

Simulació de defectes en l'estructura atòmica de metalls i aliatges

Anna Serra

Departament de Matemàtica Aplicada III

RESUM

Les propietats físiques dels materials amb estructura atòmica ordenada es veuen fortament modificades pels defectes en l'ordenació. Aquí es presenta un resum de la metodologia emprada en els estudis per simulació amb ordinador de defectes en metalls i aliatges. Com a exemple es descriuen alguns dels resultats obtinguts recentment pel nostre grup de recerca. En particular, es consideren els defectes que dominen la deformació plàstica (per lliscament de dislocacions i maclat), els produïts per indentació i els creats en materials irradiats.

Doi: <http://dx.doi.org/10.2436/20.2001.01.4>

1 Introducció

Les propietats físiques dels materials amb estructura atòmica ordenada, com ara la plasticitat (dúctil, fràgil) o la conductivitat (difusió de la calor, la resistència elèctrica), depenen fortament dels detalls en l'ordenació dels àtoms que els formen. Hi ha nou sistemes cristal·logràfics però els metalls, en general, es poden agrupar en tres: cúbics centrats en el cos (bcc), cúbics centrats en les cares (fcc) i hexagonals compactes (hcp). Són representants d'aquests sistemes el ferro, el coure i el zirconi respectivament [1].

L'existència de cristalls formats per una única xarxa cristal·lina (monocristalls) és molt poc freqüent a la natura. Els sòlids cristal·lins reals, com són els metalls i els aliatges, objecte d'aquesta presentació, estan normalment formats per diferents regions amb estructura atòmica ordenada, anomenades *grans*. En el cas més simple, els grans comparteixen la mateixa estructura cristal·lina però tenen diferents orientacions. Els grups d'àtoms que no estan en una posició cristal·logràfica perfecta se'ls anomena *defectes de l'estructura cristal·lina* (abreujat: *defectes*). Per exemple, en les fronteres de gra els àtoms canvien d'ordenació, per tant una frontera de gra és un defecte. A l'interior del gra també hi ha defectes, normalment; l'agitació tèrmica i la irradiació produeixen defectes puntuals anomenats *vacants* i *intersticials* (posicions cristal·logràfiques no ocupades i àtoms en posicions no cristal·logràfiques). A més hi ha defectes al llarg d'una línia (dislocacions), defectes que formen superfícies (falles d'apilament) i d'altres que formen volums (macles, precipitats). Els defectes es mouen per l'efecte de la temperatura i/o d'agents exteriors com, per exemple, la deformació del material. Un defecte té associat un camp de desplaçaments i un camp d'esforços; com a conseqüència els defectes s'atrauen o repel·leixen i reaccionen formant altres defectes.

En un cristall a temperatura per sobre dels 0 K hi ha sempre defectes puntuals en equilibri. Així, la fracció n_{eq} de defectes en equilibri termodinàmic corresponent a un mínim de l'energia lliure del cristall és:

$$n_{eq} = n_{tot} \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right),$$

On n_{tot} és el nombre total de posicions atòmiques, E_f és l'energia de formació de la vacant o de l'intersticial i k és la constant de Boltzmann. Una font molt important de defectes puntuals és la irradiació del material amb partícules energètiques. Aquestes partícules xoquen amb els àtoms del material i en desplaçar-los produeixen parells vacant-intersticial. Si l'energia és prou gran es produeix un efecte cascada i es genera una gran quantitat de defectes. La major mobilitat dels intersticials fa que els parells no es tornin a recombinar i deixin un dany permanent en el material en forma d'aglomerats de defectes puntuals. Aquest procés s'anomena *dany per radiació* i és present, per exemple, en els materials constituents dels nuclis de les centrals nuclears.

