

Resumen

En este trabajo se estudian estructuras y energías de formación de bordes de grano en Zr mediante simulación por computadora utilizando potenciales semi-empíricos del tipo EAM y la técnica de relajación estática. Se analizaron bordes de grano tipo twin, tilt y twist. Se encontraron estructuras de relativa baja energía no reportadas anteriormente en la literatura. Se realizaron ajustes de la dependencia de la energía con la desorientación entre granos para los tipo twin, y con el área de la celda de la red de sitios equivalentes coincidentes para los tipo tilt según el modelo de dislocaciones de bordes de grano.

1. Introducción.

El modelo más sencillo para representar un sólido es suponer que los átomos forman un arreglo ordenado llamado red cristalina. Sobre la base de este modelo se pueden explicar y predecir muchas propiedades de los materiales.

Sin embargo, el comportamiento de los sólidos reales frecuentemente difiere de lo predicho por el modelo del sólido cristalino. La causa de ello es que los sólidos reales presentan un gran número de imperfecciones que pueden modificar sus propiedades. En particular, los bordes de grano (BG) afectan las propiedades mecánicas de los materiales mediante el frenado de dislocaciones. Por otro lado, la difusión en los BG puede producirse a mucha mayor velocidad que en el volumen del cristal [1], acelerando procesos metalúrgicos como los de creep, corrosión, transformaciones de fases y penetración de impurezas.

Las técnicas experimentales de estudio de defectos, como la microscopía electrónica en el caso de BG, en general tienen límites de precisión muy marcados y sólo pueden indicar la configuración espacial media de los átomos, pero no pueden determinar con exactitud el ordenamiento atómico en torno de un defecto [2].

Desde el punto de vista de la teoría, la mecánica del continuo puede ser utilizada para estudiar el comportamiento de un material con defectos siempre que se analicen regiones lejanas a los mismos y se conozcan los parámetros que los caracterizan. Estos parámetros, a su vez, deben obtenerse a través de mediciones experimentales o de cálculos a escala atómica.

Por otro lado, los métodos computacionales no tienen esas limitaciones y pueden predecir la disposición de los átomos individuales. Sin embargo, la limitación es impuesta por los potenciales interatómicos y las condiciones de simulación utilizados, que deben representar lo mejor posible al sistema estudiado. Para las simulaciones atomísticas de materiales se utiliza frecuentemente el modelo de potencial de “átomo embebido” (EAM) [3,4], que supera a los potenciales de pares ya que tiene en cuenta la dependencia de la energía con variaciones de la densidad atómica o electrónica.

En las últimas décadas, se han realizado numerosos trabajos de simulación atomística para estudiar la estructura de BG en metales y aleaciones, en su mayoría enfocados a bordes especiales como los de bajo ángulo, los “*twist*” puros, o los “*tilt*” simétricos en redes cristalinas de simetría cúbica [5]. Algunos de estos BG presentan un alto grado de orden en sus estructuras y tienen baja energía por unidad de superficie, por lo que se espera que sean los más comúnmente encontrados

en la naturaleza. En materiales de estructura hexagonal, las simulaciones de BG son escasas a pesar de la importancia que materiales como el Zr y el Ti tienen para diversas industrias [6].

En este trabajo se realiza un estudio de BG en Zr, de estructura hexagonal compacta, mediante simulación por computadora. Se utiliza el método de relajación estática implementado en el programa de simulación DYNAMO [7] y un potencial del tipo EAM [8]. Se estudian configuraciones “tilt” simétricas y no simétricas y configuraciones tipo “twist” que forman redes de sitios coincidentes (RSC) [9]. Se analiza la dependencia de la energía con la desorientación en cada caso y se proponen modelos que dan cuenta de dicha dependencia, en términos de la energía de las dislocaciones en los BG.

En el Capítulo 2 se hace una introducción sobre defectos cristalinos en general y en el Capítulo 3 se desarrollan brevemente los conceptos relacionados con el estudio de BG y se describen las características principales de las simulaciones realizadas. En el Capítulo 4, se presentan los resultados obtenidos sobre los BG tipo “tilt”, detallando algunos aspectos de las simulaciones para los BG de bajo ángulo. Se analizan las estructuras encontradas y se correlaciona la energía de los BG con el contenido de dislocaciones de los mismos. En el Capítulo 5 se describe el método desarrollado para la generación de RSC, se presentan los resultados correspondientes a los BG tipo “twist” y se propone un modelo para la dependencia de la energía con la desorientación. Por último, en el Capítulo 6 se realiza una discusión de los resultados y se dan las conclusiones del trabajo.

2. Defectos Cristalinos.

Los defectos cristalinos son perturbaciones del orden de la red, estos se clasifican, agrupan y subdividen básicamente por su geometría.

Según su dimensión, pueden agruparse en:

- Defectos Puntuales.
- Defectos Lineales.
- Defectos de Superficie.
- Defectos Tridimensionales.

Defectos Puntuales:

Si en un lugar del espacio donde debiera haber un átomo éste no está, se dice que se tiene una *vacancia*, si encontramos un átomo en un lugar del espacio que no se corresponde a ningún sitio de la red cristalina se dice que este átomo ocupa un lugar intersticial, y a éste se lo llama *intersticial*. Los intersticiales pueden ser de la misma especie que los átomos de la red (autointersticiales) o de especie diferente (impureza intersticial).

En el caso que en un sitio de red donde debe haber un átomo de tipo A, se encuentra uno tipo B, se dirá que se está ante un defecto de sustitución o impureza sustitucional.

Los defectos puntuales se encuentran en equilibrio térmico en la red cristalina debido a que si bien aumentan la entalpía de la misma, también aumentan considerablemente su entropía, por lo que la energía libre disminuye. La concentración de equilibrio resulta,

$$c = e^{-H_f/kT}, \quad (2.1)$$

donde H_f es la entalpía de formación del defecto [10].

Concentraciones de estos defectos mayores a las del equilibrio térmico pueden introducirse mediante irradiación del material, o por deformación plástica, entre otros mecanismos.

Los defectos puntuales tienen un efecto muy importante sobre la conductividad eléctrica en los sólidos y son responsables del proceso de difusión atómica.

En la Figura 2.1 se esquematizan los defectos puntuales descriptos.

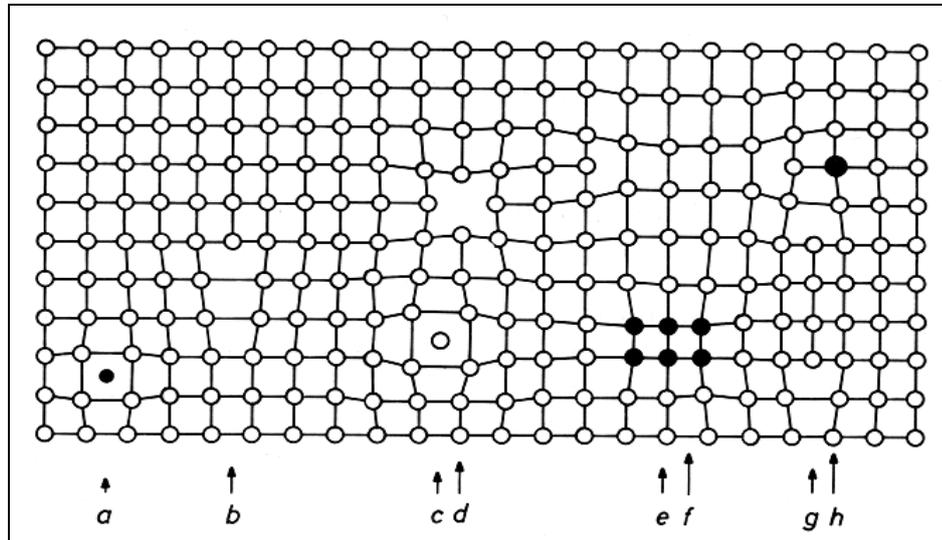


Figura 2.1: Esquema de algunos defectos puntuales y lineales: a) impureza intersticial, b) dislocación de borde, c) átomo autointersticial, d) vacancia, e) precipitado de impurezas, f) y g) dislocaciones anidadas, h) Impureza sustitucional.

Defectos lineales:

En 1934 G. Taylor, E. Orowan y M. Polany [11] propusieron un concepto nuevo que explicaba por qué las deformaciones plásticas eran posibles con tensiones mucho menores de las calculadas para redes perfectas. Para esto supusieron la existencia de imperfecciones lineales, las que llamaron dislocaciones, que serían las responsables de producir estas deformaciones.

Hasta ese momento, para explicar una deformación permanente, se calculaba la energía necesaria para deslizar una parte de la red respecto a otra un número de vectores de red, sin alterar su naturaleza cristalina. Como ejemplo de este cálculo se tiene que para metales, la tensión necesaria para provocar la deformación sería $\sigma \approx 10^9$ - 10^{10} N/m. Pero estos valores son tres o cuatro órdenes de magnitud mayores que lo observados experimentalmente. [12]

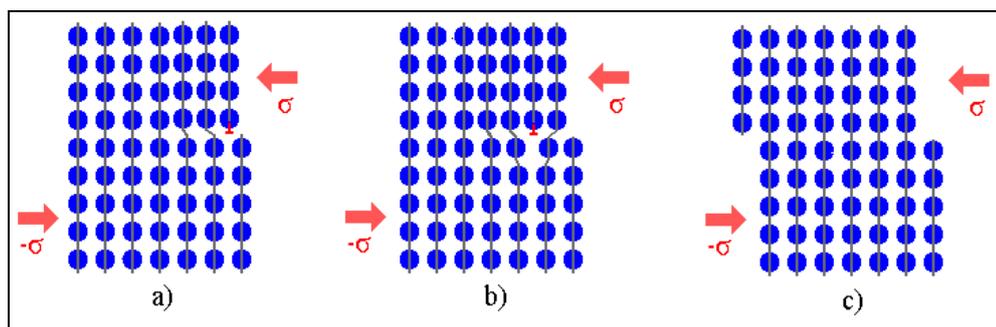


Figura 2.2: Esquema de una deformación por deslizamiento de dislocación borde. a) Se aplica una tensión de corte, σ , al cristal. b) Los átomos en la dislocación, se mueven sobre la superficie de deslizamiento. c) La dislocación se desplaza totalmente y el cristal queda entonces desplazado.

En la Figura 2.2 se esquematiza el mecanismo básico propuesto por Taylor, Orowan y Polany por el que se produce una deformación plástica mediante el movimiento de una dislocación que dio inicio a la teoría de dislocaciones. En este proceso, sólo pequeños ajustes atómicos son necesarios

para inducir el desplazamiento de una porción del cristal respecto de otro y, en consecuencia, la tensión requerida es pequeña.

Muchas observaciones experimentales confirman la existencia de estos defectos, la Figura 2.3 muestra una imagen de un microscopio de transmisión electrónica donde claramente se observan las dislocaciones [9].

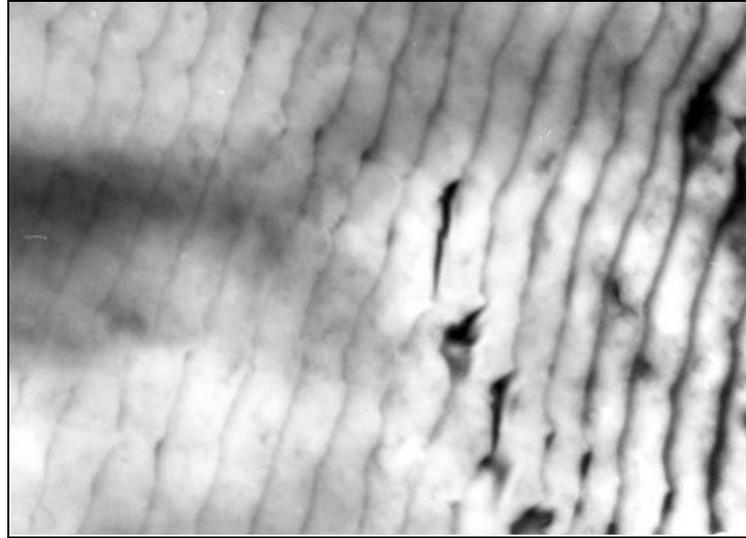


Figura 2.3: Imagen de microscopio de transmisión electrónica. Se observan claramente las líneas de dislocaciones.

Los dos tipos más simples de dislocaciones se conocen como *de borde* o *de eje* y *de hélice*, ilustradas en las Figura 2.4(a) y Figura 2.5, respectivamente. Ambos casos pueden interpretarse partiendo de un deslizamiento uniforme sobre un semiplano del cristal inicialmente perfecto, donde el borde del semiplano coincide con la *línea de la dislocación* y el deslizamiento es paralelo o perpendicular a esta línea para el caso de hélice y de borde, respectivamente. La dislocación de borde también puede verse como un semiplano extra insertado en el cristal [12].

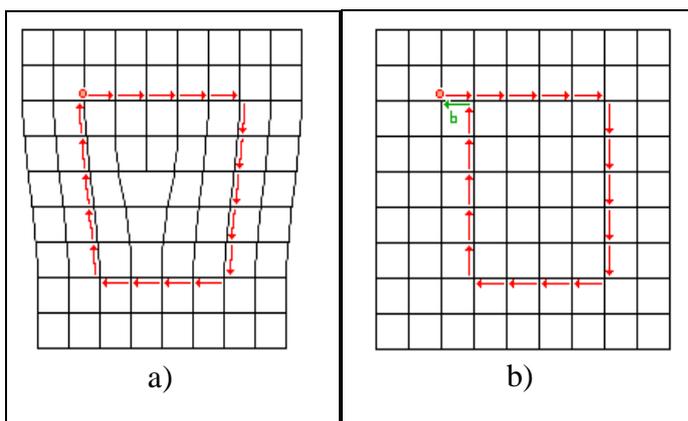


Figura 2.4: Esquema de una dislocación de borde o eje a) y la determinación de su vector de Burgers con ayuda de un circuito de Burgers a) y b)

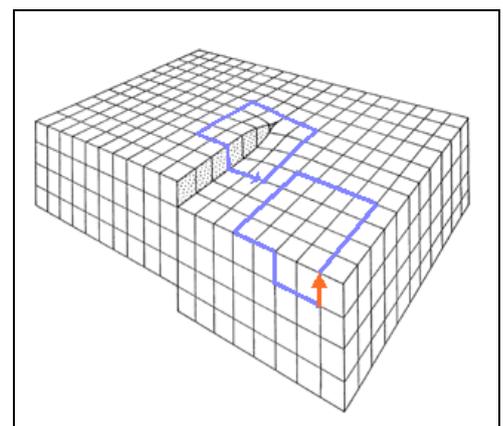


Figura 2.5: Esquema de una dislocación de hélice, donde además se muestran los circuitos de Burgers y se especifica su vector *b*.

Para mejor definir las dislocaciones se utilizan los *circuitos de Burgers*, ilustrados en las Figuras 2.4(a) y (b). Partiendo de un punto se recorre un camino cerrado en la red, encerrando la línea de dislocación y luego se recorre la misma secuencia de vectores de red en el cristal perfecto. Ambos recorridos terminan en un punto distinto. El vector \mathbf{b} necesario para unir los puntos de inicio y de finalización del circuito en el cristal perfecto se conoce como *vector de Burgers*. En la Figura 2.4(b) se ve que para las dislocaciones de borde el vector \mathbf{b} es perpendicular a la línea de dislocación, en cambio para el caso de hélice, es paralelo. Aquellas dislocaciones en las cuales el vector \mathbf{b} no siempre es perpendicular ni paralelo a la línea de dislocación se conocen como *mixtas*.

Una línea de dislocación no puede “desaparecer” dentro de una región donde el cristal es perfecto, dado que ella es el límite de un área deslizada. La línea debe terminar en algún defecto, ya sea en una superficie, o en un borde de grano, o incluso en otra línea de dislocación. Esta restricción se conoce como *condición de continuidad de una dislocación* [13].

Si el vector de Burgers es un vector de red se trata de una *dislocación perfecta*, en cambio las *dislocaciones parciales o imperfectas* presentan vectores de Burgers que no son vectores de red [13].

Para encontrar el trabajo necesario para formar la dislocación, la *energía de dislocación*, se considera la región del cristal alejada del núcleo del defecto, o sea alejada de la línea de dislocación (generalmente unos pocos b) donde es válida la ley de Hooke. Siendo la deformación del orden de b y considerando la linealidad entre la deformación y la tensión, la energía de esta zona depende linealmente del cuadrado del vector de Burgers y de los módulos elásticos. Además, esta energía también crecerá proporcionalmente con la longitud de la línea de dislocación. La contribución del núcleo de la dislocación a la energía es de alrededor del 10 al 20% de la correspondiente a la zona elástica. Por ejemplo, para un cristal de simetría cúbica la energía por unidad de longitud para la dislocación de hélice y de borde resulta aproximadamente [13]

$$E_h \approx c_{44}b^2 \quad (2.2)$$

$$E_b = \frac{E_h}{c_{12}/(c_{11} + c_{12})}, \quad (2.3)$$

respectivamente. Donde c_{ii} son las constantes elásticas del material.

A diferencia de los defectos puntuales, las dislocaciones no pueden formarse en equilibrio térmico. Por un lado, la contribución a la entropía configuracional es muy pequeña y por el otro,

las energías involucradas en su formación son muy grandes. Por lo tanto, si se consideran las ecuaciones (2.2) y (2.3) para valores típicos de constantes elásticas de metales, 10^{11} N/m, y parámetros de red, $b \approx 10^{-8}$ cm, la probabilidad de formar una línea de dislocación de 1 cm será $\exp(-10^{11} \text{ } ^\circ\text{K}/T)$ [13].

De las ecuaciones (2.2) y (2.3) se deduce que las dislocaciones perfectas de menor energía tienen sus vectores b a lo largo de la dirección más compacta del cristal. Además, la energía necesaria para inducir el movimiento de la dislocación será menor si el plano sobre el que se desliza (plano de deslizamiento) es un plano compacto.

El conjunto de dirección compacta y plano de deslizamiento se denomina “sistema de deslizamiento”. La cantidad de sistemas de deslizamiento que presenta un material depende de la estructura cristalina y son más dúctiles los materiales con mayor número de sistemas de deslizamiento.

Defectos de Superficie:

Los defectos de superficie son las superficies libres de los cristales y los límites entre dos regiones de un material. Si ambas regiones presentan la misma estructura cristalina y composición, el defecto será un borde de grano (BG), una falla de apilamiento o una macla. En cambio, si las regiones corresponden a redes distintas, el defecto será una interfaz.

Debido a que el objeto de estudio de este trabajo son los BG en Zr, en el Capítulo 3 se describirán estos defectos con mayor detalle.

En general, tanto los BG como las interfaces limitan el movimiento de dislocaciones, entorpeciendo la deformación plástica, actúan como fuentes y sumideros de defectos puntuales y constituyen caminos rápidos para la difusión atómica.

Defectos Tridimensionales:

Los defectos de volumen son zonas en el espacio donde la red cambia de naturaleza. Pueden ser pequeños granos de un material diferente al resto de la red llamados precipitados, zonas donde el cristal tiene una fase diferente o regiones donde por radiación se generan aglomerados de vacancias.

Estos defectos modifican principalmente las propiedades mecánicas de los materiales.

3. Conceptos relacionados con el estudio de bordes de grano

3.1 Geometría y clasificación de los bordes de grano.

En el proceso de solidificación, se generan núcleos sólidos orientados al azar que al crecer constituyen los granos del material. Al término del proceso se tiene a los granos en contacto entre sí y los límites entre los cristales orientados en diferentes direcciones constituyen los BG.

Por el modo de formación de los BG, estos pueden presentar geometrías irregulares; no obstante existen algunos BG que se pueden describir muy simplemente ya que se generan por desorientaciones que se interpretan fácilmente. Se identifican cuatro tipos de BG con estas características, BG tipo *twist*, *tilt*, *twin* y *de bajo ángulo* [14].

Bordes tipo *tilt*, *twin* y *twist*:

Para caracterizar un BG, el primer dato importante es la orientación relativa de los granos, esto se puede especificar definiendo los ejes principales de las redes cristalinas y su orientación relativa. Si en los dos granos que forman el BG se encuentra un eje principal común compartido, se pueden definir dos formaciones básicas:

- Si el eje compartido es coplanar al BG se llama al borde, tipo *tilt*, Figura 3.1.1.
- Si el eje compartido es perpendicular al BG este es un borde tipo *twist*, Figura 3.1.2.

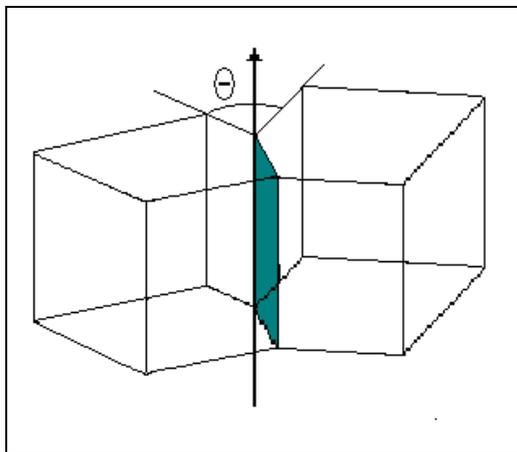


Figura 3.1.1: Esquema de la formación de un BG tipo *tilt*.

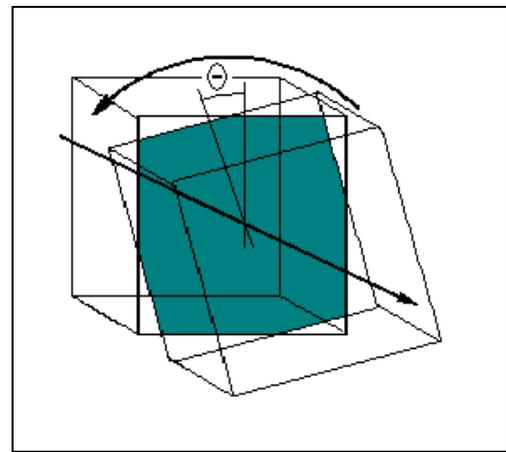


Figura 3.1.2: Esquema de la formación de un BG tipo *twist*.

Entre los BG tipo *tilt* se encuentran algunos con una marcada coherencia, Figura 3.1.3, esto significa que las redes de los dos granos tienen un buen acoplamiento o periodicidad en la superficie del BG. Estos BG se denominan *coherentes*. Se espera que la energía asociada a estos BG sea menor que en los casos donde no se respeta ninguna periodicidad como el de la Figura 3.1.4 que representa un BG *tilt incoherente*.

Si el *tilt* es además simétrico respecto al plano del BG se lo llama *twin*, Figura 3.1.5, estos BG son en general los que presentan las menores energías de formación.

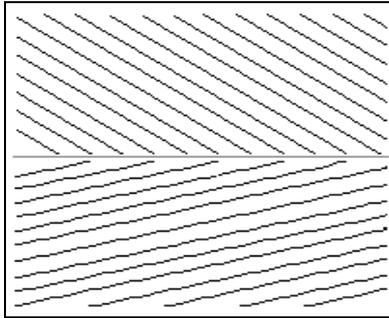


Figura 3.1.3: Esquema de un BG tipo *tilt coherente*.

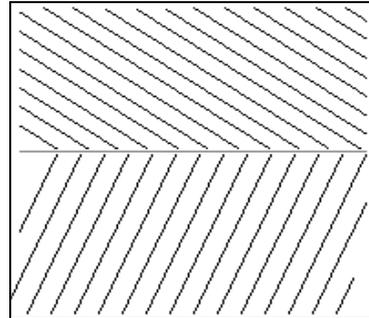


Figura 3.1.4: Esquema de un BG tipo *tilt incoherente*.

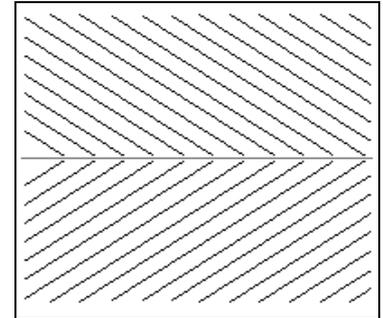


Figura 3.1.5: Esquema de un BG tipo *twin*.

Bordes de bajo ángulo:

Cuando la desorientación entre los granos es pequeña, el BG puede interpretarse como un arreglo de dislocaciones. Para los BG *tilt* el arreglo consiste en dislocaciones de borde en el plano del BG y en el caso de los BG *twist*, en dislocaciones de hélice formando un cuadrículado, Figuras 3.1.6 y 3.1.7, respectivamente.

La dependencia de la distancia D entre dislocaciones con el ángulo de desorientación se expresa a primer orden,

$$D = \frac{b}{\text{sen } \theta} \cong \frac{b}{\theta}, \quad (3.1.1)$$

donde b es el módulo vector de Burgers de las dislocaciones y θ es la desorientación entre los granos.

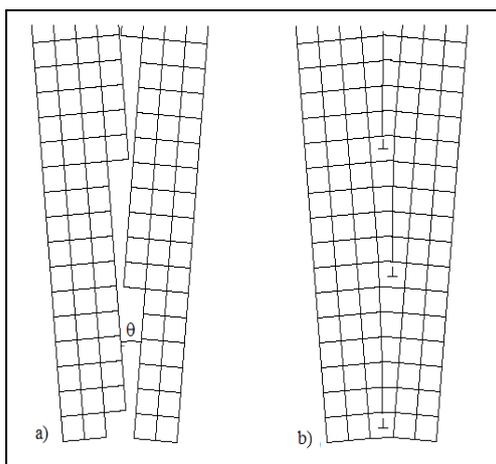


Figura 3.1.6: Pared de dislocaciones de borde que relajados muestra la formación de un BG *tilt*.

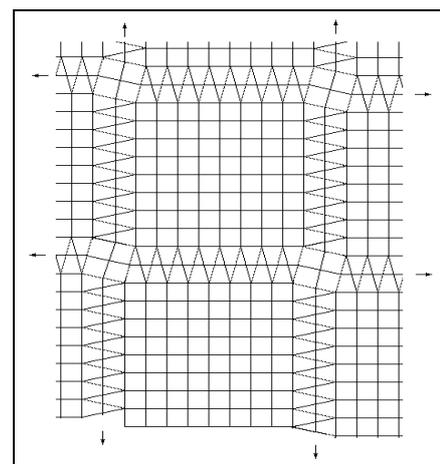


Figura 3.1.7: Entramado de dislocaciones de hélice para formar un BG *twist*.

A medida que el ángulo aumenta, igualmente lo hace la densidad de dislocaciones y comienzan a observarse los efectos de la interacción entre éstas. Los efectos de esta interacción se dan para ángulo mayores a 10° o 15° .

