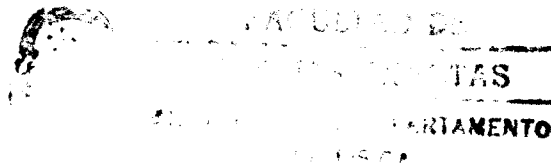


T. ~~...~~
§

**Dinámica de defectos puntuales en un
campo de tensión
Aplicaciones a metales hcp**

Nélida Smetniansky de De Grande

Tesis de Doctorado



**Facultad de Ciencias Exactas
Universidad Nacional de La Plata**

-1988-

**A mis queridos
Abel, Marce y Pabli
por su paciencia y
apoyo incondicional**

A mis queridos padres

Quiero agradecer :

Al Departamento Materiales de la Comisión de Energía Atómica por haberme permitido hacer este trabajo de Tesis.

A los Dres. Eduardo J. Savino y Carlos N. Tomé, quienes dirigieron y supervisaron esta Tesis, por la dedicación que me brindaron y las discusiones orientadoras que me permitieron desarrollar la investigación y contribuyeron a mi formación profesional.

A mis compañeros del Grupo Teórico con quienes tuve la oportunidad de intercambiar ideas que enriquecieron el trabajo.

A los Licenciados Roberto Pasianot y Silvio Terlisky por su valiosa colaboración en la discusión y solución de problemas matemáticos y al último, en particular, por su asesoramiento permanente en el uso del código 'LATEX' con el que fue escrito este trabajo.

A la Dra. Alicia Sarce por la lectura crítica de esta Tesis y por sus sugerencias precisas, que me resultaron de suma utilidad.

Al Dr. Roberto Mercader por el apoyo que me brindó para resolver problemas académicos en la Universidad Nacional de La Plata, durante la realización de este Doctorado.

A Marcela por su eficiente colaboración en completar los originales de esta Tesis.

Al 'Proyecto Multinacional de Investigación y Desarrollo en Materiales OEA-CNEA' por haber otorgado ayuda financiera en la impresión de este trabajo de Tesis.

Indice

Introducción	iv
1 Difusión en un cristal deformado	1
1.1 Difusividad bajo tensiones	2
1.1.1 Difusión en un cristal homogéneamente deformado	6
1.1.2 Difusividad y tensores de elastodifusión	7
1.2 Difusión en una red <i>hcp</i>	9
1.2.1 Configuración de defectos puntuales	9
1.3 Tensor de elastodifusión en una red <i>hcp</i>	17
1.3.1 Tensor de elastodifusión para vacancias	18
1.3.2 Tensor de elastodifusión para intersticiales	20
1.4 Dependencia de la difusividad con la tensión	21
1.5 Resumen y conclusiones	27
2 Estudio de la dinámica de sumideros en el atrape de defectos puntuales	29
2.1 Teoría de procesos de reacción (Rate Theory)	30
2.2 Cálculo de la potencia de sumideros	31
2.3 Difusión de defectos a sumideros	33
2.3.1 Distribución periódica de sumideros	33
2.3.2 Distribución al azar de sumideros	34
2.4 Métodos de cálculo	35
2.4.1 Método numérico	36
2.4.2 Método analítico	36
2.5 Difusión de defectos a dislocaciones	37

2.5.1	Ecuaciones de difusión. Condiciones de contorno	38
2.6	Solución de la ecuación de difusión	39
2.6.1	Solución numérica	40
2.6.2	Solución analítica	43
2.7	Potencia de la dislocación	46
2.8	Resultados y conclusiones	49
3	Potencia de un sumidero esférico. Efecto de un campo homogéneo de tensiones	56
3.1	Difusión de defectos a cavidades	58
3.1.1	Distribución periódica de cavidades	59
3.1.2	Distribución al azar de cavidades	59
3.2	Perfiles de concentración de defectos puntuales alrededor de una cavidad esférica	60
3.2.1	Aproximación numérica	60
3.2.2	Aproximación analítica	65
3.3	Potencia de una cavidad esférica	69
3.3.1	Aproximación numérica	70
3.3.2	Aproximación analítica	70
3.4	Resultados	73
3.4.1	Generalidades	73
3.4.2	Dependencia de la potencia de la cavidad con las condiciones de contorno	74
3.4.3	Dependencia de la potencia de la cavidad con la tensión	76
3.4.4	Dependencia de la potencia de la cavidad con el tensor dipolar del defecto	78
3.5	Resumen y conclusiones	80
	Conclusiones	83
	Referencias	86
	A Cálculo de η_c	I

B Perfil de concentraciones de defectos puntuales alrededor de una dislocación	III
C Perfiles de concentración en el caso isótropo	VI
D Concentración media de defectos puntuales alrededor de una dislocación. Flujo de defectos puntuales hacia la dislocación	VIII
E Potencia de una dislocación en un medio isótropo	X
F Diferencias de superficies por aproximaciones de cálculo	XI
G Cálculo de los perfiles de concentración de defectos puntuales, con difusividad isótropa, alrededor de una cavidad esférica	XIII
H Cálculo del flujo de defectos puntuales hacia una cavidad	XV

Introducción

Cuando se irradia un cristal con partículas energéticas se produce un daño que se manifiesta como el desplazamiento de átomos que dejan sitios vacíos en la red (vacancias) y que se ubican en sitios no cristalinos (autointersticiales). Como consecuencia de este proceso se produce igual número de vacancias e intersticiales y sus concentraciones resultan muy superiores a las correspondientes al equilibrio térmico. Estos defectos pueden recombinarse (vacancia - intersticial) reconstruyendo la red original, nuclearse ó ser absorbidos por otros defectos presentes en la red como dislocaciones, cavidades, etc. Los cambios dimensionales que se observan macroscópicamente quedan determinados por la dinámica de estos sumideros en el atrape de vacancias e intersticiales.

Uno de los primeros modelos para explicar la fluencia inducida por irradiación es el de Heald y Speight (1974), quienes proponen el siguiente mecanismo : cuando se aplica a un cristal una tensión externa, los defectos producidos por irradiación son atraídos preferencialmente por dislocaciones favorablemente orientadas respecto de la tensión, SIPA (Stress induced preferential attraction). En particular sostienen que aquellas dislocaciones con sus vectores de Burgers paralelos a la tensión externa trepan por captación preferencial de intersticiales y aquéllas con este vector perpendicular a la tensión captan preferencialmente vacancias. En consecuencia, el efecto neto de este mecanismo sería producir deformación, por trepado de dislocaciones, en la dirección de la tensión aplicada.

Los modelos de fluencia bajo irradiación basados en el mecanismo de SIPA, desarrollados entre otros autores por Bullough y Willis (1975), Bullough y Hayns (1975), Wolfer y Ashkin (1975), aproximan la migración de defectos puntuales hacia dislocaciones por la migración de una inhomogeneidad esférica en un medio elástico continuo, lineal e isótropo. La tensión externa distorsiona esta inhomogeneidad y produce una interacción preferencial entre el defecto puntual y las dislocaciones orientadas favorablemente.

Sin embargo, Krönmüller et al.(1971), Savino (1977) y Dederichs et al.(1978), entre otros, señalan que la descripción continua de la difusión inducida por tensión es, en general, inadecuada. Considerando en la difusión el carácter discreto de la red, Savino (1977) y Dederichs et al.(1978) sugieren que es la anisotropía del tensor dipolar del defecto la que determina la anisotropía del tensor de difusión. Dado que una vez fijadas las condiciones de contorno la corriente de defectos que va a la dislocación está completamente determinada por la difusividad, la atracción preferencial de defectos por dislocaciones favorablemente orientadas respecto de la tensión externa está gobernada por la difusión anisotrópica: SIPA-AD (Stress induced preferential attraction due to anisotropic diffusion).

A la descripción que considera el carácter discreto de la red y la difusión como un proceso discreto de saltos térmicamente activados se la denomina *aproximación discreta*, para diferenciarla de la descripción continua.

El objetivo de este trabajo es estudiar la difusión anisotrópica de vacancias e intersticiales a dislocaciones de borde y cavidades esféricas, en un metal de estructura hexagonal compacta (*hcp*) sometido a tensiones y la potencia de cada uno de estos sumideros en el atrape de defectos puntuales. Entender la dinámica de los defectos puntuales en estos materiales permite predecir su comportamiento bajo irradiación.

Se elige la estructura *hcp* debido a que ha sido poco estudiada en la literatura y, además, el zirconio y sus aleaciones, que tienen esta estructura, son utilizados como materiales para componentes de reactores nucleares por su baja sección eficaz de captura neutrónica.

Para el estudio de la difusión se utiliza la 'aproximación discreta'. Esta aproximación fue aplicada a materiales de estructura cúbica por Krönmüller et al.(1971), Savino (1977) y Dederichs et al.(1978) y sólo fue utilizada para la estructura hexagonal por Tomé (Tesis,1982).

En este trabajo se calculan los perfiles de concentración de defectos alrededor de los sumideros, con un método numérico y un método analítico. El numérico es en general más preciso e incluye en sus cálculos el campo externo y el campo del sumidero. Sin embargo, tiene la desventaja de consumir mucho tiempo de computación y si se cambia el valor de algún parámetro se debe rehacer todo el cálculo. El método analítico reemplaza al sumidero y su campo de deformación, por un cilindro hueco en el caso de la dislocación y por una esfera

hueca en el caso de la cavidad esférica. Si bien esta aproximación es, en general, menos precisa que la anterior se obtienen expresiones analíticas sencillas y sus resultados pueden ser fácilmente incorporados en una teoría más general de comportamiento bajo irradiación.

Se analizan, también, las implicancias de considerar dos condiciones de contorno, que se representan por distribuciones periódicas ó al azar de sumideros.

Para preservar la continuidad en el desarrollo de cada tema se explicitan en los Apéndices los detalles de cálculo. También se incluyen, en los Apéndices, los cálculos de los perfiles de concentración de defectos puntuales alrededor de un cilindro hueco y de una esfera hueca, con la aproximación analítica, considerando difusividad isotropa.