L'any 1934 es van publicar els primers articles (M. Polanyi, E. Orowan i G. Taylor) on es definia el concepte de dislocació com un model per explicar les discrepàncies (en ordres de magnitud!) entre els càlculs teòrics de l'esforç de deformació d'un cristall perfecte i els resultats experimentals. Dislocació és un defecte lineal que, en moure's sobre un pla cristal·logràfic, produeix un desplaçament relatiu de les dues meitats del cristall separades pel pla. Així, el moviment de dislocacions permet acoblar la deformació plàstica induïda per un esforç exterior de manera eficaç atès que el desplaçament induït és local al voltant de la línia de dislocació [2].

Com que el moviment i la interacció mútua de defectes són factors que tenen una influència cabdal en les propie-

tats físiques macroscòpiques dels materials, el seu coneixement i posterior control són elements bàsics per poder obtenir materials amb millors prestacions o aturar efectes no desitjats. Així doncs, l'estudi dels defectes cristal·logràfics és una necessitat i un repte. Encara que hi pot haver evidència experimental (directa o indirecta) dels defectes, la seva configuració atòmica i les interaccions dels més petits s'escapen de l'observació directa, de manera que l'eina idònia per estudiar-los és la simulació per ordinador.

Avui, gràcies a la potència de càlcul dels ordinadors, podem estudiar el comportament col·lectiu de milions d'àtoms i establir una connexió cada cop més quantitativa entre el comportament a escala atòmica i les propietats macroscòpiques. El coneixement de la configuració atòmica dels defectes, de les seves interaccions mútues i la manera de generar-los o eliminar-los permet la fabricació de nous materials i és a la base tant de la recerca en electrònica i nanoenginyeria com de la millora de les propietats dels aliatges emprats en la construcció de grans estructures metàl·liques, avions, reactors nuclears, etc.

La recerca del nostre grup està centrada en l'estudi dels defectes associats a la deformació plàstica (dislocacions, macles i fronteres de gra), als defectes generats en metalls irradiats (defectes puntuals i els seus aglomerats) i a les interaccions entre ells.

2 Mètode

El sistema a estudiar està format per N àtoms que representen una estructura cristal·lina amb un o més defectes. Per estudiar-ne el comportament es necessita conèixer les forces interatòmiques entre els àtoms, que estan descrites per una llei (potencial interatòmic), que és l'expressió matemàtica, funcional o numèrica, del model acceptat per al material que es vol estudiar. Depenent de la temperatura, podem dividir la simulació en estàtica ($T = 0$ K) i dinàmica ($T > 0$ K).

En la simulació estàtica es minimitza l'energia potencial del sistema pel mètode dels gradients conjugats. A més de trobar la configuració estable dels defectes, la seva energia de formació i les energies d'interacció, el mètode s'utilitza per estudiar processos atèrmics o processos quasiestàtics com, per exemple, les barreres energètiques entre dues posicions d'equilibri.

En les simulacions dinàmiques s'utilitza la dinàmica molecular (DM), tècnica estàndard en l'àmbit de la simulació de la matèria condensada. El sistema a simular conté les coordenades dels àtoms que evolucionen en el temps a causa de les forces interatòmiques. Les trajectòries atòmiques es determinen per integració numèrica de les equacions de Newton per cada partícula. La temperatura es calcula a partir de l'energia cinètica

mitjana del conjunt d'àtoms. S'utilitza la DM per estudiar fenòmens de difusió, d'interacció de defectes i en general tots els processos que depenen de la temperatura. També és habitual utilitzar la DM en processos de minimització de l'energia alternant el mètode dels gradients conjugats amb una certa «agitació tèrmica» que permeti al sistema sortir d'un mínim local.

2.1 Condicions de contorn

El sistema que es vol estudiar està format per un conjunt de N àtoms de coordenades variables (regió interior: RI) envoltat d'altres àtoms que proporcionen les condicions de contorn (CC) necessàries perquè el sistema representi una part d'un volum macroscòpic, tot disminuint la influència no desitjada de les superfícies. El nombre d'àtoms de la RI depèn del defecte i pot variar des de 10^3 fins a 10^8 en els estudis més recents, però sempre és molt inferior al dels sistemes reals ($N \ll N_{\text{Avogadro}}$).