Fallas de apilamiento y maclas:

Las fallas de apilamiento y maclas [13] son defectos de superficie bastante similares, se refieren a una pérdida de orden en la disposición de planos de una red. Por ejemplo, la red fcc se forma a partir de una sucesión de planos compactos de tres tipos diferentes según su ubicación, A, B y C, que esquemáticamente puede escribirse ABCABCABC. Este orden puede cambiar de dos formas diferentes:

- Eliminando un plano compacto, por lo que el cristal se construirá de forma ABCABABCAB. Entre los planos BA subrayados se eliminó el plano C. Esta es una falla de apilamiento
- Si el cristal en cierto plano cambia el orden cíclico de los planos compactos formará el defecto llamado macla, ABCABACBAC el plano B subrayados invierte el orden cíclico de los planos cristalinos. Las maclas tienen por lo general la mitad de energía de formación de una falla de apilamiento.

En el caso de redes hcp que se forman por apilamiento de planos compactos de dos tipos, por ejemplo ABABAB, no se pueden identificar maclas. Sin embargo, se pueden identificar dos tipos diferentes de fallas de apilamiento a las que se las llamará simple y doble.

- La falla que se llama simple tiene un ordenamiento ABABABCBCBC, aquí puede observarse que el plano B marcado opera como límite entre dos porciones de cristal que conservan la estructura hcp pero son diferentes. La periodicidad de los planos B continúa sin alteración pero los planos A cambian a planos C.
- La falla doble tiene un ordenamiento diferente, será: ABABABCACACA, en este caso el límite donde se pueden dividir dos regiones hcp diferentes es el plano que separa los planos B-C marcados. Se puede ver que ambas regiones tienen planos A pero en este caso no respetan su periodicidad. Esto lleva a decir que los planos A se convierten en C y que los planos B se convierten en A.

Al tener menor ordenamiento se espera que las fallas de apilamiento dobles sean de mayor energía de formación que las fallas de apilamiento simples.

3.2 Modelo de dislocaciones y energías de BG

El modelo de dislocaciones de BG utiliza las propiedades conocidas de las dislocaciones para deducir las propiedades del BG como su energía, campo de tensión y deformación o su interacción con defectos puntuales, etc.

Este modelo era aplicable sólo a BG de bajo ángulo, $\leq 15^\circ$, hasta que en 1947 W. G. Burgers [15] dió una descripción de BG de gran ángulo en término de dislocaciones. Sin embargo, se reconoció que la descripción del los BG de ángulos grandes, en término de dislocaciones está limitada pues si la separación entre dislocaciones es pequeña, éstas no están bien definidas espacialmente.

Para describir el modelo se supondrá que la muestra no tiene campo de tensiones lejos del BG. Este BG se forma cuando dos cristales relajados son unidos sin aplicar fuerzas para formar el bicristal.

Frank [16] y luego Bilby [17] muestran que las dislocaciones contenidas en una interfaz están determinadas puramente por condiciones geométricas. Ellos vieron al BG como una rotación de parte del cristal. Estas rotaciones pueden abrir brechas o provocar superposiciones de materia en el BG. Entonces se dice que el borde tiene incompatibilidades. Las dislocaciones son requerimientos geométricos para eliminar las incompatibilidades. Sólo si el BG es totalmente compatible está libre de tensiones de largo alcance.

Olson y Cohen [18] y Bonnet [19] desarrollaron una aproximación general para describir el campo elástico de una interfaz en términos de dislocaciones. La idea básica es utilizar dos redes de dislocaciones con densidades de vectores de Burgers de signo opuesto y distribución diferente. El campo elástico de corto alcance que no tiene campo de tensiones de largo alcance es modelado por dos redes de dislocaciones que se cancelan. Entonces la red de dislocaciones total es cero. Un arreglo es considerado como un arreglo de *dislocaciones generadoras de tensiones* y el otro como un *arreglo relajador de tensiones*.

Este método se diferencia del más comúnmente utilizado de Read-Shockley [20], donde en un cristal perfecto se introducen dislocaciones que tienen un efecto tanto de desorientación entre los cristales como de eliminación de incompatibilidades. Pero estas dos aproximaciones son equivalentes para BG sin tensiones de largo alcance.

Frank en 1950 [16] y Bilby en 1955 [17] trabajaron sobre la siguiente pregunta: dada una transformación entre dos redes, ¿Cuál es la densidad de vectores de Burgers requerida para hacer

que las dos redes ajusten en la interfaz? La teoría de Frank-Bilby da el vector de Burgers \mathbf{B} de los relajadores de tensiones, al atravesar un vector \mathbf{p} que se encuentra en la interfaz. Dado que el contenido total de \mathbf{B} de los relajadores de tensiones es idéntico (y opuesto) al de los generadores de tensiones, también se obtiene el \mathbf{B} de estos últimos. La descomposición de \mathbf{B} en vectores de Burgers de dislocaciones individuales no es única geoméricamente y puede carecer de significado físico si $|\mathbf{B}|$ es grande. En cualquier caso, la interfaz puede describirse como una “dislocación de superficie”, la cual es una entidad única que se caracteriza por un tensor de segundo orden [21].

Uno de los métodos para derivar el contenido de \mathbf{B} , de una interfaz utiliza circuitos de Burgers.

Se consideran dos redes que se juntan en un plano. Definimos la normal al plano n y decimos que una de las redes (red blanca) esta en la parte positiva de n y la otra (red negra), en la parte negativa. Se supone que ambas redes pueden generarse a partir de una red de referencia mediante transformaciones S^b y S^n .

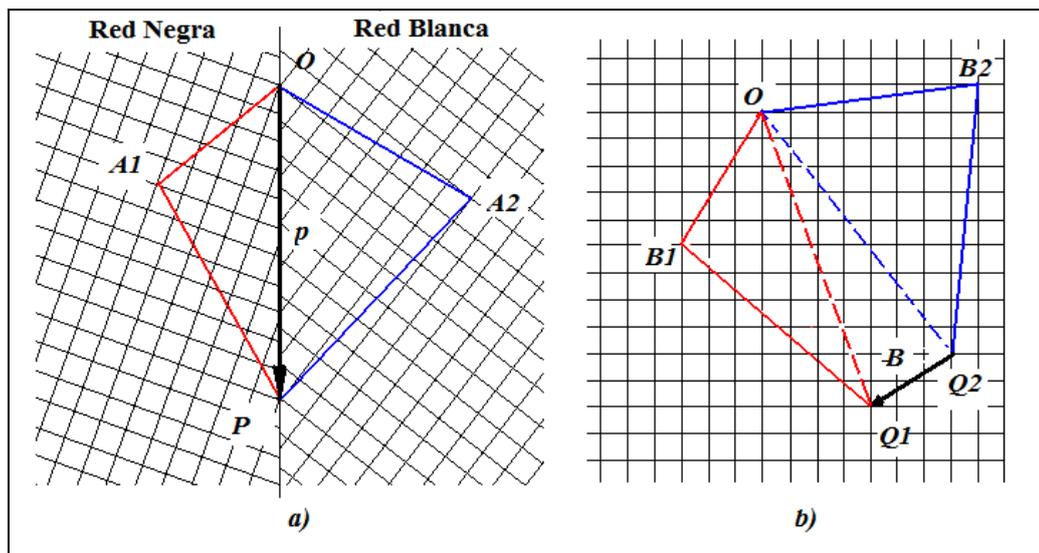


Figura 3.2.3: Representación de la construcción del vector densidad de Burgers \mathbf{B} de la teoría de Frank Bilby.

Utilizando los circuitos de Burgers se ve en la Figura 3.2.3 que tomando un vector \mathbf{p} en la interfaz y luego representándolos en la red de referencia hay una diferencia a la que se la llama \mathbf{B} .

Este es el vector de Burgers neto de los aniquiladores de tensiones atravesando el vector interfacial \mathbf{p} :

$$\mathbf{B} = (S^{n-1} - S^{b-1})\mathbf{p}, \quad (3.2.1)$$

donde S^{n-1} y S^{b-1} representan las transformaciones inversas de S^b y S^n .

Esta ecuación fue derivada por Frank en 1950 para BG y luego generalizada por Bilby en 1955 para toda interfaz, por lo que es conocida como la ecuación de Frank-Bilby. Note que \mathbf{B} está representada en el sistema de coordenadas de la red de referencia.

El contenido total de B en un BG general puede ser modelado por un conjunto general de dislocaciones que formen un arreglo sobre el borde, éste a su vez, puede descomponerse en tres conjuntos independientes de dislocaciones paralelas, con direcciones lineales y espaciamentos dados por la geometría del BG [21].

En lo que sigue se evaluará la energía de un BG general modelado como arreglo de dislocaciones y dentro de las aproximaciones de continuo elástico. Las dislocaciones en el BG se representan matemáticamente como fuentes de tensión. En la teoría de elasticidad lineal el campo elástico del BG está dado por la superposición lineal de los campos elásticos de todas las dislocaciones en el mismo. Dado que se trabaja en la aproximación de elasticidad lineal, la desorientación entre cristales debe ser pequeña.

Para cada uno de los conjuntos independientes de dislocaciones que representan el BG pueden encontrarse los campos de tensiones y deformaciones. Incluso, un dado conjunto de dislocaciones puede estar asociado con un campo de tensiones de largo alcance, pero la combinación de todos los conjuntos debe ser libre de tensiones de largo alcance.

A partir de la expresión del campo de tensiones de una dislocación puede determinarse la energía elástica por unidad de longitud asociada a ella, resultado presentado en el Capítulo 2.

Read y Shockley [20] en 1950, utilizando teoría de dislocaciones para analizar las energías de BG en esta aproximación, derivaron las ecuaciones para la energía de BG de bajo ángulo.

Para un *tilt simétrico de bajo ángulo*, el que se compone de una pared de dislocaciones de eje con un espaciamento D , considerando que las tensiones de cada dislocación se extienden cierta distancia del orden de D , la energía por unidad de longitud de cada dislocación esta dada aproximadamente por

$$E_d \cong \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln(D/r_0) + E_c, \quad (3.2.2)$$

donde μ y ν son módulos elásticos, r_0 es el radio del núcleo de la dislocación y E_c es la energía por unidad de longitud del núcleo. Expresando r_0 como αb , donde α es una constante del orden de la unidad para una dislocación, y utilizando el ángulo de desorientación $\theta \cong b/D$, la energía por unidad de área del BG será:

$$\sigma \cong \sigma_0 \theta (A - \ln \theta), \quad (3.2.3)$$

donde
$$\sigma_0 = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)}, \quad (3.2.4)$$

y
$$A = \frac{4\pi(1-\nu)E_c}{\mu b^2} - \ln \alpha. \quad (3.2.5)$$

El parámetro σ_0 está compuesto sólo por los módulos elásticos y b , mientras que el parámetro A aglutina todas las cantidades desconocidas sobre los núcleos de las dislocaciones.

Si se sigue la derivación presentada por Read en 1953 [22] como se hará a continuación, puede mostrarse que la misma forma de σ puede ser esperada inclusive cuando el borde contiene varios arreglos de dislocaciones diferentes.

Considere el *tilt simétrico* nuevamente. El bicristal es dividido en franjas centradas en cada dislocación como se muestra en la Figura 3.2.2 y sea la energía asociada con cada una, E_{franja} . Esta energía puede ser dividida en una energía de esfuerzo elástico E_S y otra del núcleo E_N :

$$E_{franja} = E_S + E_N. \quad (3.2.6)$$

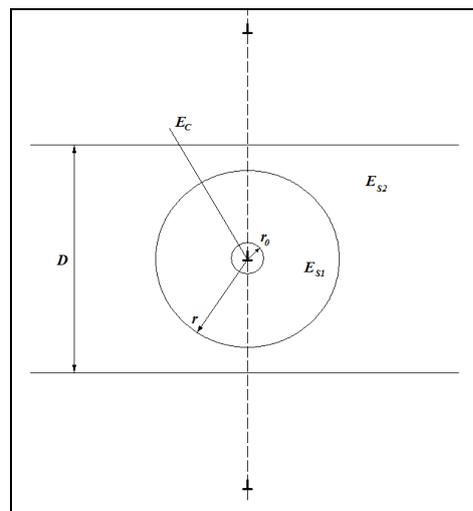


Figura 3.2.2: Esquema de la separación en franjas del cristal y de tres regiones en cada franja para el análisis separado de la energía.

La energía E_S se divide a su vez en la energía del esfuerzo elástico, en una región cilíndrica en torno a la dislocación lineal, E_{S1} y la energía en el volumen de la tira fuera de esta región, E_{S2} (vea la Figura 3.2.2). El radio de la región cilíndrica es $r = cD$, Donde la constante $c < 1$ debe ser lo suficientemente grande para asegurar $cD \gg r_0$ y lo suficientemente pequeño para que el campo de tensiones dentro del cilindro sea aproximadamente igual al de la dislocación aislada.

Suponga que la desorientación del borde decrece en $d\theta$, permitiendo un aumento en D y por tanto en r dado por:

$$-\frac{d\theta}{\theta} = \frac{dD}{D} = \frac{dr}{r}. \quad (3.2.7)$$

Si se considera el cambio en las tres contribuciones a la energía de la franja, dE_N , dE_{S1} , y dE_{S2} .

- Siempre que el espaciamiento entre dislocaciones D sea lo suficientemente grande podemos esperar que el cambio de E_N en la energía del núcleo de la dislocación, dE_N , será cero.

$$dE_N=0. \quad (3.2.8)$$

- Considérese ahora dE_{S2} . El volumen de la tira aumenta pero la densidad de la energía elástica decrece porque las dislocaciones están más apartadas. Sin embargo ambos efectos se cancelan. La densidad de la energía elástica varía como el cuadrado de la tensión elástica. La tensión elástica en esta región varía como b/D y por lo tanto la energía es proporcional a $1/D^2$. Por otro lado, el área del elemento cilíndrico de área varía como D^2 . Entonces, la energía de la tensión elástica E_{S2} no varía cuando D cambia:

$$dE_{S2}=0. \quad (3.2.9)$$

- Considérese por último dE_{S1} . La tensión en esta región depende sólo de la dislocación incluida y por lo tanto la densidad de la energía elástica no cambia. Pero el área de la región aumenta de un cilindro de radio de radio cD a un cilindro de radio $c(D+dD)$. *La energía de una dislocación es igual al trabajo hecho en el plano de desplazamiento cortado en un proceso virtual en el cual la dislocación es creada por la introducción de un desplazamiento relativo igual a b a través de un corte en el plano deslizado.* El trabajo se realiza cuando la tensión de corte actúa en el plano desplazado y en la dirección de desplazamiento. El incremento en el radio del cilindro por $dr = cdD$ aumenta el área del plano deslizado por dr por unidad de longitud de dislocación. Durante el proceso virtual la tensión en cualquier punto sube de su valor inicial cero a su valor final $\tau_0 b/r$, entonces el trabajo hecho en la parte del plano desplazado dr es:

$$dE_{S1} = \frac{1}{2} \tau_0 b^2 dr/r,$$

para la creación de una dislocación. τ_0 está determinado únicamente por las constantes elásticas del material y esta expresión de la tensión es válida a condición de que $r \gg b$, permaneciendo válido, incluso en elasticidad anisotrópica.

Por lo tanto,
$$dE_{franja} = dE_{s1} = \frac{1}{2} \tau_0 b^2 \frac{dr}{r} = \frac{1}{2} \tau_0 b^2 \frac{d\theta}{\theta}. \quad (3.2.10)$$

La integración de esta expresión resulta en lo siguiente:

$$E_{franja} = E_{s1} = \frac{1}{2} \tau_0 b^2 (A - \ln \theta), \quad (3.2.11)$$

donde A es una constante de integración. La energía por unidad de área del BG es E_{franja}/D , o

$$\sigma = \frac{1}{2} \tau_0 b \theta (A - \ln \theta), \quad (3.2.12)$$

la cual es idéntica a la ecuación (3.2.3).

Si el borde contiene más de un arreglo de dislocaciones se debe tomar en cuenta la interacción entre arreglos. Pero se puede demostrar que la energía de interacción puede contribuir solamente a los términos de la energía de la tensión elástica E_{s1} para cada arreglo. El siguiente argumento debe entonces ser repetido para cada arreglo separadamente y la energía de interacción, absorbida en las constantes de integración. El resultado es que σ tiene la forma de la ecuación (3.2.3) para cada arreglo y por lo tanto la energía de borde resultante permanece con la forma de dicha ecuación. Concluimos, entonces, que la variación predicha de σ con θ tiene la misma forma para todos los BG de bajo ángulo. Esta forma está esquematizada en la Figura 3.2.3. Se ve que cuando $\theta \rightarrow 0$ la energía del BG también tiende a cero.

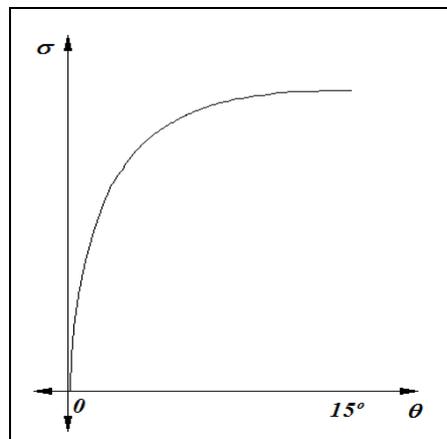


Figura 3.2.3: Energía de los bordes de grano de bajo ángulo en función del ángulo de desorientación (ecuación 3.2.3).

La derivación anterior asume que las dislocaciones están uniformemente espaciadas, pero esto es posible sólo cuando el espaciamiento entre dislocaciones corresponde a alguna distancia cristalina repetida. Entonces, dislocaciones uniformemente espaciadas ocurren sólo para orientaciones particulares. Para ángulos intermedios, las irregularidades en el espaciamiento de las dislocaciones introducen un término adicional en la energía. Para una pequeña desviación $\delta\theta$ del ángulo racional vecino a $\theta=1/m$ (para rotaciones en torno a los ejes $\langle 001 \rangle$ en cristales cúbicos), la energía extra es del orden,

$$\frac{-\sigma_0 \delta\theta}{m} \ln \delta\theta. \quad (3.2.13)$$

Cuando $\delta\theta \rightarrow 0$ la pendiente de la curva de σ con relación a θ será infinita y los ángulos racionales $\theta=1/m$ corresponderán a mínimos en la curva real, esta será como una serie de lomos montados sobre la curva de la Figura 3.2.3. La línea imaginaria que uniría los mínimos representa la ecuación (3.2.3), y para cada orientación racional hay un pequeño mínimo correspondiente al término descrito por la ecuación (3.2.11). Las intensidades de estas cúspides menores son proporcionales a $1/m$, y entonces se espera mayores cúspides para bordes con espaciamientos menores entre dislocaciones. Sin embargo, cuando el espaciamiento entre dislocaciones decrece, la validez de la teoría se pone en duda.

El término de energía de la ecuación (3.2.13) puede ser interpretado como la energía a la que se llega por un arreglo adicional de dislocaciones con vectores de Burgers b/m , superpuesto a un arreglo de dislocaciones uniformemente espaciadas con vector de Burgers b . En esta representación la falta de uniformidad en el espaciamiento de las dislocaciones en torno de $\theta=1/m$ es modelada por nuevas dislocaciones con vectores de Burgers b/m superpuestas al BG con orientación $\theta=1/m$. Se reconocen a las nuevas dislocaciones como dislocaciones secundarias del estado de referencia $\theta=1/m$. Entonces, las dislocaciones secundarias son equivalentes a no uniformidades en el espaciamiento de dislocaciones primarias. Dislocaciones ternarias serán equivalentes a no uniformidades de dislocaciones secundarias, y así sucesivamente. Se llaman cúspides primarias a las causadas por las dislocaciones primarias etc.

El acuerdo entre la curva σ, θ predicha por la ecuación (3.2.3), para cúspides primarias, y los resultados experimentales es muy bueno. Este acuerdo es, en algunos casos, muy bueno incluso para ángulos grandes donde la teoría de elasticidad lineal no es válida [21].

3.3 Redes de sitios coincidentes (RSC) y O-Lattice (RSEC):

En una red general no es sencillo encontrar BG de baja energía. Se puede comenzar un análisis calculando las energías de BG propuestos al azar pero, siguiendo este método difícilmente se encuentren BG de baja energía. Uno de los métodos para obtener BG con mayor probabilidad de que tengan baja energía es empleando la llamada Red de Sitios Coincidentes (RSC), luego generalizada utilizando el concepto de O-Lattice o Red de Sitios Equivalentes Coincidentes (RSEC) [23] .

Para comenzar, se puede decir que la RSC surge de una construcción geométrica de dos redes interpenetradas, con una desorientación tal que coinciden en el espacio algunos sitios de ambas redes. En la Figura 3.3.1 se presenta un ejemplo de dos redes cuadradas interpenetradas, una negra y otra blanca, donde algunos sitios están compartidos por ambas redes y forman igualmente otra red cuadrada, en este caso gris, pero de diferente tamaño.

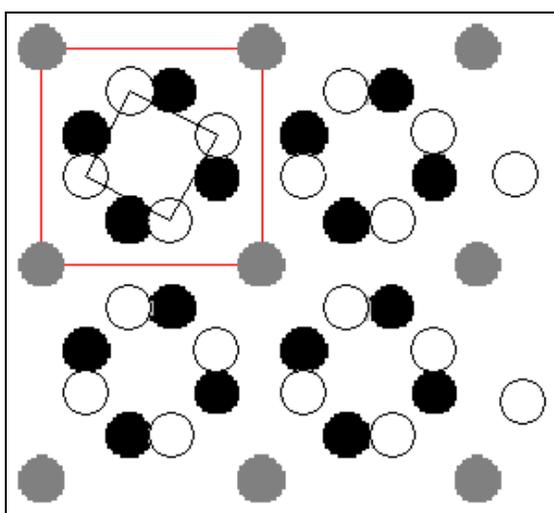


Figura 3.3.1: Esquema de la formación de un RSC donde se puede diferenciar las redes cuadradas blanca y negra, considerando que los círculos grises pertenecen a ambas redes y forman la RSC con $\Sigma=3$.

Los sitios compartidos pueden formar una red, si forman una red, ésta debe respetar la geometría de la red inicial, en este caso la RSC debe ser cuadrada. Pero el área (volumen en el caso de redes 3D) de la celda unidad de la RSC es mayor del de la celda unidad de las redes originales. La razón entre estas áreas se expresa con el número Σ que caracteriza la RSC.

Se espera que un BG que se forma en un plano denso de la RSC sea de baja energía [9].

Esto *no implica* una relación directa entre la energía y la densidad de puntos de la RSC, simplemente postula un método para discriminar posibles BG de baja energía, entre infinitos.

El concepto de RSC está ligado a orientaciones particulares en las cuales existe esta red pero se puede generalizar y considerar un sistema con similares características en un desarrollo continuo.

Se sabe que las redes que forman el BG siempre tienen una relación de transformación, esto quiere decir que se puede encontrar un operador que transforma la red A en una red B.

Para ganar generalidad considérese que se aplica una transformación arbitraria a una red I inicial, esto implica no sólo una rotación, sino que también puede presentar una deformación de la red inicial como se muestra en la Figura 3.3.2.

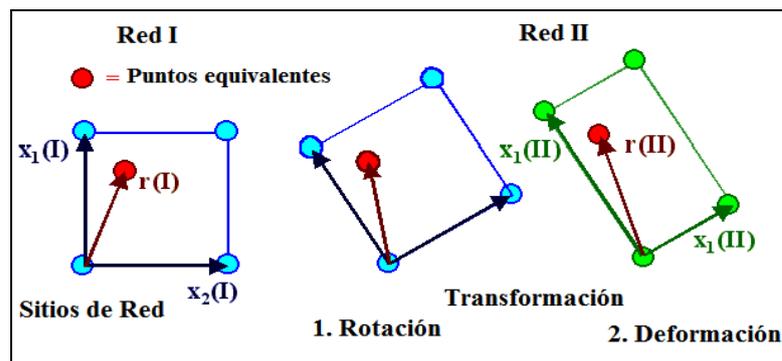


Figura 3.3.2: Esquema de la deformación de una celda de red cuadrada producida por un operador general. Se marca la posición de un punto equivalente en la red I como $r(I)$ y en la red II como $r(II)$.

Si en una celda cualquiera de una red identificamos un punto $r(I)$, luego de la transformación podemos observar que éste ha cambiado a la posición $r(II)$, pero estos puntos siguen siendo *puntos equivalentes*. Se llaman puntos equivalentes si su vector espacial en la celda elemental (en su propio sistema de coordenadas) es idéntico.

Algunos puntos luego de aplicar la transformación pueden ocupar posiciones de otros puntos equivalentes en alguna otra celda, si esto ocurre se los llama *puntos equivalentes coincidentes*.

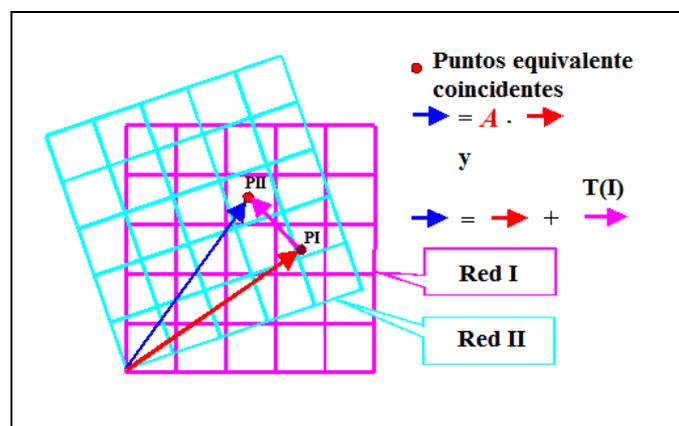


Figura 3.3.3: Esquema de la deformación de una red cuadrada por una rotación simple en la que se marca una coincidencia entre dos puntos equivalentes de ambas redes.