Los parámetros de los defectos puntuales que se utilizan en este trabajo corresponden a cálculos desarrollados por Tomé et al.(1979), Fendrik et al.(1982), Monti (Tesis, 1982) y Tomé (Tesis, 1982), quienes utilizaron un potencial empírico que reproduce aproximadamente las constantes elásticas del Mg y es ajustado a una energía de formación de vacancias de $0.8eV$.

El presente trabajo se divide en tres Capítulos y a continuación se hace una breve descripción del contenido de cada uno de ellos.

En el Capítulo 1 se estudia la difusión de defectos puntuales en un cristal tensionado. Se considera que los defectos difunden efectuando saltos térmicamente activados. Para estudiar el proceso de difusión se tiene en cuenta la simetría de la red, las simetrías del defecto en sus configuraciones de equilibrio y de salto y las simetrías de salto. Cuando la deformación externa es pequeña y homogénea, la relación entre la difusividad y la deformación es lineal y está dada por un tensor de cuarto orden, el tensor de elastodifusión. En este tensor están incluidas las simetrías del defecto en las configuraciones de equilibrio y de salto y las simetrías de salto. En este Capítulo se calculan las componentes del tensor de elastodifusión, en una red hcp , para la vacancia y el intersticial trigonal, en una base adecuada. Con estos resultados se estudia la dependencia de la difusividad con la tensión externa y su relación con las configuraciones del defecto.

Como la distribución de sumideros en un material es compleja hacer un estudio detallado de cómo cada uno de esos sumideros compite con los otros en la absorción de defectos, para inferir propiedades macroscópicas, sería imposible. Para resolverlo es necesario hacer hipótesis y aproximaciones. Con ese fin se utiliza la teoría de procesos de reacción (Rate

Theory). En la primera parte del Capítulo 2 se dan las bases de esta teoría que permite deducir, a partir de un análisis microscópico, las ecuaciones que llevan a describir propiedades macroscópicas del cristal. Se define, utilizando esta teoría, la potencia de un sumidero en el atrape de vacancias e intersticiales. Se plantean, en forma general, las ecuaciones y las condiciones de contorno para calcular los perfiles de concentración de defectos puntuales, que difunden anisotrópicamente, alrededor de un sumidero y se señalan los métodos que permiten resolver esas ecuaciones. En la segunda parte del Capítulo 2 se aplica a dislocaciones de borde lo desarrollado en la primera parte. Se estudia la difusión de defectos puntuales a dislocaciones y se calcula el perfil de concentraciones, alrededor de una dislocación, de vacancias e intersticiales que difunden anisotrópicamente, en un metal *hcp* deformado. Se utiliza en la solución el método numérico y el analítico y se considera distribución periódica de dislocaciones. Se calcula la potencia de atrape de la dislocación y los resultados se comparan críticamente con los obtenidos por Woo et al.(1983) para distribución al azar de dislocaciones. Se estudia la dependencia de la potencia de la dislocación con su orientación y con la magnitud y orientación relativa de la tensión externa.

Finalmente, en el Capítulo 3 se estudia la difusión anisotrópica de defectos puntuales hacia una cavidad esférica, en un cristal *hcp* deformado. Se resuelve el perfil de concentraciones de defectos alrededor de la cavidad considerando, en primer lugar, defectos que difunden más rápidamente en el plano basal que en la dirección del eje *c* y en segundo lugar el caso inverso. Con la aproximación numérica se estudian las dos condiciones de contorno: distribución periódica y distribución al azar de cavidades. Con la aproximación analítica se encuentran soluciones relativamente sencillas sólo para el caso de cavidades distribuídas al azar. En cada caso se calcula la potencia de la cavidad esférica en el atrape de defectos puntuales. Se estudia la dependencia de la potencia de la cavidad con las condiciones de contorno, el radio de la cavidad, la densidad de cavidades, la anisotropía de la difusión, la tensión externa y los tensores dipolares del defecto.

En resumen, la finalidad de este trabajo es caracterizar la potencia en el atrape de defectos asociada a dislocaciones y cavidades esféricas en un cristal *hcp* deformado; establecer la dependencia de la difusividad de los defectos puntuales con la simetría de la red, la simetría del defecto y el campo de tensiones y estudiar cómo la potencia de los sumideros es afectada

por la difusión anisotrópica de los defectos puntuales.

Capítulo 1

Difusión en un cristal deformado

En un metal, a temperaturas cercanas a 700K, la concentración de equilibrio de vacancias e intersticiales es del orden de 10^{-8} y 10^{-29} por átomo, respectivamente. Cuando el material es sometido a irradiación se producen vacancias e intersticiales en igual número, fuera del equilibrio, y con valores de concentración del orden de 10^{-4} por átomo. Estos defectos difunden hacia sumideros tratando de alcanzar el equilibrio térmico. Si se estudia la difusión de estos defectos puntuales con una *teoría del continuo*, la densidad de corriente de defectos resulta proporcional al gradiente de concentraciones (primera ley de Fick). Si además se somete al material a un campo de tensiones, ó la estructura de defectos en el mismo genera un campo interno, se crea una corriente 'de deriva' que se suma a la anterior y que da cuenta de la energía de interacción entre el campo aplicado y el defecto. Pero trabajar con una teoría del continuo significa desconocer, como ya lo señalaran Savino (1977) y Dederichs y Schroeder (1978), tres efectos que aparecen si se utiliza una *aproximación discreta*, en la que se tiene en cuenta la simetría de la red, las simetrías del defecto y sus mecanismos de salto. Estos efectos son: i) el efecto que sobre la anisotropía del tensor de difusión tienen la simetría del defecto y su mecanismo de salto; ii) la influencia que en el término 'de deriva' tiene la interacción del campo aplicado con el defecto en sus configuraciones de equilibrio y de salto y iii) que el hecho de que el campo externo reduce la simetría de la red se refleje en el tensor difusividad. Estos efectos fueron resueltos con una aproximación discreta por Kronmüller et al.(1971), Savino (1977) y Dederichs y Schroeder (1978) para cristales cúbicos y por Savino et al.(1987) para cristales de estructura *hcp*.

En materiales de estructura *hcp* la difusividad es, en general, anisotrópica y debe ser resuelta con modelos discretos que tengan en cuenta no sólo la simetría de la red, sino también

la simetría del defecto en sus configuraciones de equilibrio y de salto y los mecanismos de salto, aún en ausencia de tensiones. Si se aplica al material una tensión externa, la difusión de defectos puntuales en la red se modifica. El efecto de la tensión sobre la difusión fue estudiado por Kronmüller et al.(1971), Savino (1977), Tomé et al.(1982) y Dederichs y Schroeder (1978) para cristales cúbicos con una aproximación discreta. En este capítulo se estudia el efecto de la tensión sobre la difusión para cristales de estructura *hcp*.

El plan de este capítulo es el siguiente: en la sección 1.1 se estudia, en general, el problema de la difusión bajo tensiones; en la sección 1.2 se resumen las características generales de la red *hcp* y las configuraciones de defectos puntuales en esta red; en la sección 1.3 se calculan los tensores de elastodifusión para vacancias e intersticiales para un material de estructura hexagonal compacta y por último, en la sección 1.4, se discute la influencia de la tensión aplicada sobre la difusividad .

1.1 Difusividad bajo tensiones

En esta sección se estudia la difusión de defectos puntuales en un cristal tensionado, de acuerdo al procedimiento sugerido por Dederichs et al.(1978) y Tomé et al.(1982). El objetivo es encontrar una expresión general para el tensor difusividad en un material tensionado.

Sea una red cristalina discreta con un defecto en el sitio de equilibrio i . Para que el defecto migre del sitio de equilibrio i a un sitio de equilibrio j debe desplazar a sus átomos vecinos Fig.(1.1-a), lo que equivale a superar una barrera de energía. La trayectoria que el átomo elige para migrar es aquella que le implica superar la mínima barrera de energía. Según Vineyard (1957) y Flynn (1972) la mínima barrera de energía corresponde a la energía del 'punto de ensilladura'. Si no hay fuerzas exteriores la barrera de potencial que atraviesan los átomos para migrar de un sitio i de la red a un sitio j , es simétrica (Fig.(1.1-b), línea de trazos). La energía del átomo en la configuración de equilibrio (E_0) es la misma para cualquier punto de la red y la energía en la configuración de ensilladura (Q_0) es independiente de si el átomo migra del sitio i al j ó viceversa. La presencia de fuerzas exteriores rompe esta simetría y la energía potencial (en un caso unidimensional) toma la forma que se muestra en la Fig.(1.1-b) en línea llena.