Hi ha diversos tipus de condicions de contorn en funció del defecte i de la propietat. Aquí es descriuen les més senzilles i d'altra banda més comunes. Si el defecte ocupa un volum petit comparat amb la RI i la simulació és estàtica, s'utilitzen les condicions fixes de contorn formades per un conjunt d'àtoms que envolta la RI en posicions cristal·lines perfectes, així el defecte queda submergit en el cristall massiu. Si el defecte pot difondre's, la manera habitual d'imposar condicions de contorn és fer-les periòdiques: es considera un conjunt de cel·les imatges de la RI construïdes per una simple translació de la posició i velocitat dels àtoms de la RI (cel·la central). Quan un àtom surt per un costat de la cel·la central, entra un àtom del recinte imatge del costat oposat, de manera que el número N d'àtoms simulats explícitament es manté constant.

Les condicions poden ser mixtes. Per exemple, per simular un defecte que s'estén en un pla infinit, com una frontera de gra, es poden utilitzar condicions periòdiques en les direccions del pla i fixes en la direcció perpendicular.

En la figura 1 es mostren les condicions de contorn per simular una dislocació infinita que s'ha de moure sota la

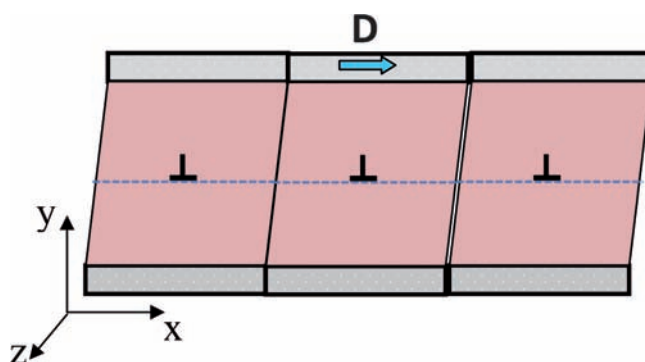


Figura 1: Esquema de condicions de contorn mixtes

influència d'una deformació exterior indicada pel desplaçament D. Es consideren quatre regions d'àtoms:

1. La regió interna, formada pels àtoms mòbils on se situa la dislocació (\perp) (cel·la central). El símbol \perp indica la posició de la línia de dislocació orientada en la direcció z i que es mou sobre el pla indicat per punts en la direcció x.
2. El bloc rígid inferior, que es manté fix.
3. El bloc rígid superior, que es pot moure com un conjunt.
4. La regió periòdica en les direccions x i z, formada per les imatges de les regions 1, 2 i 3 repetides indefinidament. Així tenim un conjunt de dislocacions de longitud infinita (en la direcció z) repetides periòdicament (en la direcció x).

Les dimensions de la RI han de ser adequades per evitar que els defectes interactuïn amb les seves imatges.

2.2 Potencials d'interacció

El potencial interatòmic és una llei empírica o semiempírica, de paràmetres ajustats a valors experimentals o deduïts de càlculs *ab initio*, que representa la interacció entre dos àtoms en el si del material. En una primera aproximació es van utilitzar potencials a parelles, com per exemple el popular potencial de Lennard-Jones. Malgrat la seva simplicitat els potencials a parelles van donar bons resultats, sobretot en el cas d'àtoms i molècules neutres. Per a una simulació realista de les propietats de metalls i aliatges metàl·lics i, particularment, dels seus defectes, és convenient emprar potencials que incorporin els efectes de cohesió associats als electrons lliures, característica essencial de l'enllaç metàl·lic. Amb aquest objectiu es van introduir el 1984 els anomenats *potencial de molts cossos* [3], basats en la consideració que l'energia d'un àtom és deguda a dues contribucions: un potencial a parelles que representa la repulsió entre els nuclis dels ions i un terme de cohesió associat a la densitat electrònica que envolta l'ió; aquest darrer terme depèn de les posicions dels ions propers (potencial de molts cossos). Així, l'energia potencial de l'àtom i s'expressa com:

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j V\{r(i,j)\} - f\{\rho(i)\} \quad \text{on} \quad \rho(i) = \sum_j \Phi\{r(i,j)\}.$$

Els paràmetres de les funcions V i Φ es calculen mitjançant ajustos als valors experimentals i teòrics de diferents propietats del material a simular. Tot i no ser tan acurats com els trobats per càlculs quàntics *ab initio*, aquests models permeten reproduir raonablement les propietats de molts metalls i aliatges metàl·lics i, a més, tenen l'avantatge que tant V com Φ són additius a parelles. Això per-

met fer simulacions més llargues i amb un major nombre d'àtoms, condició indispensable per a un estudi rigorós dels defectes.

2.3 Visualització dels resultats

Per poder entendre els complicats mecanismes associats als defectes és necessari fer representacions gràfiques de les estructures cristal·lines. En general, només s'expliciten aquells àtoms associats als defectes, que tenen característiques molt diferents dels altres àtoms de la xarxa. Per seleccionar-los es tria una propietat, que canviï si l'àtom no té un entorn de cristall perfecte. Per exemple, l'energia de cohesió, el nombre de veïns, la pressió, etc. En la figura 2 es mostra la interacció d'una dislocació (conjunt d'àtoms alineats) amb un aglomerat d'intersticials (conjunt d'àtoms en forma de rectangle). El criteri que s'ha seguit per triar els àtoms és el nombre de primers veïns (12 en aquesta estructura). En el cas de l'aglomerat d'intersticials tan sols apareixen els àtoms de la perifèria del defecte, que són els únics que no tenen 12 primers veïns. Si la simulació és a alta temperatura aquest criteri pot no ser vàlid. En molts casos és convenient considerar simultàniament més d'una propietat per poder fer una bona tria.

3 Resultats

Es descriuen de manera molt simplificada alguns resultats a mode d'exemple. S'han classificat pel defecte estudiat i en cada defecte s'han indicat els materials estudiats i les implicacions físiques.

a) Dislocacions i llaços de dislocació

El moviment de dislocacions és essencial en l'acoblament de la deformació plàstica. Per això des de fa més de trenta anys hi ha abundant literatura sobre la simulació de les dislocacions [4]. En la mesura que els potencials interatòmics milloren i els ordinadors tenen més capacitat de memòria i de càlcul s'han pogut tractar interaccions més complexes. S'ha estudiat l'estructura atòmica de les dislocacions, com aquesta n'afecta la mobilitat, l'esforç crític per moure-les i la interacció de les dislocacions amb altres defectes, en particular aquells que representen obstacles. Un cas molt important és la interacció amb els aglomerats de defectes puntuals produïts per radiació [5]. Si els aglomerats impedeixen el moviment de les dislocacions, la resistència mecànica, duresa i ductilitat en queden fortament afectades. Quan els aglomerats creixen poden formar llaços de dislocació, és a dir a l'interior es recupera l'ordenació perfecta i la perifèria té caràcter de dislocació.

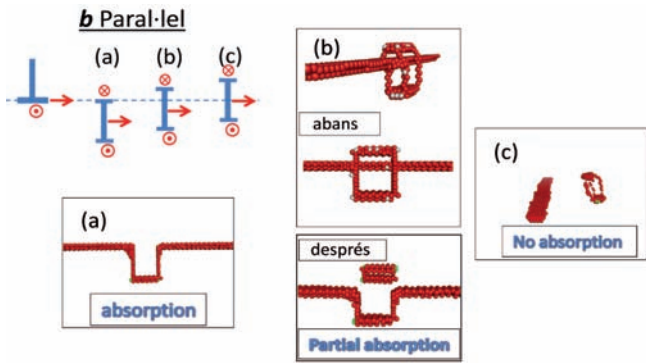


Figura 2: Interacció en el zirconi d'una dislocació de falca (defecte en línia) amb un llaç de dislocació [5]. a) El llaç ha estat absorbit per la dislocació; ara en forma part. b) La dislocació absorbeix part del llaç deixant enrere un llaç més petit: s'ha reduït el dany. c) La dislocació no pot absorbir el llaç; aquest és un obstacle per al moviment de la dislocació