En el ejemplo de la Figura 3.3.3 se observa una transformación de rotación simple de una red I. Luego de ésta, el punto marcado PI pasa a una posición equivalente PII por lo que se presenta un punto equivalente coincidente. Esta coincidencia puede obtenerse de dos formas: por la ya dicha rotación o, por una traslación $T(I)$ del punto PI al punto PII marcada en la Figura 3.3.3. Matemáticamente esto implica igualar la transformación de un vector $r(I)$ con una traslación de este:

$$A.r(I) = r(I) + T(I). \quad (3.3.1)$$

Operando con esta ecuación se llega a la *ecuación fundamental de la teoría de O-Lattice*:

$$\boxed{(I - A^{-1})r_0 = T(I)}. \quad (3.3.2)$$

Si se supone que el operador $T(I)$ se refiere a las traslaciones más elementales posibles de la red (vectores de la base de la red I), r_0 dará los vectores generadores de la RSEC dada la transformación A, por lo tanto, para determinarla se debe resolver la ecuación:

$$\boxed{r_0 = (I - A^{-1})^{-1}T(I)}, \quad (3.3.3)$$

Como ejemplo para una rotación simple el operador $(I - A^{-1})^{-1}$ tiene la forma

$$(I - A^{-1})^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \cot(\alpha/2) \\ \frac{1}{2} \cot(\alpha/2) & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (3.3.4)$$

Aplicando esta transformación a los vectores de la base de un espacio se puede determinar como este espacio se modifica. Si los vectores del espacio son a la vez los vectores de la base de una red se obtienen los vectores de la RSEC u O-Lattice.

En los puntos equivalentes se espera que el ordenamiento sea alto, por lo tanto entre puntos equivalentes se deben concentrar las imperfecciones de la red para generar la deformación establecida por el BG. Esto último indica, luego de un análisis, que en torno a puntos equivalentes se formaran dislocaciones para generar la desorientación entre granos impuesta.

Dado el carácter continuo de la RSEC, ésta existe para toda desorientación entre granos. Si para una desorientación existe la RSC, esta se relaciona con la RSC por un número entero N que indica la cantidad de puntos equivalentes dentro de una celda de la RSC. Este número N, indica además los diferentes patrones que se pueden formar alrededor de sitios de la RSEC [9].

El BG se caracteriza entonces ya no simplemente por el Σ sino que se debe caracterizar por el número Σ/N , que representa además, la relación entre el volumen de la celda de RSEC y el volumen de la celda primitiva de la red original. Esta relación no tiene la limitación de ser entera.

3.4 Métodos de estudios de BG.

En las secciones anteriores hemos descripto algunos modelos teóricos para encarar el estudio de BG. En esta sección discutiremos brevemente las técnicas experimentales de estudio de BG y con mayor detalle, las técnicas de simulación computacional.

Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) [9]

Si bien los granos de un material pueden observarse con un microscopio óptico metalográfico o incluso a simple vista, la estructura de los BG necesita una resolución mucho mayor para ser observada. La resolución necesaria la brinda el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM), ya que permite observar imágenes en dos dimensiones con detalles de hasta 0.1nm.

El principio de funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión se basa en la interacción de los electrones con la materia: Un haz de electrones es dispersado o difractado por una lámina delgada, según si la muestra es amorfa o cristalina, respectivamente.

Debido a que los electrones pueden tener longitudes de onda muy pequeñas (~1nm para electrones con energía de 100KeV), la resolución del microscopio puede llegar a aproximadamente 1nm [9] .

En el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) se hace interferir el haz difractado con el haz primario, produciendo un patrón de interferencia.

Como el patrón de distribución electrónica, el patrón de interferencia mencionado es la correspondiente antitransformada de Fourier de la densidad electrónica, lo que produce una imagen aumentada de la distribución electrónica.

Con esta técnica, pueden aumentarse las imágenes 10^6 veces, llegando a una resolución de 0.1nm aproximada.

Una deficiencia de esta técnica, es que proporciona información demasiado específica de la interfaz bajo análisis, y es difícil deducir tendencias sistemáticas en estructuras y propiedades de una interfaz a otra.

Una mayor comprensión de las estructuras atómicas de la interfaz y en particular de BG fue lograda por el empleo de simulaciones computacionales.

En las Figuras 3.4.1 a 3.4.4 se muestran algunas imágenes de BG formadas con HRTEM

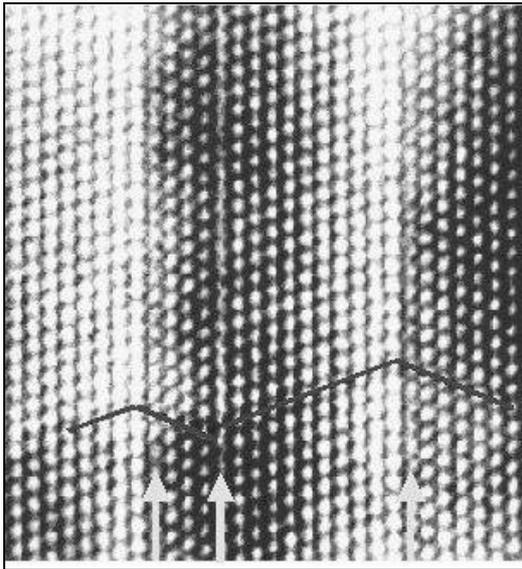


Figura 3.4.1: Imagen tomada en 1979 de una proyección $\langle 110 \rangle$ de una red de Silicio. Se ven bordes de granos indicados con flechas

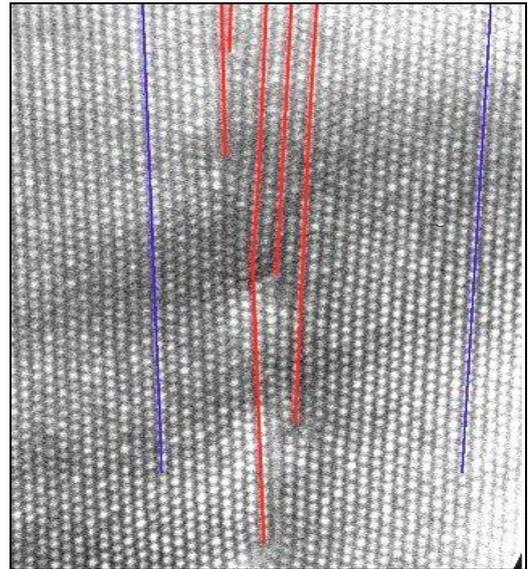


Figura 3.4.2: BG de bajo ángulo en Silicio donde se ven claramente las dislocaciones.

Se puede ver en la Figura 3.4.1 un ejemplo de BG de simple interpretación como estructura atómica, una serie de *twins*, en donde las zonas blancas representan átomos. En la Figura 3.4.2, se puede ver un BG de bajo ángulo, donde están marcados claramente los planos que terminan en dislocaciones.

Los estudios de HRTEM pueden mostrar configuraciones que no estaban predichas por la teoría, tal es el caso de la Figura 3.4.3 que muestra un borde de $\Sigma 41$ formado por dos redes de dislocaciones una paralela J y la otra a H.

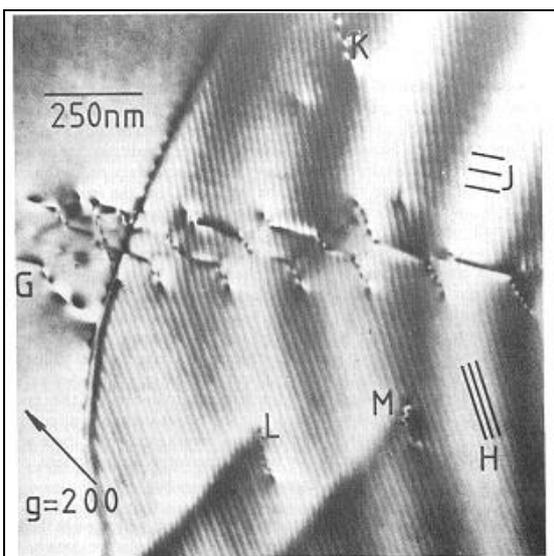


Figura 3.4.3: Borde de $\Sigma 41$ de dos redes de dislocaciones no predicho en la teoría.

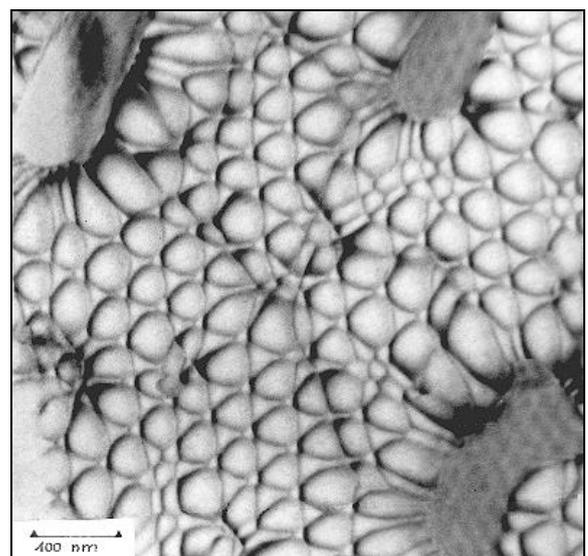


Figura 3.4.4: Configuración de BG no predichas en la teoría.

Otro caso de estudio que surge de observaciones de HRTEM son las divisiones de dislocaciones en dislocaciones parciales. En la Figura 3.4.4 se ve como los granos que debieran tener la forma de panal de abejas por la ruptura de las dislocaciones se convierten en las burbujas, y nuevos granos aparecen entre los primitivos.

Pero se deben tener en cuenta las limitaciones de la técnica, si dos átomos están muy cerca sólo se ve un bulto oscuro. Por esto esta técnica es especialmente útil cuando se la complementa con estudios computacionales.

Métodos de Simulación Computacional

Hay principalmente tres métodos de simulaciones aplicables a BG e interfaces: Relajación estática de la energía (RE), Dinámica Molecular (DM) y Monte Carlo (MC). Una característica común de estos métodos es que los átomos del bicristal en alguna configuración inicial son representados por las coordenadas de sus núcleos en una celda computacional. La interfaz es usualmente delgada, aunque ésta puede ser curvada o facetada, siempre que sean satisfechas las condiciones de borde que son aplicadas a la celda computacional.

Una estrategia muy utilizada y, particularmente útil para simulaciones de RE, es dividir la celda en dos cristales y cada uno de estos, en dos regiones como se muestra en la Figura 3.4.5.

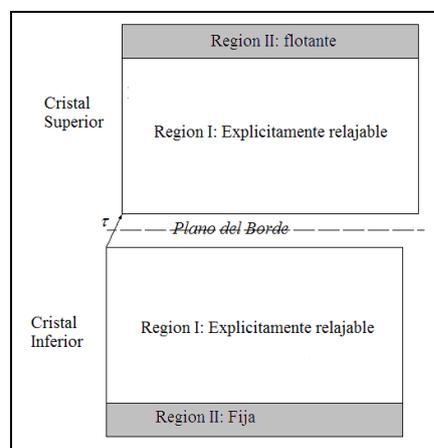


Figura 3.4.5: Esquema de la celda computacional donde se marca el BG y las regiones de átomos fijos (I) y móviles (II).

La interfaz está entre las regiones I de ambos cristales, donde todos los átomos están libres de moverse según las fuerzas que actúen sobre ellos. La inserción de la región I en un cristal infinito es simulada por las regiones II, que son diferentes para cada cristal. La lámina debajo de las regiones I es usualmente fija en la posición de referencia. Todos los átomos en la lámina de la región II del cristal superior pueden ser desplazados rígidamente en forma paralela y perpendicular

a la interfaz. El desplazamiento de la lámina superior es la traslación de cuerpo rígido, τ , de ésta. Los átomos en la región I interactúan con los de la región II. Se asume que la región I es lo suficientemente ancha, en forma normal a la interfaz, como para sostener la hipótesis que los átomos en la región II forman un cristal perfecto y no afectan la relajación de la región I. También se establece que el ancho de la región II sea mayor que dos veces el rango del potencial interatómico de modo que sobre todos los átomos de la región I la fuerza neta sea nula para el cristal perfecto. Las condiciones de borde periódicas de Born–VonKarman se aplican en las cuatro caras perpendiculares a la interfaz de la celda computacional. De esta forma son simuladas una o más celdas repetidas de una interfaz de igual forma en dos dimensiones.

Si existen N átomos en las regiones I, entonces la energía es función de $3N + 3$ variables, las últimas tres corresponden a los desplazamientos paralelos y normal a la interfaz.

En simulaciones de RE, la energía interna o entalpía del bicristal es minimizada a cero grado Kelvin. Si el volumen total de la celda computacional se mantiene constante, entonces la energía interna estará minimizada. Cualquier expansión de la interfaz, la cual podrá ser sólo normal a la interfaz, será compensada por la compresión elástica en el bicristal resultante. Si es permitida una expansión o contracción de la celda computacional normal a la interfaz, entonces ésta hace que la entalpía sea minimizada, y allí no hay tensiones netas normales al plano paralelo a la interfaz. Tanto en las técnicas de minimización de la energía interna o entalpía a cero grado, o la energía libre a una temperatura finita (en simulaciones de DM), cada iteración de la simulación involucra la evaluación de la derivada de la función energía total del sistema con respecto a las coordenadas atómicas. Estas derivadas son utilizadas para minimizar la función energía por medio de algoritmos numéricos estándar como pasos descendentes, gradientes conjugados o métodos de métrica variable.

Se han realizado trabajos de DM para simular fenómenos de difusión y corrimientos o migraciones de BG, y para estudiar transformaciones de fase estructurales en interfaces. En esta técnica, cada átomo tiene una energía cinética además de su energía potencial, y su movimiento está determinado por integraciones numéricas de ecuaciones newtonianas. En cada iteración o paso de tiempo, el cambio en la posición y velocidad del átomo son computadas usando la fuerza actuando en la partícula. Además, todas las velocidades atómicas pueden ser modificadas en cada iteración por algún factor para simular la inmersión del bicristal en un baño de calor.

El método MC es usado para generar una estructura atómica en equilibrio a una temperatura finita. Se puede aplicar al estudio de sólidos, simulando el templado de una muestra a una

determinada temperatura. En cada paso un átomo es elegido al azar y es desplazado una cantidad también al azar (hasta algún límite), en una dirección al azar. Si el movimiento baja la energía potencial del sistema, el movimiento es aceptado. La nueva configuración entonces contribuye al promedio que se calculará al final de la simulación. Si el movimiento aumenta la energía potencial un ΔV , el movimiento aún es aceptado, con probabilidad $\exp(-\Delta V/kT)$. Esto se realiza comparando $\exp(-\Delta V/kT)$ con un número generado entre 0 y 1. Si $\exp(-\Delta V/kT)$ es mayor que el número el movimiento es aceptado, en otro caso el átomo regresa a su posición original y la configuración original contribuye nuevamente al promedio. Al final de la simulación la posición promedio de cada átomo es computada de todos los movimientos aceptados. Al mismo tiempo, otros promedios de la configuración pueden ser computados, tal como la energía potencial promedio.

Modelo de átomo embebido

Se describirá aquí un modelo de potencial comúnmente utilizado en simulaciones computacionales y en particular, en este trabajo.

En el modelo de átomo embebido (EAM) la energía total del cristal es representada por la expresión:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i \left(\sum_{j \neq i} f(r_{ij}) \right). \quad (3.4.1)$$

donde ϕ es una función de interacción de pares F es la energía de “embebido” y f es una función que representa la densidad electrónica o atómica. La forma e interpretación de cada una de estas funciones depende de la fundamentación que se le da a esta expresión de la energía [3, 4].

Algunos autores determinan las funciones por primeros principios, otros, como en el caso del potencial utilizado en este trabajo, proponen funciones con varios parámetros que se determinan empíricamente mediante el ajuste a datos experimentales.

Pero independientemente de los métodos para justificar y/o determinar las formas de las funciones, todas resultan en el mismo tipo de expresión para la energía total, ecuación (3.4.1).

Los potenciales del tipo EAM mejoran la aproximación de potenciales de pares ya que la incorporación de un término de la energía dependiente de la densidad mejora la predicción de propiedades de sistemas en los que la densidad no es constante, como en las superficies o en las cercanías de otros tipos de defectos.

Sin embargo, existen limitaciones sobre los materiales que pueden ser descritos por potenciales de este tipo. Por ejemplo, en los metales de transición, es de esperar que una

representación esférica de las interacciones no prediga correctamente algunas propiedades de estos, debido a que los orbitales d, de simetría claramente no esférica, están parcialmente llenos. Entre otras propiedades, hay relaciones de constantes elásticas que no se pueden ajustar con funciones de embebido físicamente aceptables [8] (F debe tener curvatura positiva en todo su rango de definición).

En el caso de los metales con estructuras hcp, para poder describir el material por medio de potenciales EAM se debe cumplir la siguiente relación entre constantes elásticas:

$$(3C_{12} - C_{11})/2 > C_{13} - C_{44}. \quad (3.4.2)$$

Esta relación no se cumple por poco en el caso del Zr.

Pasianot y Monti [8] variando ligeramente las constantes elásticas del Zr y lograron el cumplimiento de la ecuación 3.4.2, lo que les permitió la construcción de un potencial EAM ajustado a estas constantes elásticas a los parámetros de red, la energía de cohesión y la energía de formación de vacancias.

En la Tabla 3.4.1 se muestran los valores que se utilizaron para el ajuste del potencial y para las constantes elásticas se especifica la diferencia entre estos valores y las constantes experimentales del Zr.

a (mm)	c/a	E_c (eV)	E_v^f (eV)	C_{11} (eV/A ³)	C_{12} (eV/A ³)	C_{13} (eV/A ³)	C_{33} (eV/A ³)	C_{44} (eV/A ³)
0.3232	1.593	6.25	1.74	895.1	454.4	407.6	1028.1	199.7
				8.4	-7.7	-1.1	4.7	13.4

Tabla 3.4.1: Propiedades a las que fue ajustado el potencial EAM de Zr. Para las constantes elásticas se agrega la variación respecto del valor experimental.

DYNAMO

Para realizar las simulaciones se utilizó el código DYNAMO, facilitado por los autores que incorporaron una rutina para el calculo de bordes de grano [7]. Este es un programa que puede, por el método de gradientes conjugados, calcular la configuración estática más estable de un ordenamiento de átomos. Asimismo permite realizar simulaciones de Dinámica Molecular pero en este trabajo se hicieron únicamente simulaciones estáticas.

Para representar la energía del sistema se utilizaron los potenciales EAM construidos por Pasianot y Monti [8]. Para la simulación de BG el programa permite ingresar como datos, la celda primitiva de los granos así como su motivo y orientación con respecto al plano del borde.

Por las características del DYNAMO se utilizó como primitiva una celda en forma de prisma recto, esquematizada y resaltada en la Figura 3.4.6, de 4 átomos y del doble de volumen comparada con la celda primitiva de la red hcp.

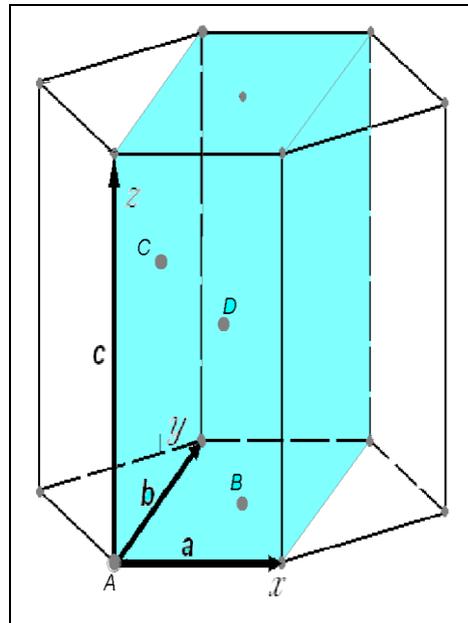


Figura 3.4.6: Esquema de la celda primitiva utilizada por el programa DYNAMO para generar una red hcp a , b , y c son los vectores de la base. A , B , C y D son las posiciones atómicas del motivo.

Para generar un BG en el DYNAMO, se parte de un plano y se hacen crecer dos granos, A y B, con orientaciones distintas a cada lado de este plano. Una vez generada esta configuración comienza la minimización de la energía.

El mecanismo por el que el DYNAMO calcula la configuración de menor energía en BG se divide en dos operaciones distintas, primero ambos granos se mueven en forma rígida buscando el mínimo, moviendo un bloque con respecto al otro en dirección x , y y z , Figura 3.4.7, produciendo la traslación de cuerpo rígido τ anteriormente mencionada.

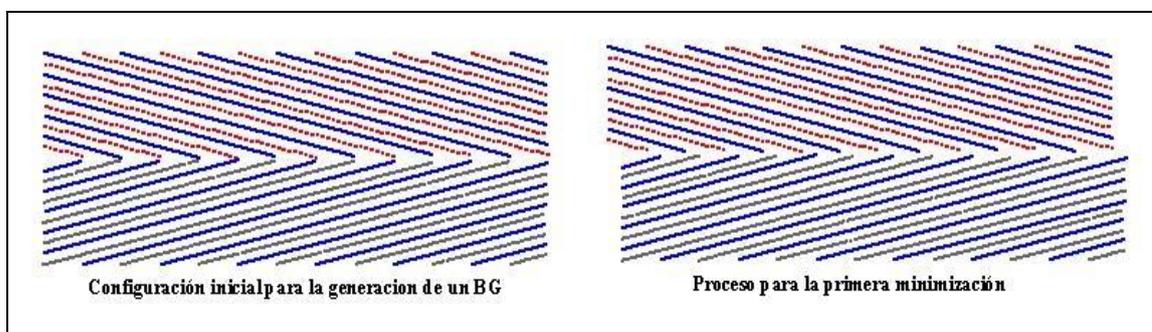


Figura 3.4.7: Esquema de un BG generado a partir de un plano y un ejemplo de la configuración final luego de la minimización por traslación rígida.

Luego se realiza el segundo proceso de minimización para lo cual el bloque se divide en tres sectores, un sector central donde los átomos son libres de moverse y otros dos en los extremos donde los átomos permanecerán fijos en sus posiciones, como también ya fue descrito.

En este trabajo se utilizaron bloques de simulación que contenían entre 30 mil y 200 mil átomos libres de moverse.

El DYNAMO da como resultado de la minimización, entre otros datos, la energía de configuración de los átomos que forman el borde y que están suficientemente lejos de la región donde los átomos no pueden moverse para que esta restricción no afecte la energía del átomo en particular.

4 Resultados obtenidos de BG tilt.

4.1 Energías de BG

Presentamos aquí el cálculo de las energías de formación y el análisis de las estructuras de los BG *twin* estudiados. Los BG se han generado definiendo como plano del GB a un plano basal y como eje de rotación de los cristales al eje y , o al eje x de la Figura 3.4.6 de manera independiente.

Estos BG son sencillos de ingresar como configuraciones iniciales en el DYNAMO, se forman fijando un plano para el BG y luego girando cada uno de los granos un ángulo igual y de signo opuesto, alrededor de un eje perteneciente al plano mencionado, como se esquematiza en la Figura 4.1.1, obteniéndose configuraciones *tilt* simétricas.

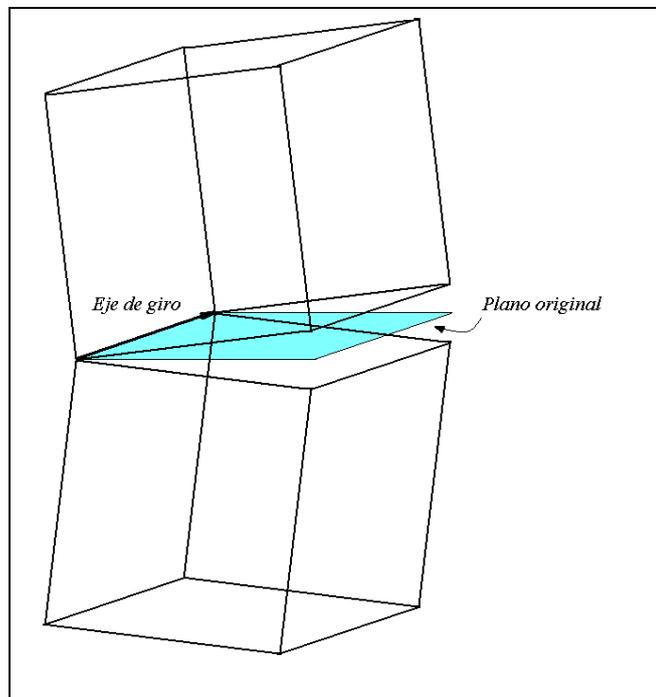


Figura 4.1.1: Esquema de la desorientación de los dos granos que forman el borde indicando el plano original y el eje torno al cual se realizan las rotaciones.

Se calcularon las energías de formación de estos BG para desorientaciones totales entre granos entre 0° y 180° .

En las Figuras 4.1.2 y 4.1.3 se grafican las energías de formación obtenidas en función del ángulo de desorientación total θ para rotaciones alrededor del eje y y del eje x , respectivamente.

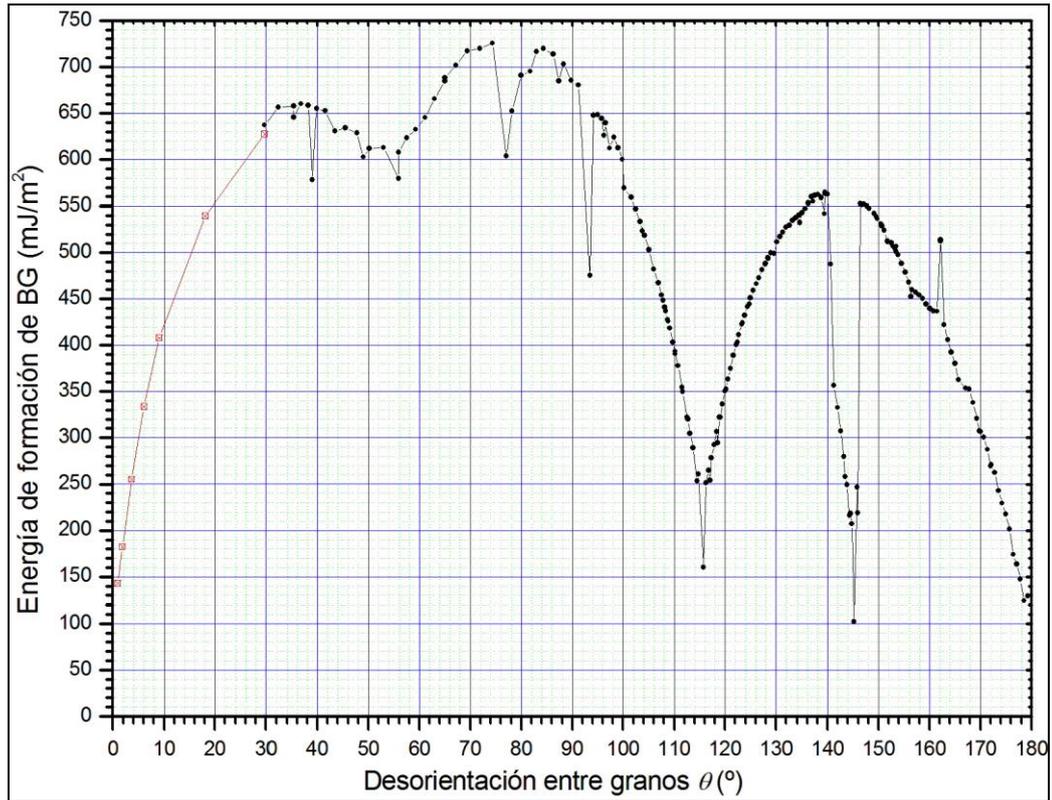


Figura 4.1.2: Energías de la formación de un *twin* con eje *y* como eje de rotación.