La probabilidad de que un defecto con orientación n en el sitio i migre a un sitio j

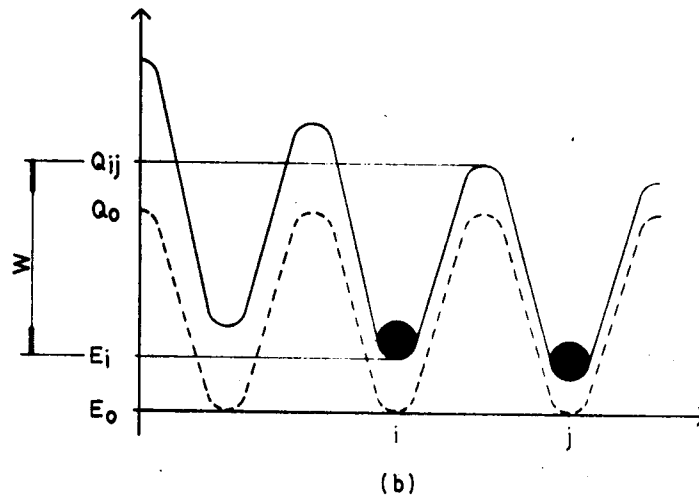
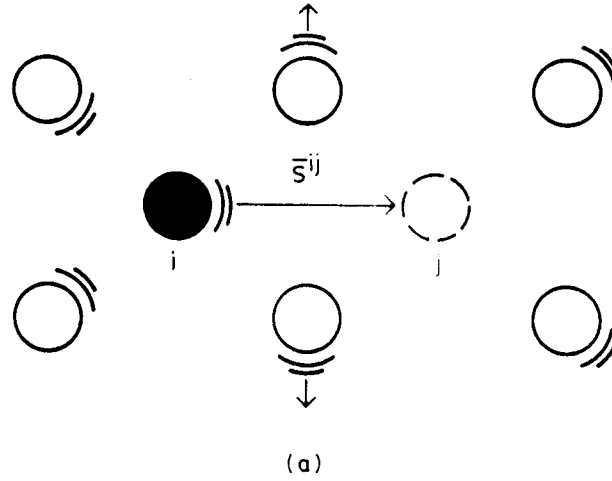


Figura 1.1: (a) Migración de un defecto puntual de un sitio de equilibrio i a un sitio de equilibrio j . (b) Esquema de un perfil de energía del defecto en una red no distorsionada (línea de trazos) y en una red distorsionada (línea llena)(caso unidimensional).

siguiendo una trayectoria n_{ij} está dada por la expresión:

$$\nu_{ij}^{(n,n_{ij})}(\vec{R}_i) = \nu_{0ij}^{(n)} \exp\{-[Q^{(n,n_{ij})}(\vec{R}_i) - E^{(n)}(\vec{R}_i)] / kT\} \quad (1.1)$$

donde Q y E son las energías de la red con el defecto en las configuraciones de salto y de equilibrio respectivamente. La energía de activación para que el defecto migre de la posición i a la j está representada por la diferencia: $W^{(n,n_{ij})}(\vec{R}_i) = Q^{(n,n_{ij})}(\vec{R}_i) - E^{(n)}(\vec{R}_i)$, como se muestra en la Fig.(1.1-b). $\nu_{0ij}^{(n)}$ representa una frecuencia asociada con la vibración del defecto en la dirección de salto (Vineyard, 1957).

Si n_0 es el número de orientaciones posibles del defecto en el sitio i y $C^n(\vec{R}_i)$ es la densidad de defectos con orientación n en ese sitio, la corriente de defectos del sitio i , definido por \vec{R}_i , al sitio j , definido por \vec{R}_j , está dada según Dederichs et al.(1978) por:

$$\vec{j}^{ij} = \nu_{ij}^{(n,n_{ij})}(\vec{R}_i) C^n(\vec{R}_i) \vec{s}^{ij} \quad (1.2)$$

donde el vector \vec{s}^{ij} relaciona dos posiciones vecinas i y j ($\vec{s}^{ij} = \vec{R}_j - \vec{R}_i$).

La densidad de corriente de defectos $\vec{J}(\vec{R}_i)$ es el flujo neto de defectos que entran y salen del sitio i y está dada por:

$$\vec{J}(\vec{R}_i) = \sum_{j=1}^N \sum_{n,n_{ij}} \frac{1}{2} [\nu_{ij}^{(n,n_{ij})}(\vec{R}_i) C^n(\vec{R}_i) - \nu_{ji}^{(n,n_{ij})}(\vec{R}_j) C^n(\vec{R}_j)] \vec{s}^{ij} \quad (1.3)$$

donde el primer término representa la disminución de la densidad de defectos en i debida al número de defectos que salen de i y el segundo término el incremento de dicha densidad por defectos que llegan a i desde sitios vecinos j . El factor $1/2$ resulta de promediar el flujo neto de defectos que entran y salen de i . La $\sum_{j=1}^N$ con ($j \neq i$), es la suma sobre todos los N sitios vecinos equivalentes que pueden ser alcanzados por el defecto ubicado en i , efectuando un único salto térmicamente activado. La $\sum_{n,n_{ij}}$ es la suma sobre todas las orientaciones posibles de los ejes de simetría del defecto en su posición de equilibrio n y sobre todos los caminos de salto posibles n_{ij} , representando estos últimos diferentes simetrías de salto.

Si se considera que el tiempo característico de orientación del defecto es mucho menor que el tiempo característico de difusión, la distribución en equilibrio térmico de orientaciones, asociada a un sitio con concentración $C(\vec{R}_i)$ es de la forma (Kronmüller et al.(1971)):

$$C^n(\vec{R}_i) = \frac{C(\vec{R}_i) \exp[-E^{(n)}(\vec{R}_i)/kT]}{\sum_{m=1}^{n_0} \exp[-E^{(m)}(\vec{R}_i)/kT]} \quad (1.4)$$

Considerando que la concentración y la energía de interacción en la configuración de equilibrio varían poco para distancias del orden del parámetro de red, se puede desarrollar:

$$C(\vec{R}_j) \simeq C(\vec{R}_i) + \bar{s}^{ij} \vec{\nabla} C(\vec{R}_i) \quad (1.5)$$

$$E^{(m)}(\vec{R}_j) \simeq E^{(m)}(\vec{R}_i) + \bar{s}^{ij} \vec{\nabla} E(\vec{R}_i) \quad (1.6)$$

Si además se supone que las energías de interacción son mucho menores que las de activación térmica,

$$E^{(m)}(\vec{R}_i), E^{(n)}(\vec{R}_i) \ll kT \quad (1.7)$$

reemplazando las ecs.(1.4 - 1.7) en (1.3) se obtiene una expresión aproximada para el flujo (Ceccatto, 1979):

$$\vec{J}(\vec{R}_i) = -\underline{D}(\vec{R}_i) \left[\vec{\nabla} C(\vec{R}_i) + \frac{C(\vec{R}_i)}{kT} \vec{\nabla} \bar{E}(\vec{R}_i) \right] \quad (1.8)$$

donde C es la concentración de defectos puntuales en el sitio i , \bar{E} es la energía promediada sobre las n_0 orientaciones del defecto en ese sitio y \underline{D} es el tensor difusividad que toma la forma:

$$D_{lm}(\vec{R}_i) = \sum_{j=1}^N \sum_{n=1}^{n_0} \sum_{i_j=1}^{N_{ij}} \frac{v_{0ij}^{(n)}}{2n_0} \exp\{-[Q^{(n,ij)}(\vec{R}_i) - \bar{E}(\vec{R}_i)]/kT\} s_k^{ij} s_m^{ij} \quad (1.9)$$

siendo la energía media en el punto de equilibrio \vec{R}_i :

$$\bar{E}(\vec{R}_i) = \frac{1}{n_0} \sum_{n=1}^{n_0} E^{(n)}(\vec{R}_i)$$

Para concluir este análisis queda por mostrar la forma explícita de las energías $Q^{(n,ij)}$ y $E^{(n)}$ y su dependencia con el campo de deformación. Si se considera que el campo de deformación, $\underline{\epsilon}$, varía lentamente en una distancia atómica, la energía de interacción entre el defecto y dicho campo es, a primer orden (Savino, 1977):

$$E_1(\vec{R}) = -\underline{P} \cdot \underline{\epsilon}(\vec{R}) = -P_M \epsilon_M(\vec{R}) \quad (1.10)$$

donde \underline{P} es el tensor dipolar del defecto y describe las fuerzas que el defecto ejerce sobre los átomos que lo rodean. $\underline{\epsilon}$ es el campo de deformaciones elásticas asociado al campo de tensiones y es función de la posición del defecto. En (1.10) se adopta la convención de Einstein para índices repetidos y se la seguirá utilizando en el trabajo de aquí en adelante.

Con la aproximación a primer orden en ϵ las energías en ambas configuraciones y en presencia de tensiones resultan:

$$\begin{aligned} Q^{(n,n_{ij})}(\vec{R}) &= Q_0^{(n,n_{ij})} - P_{kl}^{a(n_{ij})} \epsilon_{kl}(\vec{R}) \\ E^{(n)}(\vec{R}) &= E_0^{(n)} - P_{kl}^{e(n)} \epsilon_{kl}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (1.11)$$

siendo Q_0 y E_0 las energías de las configuraciones de salto y equilibrio, respectivamente, en ausencia de tensiones y \underline{P}^a y \underline{P}^e los tensores dipolares del defecto en dichas configuraciones.

En las componentes del tensor difusividad, ec.(1.9), están implícitas las simetrías de la red con el defecto en la configuración de equilibrio, las cuales entran vía los vectores de salto \vec{s}^{ij} , y las energías de interacción del defecto con el campo de deformación, en las configuraciones de equilibrio y de salto, vía las energías E y Q respectivamente.

En ausencia de tensiones la difusividad, ec.(1.9), resulta independiente de la posición y toma la forma:

$$D_{km}^0 = \sum_{j=1}^N \sum_{n=1}^{n_0} \sum_{n_{ij}=1}^{N_{ij}} \frac{\nu_{0ij}^{(n)}}{2n_0} \exp[-(Q_0^{(n,n_{ij})} - E_0)/kT] s_k^{ij} s_m^{ij} \quad (1.12)$$

donde los supraíndices repetidos ij no implican suma.