En la figura 2 es presenta una simulació de zirconi (material dels components interns dels reactors nuclears) irradiat amb neutrons. La imatge correspon al cas de la interacció dislocació-llaç per llaços amb moviment paral·lel al pla de lliscament de la dislocació. En l'esquema veiem les posicions relatives del llaç (a, b i c) respecte del pla de lliscament de la dislocació (\perp). Els resultats indiquen que en cada cas hi haurà respectivament absorció del llaç (a), recombinació parcial (b) o repulsió (c) [5]. A més la simulació permet calcular l'esforç màxim necessari per produir la reacció.

En aquest treball es consideren diferents tipus de dislocació i orientacions dels llaços i les conclusions

permeten explicar per què experimentalment s'observa [6] que la irradiació provoca un major increment en l'esforç de deformació en el pla prismàtic que en el basal.

b) Maclat en metalls d'estructura hexagonal compacta: zirconi i titani

La macla és una regió on ha canviat l'orientació dels plans cristal·logràfics acoblant deformació i, a més, afavorint l'orientació apropiada dels plans de lliscament. El maclat és un mode de deformació plàstica predominant en els sistemes cristal·logràfics amb baixa simetria a causa de la falta de sistemes de lliscament de dislocacions que permetin acoblar els modes de deformació. Les macles estan delimitades per unes fronteres majoritàriament formades per un pla cristal·logràfic de baix índex. El moviment d'aquestes fronteres regeix la creació i desaparició de la macla i la interacció de les fronteres amb els altres defectes incideix directament en la plasticitat del material.

El moviment de la frontera de macla i les interaccions amb altres defectes són objectiu de la nostra recerca [7-10]. Les fronteres de macla es mouen mitjançant graons que es desplacen sobre la pròpia frontera tal com s'indica esquemàticament en la figura 3a. Aquests graons tenen caràcter de dislocació, i això implica que es poden moure sota la influència d'un camp d'esforç exterior; és així com les macles creixen. Per tant, per entendre el creixement d'una macla s'han de conèixer les possibles dislocacions de macla, la seva mobilitat i les possibles fonts de dislocacions. La figura 3b mostra el perfil d'un pla de macla que conté una dislocació de macla. En