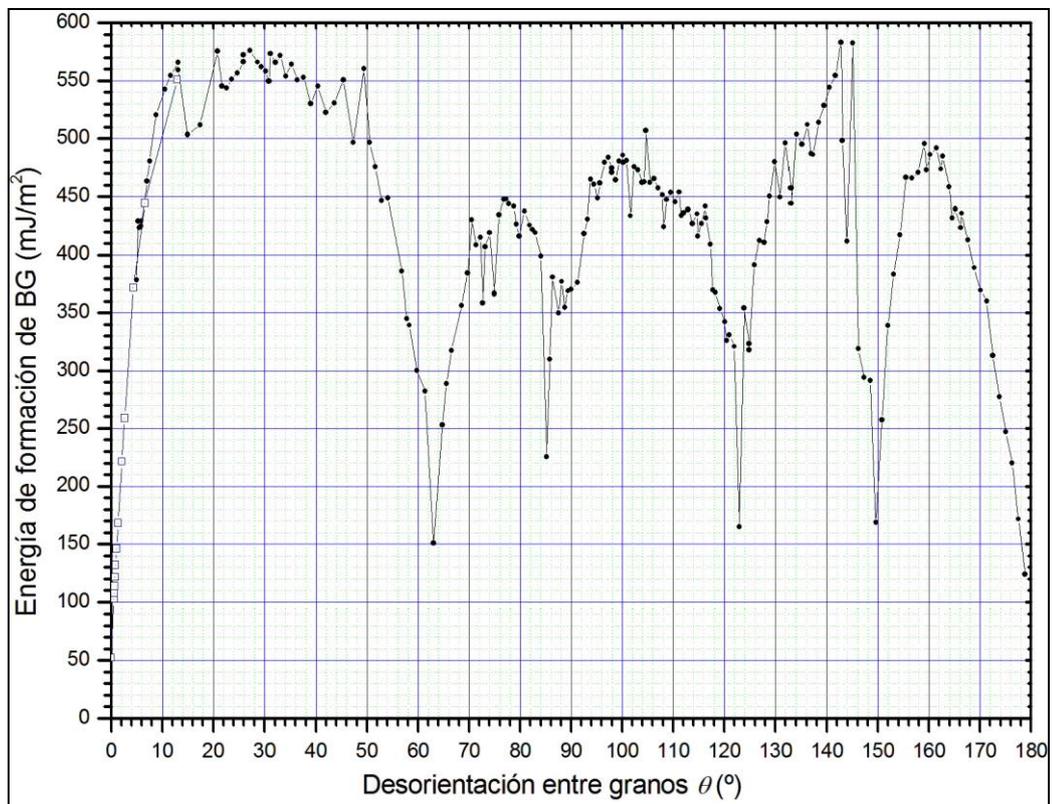


Figura 4.1.3: Energías de la formación de un *twin* con eje *x* como eje de rotación.

En ambas gráficas se observa que gran parte de los BG tienen una energía de formación cercana a 600mJ/m^2 , pero ésta tiene un marcado descenso para algunas configuraciones particulares. Se ve en la Figura 4.1.2 que para 115° y 145° grados, la energía es de 160mJ/m^2 y 102mJ/m^2 respectivamente, ambas configuraciones ya estudiadas en la literatura [6], pero además se obtienen otras configuraciones como mínimos de las curvas de las Figuras 4.1.2 y 4.1.3 que se detallan en las Tablas 4.1.1 y 4.1.2, de las cuales las más significativas son las tres de menor energía de la Figura 4.1.3 todas entre 150 y 165 mJ/m^2 . En la sección 4.4 se describirán las estructuras de estos BG.

Desorientación	38.99°	55.94°	77.07°	93.44°	115.76°	145.15°
Energía [mJ/m^2]	578.78	579.49	603.60	475.51	160.50	102.26
Borde	$(1\ 1\ \bar{2}\ 9)$	$(1\ 1\ \bar{2}\ 6)$	$(1\ 1\ \bar{2}\ 4)$	$(1\ 1\ \bar{2}\ 3)$	$(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$	$(1\ 1\ \bar{2}\ 1)$

Tabla 4.1.1: Ángulo de desorientación entre granos, energía de formación y plano del BG correspondientes a los mínimos observados en la Figura 4.1.2.

Desorientación	63.0288°	85.2107°	122.9391°	150.7358°
Energía [mJ/m^2]	150.66	225.68	165.12	168.79
Borde	$(1\ \bar{1}\ 0\ 3)$	$(1\ \bar{1}\ 0\ 2)$	$(1\ \bar{1}\ 0\ 1)$	$(2\ \bar{2}\ 0\ 1)$

Tabla 4.1.2: Ángulo de desorientación entre granos, energía de formación y plano del BG correspondientes a los mínimos observados en la Figura 4.1.3.

Igualmente se observa también que tanto $\theta \rightarrow 0^\circ$ como para $\theta \rightarrow 180^\circ$ la energía de los BG disminuye. Esto es consistente con el modelo de dislocaciones de BG de bajo ángulo. En la sección 4.3 se muestran algunas configuraciones de estos mínimos.

Mencionamos aquí que al generar los BG para $\theta \rightarrow 0^\circ$ mediante el procedimiento descrito anteriormente, y minimizar la energía, se obtenían configuraciones con energías mayores a las esperadas. En la sección 4.2 se detallan las configuraciones de BG de bajo ángulo que permiten obtener configuraciones relajadas de acuerdo a lo esperado por el modelo de dislocaciones. A su vez, se discute el valor límite de la energía para $\theta \rightarrow 0^\circ$.

Por otro lado, en la Figura 4.1.2, se observa que en el caso de $\theta \rightarrow 115^\circ$ se encuentra que la energía tiene una dependencia similar con θ que los BG de bajo ángulo. Esto puede explicarse a través de la introducción de dislocaciones en la estructura correspondiente al BG de mínima energía local, para lograr la desorientación impuesta. En la sección 4.4 se muestra una de estas estructuras.

En los otros mínimos locales de las curvas no se observó una dependencia de este tipo de la energía, esto se explica con más detalle en la sección 4.4, pero en forma simple se puede decir que los bordes con desorientaciones cercanas a estos mínimos no tienen la misma configuración de planos del mínimo, por lo que no es posible construirlas agregando dislocaciones al arreglo del mínimo.

Además de los BG simétricos, se simularon BG *tilt* no simétricos. Para ello se fijó el grano inferior con los planos basales paralelos al borde y se rotó el grano superior alrededor del eje *y*, en todo su rango.

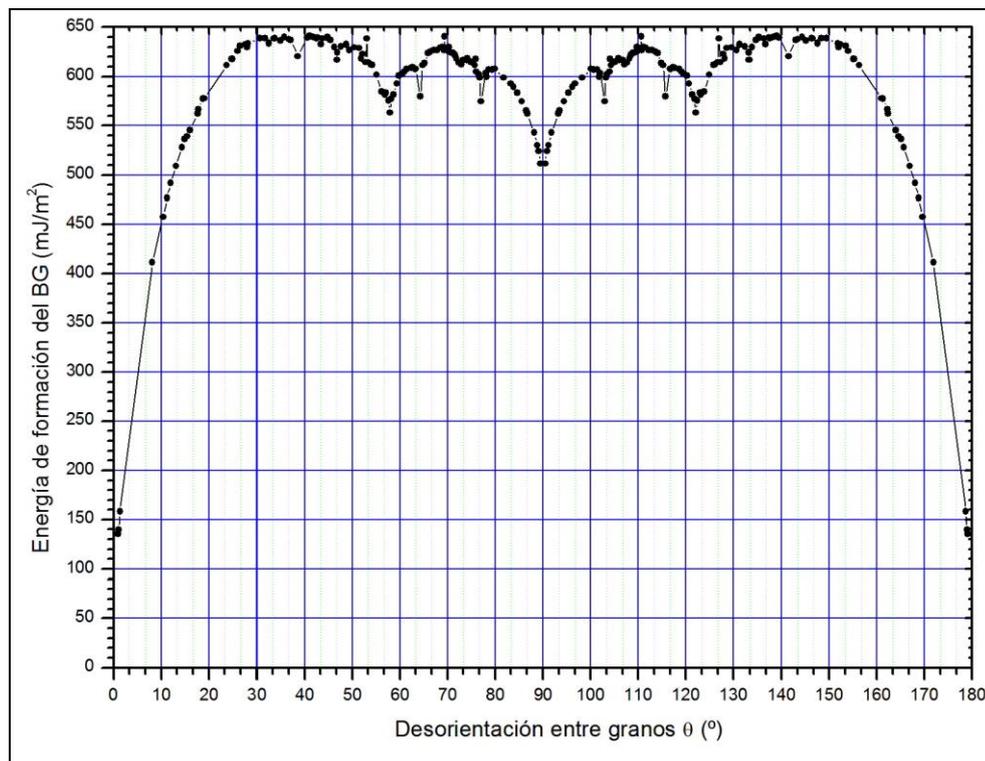


Figura 4.1.4: Energías de la formación de BG *tilt* no simétrico con eje *y* como eje de rotación.

Los valores de energía de estos BG en función del ángulo de desorientación θ se muestran en la Figura 4.1.4. En ésta se ve que cuando la desorientación tiende a 0° ó 180° , la energía disminuye de acuerdo a lo expresado para BG de bajo ángulo, pero no presenta ninguna otra configuración con energía baja: en todo el rango las energías están en torno a los 600 mJ/m^2 .

4.2 BG de bajo ángulo como arreglos de dislocaciones para redes HCP.

Modelo de dislocaciones dobles.

En la sección anterior se menciona que para BG simétricos de bajo ángulo en Zr hcp las simulaciones realizadas utilizando las configuraciones iniciales de los BG y el proceso de minimización descrito en la sección 3.4 arrojaban resultados no esperados. Este problema no se encontró para BG no simétricos, como muestra con detalle la Figura 4.2.1.

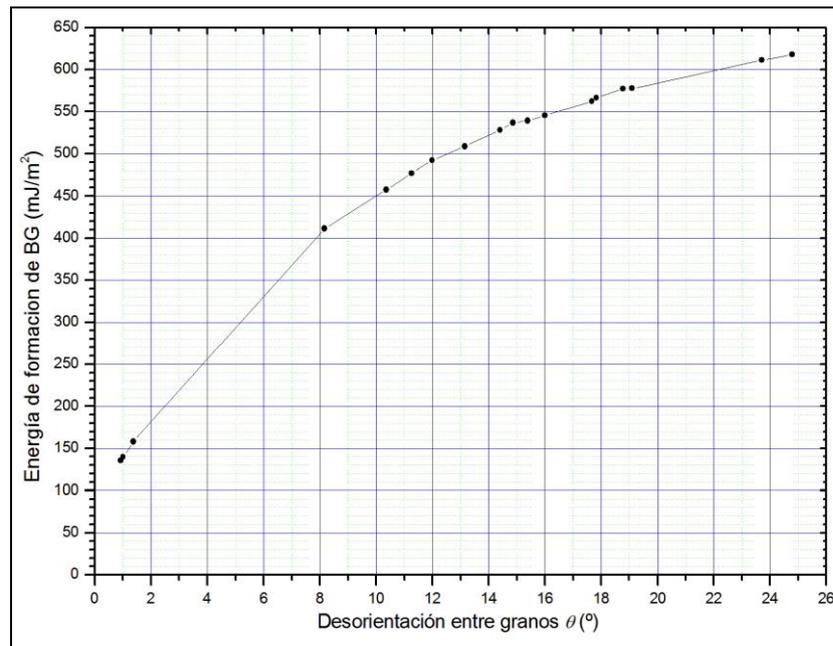


Figura 4.2.1: Energía del BG no simétrico en función de la desviación entre granos.

La forma usual de describir de un BG de bajo ángulo es como un arreglo de dislocaciones. Es de esperar que a muy bajo ángulo la energía de formación del BG sea simplemente la energía de formación de las dislocaciones multiplicada por la densidad de dislocaciones. A medida que la cantidad de dislocaciones aumenta, se sumará la energía de interacción entre dislocaciones.

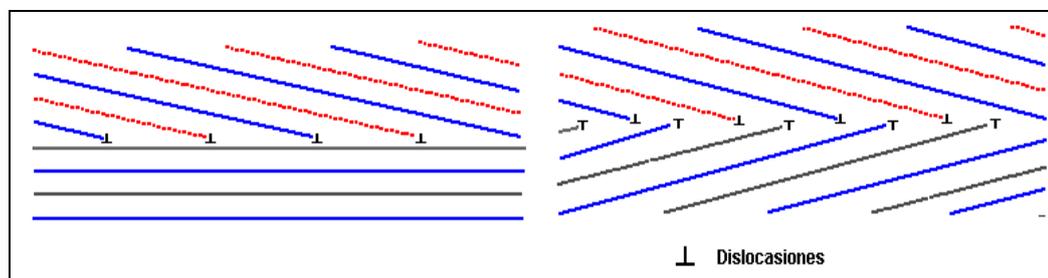


Figura 4.2.2: Disposición de dislocaciones para formar un BG de bajo ángulo en BG *tilt* y *twin*.

En la Figura 4.2.2 se esquematizan las configuraciones resultantes luego de la minimización rígida realizada por el DYNAMO para BG no simétricos y simétricos. En dicha figura las líneas indican planos compactos y el color, el “tipo” de plano, si es A, B o C.

Notamos que debido a las características de la red hcp, en el BG no simétrico no se encuentran dos planos del mismo tipo enfrentados y se identifican fallas de apilamientos en las zonas entre dislocaciones. Por otro lado, en el BG simétrico hay regiones en las que planos del mismo tipo se encuentran muy cercanos uno de otro. Esto se muestra con mayor claridad en la Figura 4.2.3, en la que se identifican 4 tipos posibles de interfaces: azul-gris, gris-rojo, rojo-azul, azul-azul. La existencia de la última combinación es de energía alta por lo que, necesariamente, con esta configuración de entrada, la minimización rígida disminuye la distancia (1) con el fin de disminuir la superficie de la interfaz azul-azul, pero con esto también disminuye la distancia (3) y aumentan (2) y (4). Pero este desplazamiento tiene como consecuencia un aumento en la energía de interacción entre dislocaciones por lo que nunca se podrá disminuir suficientemente la energía de BG, ni siquiera cuando se realice la minimización total de la energía mediante el desplazamiento de los átomos individuales. Con este tipo de configuraciones de entrada en el DYNAMO no puede encontrar una configuración de equilibrio físicamente aceptable.

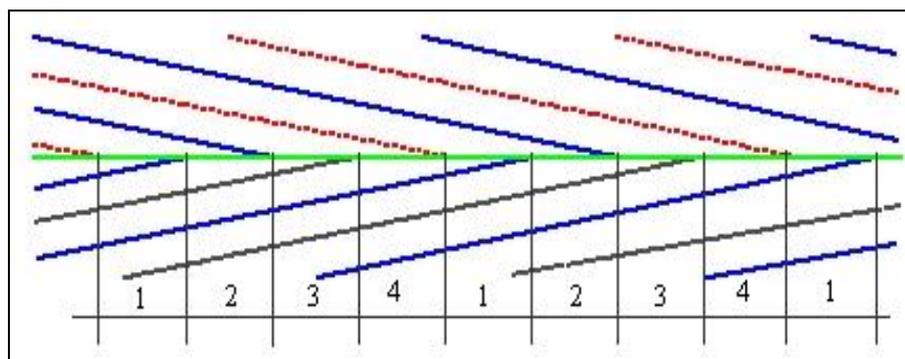


Figura 4.2.3: Detalle del enfrentamiento de planos de los granos en un BG simétrico.

Permitiendo que la porción de plano azul del grano inferior de la región 1 se transforme en rojo, como en la Figura 4.2.4, se evita el problema de altas energías por enfrentamiento de planos del mismo tipo. Nótese que se forman sucesivas dislocaciones de dos planos del grano superior y luego dos del grano inferior, a esta configuración se la llamará “*dislocaciones dobles*”.

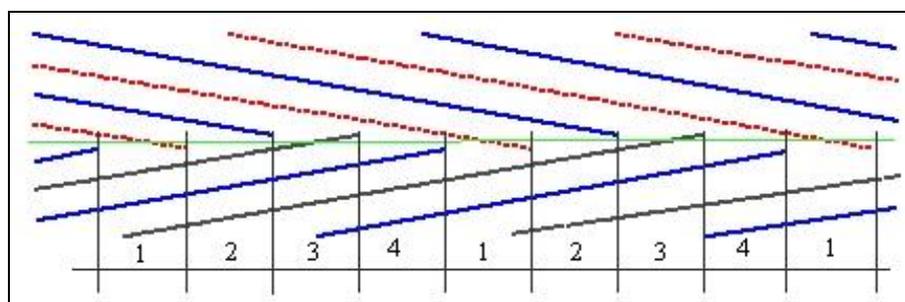


Figura 4.2.4: Detalle del enfrentamiento de planos de los granos en un BG simétrico cuando parte de los planos azules se transforma en rojos.

El problema es resolver la forma de la configuración de entrada para que la minimización dé como resultado un gráfico como el de la Figura 4.2.4.

Si en la configuración inicial de la Figura 3.4.7, sobre el plano del borde, previo a la minimización, se introducen líneas de intersticiales a fin de prolongar los planos rojos y grises como se muestra en la Figura 4.2.5, se logra luego de la minimización una disposición como la Figura 4.2.4. En el DYNAMO esto puede lograrse incluyendo estas porciones de planos como defectos.

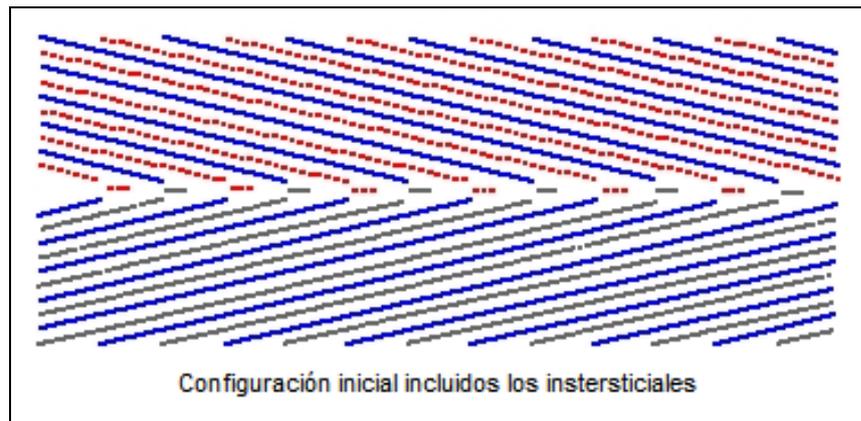


Figura 4.2.5: Disposición de los intersticiales en la configuración de entrada de DYNAMO para formar un BG de bajo ángulo simétrico de baja energía.

Con esta corrección de intersticiales incluidas en la configuración inicial se calcularon las energías de formación de BG simétricos de bajo ángulo, cuyas energías disminuyen junto con θ , pero cuando el ángulo tiende a cero la energía no tiende a cero como predice el modelo de dislocaciones. Se observa que la energía parece tender al promedio de las energías de formación de las fallas de apilamiento simple y doble, dado que cuando el ángulo es lo suficientemente chico entre las dislocaciones no se forma un cristal perfecto sino por el contrario, se forman alternadamente regiones con fallas de apilamiento simple y doble. La Figura 4.2.6, es la representación de las posiciones atómicas luego de la minimización de un BG de bajo ángulo, donde se marcan los diferentes tipos de planos de la hcp, se puede ver que a dos dislocaciones formadas por planos del grano superior (DS), le siguen otras dos del grano inferior (DI) y que entre dislocaciones del mismo grano se forman regiones de falla de apilamiento simple, en cambio entre dislocaciones de diferentes granos se forman fallas de apilamiento doble.

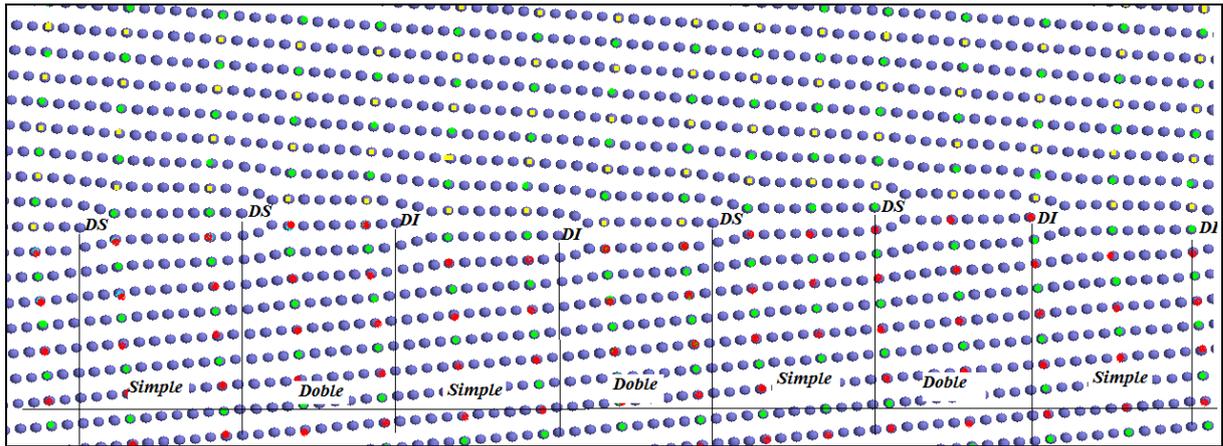


Figura 4.2.6: Disposición de planos en un BG de bajo ángulo insertando átomos para formar dislocaciones dobles.

Una análisis más detallado aún mostró que para ángulos suficientemente pequeños la energía debería tender a la de formación de la falla de apilamiento simple, para el Zr es de 35mJ/m^2 , ya que se espera que para estos ángulos prevalezca la superficie entre dislocaciones que forman una falla de apilamiento simple y sea mucho mayor que la superficie de falla de apilamiento doble debido a que la energía de la primera es la mitad de la energía de la segunda. Acercarse más a este valor límite requiere simular BG de ángulos extremadamente chicos y por lo tanto bloques de simulación demasiado grandes para la capacidad computacional con la que se trabajó.

En la Figura 4.2.7 se muestra un detalle de la curva de energía de los BG simétricos para rotaciones alrededor del eje y para $\theta \rightarrow 0^\circ$. El menor valor que se obtuvo fue $E=142.84\text{ mJ/m}^2$ para $\theta=54.76^\circ$.

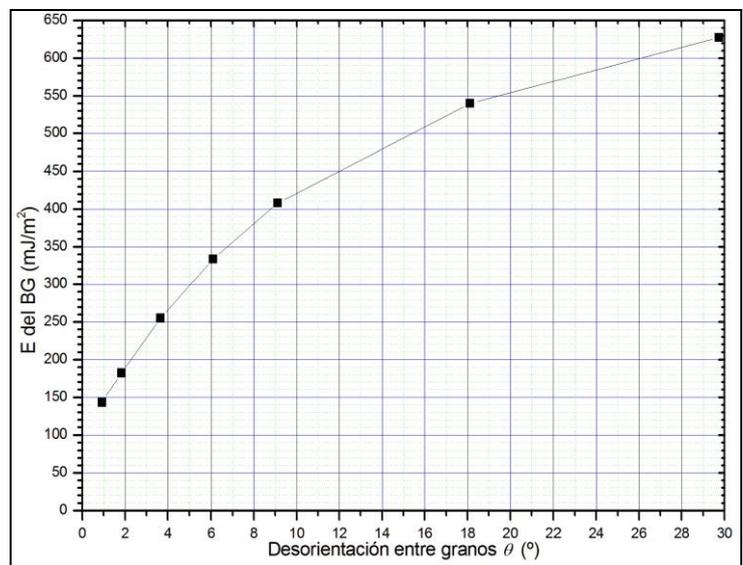


Figura 4.2.7: Energías del BG de bajo ángulo introducidas las líneas de intersticiales en la configuración inicial.

En la Figura 4.2.8 se pueden comparar las energías de los BG de bajo ángulo, de BG simétricos sin la corrección de la configuración inicial y con la introducción de intersticiales en la configuración inicial y de BG no simétricos para los que la orientación de los granos se produce girándolos torno al eje y. Puede verse claramente el efecto de la corrección de la configuración inicial para los BG simétricos que se hace más notable para ángulos menores de 5° , además

comparando las energías de los BG simétricos corregidos y no simétricos se observa que para estos ángulos de desorientación las energías son similares siendo muy poco mayores las energías del borde no simétrico, esto puede deberse a una mayor interacción entre dislocaciones.

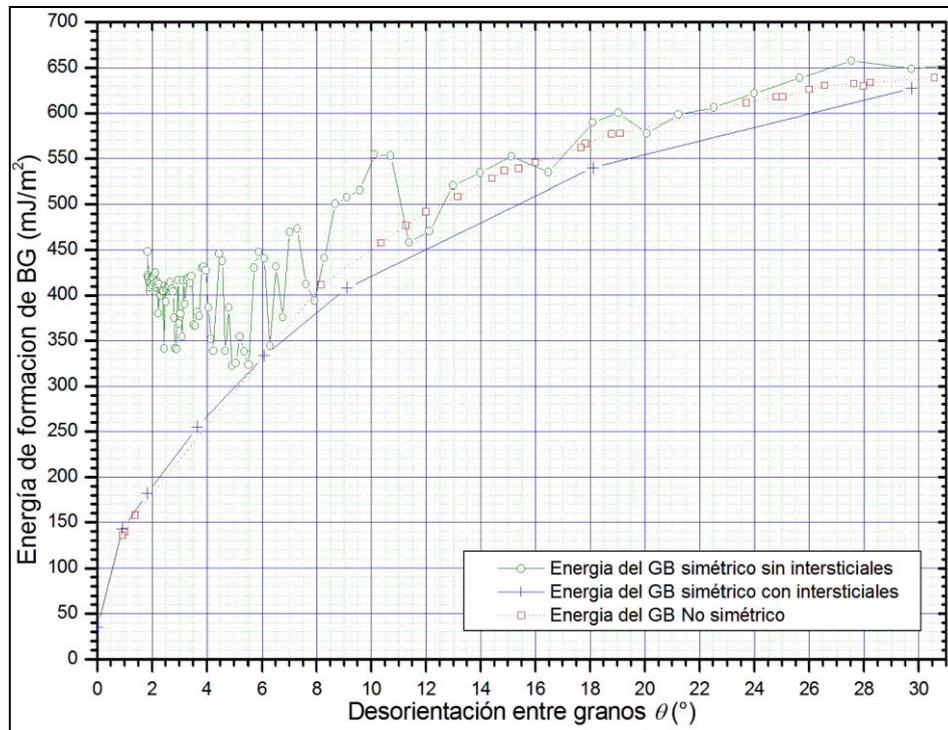


Figura 4.2.8: Comparación de las energías de los BG de bajo ángulo simétricos, con y sin intersticiales, y no simétrico, para rotaciones en torno a y.

