posteriormente continuamos en el ensamble microcanónico, durante 200 ps., para analizar el comportamiento difusivo. Utilizamos los mismos potenciales interatómicos que en la sección anterior.

Computamos la contribución migratoria de los átomos de Ni al coeficiente de difusión mediante la relación:

$$D_{Ni}^* = \frac{\langle u^2(t) \rangle}{6t} = \frac{1}{N-1} \sum_i \frac{|r_i(t) - r_i(0)|^2}{6t} \quad (11)$$

donde la sumatoria se realiza sobre todos los átomos de Ni, t es el tiempo de la simulación,

$|r_i(t) - r_i(0)|^2$ es el desplazamiento cuadrático del átomo i al tiempo t, respecto de su posición inicial. En la figura 3 se muestra la variación de D_{Ni}^* en función de T_m/T ($T_m=1635$ °K), para las tres temperaturas consideradas: 1400 K, 1500 K y 1600 K. De aquí se obtiene que la energía de migración del elemento mayoritario es de 1.1 ± 0.2 eV.

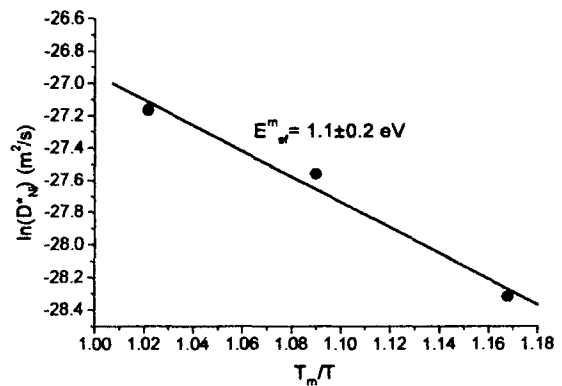


Figura 3: Dependencia con la temperatura de la contribución migratoria de átomos de Ni al coeficiente de difusión en Ni₃Al.

Bajo la hipótesis mencionada anteriormente de que la migración atómica se produce a través de la subred α , estimamos el coeficiente de difusión atómica D_{Ni} , multiplicando D_{Ni}^* dado en ec.(11) por la concentración de vacancias de Ni obtenida mediante el modelo termodinámico de la sección anterior (figura 2), y dividiendo por la concentración de vacancias presentes en la simulación (1/1372). En la figura 4 se comparan los valores obtenidos en el presente trabajo con los reportados experimentalmente.

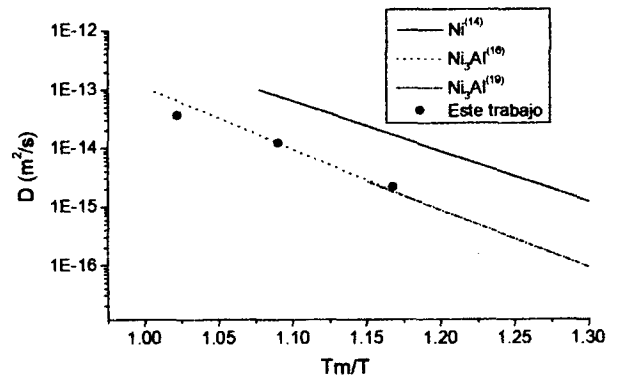


Figura 4: Coeficientes de autodifusión de Ni en Ni₃Al, en función de la temperatura.

En cada una de las simulaciones realizadas, se analizaron los diferentes saltos involucrados en el mecanismo de difusión. Como ejemplo citamos los resultados obtenidos del conteo de saltos a 1500 K. A esta temperatura encontramos que de un total de 48 saltos, la mayoría (29 saltos) corresponden a átomos de Ni que estaban en sitios α y migraron a sitios α : Ni ($\alpha \rightarrow \alpha$). No obstante se observa contribución de otros tipos de saltos: Al ($\beta \rightarrow \alpha$) (5 saltos), Al ($\alpha \rightarrow \beta$) (2 saltos), Ni ($\alpha \rightarrow \beta$) (6 saltos), Ni ($\beta \rightarrow \alpha$) (3 saltos) y Al ($\alpha \rightarrow \alpha$) (3 saltos). Estos resultados muestran que la vacancia difunde principalmente a través de su subred, en acuerdo con hipótesis previas. Además si

bien en las simulaciones partimos de una red ordenada en la composición estequiométrica, la difusión por mecanismo de vacancias térmicas genera concentraciones iguales de ambos defectos antisitio. Esta tendencia acuerda con las predicciones termodinámicas, aún cuando resultan menores concentraciones de antisitios por difusión. La diferencia puede atribuirse al tiempo de la simulación posiblemente insuficiente para lograr la equilibración en número de antisitios.