1.1.1 Difusión en un cristal homogéneamente deformado

Si la deformación es homogénea, todas las interacciones son constantes en el cristal y la difusividad es independiente de \vec{R} ,

$$\begin{aligned} D_{km} &= \sum_{j=1}^N \sum_{n=1}^{n_0} \sum_{n_{ij}=1}^{N_{ij}} \frac{\nu_{0ij}^{(n)}}{2n_0} \exp[-(Q_0^{(n,n_{ij})} - E_0)/kT] \\ &\quad \exp[(\underline{P}^{a(n_{ij})} - \underline{P}^{e(n)}) \cdot \underline{\epsilon} / kT] s_k^{ij} s_m^{ij} \end{aligned} \quad (1.13)$$

Para deformaciones elásticas del orden de 10^{-3} y temperaturas de 700K, el exponente de las exponenciales en la ec.(1.13) es del orden de 10^{-2} , lo que permite desarrollar D_{km} linealmente en $\underline{\epsilon}$, obteniéndose:

$$D_{km} = D_{km}^0 + \frac{1}{2kT} \sum_{j=1}^N \sum_{n=1}^{n_0} \sum_{n_{ij}=1}^{N_{ij}} \lambda_0^{ij} [(\underline{P}^{a(n_{ij})} - \underline{P}^{e(n)}) \cdot \underline{\epsilon}] s_k^{ij} s_m^{ij} \quad (1.14)$$

λ_0^{ij} es la probabilidad de que un defecto migre de un sitio i a un sitio j cuando la red está libre de deformaciones :

$$\lambda_0^{ij} = \frac{\nu_{0ij}^{(n)}}{n_0} \exp[-(Q_0^{(n, n_{ij})} - E_0)/kT] \quad (1.15)$$

Si se define el tensor de elastodifusión como:

$$d_{kmrl} = \frac{1}{2kT} \sum_{j=1}^N \sum_{n=1}^{n_0} \sum_{n_{ij}=1}^{N_{ij}} \lambda_0^{ij} s_k^{ij} s_m^{ij} (P_{rl}^{(n_{ij})} - P_{rl}^{(n)}) \quad (1.16)$$

se puede expresar el tensor difusividad (1.14), de acuerdo con Flynn (1972), como:

$$D_{km} = D_{km}^0 + d_{kmrl} \epsilon_{rl} \quad (1.17)$$

Resulta ahora más claro analizar el significado físico del tensor difusividad, cuando el cristal está sometido a una deformación homogénea. El primer término de (1.17) representa la difusión de defectos en un cristal libre de tensiones y está relacionado con la anisotropía de la red. El segundo término da la dependencia lineal con el campo de deformación ('drift diffusion') y está relacionado con la distorsión del defecto puntual en el campo de deformación.

En el caso de una red hexagonal compacta, los defectos puntuales tienen una única orientación en la posición de equilibrio y difunden de uno a otro sitio a través de una única trayectoria de salto. Por lo tanto, para este caso particular, resultan $n_0 = 1$ y $N_{ij} = 1$ en las ecs.(1.14 - 1.16).

En la próxima sección se dan las pautas generales para el cálculo del tensor de elastodifusión.

1.1.2 Difusividad y tensores de elastodifusión

En esta sección se describe la metodología utilizada para calcular los tensores de elastodifusión. Siguiendo las sugerencias de Leibfried et al.(1978), se trabaja en la base ortonormal de seis tensores que forman la base de todas las matrices simétricas de (3×3) , como por ejemplo \underline{D} y $\underline{\epsilon}$.

Una base consistente con la simetría cúbica pero no con la hexagonal, es:

$$b^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad b^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

$$b^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad b^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$b^{(5)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad b^{(6)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

cumpliendo estos tensores la condición de ortonormalidad:

$$\sum_{ij} b_{ij}^{(\lambda)} b_{ij}^{(\lambda')} = \delta_{\lambda\lambda'} \quad (1.18)$$

Los tensores de difusión, deformación y elastodifusión en esta base se escriben como:

$$D_{km}^0 = \sum_{\lambda=1}^6 D_0^{(\lambda)} b_{km}^{(\lambda)} \quad \text{con} \quad D_0^{(\lambda)} = \sum_{k,m} D_{km}^0 b_{km}^{(\lambda)} \quad (1.19)$$

$$e_{rl} = \sum_{\lambda=1}^6 e^{(\lambda)} b_{rl}^{(\lambda)} \quad \text{con} \quad e^{(\lambda)} = \sum_{r,l} e_{rl} b_{rl}^{(\lambda)} \quad (1.20)$$

$$d_{kmrl} = \sum_{\lambda,\lambda'=1}^6 d^{(\lambda,\lambda')} b_{km}^{(\lambda)} b_{rl}^{(\lambda')} \quad \text{con} \quad d^{(\lambda,\lambda')} = (b^{(\lambda)}, db^{(\lambda')}) = \\ = \sum_{kmrl} d_{kmrl} b_{km}^{(\lambda)} b_{rl}^{(\lambda')} \quad (1.21)$$

siendo $D_0^{(\lambda)}$, $e^{(\lambda)}$ y $d^{(\lambda,\lambda')}$ las componentes de \underline{D}^0 , $\underline{\varepsilon}$ y \underline{d} , respectivamente, en la base \underline{b} . $d^{(\lambda,\lambda')} = 0$ si $\lambda \neq \lambda'$ para el caso de materiales cúbicos, pero no para el caso de materiales de estructura *hcp*.

Con las expresiones de \underline{D} , $\underline{\varepsilon}$ y \underline{d} en base \underline{b} dadas por las ecs.(1.19), (1.20) y (1.21), la ec.(1.17) toma la forma:

$$D_{km} = \sum_{\lambda=1}^6 D_0^{(\lambda)} b_{km}^{(\lambda)} + \sum_{\lambda,\lambda'=1}^6 d^{(\lambda,\lambda')} e^{(\lambda')} b_{km}^{(\lambda)} \quad (1.22)$$

habiéndose aplicado la condición de ortonormalidad (1.18).

En el caso de simetría hexagonal, si se desarrollan las sumatorias en (1.22), se obtiene la expresión para las componentes cartesianas del tensor difusividad en un material sometido a tensiones:

$$\begin{aligned}
D_{km} &= D_{km}^0 + d_{km\alpha l} e_{\alpha l} = \\
&= D_{km}^0 + [d^{(11)} b_{km}^{(1)} e^{(1)} + d^{(12)} b_{km}^{(1)} e^{(2)} + \\
&\quad + d^{(21)} b_{km}^{(2)} e^{(1)} + d^{(22)} b_{km}^{(2)} e^{(2)} + d^{(33)} b_{km}^{(3)} e^{(3)} + \\
&\quad + d^{(44)} b_{km}^{(4)} e^{(4)} + d^{(55)} b_{km}^{(5)} e^{(5)} + d^{(66)} b_{km}^{(6)} e^{(6)}] \quad (1.23)
\end{aligned}$$

Las componentes $e^{(\lambda)}$ pueden ser calculadas con la ec.(1.20).

Si se analiza la ec.(1.23) queda claro que para calcular las componentes de \underline{D} es necesario conocer las componentes del tensor de elastodifusión en la base \underline{b} , dadas por la ec.(1.21), que se calculan más adelante.

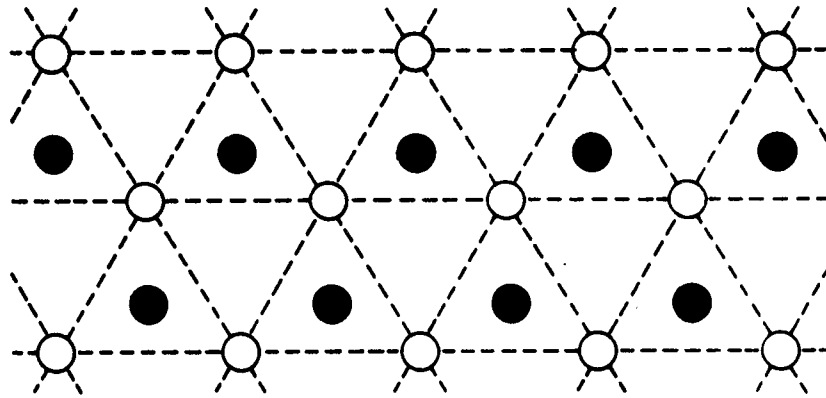
1.2 Difusión en una red hcp

1.2.1 Configuración de defectos puntuales

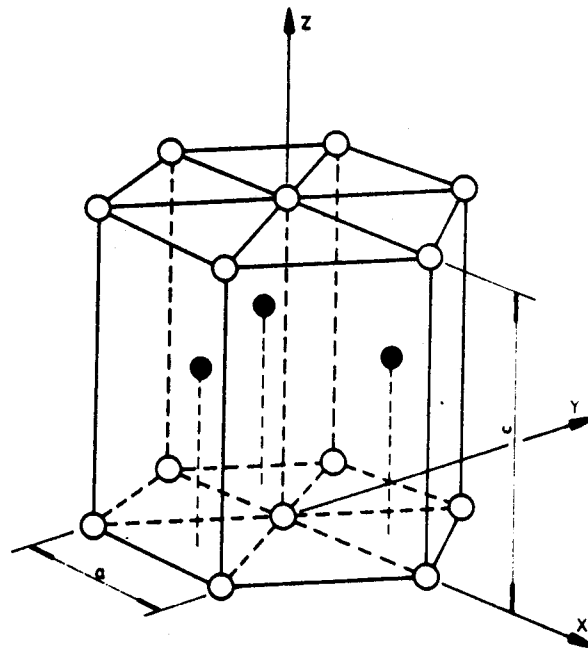
Para estudiar la difusión en un cristal hcp deformado, es necesario conocer las configuraciones de equilibrio y de salto de vacancias e intersticiales, los tensores de difusión en ausencia de tensiones, los tensores dipolares en las configuraciones de equilibrio y de salto y los tensores de elastodifusión. En esta sección se hace una breve revisión de los resultados obtenidos por otros autores y que se utilizan en este trabajo, y en la próxima sección se calculan los tensores de elastodifusión para vacancias e intersticiales en una red hcp.

Se comienza con una breve descripción de las características de una red hexagonal compacta. Esta está formada por dos redes hexagonales simples interpenetradas. En la Fig.(1.2-a) se representa la proyección de una capa de átomos de una subred (círculos negros) sobre una capa de átomos de la otra subred (círculos blancos), siendo los átomos de ambas subredes iguales. Si se apilan indefinidamente capas de átomos respetando esta secuencia se obtiene la red hcp, Fig.(1.2-b). Esta red está caracterizada por dos parámetros: uno corresponde al plano basal, da la distancia entre primeros vecinos en ese plano y se lo denomina a ; el otro define, en el apilamiento, la distancia mínima entre dos capas de una misma subred en la dirección del eje z , y se lo denomina c (ver Fig.(1.2-b)).