Otros casos de BG analizados fueron aquellos cuya desorientación es provocada girando los granos alrededor del eje x , los resultados de estos BG con y sin intersticiales se muestran en la Figura 4.2.9. Puede observarse un comportamiento similar al caso anterior aunque en este caso el valor de la energía para $\theta \rightarrow 0^\circ$ es mayor, esto puede deberse a que las dislocaciones que forman ambos tipos de BG son de diferente vector de Burgers.

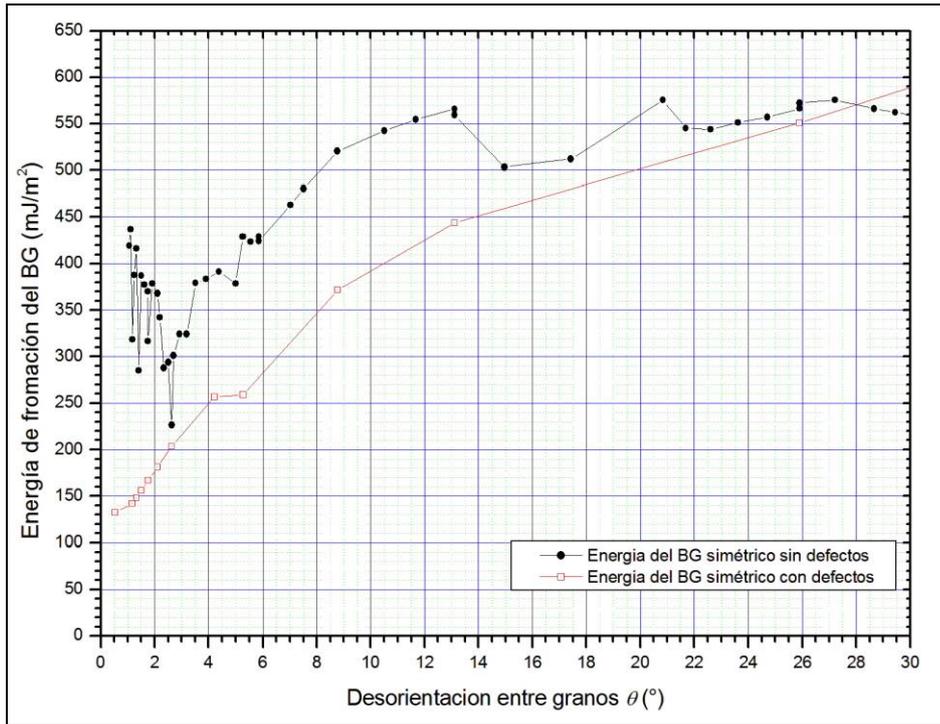


Figura 4.2.9: Comparación de las energías de los BG de bajo ángulo simétricos, con y sin defectos, para rotaciones en torno a x .

Puede entonces decirse que el modelo de dislocaciones dobles representa de mejor forma las configuraciones de los BG de bajo ángulo.

4.3 Análisis de las energías según el modelo de dislocaciones modificado.

La ecuación 3.2.3 representa la variación de energía en función del ángulo de desorientación entre granos cuando la teoría de dislocaciones puede ser utilizada, esto ya sea en BG de bajo ángulo o en torno a mínimos locales, si la tendencia a bajar la energía es suave. Además, del ajuste de esta ecuación, se pueden obtener datos sobre propiedades del núcleo de dislocaciones.

Como se explicó en el apartado anterior, en redes hcp la energía de formación de los BG de bajo ángulo no tiende a cero con el ángulo, tiende a una energía de falla de apilamiento por lo que para obtener información sobre el BG se puede utilizar una ecuación de la forma:

$$E_{BG} = C_1\theta(C_2 - \ln \theta) + FA, \quad (4.3.1)$$

donde C_1 es igual al valor σ_0 dado en la ecuación 3.2.4, que está formado por constantes elásticas del material, C_2 es el valor A de la ecuación 3.2.5, que encierra la información sobre el núcleo de las dislocaciones y FA que es el valor de energía límite para los mínimos locales, corresponde a la energía de la falla de apilamiento en el caso de bajo ángulo y el valor del mínimo estable en los demás casos.

En la Figura 4.1.2 se pueden analizar según la ecuación 4.3.1 cuatro casos:

Primero, las energías de BG de bajo ángulo ($\theta \rightarrow 0^\circ$). En la Figura 4.3.1 se muestra este ajuste y en la Tabla 4.3.1 los valores de las constantes obtenidas.

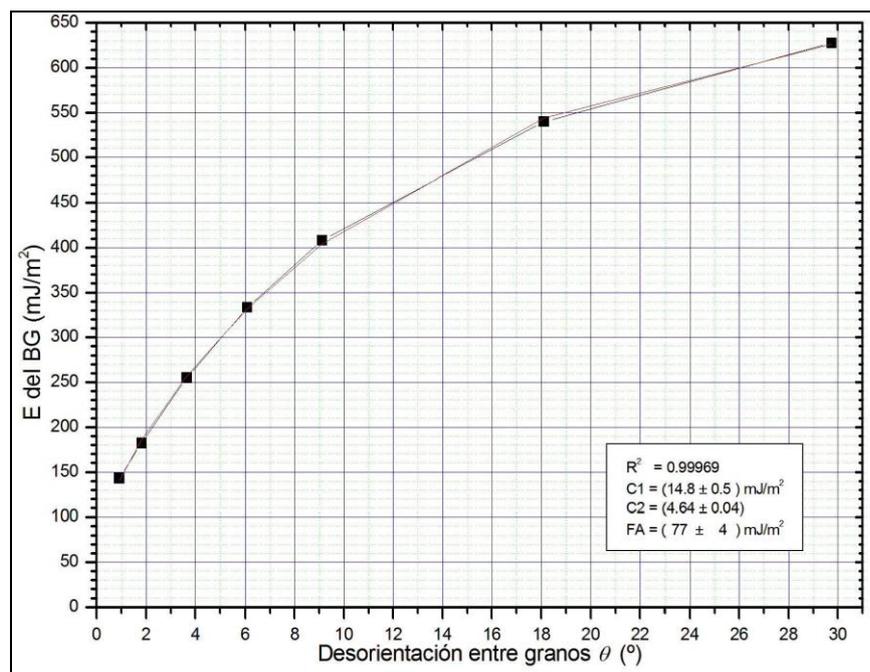


Figura 4.3.1: Ajuste de las energías de BG de bajo ángulo. Se muestra la curva de ajuste y los valores de la misma.

En segundo y tercer caso se ajustan los valores para el mínimo de 160° ya que la energía tiene un comportamiento suave en torno a este mínimo. Se hacen dos ajustes, uno para cada pendiente, al segmento de la gráfica con ángulo menor al mínimo se la llamará *Pendiente 1* y se la muestra en la Figura 4.3.2, después, al segmento con ángulos mayores al mínimo se la llamará *Pendiente 2* y se la muestra en la Figura 4.3.3.

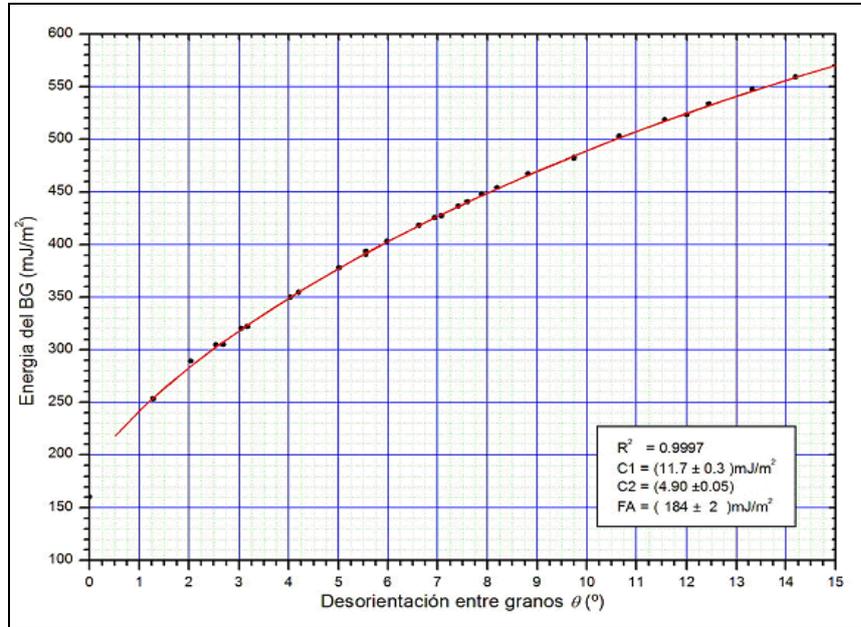


Figura 4.3.2: Energía y ajuste de las configuraciones en trono al mínimo de energía que forma el *twin* $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$ para valores con desorientaciones menores a la del mínimo.

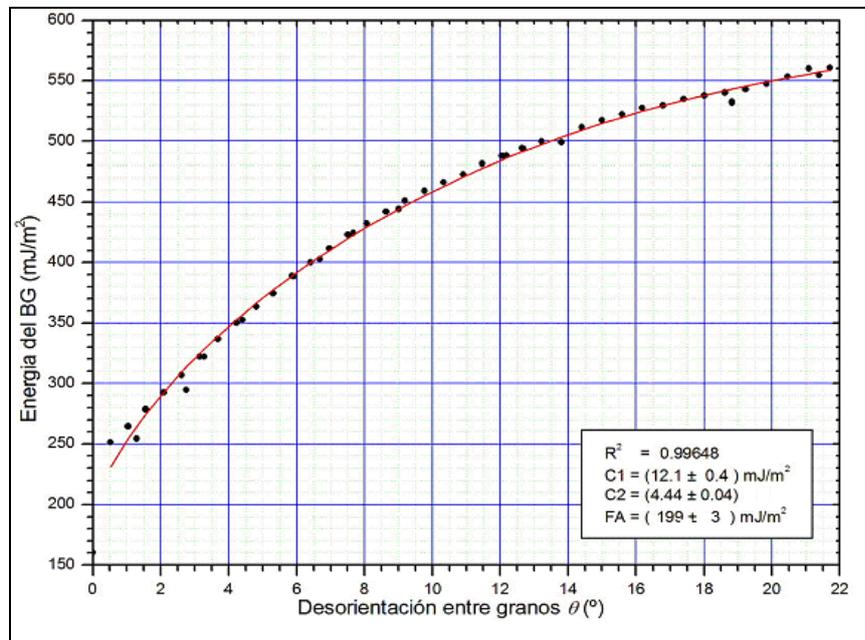


Figura 4.3.3: Energía y ajuste de las configuraciones en trono al mínimo de energía que forma el *twin* $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$ para valores con desorientaciones mayores a la del mínimo.

El último caso que se puede analizar de la Figura 4.1.2 es para las configuraciones de los BG con desorientación tendiendo a 180°. El ajuste se muestra en la Figura 4.3.4. En la sección siguiente se describen algunas características particulares de estos BG.

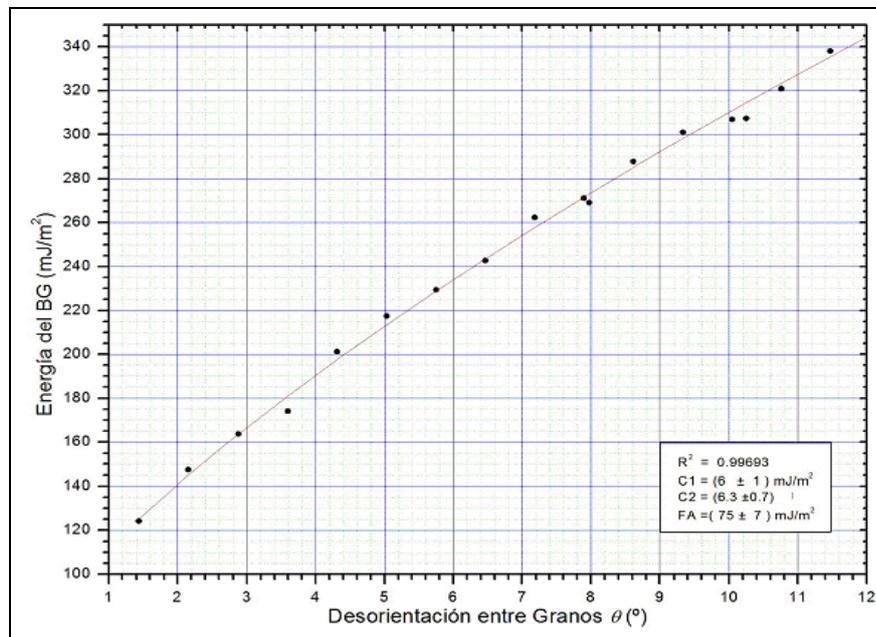


Figura 4.3.4: Ajuste de las energías de BG con desorientación tendiendo a 180°. Se muestra la curva de ajuste y los valores de la misma.

La Tabla 4.4.1 resume los valores de los cuatro ajustes, de ésta pueden extraerse algunas conclusiones interesantes.

	Bajo ángulo	Pendiente 1	Pendiente 2	Ángulo de 180°
C_1 (mJ/m ²)	14.8 ± 0.5	11.7 ± 0.3	12.1 ± 0.4	6 ± 1
C_2	4.64 ± 0.04	4.90 ± 0.05	4.44 ± 0.04	6.3 ± 0.7
FA (mJ/m ²)	77 ± 4	184 ± 2	199 ± 3	75 ± 7

Tabla 4.4.1: Valores de los distintos ajustes según la ecuación 4.4.1.

Notamos que los valores de C_1 y C_2 son del mismo orden para los tres primeros casos y levemente diferentes para el último caso. En general, C_1 y C_2 deben tomar los mismos valores siempre que se trate de ajustes en un mismo material y las dislocaciones sean del mismo tipo. La discrepancia en el ajuste de 180° puede deberse a que en este caso las dislocaciones son diferentes. El último caso no es formado por dislocación simple, por lo que es de esperar que sus constantes varíen con respecto a las de los bordes que se pueden formar con éstas.

Hay que destacar que los valores de la FA que surgen de los ajustes son mayores a los esperados, ya sea en el primer caso, donde se esperaba una energía en torno a 52 mJ/m² como en el segundo y tercer caso, en los que la energía límite debiera ser 160 mJ/m². Sin embargo, la tendencia es correcta y la discrepancia podría deberse a tensiones residuales en las configuraciones.

4.4 Esquema de estructuras atómicas en los BG *twin*.

Para visualizar las configuraciones atómicas de los BG simulados se utiliza el programa RasMol [24] (o RasWin) al cual se le da como entrada las posiciones atómicas obtenidas como resultado de la minimización de la energía y éste hace un gráfico en 3 dimensiones colocando una esfera en cada posición atómica. En RasMol el usuario puede variar el tamaño de las esferas por lo que éstas no representan el tamaño del átomo.

Twin alrededor de y:

En las Figuras 4.4.1 a 4.4.5 se muestran configuraciones de los BG simétricos con desorientaciones alrededor del eje y correspondientes a casi todos los BG de la Tabla 4.1.1.

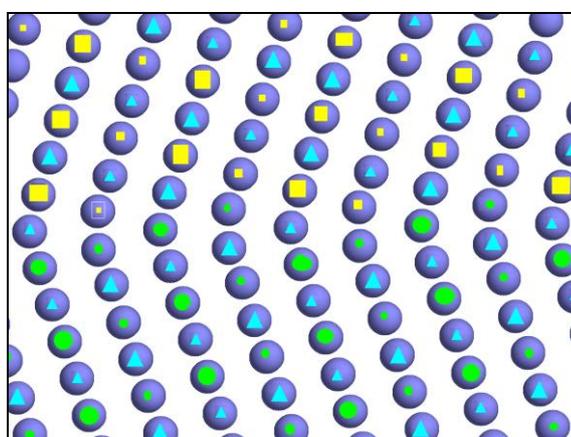


Figura 4.4.1: Representación del BG $(1\ 1\ \bar{2}\ 9)$ en RasMol.
Se marcan con distintos símbolos los distintos planos compactos.

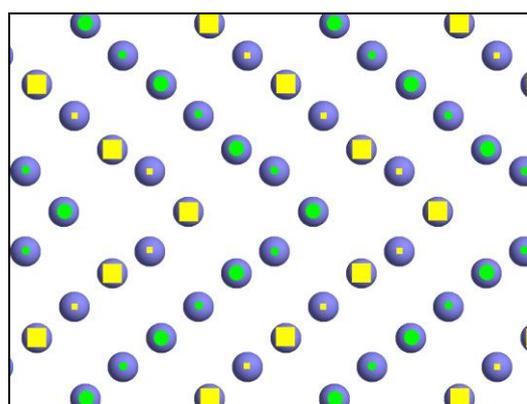


Figura 4.4.2: Ídem Figura 4.4.1 para el BG $(1\ 1\ \bar{2}\ 4)$.

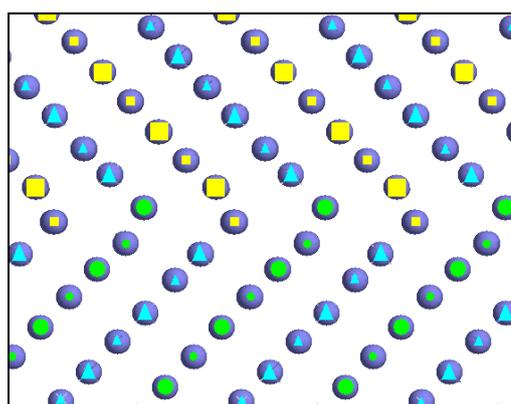


Figura 4.4.3: Ídem Figura 4.4.1 para el BG $(1\ 1\ \bar{2}\ 3)$.

En las Figuras los diferentes símbolos representan los diferentes planos compactos. Por ejemplo, si ■ corresponde a un plano tipo A, o corresponde a un plano B y ● a un plano C. El tamaño de los símbolos indican las dos posiciones respecto al eje y del plano compacto. Estas estructuras presentan un ordenamiento casi perfecto de un período igual a $d=c.\text{sen}^{-1}(\theta/2)$, donde c

es parámetro de la red hcp y θ la desorientación entre granos, ésta es la distancia mínima posible para una dada desorientación por lo que la periodicidad es del orden del parámetro de red.

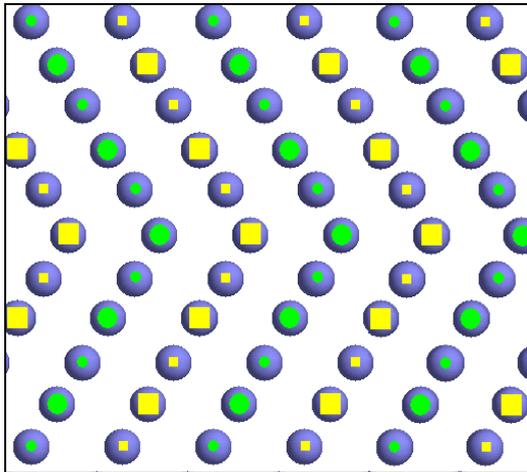


Figura 4.4.4: Ídem Figura 4.4.1 para el BG $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$.

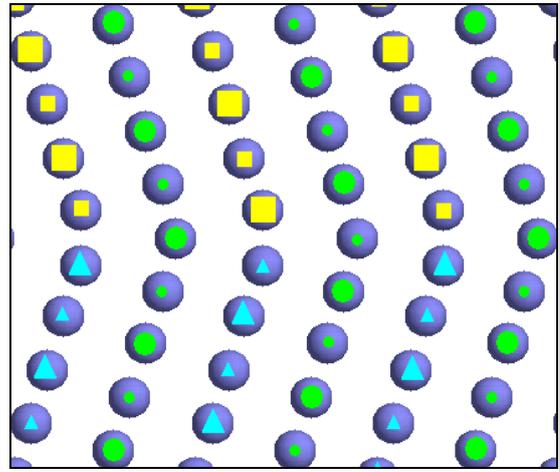


Figura 4.4.5: Ídem Figura 4.4.1 para el BG $(1\ 1\ \bar{2}\ 1)$.

Puede verse que los BG de las Figuras 4.4.2 y 4.4.4, se forman de manera diferente a los BG de las Figuras 4.4.1, 4.4.3 y 4.4.5. En los primeros sólo hay dos tipos de planos compactos, A y B, intercalados y el BG es solo un pliegue de estos planos. En las Figuras 4.4.1 y 4.4.2 se forman configuraciones que se asemejan al modelo de dislocaciones dobles, los granos superior e inferior no se formarán con planos de igual tipo, si el grano superior es ABABAB, el grano inferior debe modificar uno de los planos, por ejemplo BCBCBC. Puede verse que el plano B de ambos granos no llega el borde y por las características geométricas, en el BG no se enfrentan planos de igual tipo.

La Figura 4.4.5 muestra una configuración en la que se considera que uno de los planos compactos es común a ambos granos, continuando a través del borde, si bien esto no se cumple estrictamente. El otro plano en el BG cambia de, por ejemplo, un tipo A a un tipo C.

Un cuarto tipo de configuración es el de los ángulos cercanos a 180° , como ejemplo que se muestran en la Figura 4.4.6 el BG correspondiente una desorientación total de 159.24° . En estos BG los planos compactos son casi perpendiculares al borde por lo que éste no puede relajar insertando dislocaciones de la manera en que lo hace en la Figura 4.2.6. Se forman entonces unas estructuras que tienen la misma disposición de planos compactos de las Figuras 4.4.2 y 4.4.4, pero con una serie de imperfecciones que se asemejan a dos dislocaciones bastante cercanas, casi paralelas al borde de grano y perpendiculares a los planos compactos, generando un área de no-congruencia en el apilamiento.

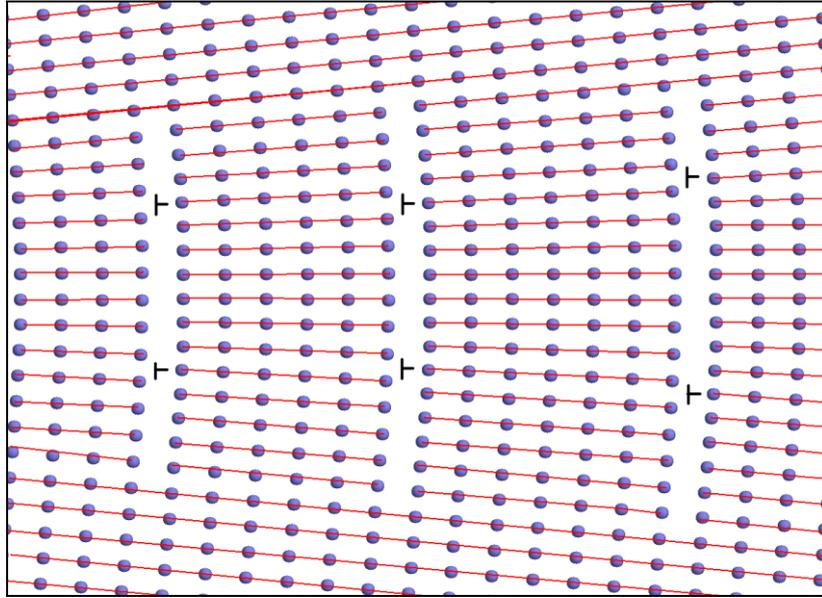


Figura 4.4.6: Ordenamiento atómico para *twins* cercanos a 180° de desorientación total.

En la Figura 4.4.6 se puede observar que hay una variación de la cantidad de planos compactos que atraviesan el BG entre defectos. Aplicando el modelo de dislocaciones se espera que cuando éstas estén todas igualmente separadas se observe un mínimo en la energía de configuración.

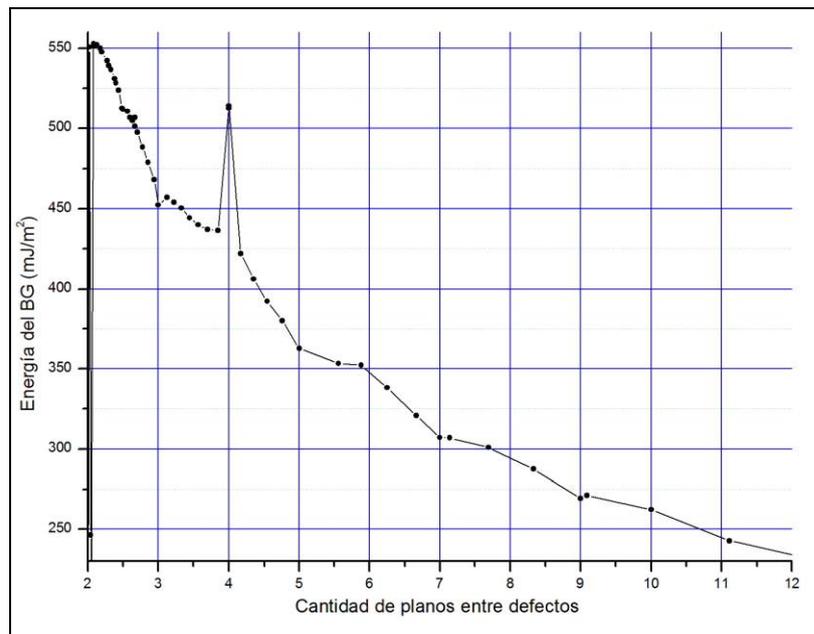


Figura 4.4.7: Energía del twin vs. la distancia promedio entre defectos.