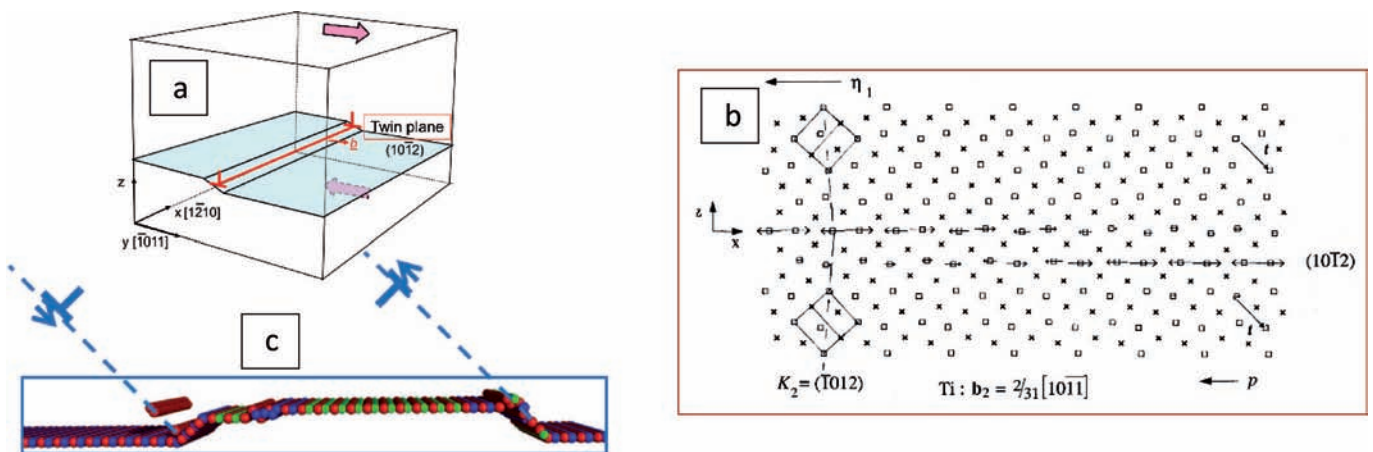


Figura 3: a) Esquema d'un pla de macla amb una dislocació de macla. b) Projectió de les posicions atòmiques de la matriu (a sota) i la macla (a sobre) separades pel pla de macla. Les fletxes indiquen els àtoms que pertanyen al pla de macla. El graó correspon a la dislocació mostrada en (a). c) Un altre tipus de representació gràfica 3D. El pla de macla ha interaccionat amb les dislocacions indicades que s'han transformat en dislocacions de macla caracteritzades per formar graons

aquest cas la simulació mostra que és una dislocació molt mòbil amb un esforç de cisalla necessari per moure-la molt petit (~ 1 MPa). La figura 3c mostra una imatge 3D d'un pla de macla. En aquestes imatges s'utilitzen els colors per indicar variacions en les propietats físiques individuals dels àtoms. La imatge correspon a l'estat del pla de macla després d'haver reaccionat amb dues dislocacions de la matriu que s'han convertit en defectes de la frontera. Aquests defectes són, a més, fonts de dislocacions de macla que asseguren la continuïtat del moviment de la frontera.

La figura 4 mostra la interacció d'un llaç de dislocació amb una frontera de macla en zirconi [11]. En aquest estudi es va comprovar que l'esforç necessari per moure la frontera s'incrementa amb la presència dels defectes de radiació. Aquest efecte podria inhibir la creació o creixement de les macles enfront d'un altre sistema de lliscament amb esforç menor; de fet hi ha evidència experimental en zirconi irradiat a dosis elevades. D'altra banda, les fronteres de macla poden actuar com a embornals o centres de recombinació de defectes produïts per radiació en funció de la seva orientació o configuració atòmica [12].

c) Nanoindentació

Cada cop les dimensions dels sistemes estudiats per simulació poden ser més grans i els objectes associats a les noves tecnologies poden ser més petits (nanotecnologia). Així, avui ja podem simular fenòmens a la mateixa escala que l'experiment. La nanoindentació n'és un exemple.

La figura 5 mostra un bi-cristall de coure (8 milions d'àtoms) sotmès a la indentació d'una esfera de 5 nm de diàmetre. L'objectiu de la simulació és estudiar els llaços de dislocació (groc i blau) creats

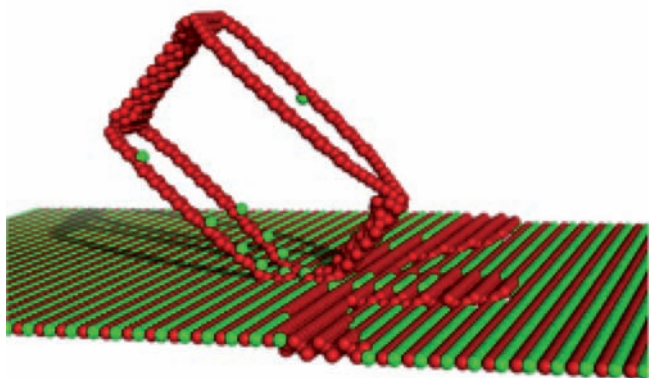


Figura 4: Interacció d'un pla de macla amb un llaç de dislocació

per la penetració de l'indentador (blanc), estudiar la reacció dels llaços amb la frontera de gra que separa els dos cristalls (pla blau) i finalment estudiar l'eficàcia de la frontera com a aturador del dany creat en el cristall superior per l'indentador. La simulació s'ha fet amb condicions de contorn periòdiques en el pla de la frontera, una superfície lliure on s'aplica l'indentador i condicions de contorn fixes en la part inferior. L'indentador penetra el cristall a velocitat constant creant llaços de dislocació que, en arribar a la frontera, queden aturats. Perquè els defectes «traspassin» la frontera es necessita un esforç acumulat considerable. La frontera actua com una barrera per a la difusió dels defectes en el cristall inferior. Finalment, els defectes acumulats en la frontera actuen de centres d'esforç i generen noves dislocacions que s'estenen pel cristall inferior. S'està fent un