CONCLUSIONES

En este trabajo hemos determinado las concentraciones de defectos en el compuesto Ni_3Al , en torno a la estequiometría ideal. Para ello hemos considerado modelos termodinámico-estadísticos, combinados con descripciones atomísticas para el cálculo de las energías de defectos involucrados. Analizamos también, mediante Simulaciones por Computadora y la técnica de Dinámica Molecular, el comportamiento difusivo de la vacancia de Ni.

Del análisis de los resultados obtenidos observamos:

- la concentración de vacancias en la subred de Ni es mucho mayor que la de vacancias en la subred de Al, en acuerdo con predicciones basadas en otras aproximaciones teóricas^(10,21)
- las energías de formación de vacancias de Ni obtenidas resultan inferiores a las determinadas en experimentos recientes⁽¹⁰⁾. Sin embargo, existe acuerdo cualitativo en el hecho de que dichas energías decrecen con el aumento de la concentración de Al.
- los coeficientes de autodifusión de Ni en Ni_3Al obtenidos se ajustan satisfactoriamente a los valores determinados experimentalmente. La energía de migración efectiva resultante de las simulaciones dinámicas (1.1 ± 0.2 eV), se encuentra en buen acuerdo con determinaciones experimentales (1.2 ± 0.2 eV)⁽²²⁾, y resultados teóricos obtenidos mediante simulaciones estáticas⁽²⁰⁾.
- el análisis de los mecanismos de saltos revela que prevalecen los saltos de Ni a través de la subred α , en acuerdo con hipótesis previas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Proyecto PIP 4205/1295 - CONICET y por el Proyecto I078 - Univ. Nac. del Comahue.

REFERENCIAS

1. P.H. Thornton, R.G. Davis, T.L. Johnson, Metall. Trans. **1**, 207 (1970)
2. E.A. Aitken, *Intermetallic Compounds*, ed. J.H. Westbrook (Wiley, NY, 1967), p. 491
3. C.T. Liu, Materials Research Society, Symp. Proc. **288**, 3 (1992)
4. D.E. Meyers, A.J. Ardell, Acta Metall. et Mater. **41**, 2601 (1993) y H.W. Sizek, G.T. Gray, Acta Metall. et Mater. **41**, 1855 (1993)
5. K. Aoki, O. Izumi, Trans. Japan. Inst. Metals. **19**, 203 (1978)
6. C.L. White, D.F. Stein, Metals. Trans. **9**, 13 (1978)
7. C.T. Liu, C.L. White, J.A. Horton, Acta Metall. **33**, 213 (1985)
8. A. Dasgupta, L.C. Smedskjaer, D.G. Legnini, R.W. Siegel, Mater. Lett. **3**, 457 (1985)
9. K.A. Badura, H.E. Schaefer, in: *Verh.DPG*, **7**, 1458 (1995)
10. K. Badura Gefgen, H. E. Schaefer, Phys. Rev. B **56**, 3032 (1997)
11. R. Krachler, H. Ipser, Intermetallics **7**, 141 (1999)
12. S.M. Foiles, M.S. Daw, J. Mater. Res. **2** (1), 5 (1987)
13. K. Aoki, O. Izumi, phys. stat. sol. (a) **32**, 657 (1975)
14. B. Million, J. Ruzicková, J. Velisek, J. Vrestál, Mater. Sci. Engng. **50**, 43 (1981)
15. M.B. Bronfin, G. S. Bulatov, I.A. Drugova, Fiz. Metal. Metalloved., **40**, 363 (1975)
16. K. Hoshino, S.J. Rothman, R.S. Averback, Acta metall., **36**, 1271 (1988)
17. Y. Shi, G. Froberg, H. Wever, phys. stat. sol. (a), **152**, 361 (1995)
18. G.F. Hancock, phys. stat. sol. (a), **7**, 535 (1971)
19. S. Frank, U. Södervall, Ch. Herzig, phys. stat. sol. (b) **191**, 45 (1995)
20. S. B. Debiaggi, P.M. Decorte, A.M. Monti, phys. stat. sol. (b) **195**, 37 (1996)
21. H. Numakura, N. Kurita, M. Koiwa, Solid-Solid Phase Transformations'99, 24-28 May 1999, Kyoto, Japan.
22. T. Wang, M. Shimotomai, y M. Doyama, J. Phys. F **14**, 37 (1984).