La Figura 4.4.7 muestra la energía del BG en función de la “*cantidad media*” de planos perpendiculares al BG que se intercalan entre los defectos, el valor depende de la desorientación de los granos, en los casos que el número sea entero implica que los defectos están igualmente espaciados. Puede verse que cuando este número es par, la energía presenta máximos, y cuando es impar, presenta mínimos. Esto se explica considerando que para las distancias pares todos los

defectos son iguales: si un defecto tiene por ejemplo un plano tipo A a la izquierda y un plano tipo B a la derecha, esta disposición se repetirá en todos los defectos. Sin embargo cuando la distancia es impar los defectos más cercanos son de tipos diferentes: si un defecto cualquiera tiene un plano tipo A a la izquierda y el tipo B a la derecha y el siguiente tendrá el plano B a la izquierda y el plano A a la derecha, por el sólo hecho de tener un número impar de planos entre defectos. Este ordenamiento se puede asemejar a la interacción entre dislocaciones lineales paralelas pero con diferente dirección en su vector b , cuya energía es menor que una disposición de dislocaciones paralelas igualmente espaciadas con la misma dirección de b .

Por las características de esta configuración, fuera de este defecto, los granos son cristales perfectos. Si se toma esta estructura de “dos dislocaciones” y se la trata como una única dislocación, y se considera que la energía entre dislocaciones no es muy significativa, se puede aplicar la teoría de dislocaciones para la energía en función de la desorientación, como ya se lo ha hecho al final del apartado 4.3. Como éstas no son dislocaciones simples y ya se mencionó, es de esperar que no se obtengan los mismos parámetros de ajuste que en los casos anteriores. Por otro lado, si bien la dependencia de energía con la desorientación es suave, por las características de estos defectos, éstos no podrían moverse, por lo cual no se podría variar fácilmente el ángulo del BG.

El resto de los BG representados en la Figura 4.1.2 pueden separarse en dos grupos. El primero agrupa a todos los BG desde 0° hasta la entrada anterior al BG $(1\ 1\ \bar{2}\ 4)$ a 77.07° y tienen una configuración similar a las formadas por el modelo de dislocaciones dobles. Desde este borde hasta el final, se asemejan a los bordes de las Figuras 4.4.2 y 4.4.4, excepto en un pequeño entorno de los bordes de las Figuras 4.4.3 y 4.4.5 donde la configuración se asemeja a las configuraciones de dislocaciones dobles.

Se pueden analizar por último, estructuras cercanas al twin $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$, ya sea de mayor o menor desorientación, y se pueden comprobar las diferencias que se presentan para formar el BG con la desorientación impuesta.

Para los BG donde la desorientación es un poco menor a la del mínimo, como es el caso de la Figura 4.4.8, pueden observarse dislocaciones, sobra una fila de átomos.

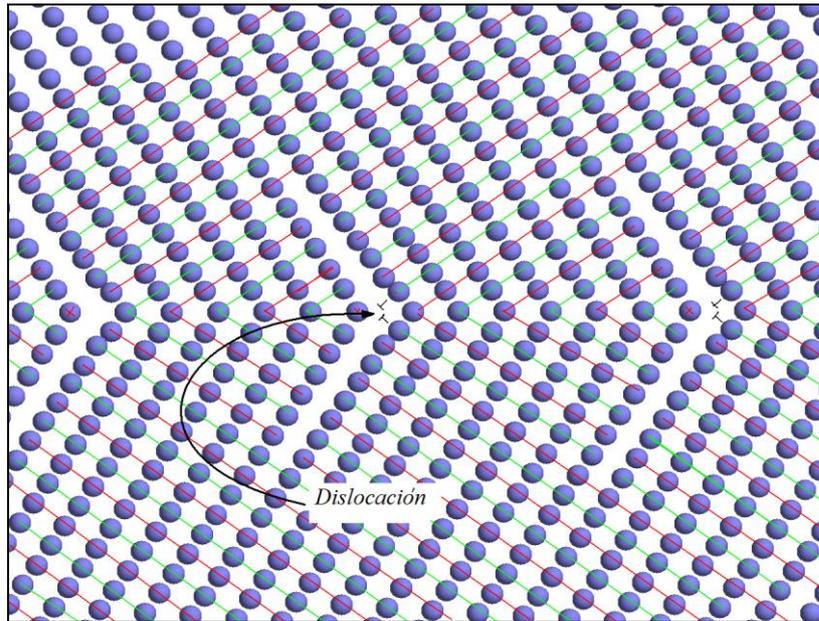


Figura 4.4.8: Posiciones atómicas de un BG cercano a $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$. Se puede ver que falta una fila de átomos para formar la estructura del BG $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$.

Para los BG con desorientaciones mayores a las del mínimo estable $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$, se observan dislocaciones. En la Figura 4.4.9 se muestra la periodicidad de las dislocaciones.

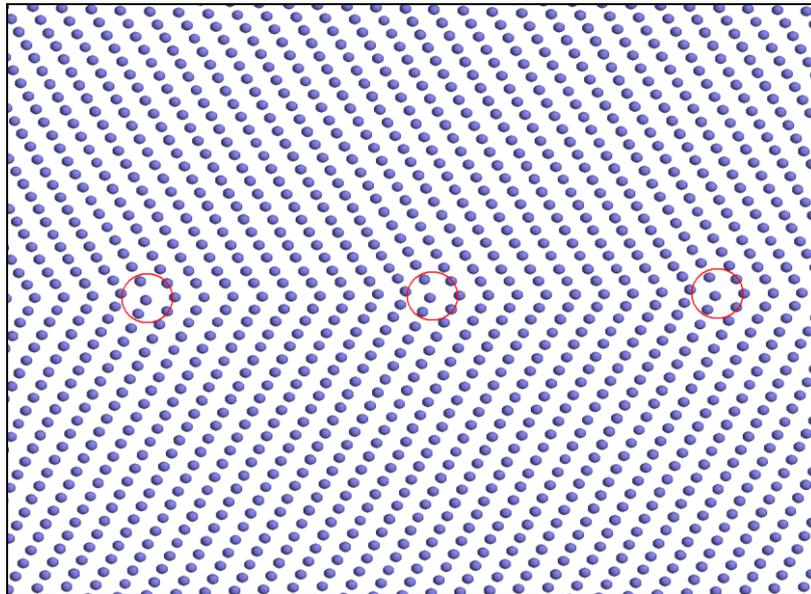


Figura 4.4.9: Estructura atómica de un BG con desorientación cercana al *twin* $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$ con BG, se marca la posición de las dislocaciones.

Nótese que la densidad atómica en torno a la dislocación es mayor a la densidad del resto de la red en el primer caso y menor en el segundo.

Twin alrededor de x:

Cuando se generan BG *twin* donde el eje *x* es el eje de rotación, las estructuras no se comportan de forma tan suave como en caso anterior, esto se debe a que el eje de rotación no es un eje principal de la red hcp y por tanto no es una dirección privilegiada donde las congruencias son más probables.

De igual forma que para los BG analizados en el punto anterior, las configuraciones que presentan menor energía son las que tienen un mejor ordenamiento, éstas son las que forman los BG $(1\bar{1}03)$, $(1\bar{1}02)$, $(1\bar{1}01)$ y $(2\bar{2}01)$ mostrados en las Figuras 4.4.10 - 4.4.11.

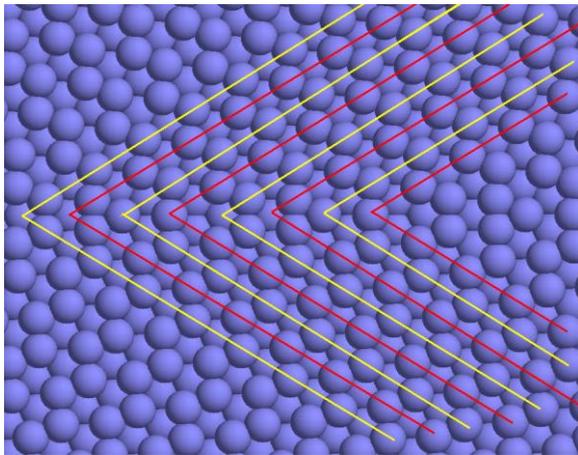


Figura 4.4.10: Representación del BG $(1\bar{1}03)$ en RasMol. Se marcan los distintos planos A y B.

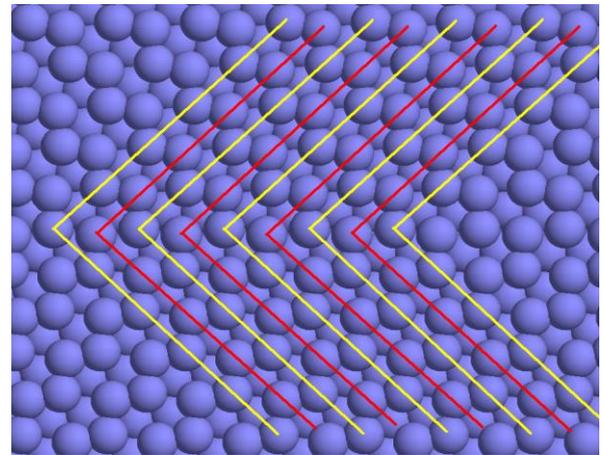


Figura 4.4.11: Ídem a la Figura 4.3.10 para el BG $(1\bar{1}02)$.

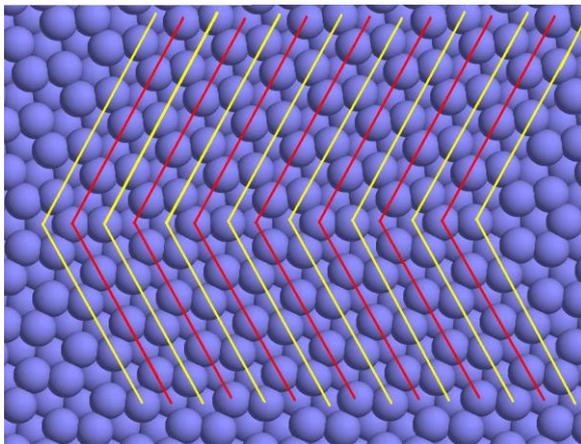


Figura 4.4.12: Ídem a la Figura 4.3.10 para el BG $(1\bar{1}01)$.

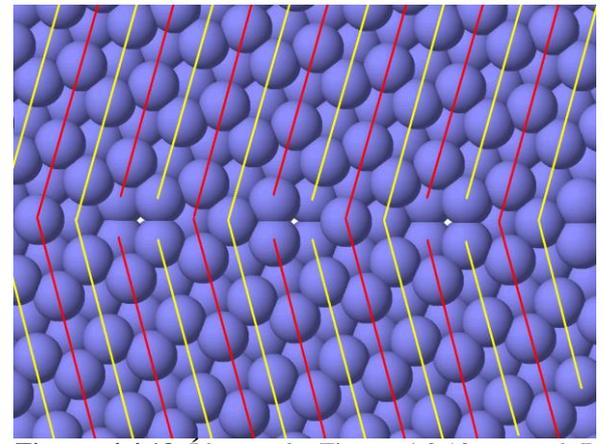


Figura 4.4.13 Ídem a la Figura 4.3.10 para el BG $(2\bar{2}01)$.

Las tres primeras configuraciones tienen planos A y B con una deformación en el BG que provoca, como en las Figuras 4.4.1 y 4.4.3, el cambio de dirección de los planos en el BG sin introducir otro tipo de defectos. La última configuración tiene la particularidad que dos planos se comportan como los casos anteriores y luego dos planos tienen una imperfección lineal, esto es

una línea de intersticiales, pero esta línea de intersticiales no es densa, lo que implica que no sea una configuración de alta energía.

Si se quisiera hacer un análisis del tipo de configuración para todo ángulo, similar al que se hizo para los *twin* alrededor del eje *y*, la tarea es mucho más difícil pues las configuraciones obtenida para estos BG son mucho menos consistentes con las configuraciones vecinas. En los *twin* alrededor de *y*, dos configuraciones con una variación muy pequeña de la desorientación en general son similares y la diferencia es, por ejemplo, unas pocas dislocaciones. En estos *twin*, como ya se dijo, las configuraciones son más dependientes de la congruencia entre los granos. Si dicha congruencia no es buena surgen imperfecciones muy importantes y muy difíciles de analizar y predecir. En la Figura 4.4.14 se muestra como ejemplo una imperfección que se ve en un borde de grano muy cercano a 180°, el BG se deforma y de un plano se convierte en una falla de apilamiento semicircular. Sin embargo, sería necesario realizar un estudio más profundo de este tipo de estructuras ya que podrían no ser estructuras de equilibrio.

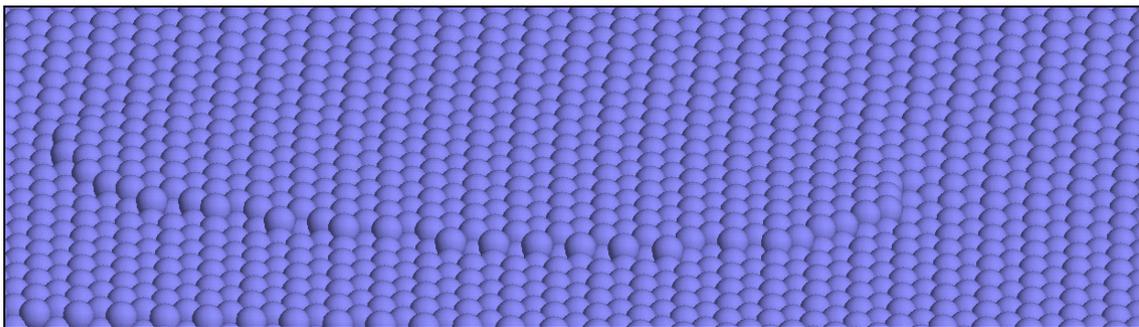


Figura 4.4.14: Configuración final para una entrada de BG de bajo ángulo donde se ve una falla de apilamiento *curva*.

No obstante, en forma general, los BG, desde los de menor ángulo y hasta antes del borde $(3 \bar{3} 0 2)$ siguen un ordenamiento similar a los descritos por el modelo de dislocaciones dobles. Desde este borde hasta el $(1 \bar{1} 0 4)$, los bordes tienden a formar estructuras similares a las mostradas en las Figuras 4.4.7, 4.4.8 y 4.4.9 con diferentes grados y densidades de imperfecciones como dislocaciones y el tipo de defecto de la Figura 4.4.14 por lo que no es fácil valorar la importancia de cada uno. Los BG desde el $(1 \bar{1} 0 4)$ y hasta tender a 180° tienen estructuras que forman imperfecciones similares a las de la Figura 4.3.14, cada vez mas espaciadas, y entre ellas forman cristales perfectos.

5. Resultados obtenidos para BG *twist*

En este capítulo se realizará un análisis de los BG generados en Zr a partir de rotaciones en torno al eje z , es decir, BG *twist*.

En redes hcp, éstas son la únicas rotaciones que producen RSC independientemente del valor c/a . Para las demás, la existencia de RSC es sólo posible si

$$\left(\frac{c}{a}\right)^2 = \frac{p}{q} \quad (5.1.1)$$

con p y q números enteros [25].

Si p y q son números pequeños, podrá haber RSC con Σ relativamente pequeños y por lo tanto con alta densidad de sitios coincidentes.

En el caso del Zr, $c/a = 1.593$ y si bien este número puede aproximarse a un número racional p/q , realizar esta aproximación con p y q pequeños implica un error significativo en el valor de c/a para el que está ajustado el potencial, lo que produciría una red tensionada.

En la literatura [25] se han encontrado Tablas de RSC para redes hexagonales para algunos valores de $(c/a)^2$ pero que no aproximan satisfactoriamente el valor experimental del Zr al que está ajustado el potencial utilizado en este trabajo. En este trabajo se buscaron RSC aproximado el valor de c/a del Zr a $(c/a)^2 = (33/13)$, mediante un método de desarrollo propio y que se describe a continuación.

Utilizando este método, no se han encontrado RSC para valores de Σ hasta 400, excepto para rotaciones alrededor del eje z . Debido a ello, en el Capítulo anterior, el tratamiento de los BG *tilt* no se hizo en términos de las RSC. Sin embargo, es de esperar que las estructuras de baja energía de los BG *tilt* analizados correspondan a RSC para redes con valor de c/a cercanos al utilizado en este trabajo [26].

Las RSC encontradas para rotaciones alrededor del eje z coinciden con las de [25], y se han encontrado otras con Σ mayores que las allí reportadas.

5.1 Método para la determinación de RSC:

Imaginemos una red de la cual se elige un sitio de red cualquiera al que llamamos O' . Si formamos una esfera de radio r con centro en O' podemos decir que los puntos de la red que están en la superficie de la esfera podrían formar una RSC si se rota el cristal para que un dado punto ocupe la posición de cualquiera de los otros puntos que comparten la superficie y sólo debemos verificar que esta rotación no sea una intercambio de simetría.

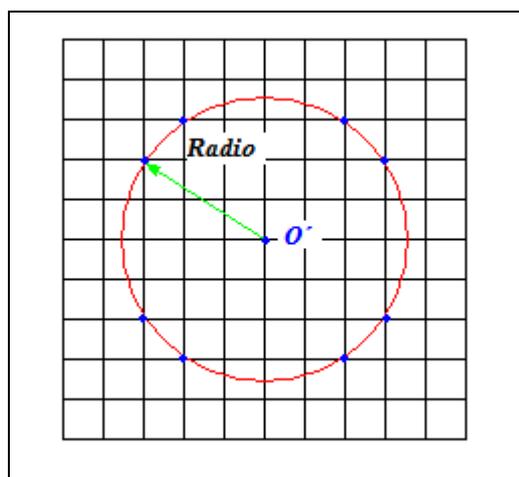


Figura 5.1.1: Red cuadrada, donde se marca un radio para el cual existen algunos átomos que pueden formar RSC.

Este método puede aplicarse con la simple ayuda de una planilla de Excel siguiendo los pasos siguientes:

- i. Se arma la red y se calcula la distancia al origen de cada sitio atómico:

Dadas las características del método propuesto, en el momento de armar la red se pueden definir las características geométricas de la red, es decir que se puede trabajar con cualquier celda unidad y con cualquier motivo, aunque para la determinación de las RSC sólo se tendrán en cuenta coincidencias entre sitios de la red de Bravais. En un principio todos estos sitios se consideran candidatos a formar una RSC.

- ii. Se eliminan las posiciones que se anulan por la simetría:

Luego de la formación de la red de forma general se deben eliminar las posiciones que se generen por una transformación de simetría, esto es más simple que querer armar la red respetando la simetría desde el inicio. Como ejemplo y utilizado en este trabajo, la red hexagonal tiene simetría de rotación de 60° alrededor del eje z , simetría especular de 30° , en un plano paralelo al eje z y al vector $(1 \ 1 \ \bar{2} \ 0)$ y simetría especular con respecto al plano basal.

- iii. Se eliminan de la lista los sitios que no comparten con ningún átomo la distancia al centro:
Se ordenan las posiciones de los puntos de la red no eliminados en el paso anterior en función de su distancia al centro O' y se determina cuales son los puntos que comparten su distancia con respecto al centro con algún otro, Figura 5.1.1, si su distancia es única en la lista se lo borra de los candidatos a formar RSC.
- iv. Se eliminan las coincidencias que sean reproducciones del plano basal:
Esto se realiza si ambas posiciones tienen igual valor de z ya que son coincidencias duplicadas de otras existentes en el plano basal.
- v. Se eliminan las coincidencias que son repeticiones de otras:
Una vez que se tienen los sitios que comparten su distancia a O' con algún otro, se puede dar cuenta de las rotaciones que son necesarias para que uno de estos sitios ocupe las posiciones de los otros sitios con de los que comparte su distancia al centro. Esto puede hacerse calculando la diferencia entre los ángulos directores de ambos sitios. Si dos coincidencias comparten la rotación que las genera se conserva la de menor distancia al origen.

Es importante mencionar que el motivo de la red es generador de multiplicidad de las RSC, esto significa que si un motivo tiene por ejemplo 2 átomos, para la misma RSC existirán 2 posibilidades, dos redes que tienen la misma RSC y sin embargo son diferentes. Para un motivo de M átomos la multiplicidad podrá ser de hasta $M!$. Además el motivo puede modificar la simetría de la red. Por ejemplo en el caso de las redes hcp, la simetría de rotación es de 120° , muestra que en la red hexagonal es de 60° .

Se puede avanzar más sobre las coincidencias y calcular cuál es el Σ/N que caracteriza a la RSEC de los bordes *twist*. Si en la ecuación (3.1.4) se toman como vectores principales de red a los vectores del plano basal de la red hcp, podemos encontrar cuáles serán los vectores de formación de la RSEC para bordes *twist*, como se ve en la ecuación 5.1.1:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\cot(\alpha/2) \\ \frac{1}{2}\cot(\alpha/2) & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}\cot(\alpha/2) \end{pmatrix}, \\ \mathbf{r}_2 &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\cot(\alpha/2) \\ \frac{1}{2}\cot(\alpha/2) & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{4} - \frac{\sqrt{3}}{4}\cot(\alpha/2) \\ \frac{\sqrt{3}}{4} - \frac{1}{4}\cot(\alpha/2) \end{pmatrix}. \end{aligned} \right\} \quad (5.1.1)$$

Esto permite relacionar la energía del BG *twist* en función de Σ/N , el área de la celda de la RSEC, ya que la distancia entre dislocaciones es función de este número.

En las Tablas 5.1.1 y 5.1.2 se muestran los vectores utilizados para formar BG *twist* girando un grano para que el vector (a_1, a_2, c) quede en la posición $(a_1 - a_2, -a_2, c)$. Este último es el vector simétrico a (a_1, a_2, c) con respecto al eje x . Los mismos vectores se utilizan en la literatura como representación de 180° [25].

Se especifican en las Tablas el valor de los ángulos θ de desorientación, Σ de la RSC, N de la RSEC respectiva, la energía calculada y el valor del ángulo de desorientación de la red reducida a 30° . Las configuraciones con mismo valor de ángulo reducido de desorientación serían equivalentes si no estuviera el motivo.

Se imprimen dos Tablas con los mismos valores pero con ordenamientos diferentes, en la primera, Tabla 5.1.1, los valores se ordenan según la desorientación entre granos, que se graficará en la Figura 5.2.1, la segunda, Tabla 5.1.2 se ordena según el valor Σ/N y se graficarán en la Figura 5.2.2. En ambas Tablas se resaltan los valores correspondientes a las RSC que se encuentran en la literatura [25].

a_1	a_2	c	θ	Energía (mJ/m ²)	Σ	N	Σ/N	30°
13	1	0	7.93	204.92	157	3	52.33	7.93
12	1	0	8.61	209.15	133	3	44.33	8.61
11	1	0	9.43	214.45	37	1	37	9.43
10	1	0	10.42	217.62	91	3	30.33	10.42
9	1	0	11.64	221.61	73	3	24.33	11.64
8	1	0	13.17	227.53	19	1	19	13.17
7	1	0	15.18	229.36	43	3	14.33	15.18
13	2	0	16.43	231.14	49	4	12.25	16.43
6	1	0	17.90	231.99	31	3	10.33	17.90
11	2	0	19.65	233.46	103	12	8.583	19.65
5	1	0	21.79	226.78	7	0	7	21.79
14	3	0	23.48	235.19	163	27	6.037	23.48
9	2	0	24.43	236.02	67	12	5.583	24.43
13	3	0	25.46	236.53	139	27	5.148	25.46
4	1	0	27.80	238.03	13	3	4.333	27.80
11	3	0	30.59	237.26	97	25	3.88	29.41
7	2	0	32.20	237.97	13	3	4.333	27.80
10	3	0	33.99	236.69	79	16	4.938	26.01
13	4	0	34.96	236.29	133	25	5.32	25.04
3	1	0	38.21	226.75	7	0	7	21.79
14	5	0	41.27	232.92	151	16	9.438	18.73
11	4	0	42.10	231.86	31	3	10.33	17.90
8	3	0	43.57	230.99	49	4	12.25	16.43
13	5	0	44.82	229.15	43	3	14.33	15.18
5	2	0	46.83	227.37	19	1	19	13.17
12	5	0	49.01	219.33	109	4	27.25	10.99
7	3	0	50.57	214.01	37	1	37	9.43
9	4	0	52.66	199.81	61	1	61	7.34
11	5	0	53.99	187.78	91	1	91	6.01
13	6	0	54.91	176.79	127	1	127	5.09
15	7	0	55.59	166.97	169	1	169	4.41
2	1	0	60.00	69.27	1	1	1	30.00

Tabla 5.1.1: *Twist* encontrados con una descripción de 180° ordenados en función a la desorientación θ entre granos.

a_1	a_2	c	θ	Energía (mJ/m ²)	Σ	N	Σ/N	30°
2	1	0	60.00	69.27	1	1	1	30.00
11	3	0	30.59	237.26	97	25	3.88	29.41
7	2	0	32.20	237.97	13	3	4.33	27.80
4	1	0	27.80	238.03	13	3	4.33	27.80
10	3	0	33.99	236.69	79	16	4.938	26.01
13	3	0	25.46	236.53	139	27	5.148	25.46
13	4	0	34.96	236.29	133	25	5.32	25.04
9	2	0	24.43	236.02	67	12	5.583	24.43
14	3	0	23.48	235.19	163	27	6.037	23.48
11	2	0	19.65	233.46	103	12	8.583	19.65
14	5	0	41.27	232.92	151	16	9.438	18.73
11	4	0	42.10	231.86	31	3	10.33	17.90
6	1	0	17.90	231.99	31	3	10.33	17.90
8	3	0	43.57	230.99	49	4	12.25	16.43
13	2	0	16.43	231.14	49	4	12.25	16.43
13	5	0	44.82	229.15	43	3	14.33	15.18
7	1	0	15.18	229.36	43	3	14.33	15.18
5	2	0	46.83	227.37	19	1	19	13.17
8	1	0	13.17	227.53	19	1	19	13.17
3	1	0	38.21	226.75	7	0	7	21.79
5	1	0	21.79	226.78	7	0	7	21.79
9	1	0	11.64	221.61	73	3	24.33	11.64
12	5	0	49.01	219.33	109	4	27.25	10.99
10	1	0	10.42	217.62	91	3	30.33	10.42
7	3	0	50.57	214.01	37	1	37	9.43
11	1	0	9.43	214.45	37	1	37	9.43
12	1	0	8.61	209.15	133	3	44.33	8.61
13	1	0	7.93	204.92	157	3	52.33	7.93
9	4	0	52.66	199.81	61	1	61	7.34
11	5	0	53.99	187.78	91	1	91	6.01
13	6	0	54.91	176.79	127	1	127	5.09
15	7	0	55.59	166.97	169	1	169	4.41

Tabla 5.1.2: Ídem Tabla 5.1.1 ordenados en función al valor Σ/N característicos de la RSE.

5.2 Energías y estructuras de BG *twist*.

Se trabajó con BG tipo *twist* con el eje z como eje de rotación. Las energías de formación de BG en función del ángulo de torsión se muestran en la Figura 5.2.1. En ésta se puede ver que para una desorientación de 60° la energía tiene un mínimo, esta es la energía de falla de apilamiento doble, lo que muestra que esta falla de apilamiento se puede obtener por una rotación de 60° de parte de la red.