En este trabajo se desarrollan los cálculos para una red hcp general y se los aplica a una red de Mg, que tiene esta estructura. Para calcular las configuraciones de vacancias e



(a)



(b)

Figura 1.2: Estructura *hcp*. a) Proyección de una capa atómica sobre otra. b) Esquema espacial de una parte de la estructura; la distancia entre dos capas sucesivas de distintas subredes es $c/2$.

intersticiales en *Mg* y los tensores dipolares correspondientes, Tomé et al.(1979), Fendrik et al.(1982), Monti (Tesis, 1982), y Tomé (Tesis, 1982) representan las interacciones atómicas en el cristal por un potencial empírico, que es un potencial central de a pares de corto alcance. Este potencial fue desarrollado por Tomé et al.(1979) y está formado por una serie de funciones cúbicas continuas con derivadas primeras y segundas continuas en los puntos de empalme. El rango del potencial se limita a una distancia menor que la distancia al cuarto átomo vecino desde el origen. Este potencial reproduce aproximadamente las constantes elásticas del *Mg* y es ajustado a una energía de formación de vacancias de 0.8eV.

Se detallan a continuación los resultados obtenidos por estos autores, con referencia a los sitios estables en los que pueden ubicarse en la red una vacancia y un intersticial y aquellos sitios a los que pueden llegar efectuando un solo salto térmicamente activado. Para saltar de un sitio estable a otro el defecto describe una dada trayectoria y elige aquélla que implique superar la mínima barrera de energía. La configuración que involucra la mínima energía de salto define el punto de ensilladura, representando éste un sitio de equilibrio inestable del defecto.

Vacancias

En el proceso de difusión la vacancia puede efectuar dos tipos de salto. Partiendo de un sitio estable en la red (*A*) como el indicado en la Fig.(1.3) puede llegar, en un solo salto, a otro sitio estable mediante:

- 1) Salto de tipo *B*: son seis saltos equivalentes contenidos en el plano basal, representados por direcciones de la forma: $\vec{s}_{AB} = \langle a, 0, 0 \rangle$;
- 2) Salto de tipo *C*: son seis saltos equivalentes con una componente paralela al eje *c*, tres saltos con esta componente positiva, son los que se indican en la Fig.(1.3), y los otros tres con esta componente negativa, siendo las direcciones de salto de la forma:

$\vec{s}_{AC} = \langle a/2, a/2\sqrt{3}, \pm c/2 \rangle$, donde *a* y *c* son los parámetros de la red hexagonal.

El punto de ensilladura para el salto de tipo *B* es de la forma $\vec{E}_{AB} = (0.5a, -0.15a, 0)$ y para el salto de tipo *C* es de la forma $\vec{E}_{AC} = (a/4, a/4\sqrt{3}, c/4)$ y coincide con un centro de inversión de la red *hcp*.

Considerando los saltos para la vacancia aquí descriptos, y desarrollando la ec.(1.12), se

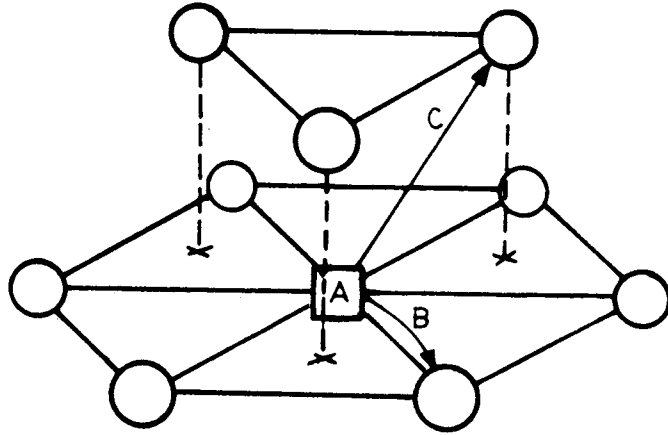


Figura 1.3: Migración de la vacancia

obtiene para la difusividad de vacancias en una red *hcp*, en ausencia de tensiones (ver Monti et al.(1981)):

$$\begin{aligned}
 D_{\perp}^0 = D_{xx}^0 &= D_{yy}^0 = \frac{a^2}{2} [3\nu_0^{(A,B)} \exp(-E_m^{(A,B)}/kT) + \nu_0^{(A,C)} \exp(-E_m^{(A,C)}/kT)] = \\
 &= \frac{3}{2} a^2 \lambda_0^{(A,B)} + \frac{a^2}{2} \lambda_0^{(A,C)} \\
 D_{\parallel}^0 = D_{zz}^0 &= \frac{3}{4} \nu_0^{(A,C)} c^2 \exp(-E_m^{(A,C)}/kT) = \frac{3}{4} c^2 \lambda_0^{(A,C)} \quad (1.24)
 \end{aligned}$$

con $D_{ij}^0 = 0$ si $i \neq j$ y siendo z la dirección paralela al eje c , Fig.(1.2-b). Para las energías se cumple que:

$$E_m^{(A,i)} = Q_0^{(A,i)} - E_0 \quad (1.25)$$

definiendo i el tipo de salto.

Los valores de D_{\perp}^0 y D_{\parallel}^0 para vacancias, correspondientes a una temperatura de 700K, figuran en la Tabla 1.1. Todos los cálculos posteriores se harán a esta temperatura. Para ajustar a la relación $D_{\perp}^0/D_{\parallel}^0$ medida por Shewmon (1956) y Combronde y Brebec (1971) para vacancias y para esta temperatura, se toma la diferencia en las energías de barrera entre ambos tipos de salto:

$$\Delta E = Q_0^{(A,C)} - Q_0^{(A,B)} = 0.014eV$$

Si se conocen las difusividades se pueden obtener las probabilidades de migración para ambos tipos de salto de las ecs.(1.24) y resultan:

$$\begin{aligned}\lambda_0^{(A,B)} &= \frac{2 D_{\perp}}{3 a^2} - \frac{4 D_{\parallel}}{9 c^2} \\ \lambda_0^{(A,C)} &= \frac{4 D_{\parallel}}{3 c^2}\end{aligned}\quad (1.26)$$

El tensor dipolar está determinado principalmente, por las simetrías asociadas a la configuración del defecto. En este trabajo se utilizan los tensores dipolares de la vacancia en su configuración de equilibrio, \underline{P}^e , calculados por Tomé et al.(1979) mediante la técnica de la función de Green y los correspondientes a las configuraciones de salto, \underline{P}^s , calculados por Tomé (Tesis, 1982) utilizando la misma técnica. En la Tabla 1.1 se muestran los valores de los tensores dipolares correspondientes a la configuración de equilibrio y a ambas configuraciones de salto, estos últimos referidos a sus respectivos sistemas propios (\hat{e}^s).

Intersticiales

El estudio de estabilidad del intersticial ha sido desarrollado por Tomé et al.(1979) y Fendrik et al.(1982) utilizando simulación por computadora, para una red de Mg descrita por el potencial empírico. En ambos trabajos concluyen que la configuración más estable es la trigonal, que se muestra en la Fig.(1.4). Dentro de cada tetraedro hay un intersticio ubicado más cerca de su base que de su vértice. El intersticial ubicado en A puede migrar a cinco sitios distintos efectuando un único salto. Tres de estos sitios corresponden a sitios trigonales equivalentes (B, B' y B'' en la Fig.(1.4-c)), siendo las direcciones de salto de la forma: $\vec{s}_{AB} = \langle a/2, a/2\sqrt{3}, (c/2 - 2x_3) \rangle$ (x_3 es la distancia del intersticial al vértice del tetraedro en la dirección del eje c, Fig.(1.4-a). En particular, si el intersticial está ubicado en un tetraedro con el vértice hacia abajo Fig.(1.4-b), podrá migrar a alguno de los tres intersticios tetraedrales que lo rodean y cuyos vértices apuntan hacia arriba. Los dos saltos restantes corresponden a desplazamientos del intersticial, en la dirección del eje c de la celda hexagonal y pueden ser descriptos como:

1) El intersticial en A migra hacia C, empuja al átomo de la red que está en el vértice del tetraedro, Fig.(1.4-a), y genera un 'dumbbell' formado por dos átomos equidistantes de un sitio vacante de la red, Fig.(1.4-d), siendo ésta una posición intermedia inestable. En la

Tabla I : Valores numéricos utilizados en los cálculos

	$\Delta E(BC)$ (eV)	D^0	P^e (eV)	$\vec{\zeta}$	P^s (eV)	\hat{e}_1^s	\hat{e}_2^s	\hat{e}_3^s
Vacancia	0.014	3.80 3.80 3.13	-0.458 -0.458 -0.461	a	-2.07	1	0	0
				AB:	-1.19	0	1	0
					-2.32	0	0	1
				a/2	-0.64	cos 30°	-sin 30°	0
				AC:	-3.61	sin 30°	cos 30°	0
					-2.92	0	0	1
Intersticial Trigonal	0.06	0.5 0.5 0.56	-1.386 -1.386 1.413	a/2	4.76	cos 30° cos 37°	-sin 30°	-cos 30° sin 37°
				AB:	-0.52	sin 30° cos 37°	cos 30°	-sin 30° sin 37°
					1.68	sin 37°	0	cos 37°
				0	-2.81	1	0	0
				AC:	-2.81	0	1	0
					6.03	0	0	1

$a = 3.2094\text{Å}$ y $c = 5.2105\text{Å}$ (parámetros de la red hcp); x_3 es la distancia del intersticial al vértice de tetraedro ($x_3 = 0.523a$).

$\Delta E(BC)$: Diferencia entre la energía de migración en la dirección C y la energía de migración en la dirección B .

D^0 : Autovalores de la difusividad en unidades de $\frac{va^2}{2} \exp(-E/kT)$, correspondiendo E a la energía del salto AB .

P^e : Componentes principales del tensor dipolar en la configuración de equilibrio.

$\vec{\zeta}$: Dirección de salto del defecto.

P^s : Componentes principales del tensor dipolar en la configuración del punto de ensilladura.

\hat{e}_i^s : Ejes principales del tensor dipolar en la configuración del punto de ensilladura.