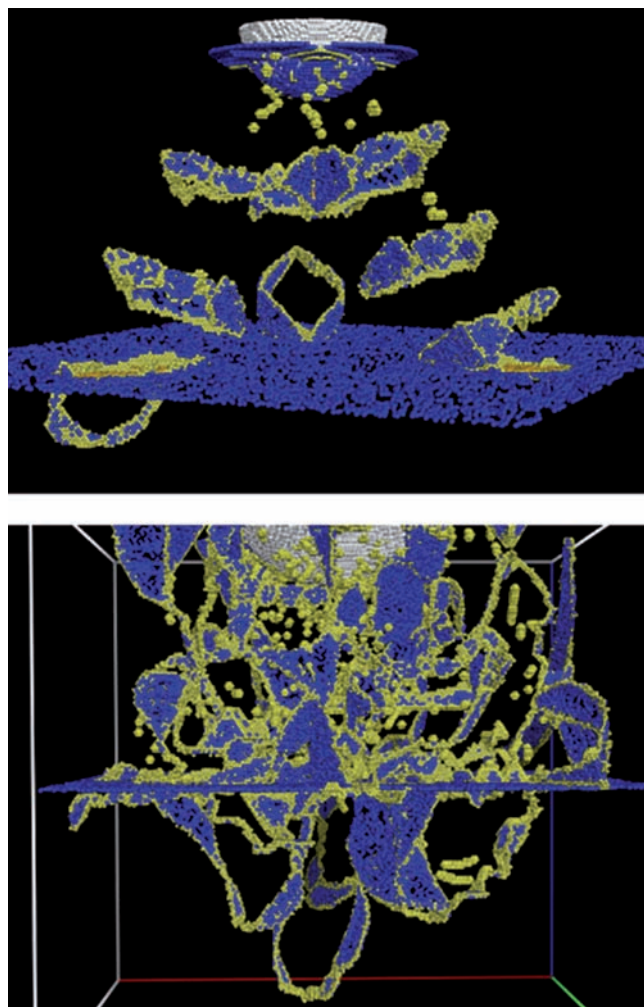


Figura 5: Nanoindentador (blanc). En blau la frontera que separa els dos cristalls. En groc i blau els llaços de dislocació. Les petites esferes grogues representen vacants que s'han generat en el procés

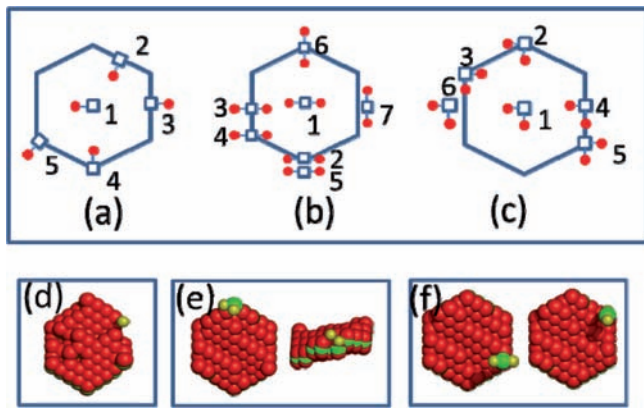


Figura 6: Esquemes de les posicions del complex C_2-V en l'entorn de l'aglomerat de 61 intersticials de Fe

estudi en funció de la velocitat de l'indentador i del seu diàmetre [13].

d) Dany per radiació

Des d'un punt de vista tecnològic el dany per radiació és motiu d'especial preocupació ja que els canvis produïts afecten notablement l'actuació i el temps de vida dels materials exposats a radiació. Un cas particularment rellevant és el dels contenidors en els reactors de centrals nuclears on els defectes creats per radiació modifiquen notablement les propietats macroscòpiques com, per exemple, la temperatura de transició dúctil-fràgil. De fet hi ha diversos projectes de recerca finançats per la Comissió Europea dedicats a l'estudi del dany en els reactors nuclears [14].