Se ve también que en torno a 0° , 60° y 120° las energías de los BG se comportan cualitativamente de acuerdo con la teoría de dislocaciones.

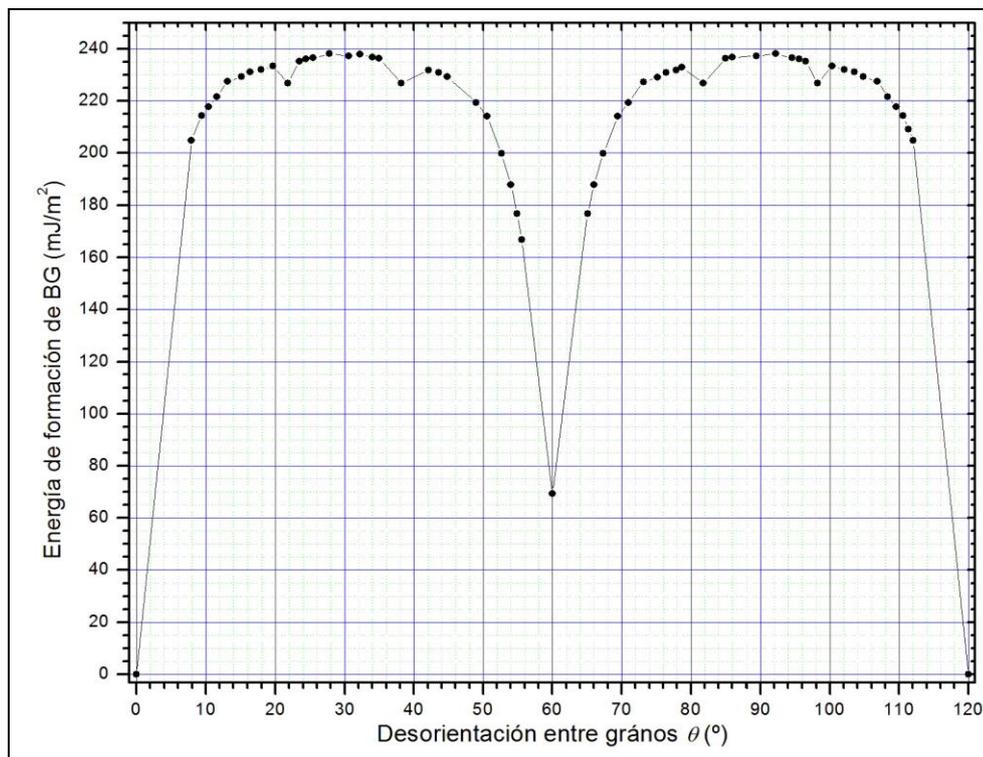


Figura 5.2.1: Energías de la formación de BG *twist* con eje de rotación z en función del ángulo de torsión.

Hay que mencionar que por una rotación de 60° grados alrededor del eje z de un cristal hcp perfecto se obtiene una falla de apilamiento simple pero por las características de la configuración inicial de BG en el DYANMO, al realizar la minimización, se introduce además un desplazamiento rígido, por esto la falla de apilamiento simple se convierte en doble.

Como se dijo, el motivo de la red es generador de multiplicidad de la RSC. En las configuraciones atómicas de 0° a 30° se repiten las RSC de las configuraciones de 60° a 30° pero con arreglos atómicos diferentes y energías muy similares. Además, los BG de 0° a 60° son iguales a los BG de 120° a 60° .

En trabajos previos [26, 27] se trató de encontrar una relación entre la energía de los BG y el Σ de la RSC con el criterio de que las mayores densidades de puntos coincidentes (menores Σ) corresponden a estructuras más ordenadas y por lo tanto a BG de menor energía. Sin embargo, no se ha encontrado una correlación entre Σ y la energía de los BG.

En este trabajo proponemos un criterio diferente para modelar la dependencia de la energía con las estructuras de los BG *twist* estudiados.

Como se dijo, Σ/N es la relación entre las áreas de la celda de la RSEC y la celda original. Por lo tanto, $\sqrt{\Sigma/N}$ es una medida adimensional de la distancia entre las dislocaciones que se forman para generar la desorientación entre granos impuesta y el desorden que provocan éstas.

En la Figura 5.2.2 se grafica la energía en función de la raíz de Σ/N de la RSEC. La energía de formación aumenta al disminuir $\sqrt{\Sigma/N}$, esto se puede explicar dado que, a menor $\sqrt{\Sigma/N}$, la densidad de dislocaciones necesarias para formar el borde y el desorden que estas provocan aumenta, por lo que la energía debe aumentar con una disminución de $\sqrt{\Sigma/N}$.

Dentro del modelo de dislocaciones, la energía de los BG de bajo ángulo depende de la desorientación como en la ecuación (3.2.3).

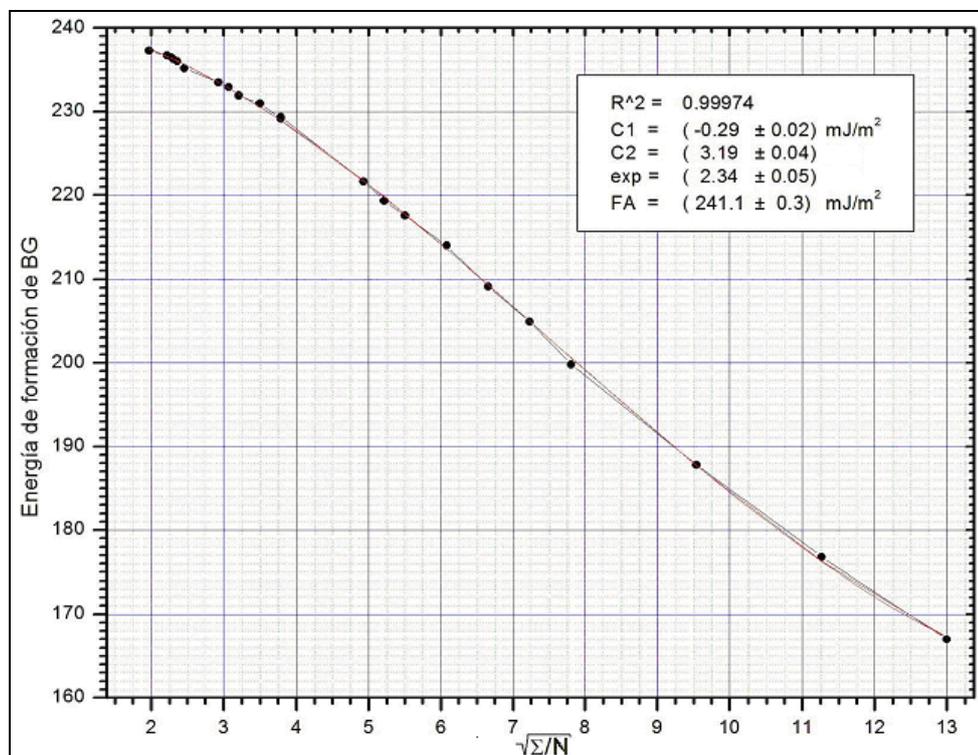


Figura 5.2.2: Energías de la formación de BG *twist* con eje de rotación z en función del $\sqrt{\Sigma/N}$ de la O-Lattice. Ajuste según la ecuación 5.1.1 con exp variable.

Se buscó ajustar la energía de formación del BG según una ecuación similar a las (3.2.3) y (4.3.1). En este caso, en vez de utilizar el ángulo de desorientación θ como variable se utilizó $D = \sqrt{\Sigma/N}$ (para ángulos pequeños, $D \approx b/\theta$, ecuación (3.1.1)), pero se introdujo una nueva variable, el exponente de D (igual a -1 en las ecuaciones (3.2.3) y (4.3.1)).

$$E_{BG} = C_1 D^{\text{exp}} (C_2 - \ln D) + FA, \quad (5.2.1)$$

donde FA representará el valor límite de la energía del BG, donde la energía es máxima, para $D \rightarrow 1$.

Se realizaron dos ajustes, mostrados en las Figuras 5.2.2 y 5.2.3, el primero deja la variable exp libre y en el segundo se fija $\text{exp} = 2$. En la Tabla 5.2.1 se muestran los resultados.

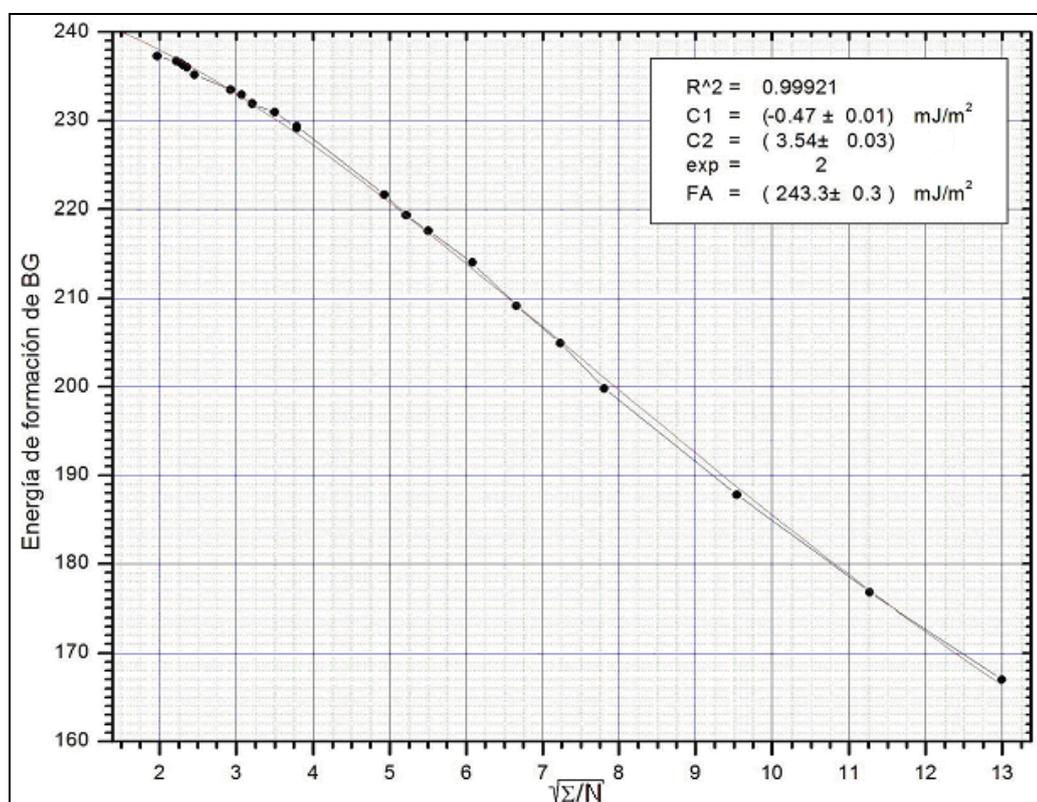


Figura 5.2.3: Energías de la formación de BG *twist* con eje de rotación z en función del $\sqrt{\Sigma/N}$ de la O-Lattice. Ajuste según la ecuación 5.1.1 con $\text{exp} = 2$.

	R^2	C_1 (mJ/m ²)	C_2	exp	FA (mJ/m ²)
Ajuste 1	0.99974	-0.29±0.02	3.19±0.04	2.34±0.05	241.1±0.3
Ajuste 2	0.99921	-0.47±0.01	3.54±0.03	2	243.3±0.3

Tabla 5.2.1: Valores de los ajustes 1 y 2 para las energías de formación de BG en función de $\sqrt{\Sigma/N}$.

De los ajustes es simple de ver que la dependencia de la energía con $\sqrt{\Sigma/N}$ no es la que indica la teoría de dislocaciones ya que el exponente del primer factor es positivo y el doble de lo predicho por la teoría de dislocaciones. Por otro lado, el término de falla que se agrega de manera

similar a la ecuación 4.3.1, toma mayor importancia para valores de $\sqrt{\Sigma/N}$ pequeños, donde no se pueden considerar las dislocaciones aisladas.

Haciendo un análisis, se ve que el primer término siempre es negativo para el rango de valores analizado, y se va restando a la energía límite dada por FA. Si se considera que la teoría de dislocaciones da una medida del desorden que provocan éstas, estos ajustes dan una medida del orden del BG, partiendo de un desorden máximo. La energía de orden es función del área ordenada y tiene una relación cercano al cuadrado del valor $\sqrt{\Sigma/N}$, o de otra forma, lineal en Σ/N . El apartamiento de esta relación lineal se explica a continuación por la presencia de regiones con diferentes fallas de apilamiento.

Como se dijo, en la teoría de O-Lattice, se espera que en torno a sitios equivalentes coincidentes se acomoden las dislocaciones. En principio, este arreglo debiera tener todas las dislocaciones igualmente espaciadas, generando en el caso de la red hexagonal, una trama de dislocaciones tipo panal de abejas, como el del la Figura 5.2.4.

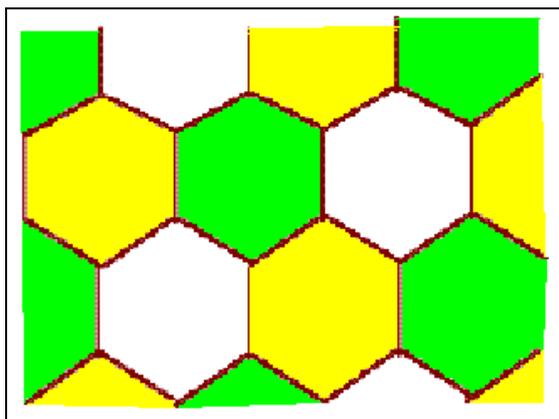


Figura 5.2.4: Trama de dislocaciones esperadas en un *Twist*. Colores diferentes marcan las regiones: a) sin falla de apilamiento, b) con falla de apilamiento simple y c) con falla de apilamiento doble.

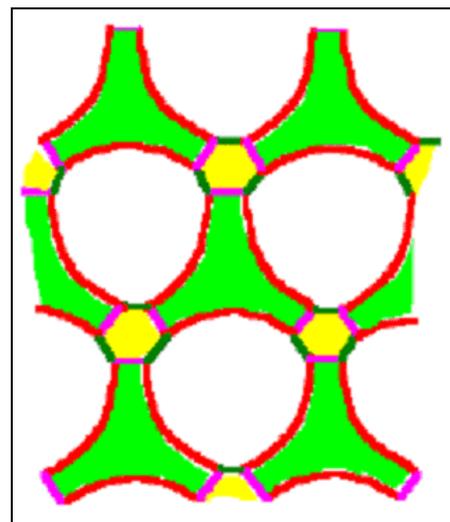


Figura 5.2.5: Trama de dislocaciones observadas en algunas estructuras en un *Twist* en redes fcc.

Pero por la geometría de la red, en este panal de abejas las celdas estarán distribuidas con regiones sin falla de apilamiento, con falla de apilamiento simple y con falla de apilamiento doble, en la Figura 5.2.4 esto se marca con colores blanco, verde y amarillo, respectivamente.

Dadas las energías de falla de apilamiento, la red relajada tenderá a aumentar la superficie de las regiones que no tienen falla de apilamiento disminuyendo un poco la superficie con fallas de apilamiento simple y al máximo la superficie con falla de apilamiento doble, esto se muestra en la Figura 5.2.5 y de la representación de las posiciones atómicas de un BG simulado en este trabajo

que se muestra en la Figura 5.2.6, donde se han marcado en verde los pequeños hexágonos de la Figura 5.2.5 y en rojo algunos vectores de desplazamiento que muestran por donde pasarían las líneas de las dislocaciones.

Este tipo de comportamiento se observó también experimentalmente con HRTEM para estructuras fcc que se muestran en la Figura 3.4.4

A medida que el valor de Σ/N aumenta, las regiones sin falla de apilamiento predominan y se recupera una estructura con forma de panal de abejas pero en lugar de dislocaciones como en la Figura 5.2.4, se tendrán estrechas regiones con fallas de apilamiento simple, limitadas por dos dislocaciones. Simulaciones de estos BG precisan superficies grandes, por lo tanto, mucha cantidad de átomos, más allá del alcance de nuestro ordenador.

Para el rango de desorientaciones con el que se trabajó la energía de formación de BG no estará entonces dada por una relación cuadrática simple con $\sqrt{\Sigma/N}$, se aparta un poco de esta relación ya que la relación entre las superficies de las diferentes regiones de la Figura 5.2.5, no tienen una dependencia clara, además, se debe considerar la energía de superficie de las fallas de apilamiento y la de interacción de las dislocaciones. De aquí que el valor de la variable *exp* de la ecuación 5.1.2 sea cercano a 2. En la Figura 5.2.3. se fija el valor de *exp* igual a 2 y se observa que solo la constante C1 tiene una modificación importante pero la correlación del ajuste disminuye.

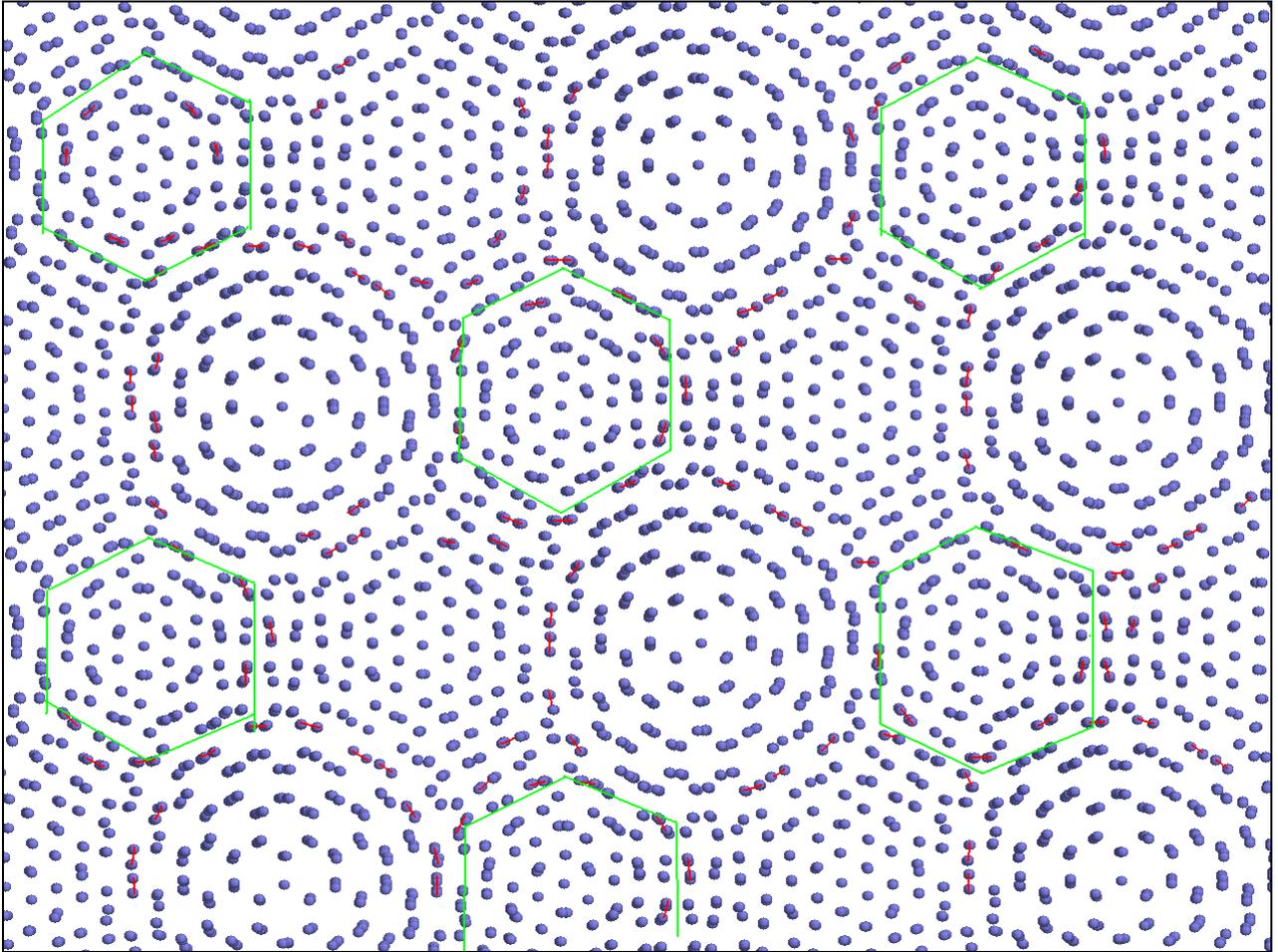


Figura 5.2.6: Esquema del ordenamiento atómico para un *twist* de bajo ángulo, $\theta = 11.64^\circ$, $\Sigma = 73$ y $\Sigma/N = 24.33$, donde se marcan las regiones con falla de apilamiento doble y algunos vectores de desplazamiento \mathbf{b} .

En las siguientes 14 Figuras se muestran una serie de BG *twist* con diferentes valores de θ , Σ y Σ/N , ordenados de menor a mayor energía.

Para igual Σ y Σ/N se muestran los 2 BG que se generan por el motivo y se puede observar la diferencia en la estructura. Sin embargo la diferencia en energía entre éstos es muy pequeña y puede ser observada en las tablas 5.1.1 y 5.1.2.

En las 14 Figuras se marcan la RSEC, una celda y los átomos que forman la RSC.

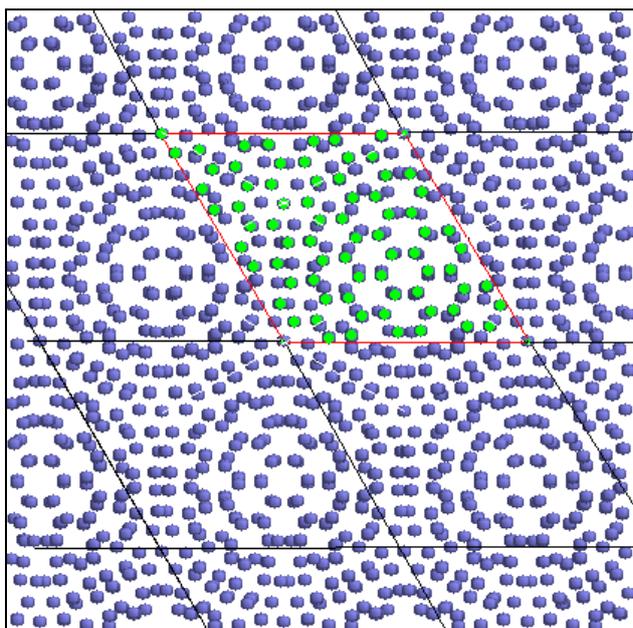


Figura 5.2.7: Esquema de arreglo atómico para un *twist* de $\theta = 50.57^\circ$, $\Sigma = 37$ y $\Sigma/N=37$.

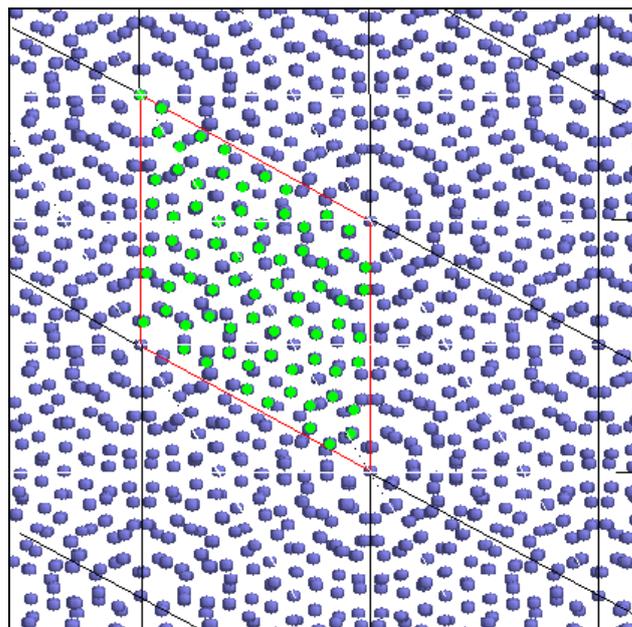


Figura 5.2.8: Ídem Figura 5.2.7, para un *twist* de $\theta = 9.43^\circ$, $\Sigma = 37$ y $\Sigma/N=37$.

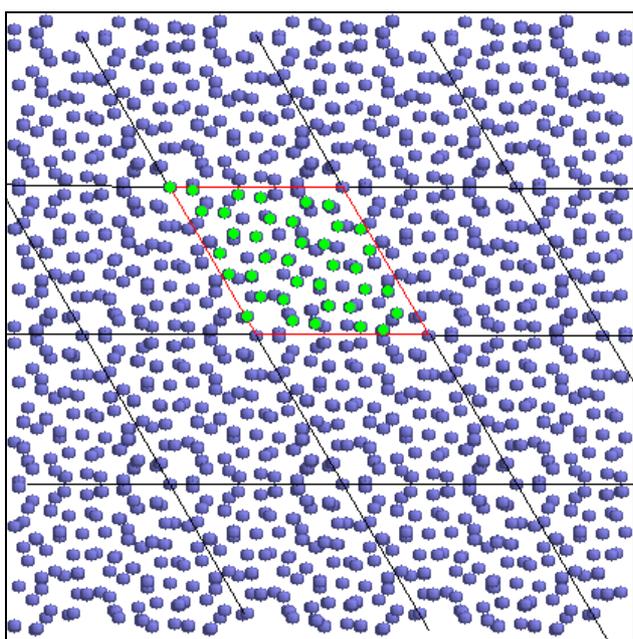


Figura 5.2.9 Ídem Figura 5.2.7, para un *twist* de $\theta = 46.83^\circ$, $\Sigma = 19$ y $\Sigma/N=19$.

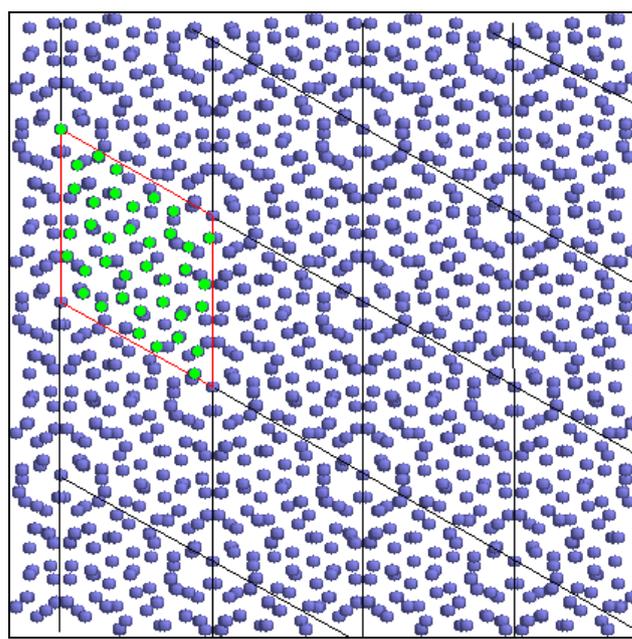


Figura 5.2.10: Ídem Figura 5.2.7, para un *twist* de $\theta = 13.17^\circ$, $\Sigma = 19$ y $\Sigma/N=19$.