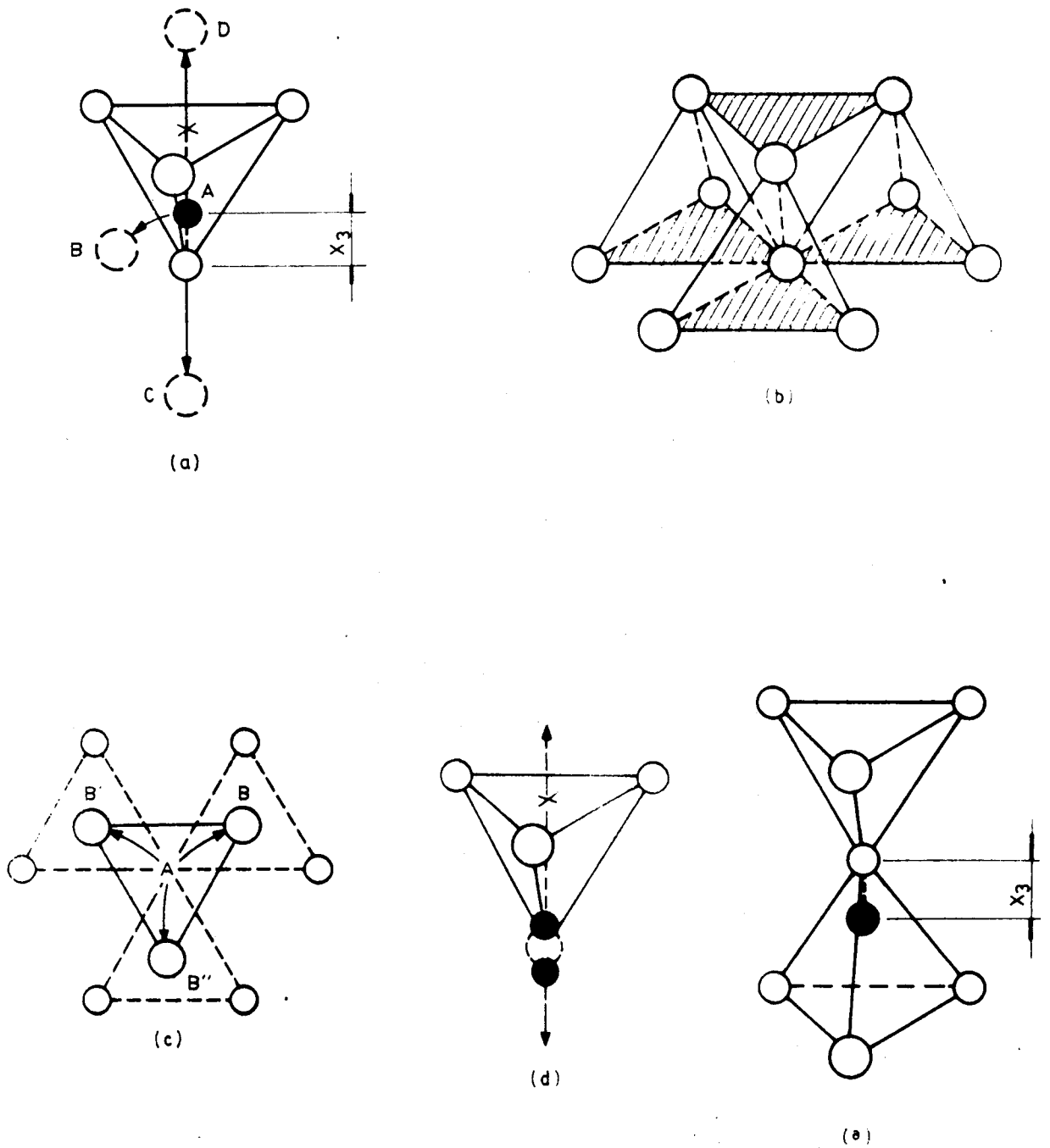


Figura 1.4: Migración del intersticial trigonal. a) Círculo negro: intersticial trigonal; b) Intersticios trigonales (bases sombreadas); c) Proyección plana de la migración desde un sitio trigonal a sitios equivalentes; d) y e) 'Dumbbell' intermedio en la migración del intersticial en la dirección z (de A hacia C).

configuración final el intersticial se ubica en el sitio vacante de la red y el átomo de la red pasa a ocupar el intersticio del tetraedro inferior, Fig.(1.4-e). La dirección de salto es de la forma: $\vec{s}_{AC} = \langle 0, 0, -2x_3 \rangle$.

2) El intersticial migra hacia la posición D , Fig.(1.4-a). Este salto es altamente improbable, dado que para lograrlo el intersticial debe superar una barrera de energía de 0.73 eV, frente a una barrera de 0.18 eV para migrar hacia C ; por este motivo, este salto no se incluye en los cálculos.

Considerando los saltos analizados y aplicando la ec.(1.12), se obtiene para la difusividad de intersticiales trigonales en una red hcp , en ausencia de tensiones:

$$\begin{aligned}
 D_{\perp}^0 = D_{xx}^0 &= D_{yy}^0 = \frac{1}{4} \nu_0^{(A,B)} a^2 \exp(-E_m^{(A,B)}/kT) = \frac{1}{4} a^2 \lambda_0^{(A,B)} \\
 D_{\parallel}^0 = D_{zz}^0 &= \frac{3}{2} \nu_0^{(A,B)} a^2 \left(\frac{c/2 - 2x_3}{a}\right)^2 \exp(-E_m^{(A,B)}/kT) + \\
 &\quad + 2\nu_0^{(A,C)} x_3^2 \exp(-E_m^{(A,C)}/kT) = \\
 &= \frac{3}{2} a^2 \left(\frac{c/2 - 2x_3}{a}\right)^2 \lambda_0^{(A,B)} + 2x_3^2 \lambda_0^{(A,C)} \quad (1.27)
 \end{aligned}$$

donde:

$$E_m^{(A,i)} = Q_0^{(A,i)} - E_0$$

definiendo i el tipo de salto, y z la dirección paralela al eje c .

Los valores de D_{\perp}^0 y D_{\parallel}^0 para intersticiales que figuran en la Tabla 1.1 se calculan considerando $T = 700K$. Como para el caso de difusión de autointersticiales no hay resultados experimentales que evalúen estas componentes, se utiliza $\Delta E = Q_0^{(A,C)} - Q_0^{(A,B)} = 0.06eV$. Este valor fue calculado por Tomé (Tesis, 1982) utilizando el método de simulación por computadora.

Si se conocen las difusividades, de la ec.(1.27) se puede despejar la probabilidad de migración para cada tipo de salto, que resulta:

$$\begin{aligned}
 \lambda_0^{(A,B)} &= \frac{4D_{\perp}^0}{a^2} \\
 \lambda_0^{(A,C)} &= \frac{1}{x_3^2} \left[\frac{D_{\parallel}^0}{2} - 3 \frac{(c/2 - 2x_3)^2}{a^2} D_{\perp}^0 \right] \quad (1.28)
 \end{aligned}$$

El tensor dipolar del intersticial en su configuración de equilibrio, \underline{P}^e , y los tensores dipolares de las distintas configuraciones de salto, \underline{P}^s , estos últimos con sus respectivos

sistemas propios, \hat{e}^s , que se muestran en la Tabla 1.1, corresponden a los calculados por Tomé et al.(1979) y Tomé (Tesis,1982) utilizando el potencial empírico para Mg y la técnica de función de Green.

1.3 Tensor de elastodifusión en una red hcp

En esta sección se derivan las componentes del tensor de elastodifusión para una red hcp.

Dado que para esta estructura es $n_0 = 1$ y $N_{ij} = 1$, la ec.(1.16) toma la forma:

$$d_{kmrl} = \frac{1}{2kT} \sum_{j=1}^N \lambda_0^{ij} s_k^{ij} s_m^{ij} (P_{r'l}^{*ij} - P_{r'l}^e) \quad (1.29)$$

representando N el número de sitios j que el defecto ubicado en i puede alcanzar en un único salto térmicamente activado.

Debido a las características de la red hexagonal compacta, la configuración de los defectos varía dependiendo de a cual de las dos subredes interpenetradas estén referidos dichos defectos. En el cálculo se considera un tipo de salto \vec{h}_0 dado y se superponen todas las configuraciones posibles suponiendo el mismo origen de salto. Utilizando matrices de rotación T se generan todos los saltos equivalentes, para todas las configuraciones del defecto. Se promedia luego sobre dichas configuraciones y se suma, finalmente sobre los distintos tipos de salto. La ec.(1.29) resulta de la forma:

$$d_{kmrl} = \frac{1}{2kT} \sum_{\vec{h}} \left[\frac{\lambda_0^h a^2}{N_c^h} \sum_{n_{ij}=1}^{N_e} T_{kk'}^{n_{ij}} T_{mm'}^{n_{ij}} s_k^{\vec{h}_0} s_m^{\vec{h}_0} T_{r'l}^{n_{ij}} T_{r'l'}^{n_{ij}} (P_{r'l}^{e(\vec{h}_0)} - P_{r'l'}^e) \right] \quad (1.30)$$

representado \vec{h} las direcciones de salto en unidades de a . La $\sum_{\vec{h}}$ representa la sumatoria sobre los distintos tipos de salto \vec{h} que el defecto puede efectuar. $N_e = N_c^h \times N_{ce}$, es el producto del número de configuraciones, N_c^h , por el número de saltos equivalentes a uno dado, N_{ce} , en una configuración. La $\sum_{n_{ij}=1}^{N_e}$ representa la sumatoria sobre todos los saltos equivalentes a uno dado considerando todas las configuraciones distintas del defecto para ese salto.

Las componentes de \underline{d} en la base \underline{b} , ec.(1.21), tienen la forma:

$$\begin{aligned}
d^{(\lambda, \lambda')} &= (b^{(\lambda)}, d b^{(\lambda')}) = \\
&= \frac{1}{2kT} \sum_{\vec{k}} \left[\frac{\lambda_0^{\vec{k}} a^2}{N_c^{\vec{k}}} \sum_{n_{ij}=1}^{N_c} T_{kk'}^{n_{ij}} T_{mm'}^{n_{ij}} b_{km}^{(\lambda)} s_{k'}^{\vec{k}_0} s_{m'}^{\vec{k}_0} \right. \\
&\quad \left. T_{rr'}^{n_{ij}} T_{ii'}^{n_{ij}} b_{ri}^{(\lambda')} (P_{r'i'}^{\vec{k}_0} - P_{r'i'}) \right] \quad (1.31)
\end{aligned}$$

En las próximas secciones se aplicará este desarrollo al cálculo de los tensores de elastodifusión, para vacancias e intersticiales, en un material de estructura *hcp*.