En les primeres simulacions del dany es van estudiar les configuracions, la mobilitat i la difusió dels aglomerats [15, 16]. En aquest moment hi ha un gran interès a conèixer quins agents poden aturar els aglomerats i els llaços de dislocacions per impedir que creixin i evitar que siguin obstacles pel moviment de les dislocacions [17]. En el cas dels acers ferrítics, s'han destacat com a obstacles eficaços els complexos formats per àtoms de carbó i vacants ($nC-m$ Vacants) [18, 19] així com la «decoració» dels aglomerats d'intersticials pels àtoms d'aliatge. En la figura 6 es mostra un aglomerat de 61 intersticials interaccionant amb un complex de dos carbons (esferes grogues) i una vacant al mig (verd). Cada intersticial està representat per dos àtoms (vermells) i una vacant (verd); en (d) veiem que la vacant ha recombinat amb un intersticial i l'aglomerat mostra un forat a la perifèria. En (e) i (f) s'indiquen les diferents orientacions relatives del complex. En aquest estudi es calcula l'energia d'interacció (estàtica) i la difusió de l'aglomerat en presència de l'obstacle (DM) i s'obté la corresponent energia de migració.

Bibliografia

- [1] A. KELLY, G.W. GROVES i P. KIDD, 'Crystallography and Crystal Defects', Ed Wiley (2000).
- [2] D. HULL i D.J. BACON, 'Introduction to Dislocations', 5^{na} edició, Elsevier (2011).
- [3] M.W. FINNIS i J.E. SINCLAIR, *Phil. Mag A*, **50**, 45-55 (1984).
- [4] Col·lecció 'Dislocations in Solids' (16 volums); 1^{er} editor F.N.R. Nabarro, Editors actuals: J. HIRTH i L. KUBIN, Elsevier.
- [5] A. SERRA i D.J. BACON, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **21**, 045007 (2013).
- [6] F. ONIMUS, I. MONNET, J.L. BECHADE, C. PRIOUL i P. PILVIN, *J. Nucl. Mater.* **328**, 165 (2004).
- [7] A. SERRA, R.C. POND i D.J. BACON, *Acta metall, mater.*, **39**, 1469-1480 (1991).
- [8] A. SERRA i D.J. BACON, *Acta metall, mater.*, **43**, 4465-4481 (1995).
- [9] A. SERRA i D.J. BACON, *Phil. Mag A*, **73**, 333-343 (1996).
- [10] S. LARTIGUE-KORINEK, S. HAGEGE, C. KISIELOWSKI i A. SERRA, *Phil. Mag.*, **88**, 1569-1579 (2008).
- [11] A. SERRA i D.J. BACON, *Phil. Mag A*, **90**, 845-861 (2010)
- [12] A. SERRA, D.J. BACON i YU.N. OSETSKY, *Phil. Mag Letters*, **87**, 451-459 (2007).
- [13] YU.N. OSETSKY i A. SERRA, Treball en progrés.
- [14] PERFECT, PERFORM60.
- [15] YU.N. OSETSKY, A. SERRA, B. SINGH i S.I. GOLOUVOV, *Phil. Mag A*, **80**, 131-2157 (2000).
- [16] N. ANENTO, A. SERRA i YU.N. OSETSKY, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **18**, 025008 (2010).
- [17] L. MALERBA, et al., *J. Nuclear Materials*, **406**, 19-38 (2010).
- [18] D. TERYTYEV, N. ANENTO, A. SERRA, V. JANSSON, H. KHATER i G. BONNY, *J. Nuclear Materials*, **408**, 272-284 (2011).
- [19] N. ANENTO i A. SERRA, *J. Nuclear Materials*, **440**, 236-242 (2013).