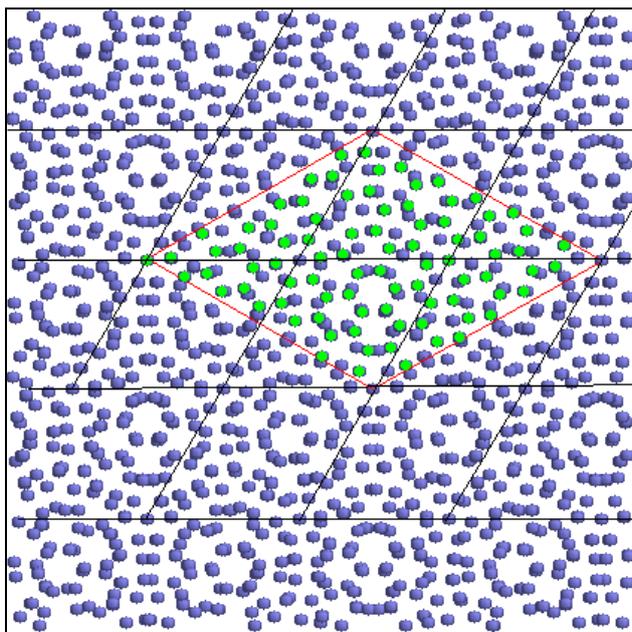


Figura 5.2.11: Ídem Figura 5.2.7, para un *twist* de $\theta = 44.82^\circ$, $\Sigma = 43$ y $\Sigma/N=14.33$.

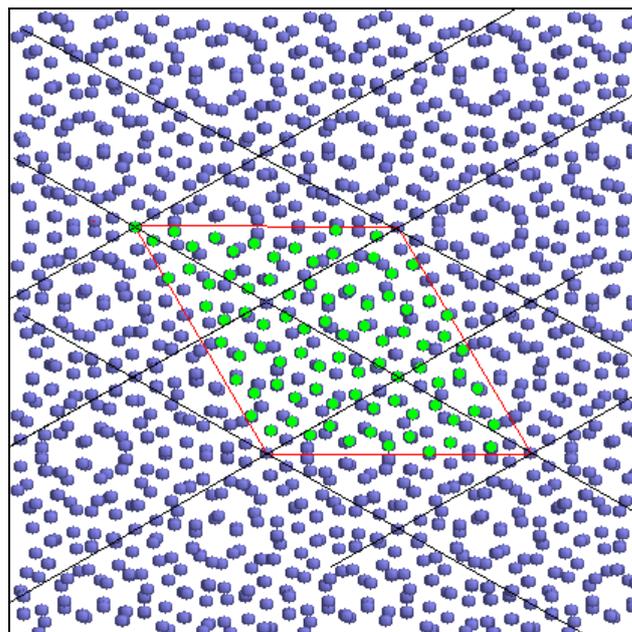


Figura 5.2.12: Ídem Figura 5.2.7, para un *twist* de $\theta = 15.18^\circ$, $\Sigma = 43$ y $\Sigma/N=14.33$.

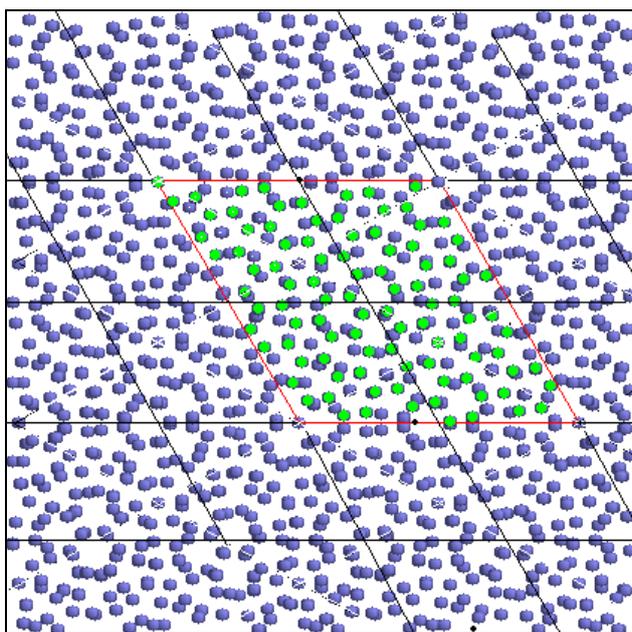


Figura 5.2.13: Ídem Figura 5.2.7, para un *twist* de $\theta = 43.57^\circ$, $\Sigma = 49$ y $\Sigma/N=12.25$.

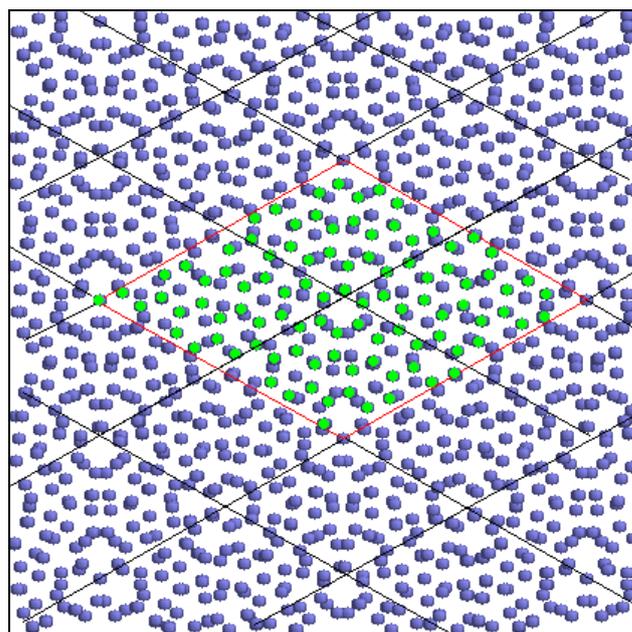


Figura 5.2.14: Ídem Figura 5.2.7, para un *twist* de $\theta = 16.43^\circ$, $\Sigma = 49$ y $\Sigma/N=12.25$.

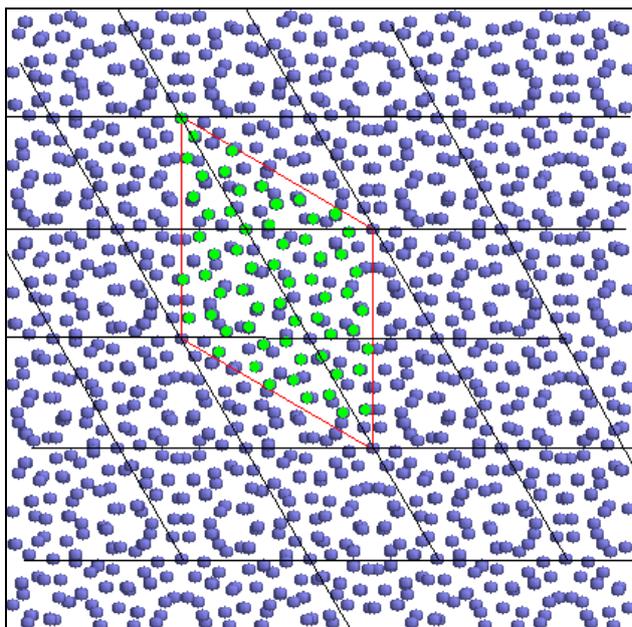


Figura 5.2.15: Ídem Figura 5.2.7, para un *twist* de $\theta = 42.10^\circ$, $\Sigma = 31$ y $\Sigma/N=10.333$.

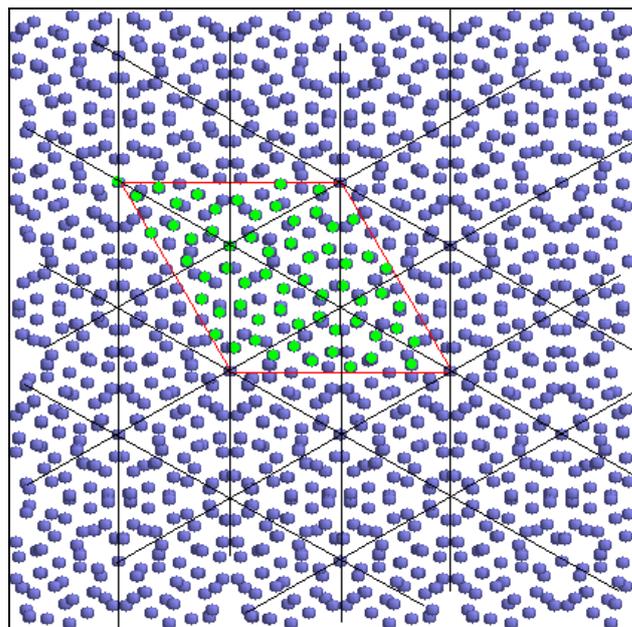


Figura 5.2.16: Ídem Figura 5.2.7, para un *twist* de $\theta = 17.90^\circ$, $\Sigma = 31$ y $\Sigma/N=10.333$.

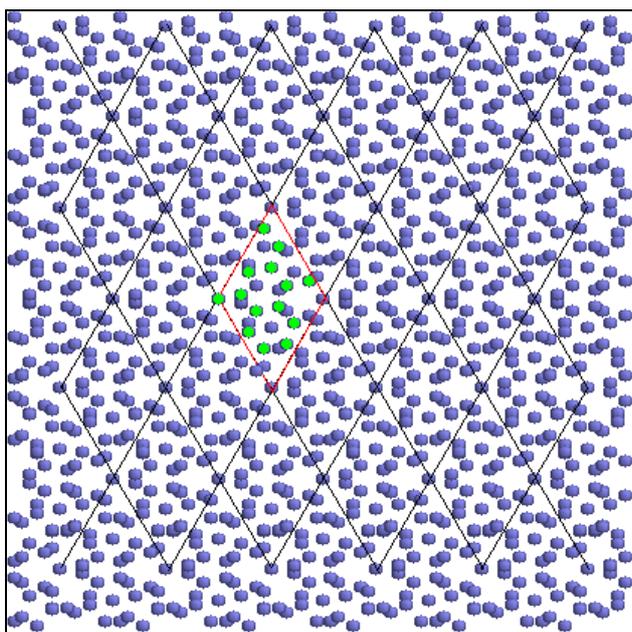


Figura 5.2.17: Ídem Figura 5.2.7, para un *twist* de $\theta = 38.21^\circ$, $\Sigma = 7$ y $\Sigma/N = 7$.

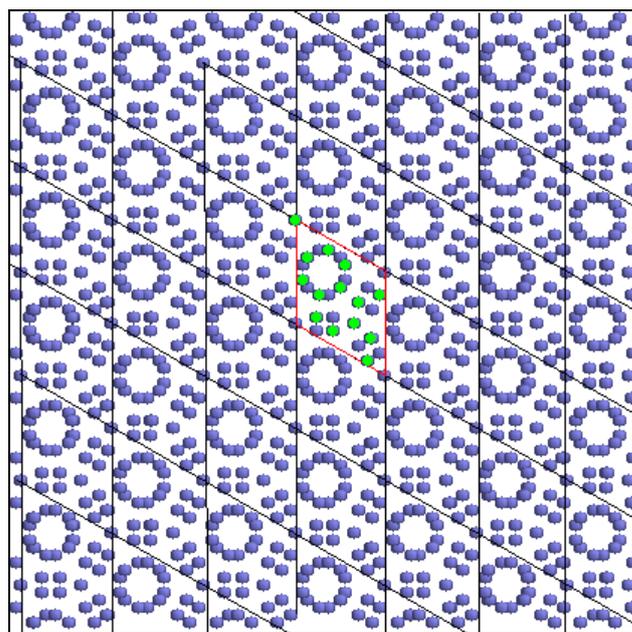


Figura 5.2.18: Ídem Figura 5.2.7, para un *twist* de $\theta = 21.79^\circ$ y $\Sigma = 7$ y $\Sigma/N = 7$.

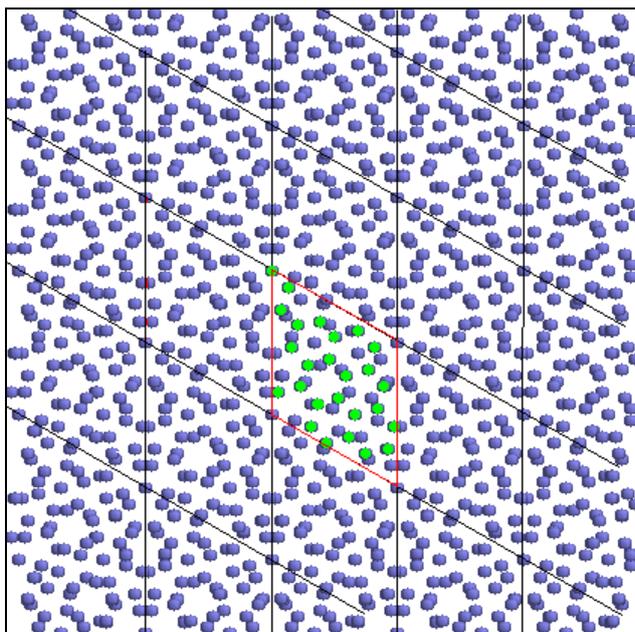


Figura 5.2.19: Ídem Figura 5.2.7, para un *twist* de $\theta = 32.20^\circ$, $\Sigma = 13$ y $\Sigma/N = 4.333$.

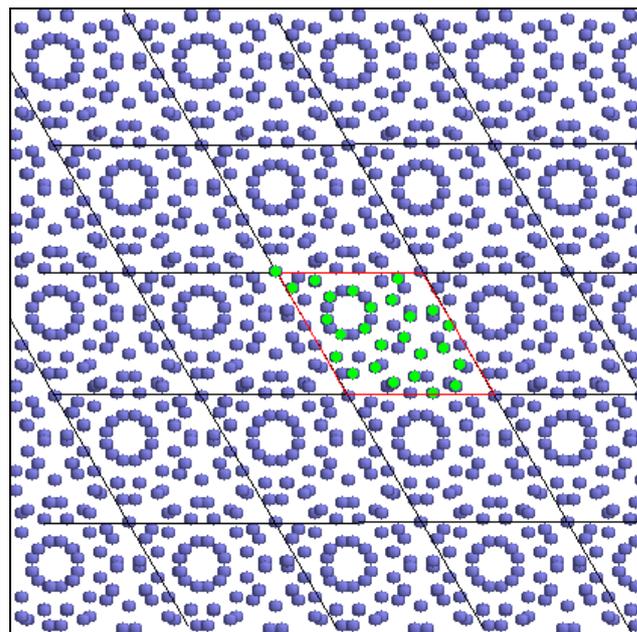


Figura 5.2.20: Ídem Figura 5.2.7, para un *twist* de $\theta = 27.80^\circ$, $\Sigma = 13$ y $\Sigma/N = 4.333$.

En los 3 últimos pares de Figuras con igual Σ se puede ver más claramente que el tamaño y la forma de la RSEC es igual pero la configuración atómica es diferente. Por ejemplo: en las Figuras 5.2.16, 5.2.18 y 5.2.20, se muestran unas estructuras circulares que no se observan en las figuras 5.2.15, 5.2.17 y 5.2.19.

6. Discusión y conclusiones

En la literatura se encuentran algunos estudios computacionales de BG en metales de estructura hcp. En general corresponden a estudios de BG específicos, principalmente BG *twin*. Sin embargo, ninguno presenta un estudio tan extenso como el realizado en este trabajo.

Serra y Bacon [28], utilizando tres modelos de potenciales de pares de equilibrio y los correspondientes tres de no equilibrio que modelan metales de estructura hcp con propiedades similares entre sí, estudiaron algunos BG twin mediante relajación estática de la energía. Encontraron en todos los casos que la configuración de menor energía simulada es un BG twin $(1\ 1\ \bar{2}\ 1)$. La estructura correspondiente la interpretamos como similar a la obtenida en este trabajo.

Farkas [26] analizó las estructuras de BG twin para algunas desorientaciones girando alrededor del eje y , utilizando potenciales del tipo EAM para Ti ($c/a = 1.58$) y Co ($c/a = 1.63$) y el método de relajación estática. Encontró que los BG de menor energía son los correspondientes a los twin en planos $(1\ 1\ \bar{2}\ 1)$, seguidos por los twin en planos $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$, con configuraciones similares a las nuestras. Además, simuló BG twin en planos $(1\ 1\ \bar{2}\ 3)$, $(1\ 1\ \bar{2}\ 4)$, $(1\ 1\ \bar{2}\ 5)$, $(1\ 1\ \bar{2}\ 6)$. La configuración correspondiente al plano $(1\ 1\ \bar{2}\ 3)$ es diferente al resultado de este trabajo, ya que la aquí presentada se asemeja al modelo de dislocaciones dobles, presenta un cambio de planos entre el grano de arriba y el grano de abajo. La configuración obtenida en este trabajo es de menor energía relativa que la del trabajo de Farkas.

Fernández y col. [29], utilizando el mismo potencial que el utilizado en este trabajo para Zr y otro del tipo EAM para Ti y la técnica de relajación estática, determinaron las estructuras de los BG twin $(1\ 1\ \bar{2}\ 1)$ para luego analizar la migración de vacancias en los mismos. La estructura y la energía del BG en Zr coinciden con lo obtenido en este trabajo. En [6], estos autores estudiaron además los BG twin $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$ en los materiales mencionados y dos BG en Zr con orientaciones sin correlación aparente. El resultado en Zr del BG $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$ coincide con el que se muestra aquí y las energías de los otros BG estudiados son del orden de las energías de la mayoría de los BG en Zr (~ 500 - $600\ \text{mJ/m}^2$).

MacLaren y Aindow en 1993 [30] hacen un estudio experimental en Zn de un BG de bajo ángulo casi twist alrededor del eje z e interpretan sus resultados utilizando la teoría de RSEC. Es interesante mencionar que con microscopía electrónica de transmisión (TEM) observan un patrón

hexagonal de segmentos de dislocaciones de hélice (que correspondería al twist perfecto) en el que en algunos lugares la simetría hexagonal cambia por pentagonal. Conociendo los parámetros geométricos del BG analizado y utilizando la teoría de RSEC, predicen aproximadamente la estructura observada. Estos mismos autores hicieron un estudio similar para un BG de gran ángulo en Ti [31].

La mayoría de los trabajos arriba mencionados utilizan el concepto de RSC para generar los BG o interpretar sus resultados. Bleris y col. [25] derivaron condiciones para la obtención de RSC en cristales con simetría hexagonal. Obtuvieron una tabla de RSC para algunos valores de la relación c/a y algunas rotaciones alrededor del eje z , donde las coincidencias son independientes de c/a . En este trabajo se desarrolló un método numérico, más general, que permitió determinar, además de las reportadas en [25], nuevas RSC.

Está bien establecido que el BG twin en el plano $(1\ 1\ \bar{2}\ 1)$ es un BG de baja energía y además se observó que la formación de estos BG es en parte responsable de la deformación plástica en metales de estructura hcp [32]. Los resultados de este trabajo están de acuerdo con esto, se obtuvo una energía $E = 102\ \text{mJ/m}^2$ para este BG. Además, se encontraron otros BG de baja energía, como el ya mencionado BG twin $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$ con $E = 160\ \text{mJ/m}^2$ y BG simétricos obtenidos de rotaciones alrededor del eje x : el $(1\ \bar{1}\ 0\ 3)$ con $E = 151\ \text{mJ/m}^2$, el $(1\ \bar{1}\ 0\ 1)$ con $E = 165\ \text{mJ/m}^2$ y el $(2\ \bar{2}\ 0\ 1)$ con $E = 168\ \text{mJ/m}^2$. Entre los BG tilt no simétricos estudiados, no se encontraron BG de baja energía, excepto por las configuraciones de bajo ángulo.

Con respecto a los BG twin de bajo ángulo se tuvieron que incluir defectos en la configuración inicial generando estructuras de dislocaciones dobles para que, luego del proceso de minimización, la energía de estos BG se comportara como se espera del modelo de dislocaciones.

Se realizaron ajustes de las curvas de E vs, desorientación para los BG twin generados por rotaciones alrededor del eje y . Se observó un buen acuerdo con el modelo de dislocaciones para $\theta \rightarrow 0^\circ$, $\theta \rightarrow 180^\circ$ y para $\theta \rightarrow 115^\circ$ por derecha e izquierda.

Se analizaron las estructuras para todo el rango de desorientaciones de BG twin, tanto para rotaciones alrededor del eje y y como del eje x . Las estructuras obtenidas para orientaciones cercanas a mínimos locales de la energía y para bajo ángulo pueden describirse como las estructuras correspondientes a dichos mínimos, distorsionadas por la presencia de dislocaciones. Esto es consistente con los ajustes de la energía vs. desorientación realizados.

Con respecto a los BG twist alrededor del eje z, se encontró que en general presentan menores energías que la mayoría de los BG tilt estudiados. Las energías de los BG twist rondan los 220-240 mJ/m², por lo que pueden ser considerados BG de baja energía.

Se realizó un ajuste de las energías de los BG en función de $\sqrt{\Sigma/N}$ de la RSEC con una dependencia parecida a la del modelo de dislocaciones pero con modificaciones. Se interpretó la dependencia de la energía con $\sqrt{\Sigma/N}$ como debida al crecimiento de las áreas de orden del BG.

Si bien se han analizado con relativo detalle las configuraciones BG encontradas, aún quedan algunas cuestiones para estudiar, como la geometría de las dislocaciones en los BG. Este tipo de estudio más detallado puede aportar a la comprensión de los mecanismos de deformación en materiales de estructura hcp.

Agradecimientos:

Quiero agradecer a mi directora Gabriela Simonelli, por apoyo además de su infinita paciencia.

A todos los que, como Carlos Corregidor, me mostraron que el camino de la ciencia valía la pena recorrerlo.

Al Dr. R. Pasianot y la Dra. V. P. Ramunni por facilitarnos el código de simulación.

Al CIUNT por su apoyo para poder realizar esta Tesis.

A todos los que me enseñan y acompañan.

A Laura y Joaquín, por alegrarme la vida.

A mis viejos y a mi abuela, por amarme.

Referencias

- [1] F. Dymont, M.J. Iribarren, K. Vieregge, C. Herzig, *Phil. Mag. A* 63, 959 (1991).
- [2] H. Sawada, H. Ichinose, M. Kohyama, *JEOL News*, Vol.38. N° 1, 11 (2003).
- [3] M. S. Daw, M. I. Baskes, *Phys. Rev. B* 29, 6443 (1984).
- [4] M. W. Finnis, J. E. Sinclair, *Philos. Mag. A* 50, 45 (1984) y errata en 53, 161 (1989).
- [5] D. Farkas, *J. Phys.: Condens. Matter* 12, R497 (2000).
- [6] J. R. Fernández, A. M. Monti, R. C. Pasianot, *Met. & Mater. Trans. A* 33, 791 (2002).
- [7] DYNAMO 5.2, M. S. Daw, M. I. Baskes, S. M. (1985), modificado por V. P. Ramunni y R. Pasianot, quienes además desarrollan la rutina para el cálculo de bordes de grano (2003).
- [8] R. Pasianot, A. M. Monti, *J. Nucl. Mater.* Vol. 264, 198 (1999).
- [9] "Defects in Crystals", http://www.techfak.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/index.html.
- [10] R.E Reed Hill, *Principios de Metalurgia Física*, C.E.C.S.A., 1972.
- [11] G. I. Taylor et al. *Proc. Roy. Soc.*, 145a, 388 (1934).
- [12] W. D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Ed. Reverté, 1995.
- [13] F. Dymont et al., *Defectos en metales, compuestos iónicos y óxidos*, CONEA (1987).
- [14] D. Porter, K. Easterling "Phase transformations in metals and alloys", Cheltenham: Stanley Thornes, 1992.
- [15] W. G. Burgers, *Proc. Kon. Ned. Akad. V. Wet . Amsterdam*, 42, 293 (1947).
- [16] F. C. Frank, F. C. *Symposium on the plastic deformation of crystalline solids*, Office of Naval Reserch, Pittsburgh, Pennsylvania (1950), pág. 150.
- [17] B. A. Bilby, *Report on the conference on defects in crystalline solids*, The Physical Society, London (1955) pág. 123.
- [18] G. B. Olson, M. Cohen, *Acta Metall.* 27, 1907 (1979).
- [19] R. Bonnet, *Acta Metall.* 29, 437 (1981).
- [20] W. T. Read, W. Shockley, *Phys. Rev.* 78, 275 (1950).
- [21] A. P. Sutton , J. Balluffi, *Interfaces in crystalline materials*, Clarendon Press, Oxford (1995).
- [22] W. T. Read, *Dislocations in crystals*, McGraw, New York (1953).
- [23] W. Bollmann, *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, Springer-Verlag, 1970.
- [24] RasMol–RasWin V.2.7.2 Programa de Visualización Molecular, Basado en RasMol 2.6 by Roger Sayle Biomolecular Structures Group, Glaxo Wellcome Research & Development Stevenage, Hertfordshire, R.U. Versión 2.6, August 1995, Copyright (C) Roger Sayle 1992-1999. Versión por Herbert J. Bernstein, RasMol 2.7.2.1 Abril 2001.
- [25] G. L Bleris, G. Nouet, S. Hagège and P. Delavignette., *Acta Cryst. A* 38, 550 (1982).
- [26] D. Farkas, *Met. & Mater. Trans. A* 25, 1337 (1994).
- [27] D. Corregidor, G. Simonelli *Anales AFA*, Vol. 16, pág. 166 (2004).
- [28] A. Serra, D.J. Bacon, *Philos. Mag. A* 54(6), 793 (1986).
- [29] J. R. Fernández, A. M. Monti, R. C. Pasianot, V. Vitek, , *Philos. Mag. A* 80(6), 1349 (2000).
- [30] I. MacLaren, M.Aindow, *Scripta Metall. et Mater.* 29, 811 (1993).
- [31] I. MacLaren, M.Aindow, *Philos. Mag. A* 76(4), 871 (1997).
- [32] A. Serra, D. J. Bacon, *Mater. Sci. and Eng. A* 400-401, 496 (2005).