1.3.1 Tensor de elastodifusión para vacancias

Se calcula a continuación el tensor de elastodifusión para la vacancia en una red *hcp*. Como se detalló en la sección (1.2.1) esta vacancia puede efectuar dos tipos de salto: uno en el plano basal y otro con una componente en la dirección del eje *c*, Fig.(1.3). Para ambos saltos la vacancia puede partir de dos configuraciones distintas ($N_c^{\vec{k}} = 2$), que corresponden a que esté ubicada inicialmente en una u otra de las dos subredes que forman la red *hcp*. Dado que son seis los saltos equivalentes para cada tipo de salto, resultan $N_{ce} = 6$ y $N_s = N_c^{\vec{k}} \times N_{ce} = 12$. En la Fig.(1.5) se representa una proyección plana de las dos configuraciones posibles de una vacancias en una red *hcp*. Estas configuraciones corresponden a ubicar la vacancia (*A*) en una u otra de las dos subredes que generan la red *hcp*. En ambos casos la vacancia puede saltar desde el sitio *A* a seis sitios basales (*B*) y a seis sitios no basales (*C*), tres de éstos con componentes en la dirección del eje *c* positivas y tres negativas. Si se superponen ambas configuraciones en el sitio *A*, los saltos a primeros vecinos basales (*B*) resultan coincidentes. Los saltos a primeros vecinos no basales (*C*) son doce. Seis se obtienen a partir de un salto dado con rotaciones de $0^\circ, \pm 60^\circ, \pm 120^\circ$ y 180° alrededor de un eje perpendicular al plano (*x, y*) y los otros seis por reflexiones de los primeros en ese plano.

Teniendo en cuenta estas consideraciones y reemplazando en la ec.(1.31) los valores de $\lambda_0^{\vec{k}}$ dados en la ec.(1.26), se obtiene para las componentes en la base \underline{b} del tensor de elastodifusión para vacancias, en una red *hcp*, los siguientes valores:

$$d^{(11)} = (\underline{b}^{(1)}, \underline{d}\underline{b}^{(1)}) = \sum_{\vec{k}=1}^2 \frac{\lambda_0^{\vec{k}} a^2}{kT} [(r_x^{\vec{k}_0})^2 + (r_y^{\vec{k}_0})^2 + (r_z^{\vec{k}_0})^2] \text{Tr}(\underline{P}^{\vec{k}_0})$$

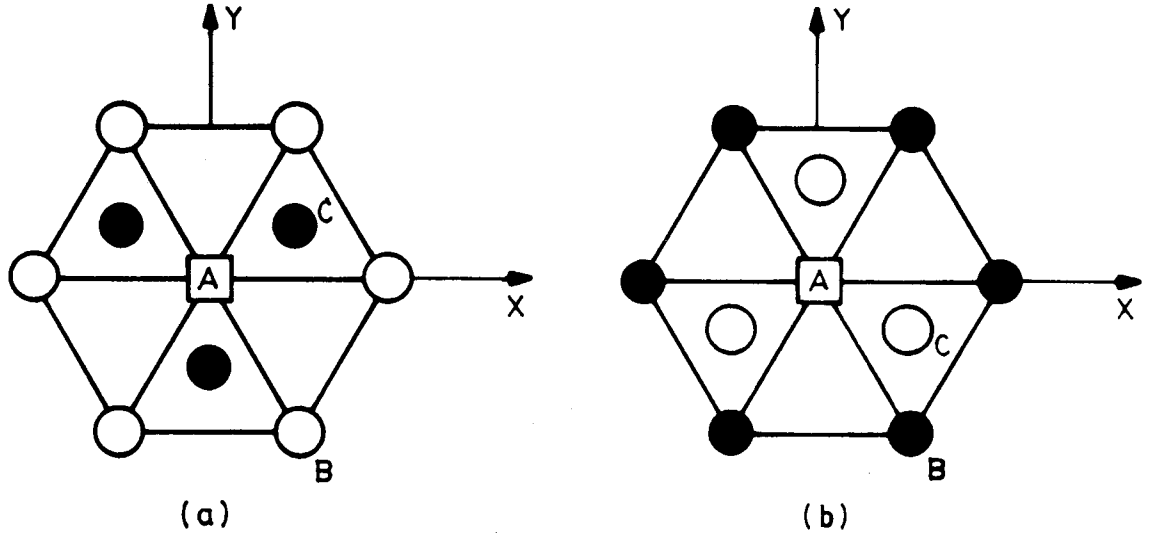


Figura 1.5: Proyección plana de las dos configuraciones de una vacancia, (A), en una red hcp.

$$\begin{aligned}
 d^{(22)} &= (\underline{b}^{(2)}, \underline{db}^{(2)}) = \sum_{h=1}^2 \frac{\lambda_0^h a^2}{2kT} [(r_x^{h0})^2 + (r_y^{h0})^2 - 2(r_z^{h0})^2] \\
 &\quad (P_{xx}^{h0} + P_{yy}^{h0} - 2P_{zz}^{h0}) \\
 d^{(12)} &= (\underline{b}^{(1)}, \underline{db}^{(2)}) = \sum_{h=1}^2 \frac{\lambda_0^h a^2}{\sqrt{2}kT} [(r_x^{h0})^2 + (r_y^{h0})^2 + (r_z^{h0})^2] \\
 &\quad (P_{xx}^{h0} + P_{yy}^{h0} - 2P_{zz}^{h0}) \\
 d^{(21)} &= (\underline{b}^{(2)}, \underline{db}^{(1)}) = \sum_{h=1}^2 \frac{\lambda_0^h a^2}{\sqrt{2}kT} [(r_x^{h0})^2 + (r_y^{h0})^2 - 2(r_z^{h0})^2] \text{Tr}(\underline{P}^{h0}) \\
 d^{(33)} &= (\underline{b}^{(3)}, \underline{db}^{(3)}) = \sum_{h=1}^2 \frac{3\lambda_0^h a^2}{4kT} \{ [(r_x^{h0})^2 - (r_y^{h0})^2] [P_{xx}^{h0} - P_{yy}^{h0}] + \\
 &\quad + 4r_x^{h0} r_y^{h0} P_{xy}^{h0} \} \\
 d^{(44)} &= (\underline{b}^{(4)}, \underline{db}^{(4)}) = d^{(33)} \\
 d^{(55)} &= (\underline{b}^{(5)}, \underline{db}^{(5)}) = \sum_{h=1}^2 \frac{3\lambda_0^h a^2}{kT} [r_x^{h0} r_z^{h0} P_{xz}^{h0} + r_y^{h0} r_z^{h0} P_{yz}^{h0}] \\
 d^{(66)} &= (\underline{b}^{(6)}, \underline{db}^{(6)}) = d^{(55)}
 \end{aligned} \tag{1.32}$$

con $d^{(\lambda, \lambda')} = 0$ para $\lambda \neq \lambda'$ sólo si $\lambda, \lambda' = 3, 4, 5, 6$ siendo $\underline{P}^{h0} = \underline{P}^{(h0)} - \underline{P}^0$

y $\vec{r}^{h0} = \vec{s}^{h0}$. En los cálculos se considera para $h = 1$ $\vec{r}^{h0} = (1, 0, 0)$ y para $h = 2$ $\vec{r}^{h0} = (1/2, 1/2\sqrt{3}, c/2a)$ en unidades de a (ver Tabla 1.1)

1.3.2 Tensor de elastodifusión para intersticiales

Finalmente, se calcula el tensor de elastodifusión para el intersticial trigonal, en una red *hcp*. De acuerdo a lo visto en la sección 1.2.1, este intersticial puede efectuar dos tipos de salto: 1) Migrar hacia los tres sitios intersticiales que lo rodean; 2) Migrar en la dirección del eje c vía un 'dumbbell' (ver Fig.(1.4)). Para el primer tipo de salto se considera que el intersticial puede partir de cuatro configuraciones distintas ($N_c^h = 4$); dos de ellas corresponden a intersticiales ubicados en tetraedros cuyos vértices, apuntan hacia arriba, y las otras dos en tetraedros cuyos vértices apuntan hacia abajo, y cuyas bases pueden estar ubicadas en los planos de una u otra de las subredes que generan la red *hcp*. Como hay cuatro configuraciones posibles y tres saltos equivalentes ($N_{ce} = 3$), para este tipo de salto es $N_e = N_c^h \times N_{ce} = 12$. Además, debido a las simetrías de los saltos, las matrices de rotación T corresponden a rotaciones de $0^\circ, \pm 60^\circ, \pm 120^\circ$ y 180° alrededor del eje z y a reflexiones de los vectores así obtenidos respecto del plano (x, y) , como en el caso de las vacancias. Para el segundo tipo de salto, el que genera el 'dumbbell' intermedio, sólo aparecen dos configuraciones distintas ($N_c^h = 2$): una configuración corresponde al tetraedro con el vértice hacia arriba y la otra con el vértice hacia abajo y como hay un solo salto probable es $N_e = N_c^h \times N_{ce} = 2$. Desarrollando la ec.(1.31) con estas simetrías de salto y utilizando las probabilidades de migración dadas por la ec.(1.28), se obtienen las componentes del tensor de elastodifusión para el intersticial trigonal:

$$\begin{aligned}
 d^{(11)} &= \frac{\lambda_0^{(A,B)} a^2}{2kT} [(r_s^{(A,B)})^2 + (r_y^{(A,B)})^2 + (r_z^{(A,B)})^2] \text{Tr}(P^{(A,B)}) \\
 &\quad + \frac{2\lambda_0^{(A,C)} a^2 x_T^2}{3kT} \text{Tr}(P^{(A,C)}) \\
 d^{(22)} &= \frac{\lambda_0^{(A,B)} a^2}{4kT} [(r_s^{(A,B)})^2 + (r_y^{(A,B)})^2 - 2(r_z^{(A,B)})^2] (P_{ss}^{(A,B)} + P_{yy}^{(A,B)} - \\
 &\quad - 2P_{zz}^{(A,B)}) - \frac{2\lambda_0^{(A,C)} a^2 x_T^2}{3kT} (P_{ss}^{(A,C)} + P_{yy}^{(A,C)} - 2P_{zz}^{(A,C)})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d^{(12)} &= \frac{\lambda_0^{(A,B)} a^2}{2\sqrt{2}kT} [(r_s^{(A,B)})^2 + (r_y^{(A,B)})^2 + (r_z^{(A,B)})^2] (P_{ss}^{(A,B)} + P_{yy}^{(A,B)} - \\
&\quad - 2P_{zz}^{(A,B)}) + \frac{2\lambda_0^{(A,C)} a^2 x_T^2}{3\sqrt{2}kT} (P_{ss}^{(A,C)} + P_{yy}^{(A,C)} - 2P_{zz}^{(A,C)}) \\
d^{(21)} &= \frac{\lambda_0^{(A,B)} a^2}{2\sqrt{2}kT} [(r_s^{(A,B)})^2 + (r_y^{(A,B)})^2 - 2(r_z^{(A,B)})^2] T r(P_{ss}^{(A,B)}) - \\
&\quad - \frac{4\lambda_0^{(A,C)} a^2 x_T^2}{3\sqrt{2}kT} T r(P_{ss}^{(A,C)}) \\
d^{(33)} &= \frac{\lambda_0^{(A,B)} a^2}{8kT} \{3[(r_s^{(A,B)})^2 - (r_y^{(A,B)})^2] (P_{ss}^{(A,B)} - P_{yy}^{(A,B)}) + \\
&\quad + 6r_s^{(A,B)} r_y^{(A,B)} (P_{sy}^{(A,B)} + P_{ys}^{(A,B)})\} \\
d^{(44)} &= d^{(33)} \\
d^{(55)} &= \frac{3\lambda_0^{(A,B)} a^2}{4kT} [r_s^{(A,B)} r_z^{(A,B)} (P_{ss}^{(A,B)} + P_{zz}^{(A,B)}) + \\
&\quad + r_y^{(A,B)} r_z^{(A,B)} (P_{yy}^{(A,B)} + P_{zz}^{(A,B)})] \\
d^{(66)} &= d^{(55)}
\end{aligned} \tag{1.33}$$

siendo x_T igual a x_3 medido en unidades de a . Los vectores de salto que se utilizan en los cálculos son: $\vec{r}^{(A,B)} = (1/2, 1/2\sqrt{3}, c/2a - 2x_T)$ y $\vec{r}^{(A,C)} = (0, 0, -2x_T)$ en unidades de a (Tabla 1.1). El tensor dipolar $\underline{P}^{(A,i)}$ corresponde a la diferencia entre el tensor dipolar de la configuración de salto y el tensor dipolar de la configuración de equilibrio.

1.4 Dependencia de la difusividad con la tensión

Cuando se aplica a un material un campo de tensiones uniforme, la difusividad de los defectos puntuales se altera. Este efecto se analiza a continuación con un ejemplo sencillo.

Se define un sistema de coordenadas cartesianas (x, y, z) coincidiendo la dirección z con la dirección del eje c de la red hexagonal compacta, Fig.(1.6). Se aplica una tensión uniaxial en la dirección del eje z , de tracción y compresión, y se calculan las componentes del tensor difusividad: $D_{\perp}(D_{xx}$ ó $D_{yy})$ y $D_{\parallel}(D_{zz})$, correspondientes. Dado que lo que se quiere analizar es el efecto de la tensión sobre la difusividad de los defectos puntuales se elige esta simetría particular para no introducir complicaciones matemáticas innecesarias.

Para calcular el campo de deformaciones inducido por el campo externo de tensiones se utiliza elasticidad isotrópica, pues como demuestran Tomé et al.(1976), en cristales *hcp*

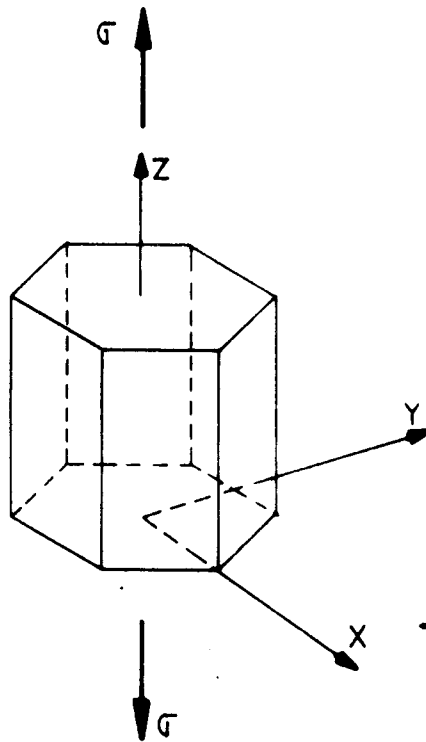


Figura 1.6: Orientación de la terna cartesiana y del campo de tensiones en la red *hcp*.

el efecto de la anisotropía elástica es despreciable frente a la anisotropía del tensor dipolar del defecto, en la evaluación de la energía de interacción del campo con el defecto puntual. Con esta aproximación, la tensión uniaxial σ , en la dirección del eje z , genera un campo de deformaciones cuyo valor es ϵ en la dirección z y $(-\nu\epsilon)$ en las otras dos direcciones cartesianas, siendo $\epsilon = \sigma/E$ ($E =$ módulo de Young). Los autovalores de este tensor en la base \hat{b} son:

$$\begin{aligned}
 e^1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(e_{zz} + e_{yy} + e_{xx}) = \frac{\epsilon}{\sqrt{3}}(1 - 2\nu) \\
 e^2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(e_{zz} + e_{yy} - 2e_{xx}) = -\frac{2\epsilon}{\sqrt{6}}(1 + \nu) \\
 e^3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(e_{zz} - e_{yy}) = 0 \\
 e^i &= 0 \quad \text{si} \quad i = 4, 5, 6.
 \end{aligned}
 \tag{1.34}$$

Reemplazando (1.34) en (1.23) se obtienen las expresiones analíticas para las componentes

del tensor difusividad, que resultan:

$$D_{\perp} = D_{xx} = D_{yy} = D_{\perp}^0 + \left[\frac{(1-2\nu)}{3} (d^{(11)} + \frac{1}{\sqrt{2}} d^{(21)}) - \frac{2(1+\nu)}{3\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} d^{(22)} + d^{(12)} \right) \right] \epsilon \quad (1.35)$$

$$D_{\parallel} = D_{zz} = D_{\parallel}^0 + \left[\frac{(1-2\nu)}{3} (d^{(11)} - \frac{2}{\sqrt{2}} d^{(21)}) - \frac{2(1+\nu)}{3\sqrt{2}} \left(-\frac{2}{\sqrt{2}} d^{(22)} + d^{(12)} \right) \right] \epsilon \quad (1.36)$$

Si en las ecs.(1.35) y (1.36) se reemplazan las componentes del tensor de elastodifusión para vacancias, dadas por las expresiones (1.32) y para intersticiales por las (1.33), se obtienen las componentes del tensor de difusividad para estos defectos, en un campo de deformación inducido por una tensión uniaxial en la dirección del eje c . Para vacancias, resulta:

$$D_{\perp} = D_{\perp}^0 + \sum_{h=1}^2 \frac{3\lambda_0^h a^2}{2kT} [(r_s^{h_0})^2 + (r_y^{h_0})^2] [P_{zz}^{h_0} - \nu(P_{zz}^{h_0} + P_{yy}^{h_0})] \epsilon \quad (1.37)$$

$$D_{\parallel} = D_{\parallel}^0 + \sum_{h=1}^2 \frac{3\lambda_0^h a^2}{kT} (r_s^{h_0})^2 [P_{zz}^{h_0} - \nu(P_{zz}^{h_0} + P_{yy}^{h_0})] \epsilon \quad (1.38)$$

siendo $\underline{P}^{h_0} = \underline{P}^{(h_0)} - \underline{P}^c$, donde h_0 indica los distintos tipos de salto. Los vectores de salto, para la vacancia, $\vec{r}^{h_0} = \vec{s}^{h_0}$, figuran en la Tabla 1.1

Las componentes del tensor difusividad para intersticiales, en este caso, tienen la forma:

$$D_{\perp} = D_{\perp}^0 + \frac{3\lambda_0^{(A,B)} a^2}{4kT} [(r_s^{(A,B)})^2 + (r_y^{(A,B)})^2] [P_{zz}^{(A,B)} - \nu(P_{zz}^{(A,B)} + P_{yy}^{(A,B)})] \epsilon \quad (1.39)$$

$$D_{\parallel} = D_{\parallel}^0 + \left\{ \frac{3\lambda_0^{(A,B)} a^2 (r_s^{(A,B)})^2}{2kT} [P_{zz}^{(A,B)} - \nu(P_{zz}^{(A,B)} + P_{yy}^{(A,B)})] + \frac{2\lambda_0^{(A,C)} a^2 x_T^2}{kT} [P_{zz}^{(A,C)} - \nu(P_{zz}^{(A,C)} + P_{yy}^{(A,C)})] \right\} \epsilon \quad (1.40)$$

Si i es la dirección de salto, resulta $\underline{P}^{(A,i)} = \underline{P}^{(A,i)} - \underline{P}^c$. Los vectores de salto para el intersticial, $\vec{r}^{(A,i)} = \vec{s}^{(A,i)}$, están dados en la Tabla 1.1.

Si se analizan las ecs.(1.37 - 1.40) se concluye que para ambos tipos de defectos, las componentes de la difusividad dependen de la siguiente relación entre los tensores dipolares del defecto:

$$P_T^{h_0} = P_{zz}^{h_0} - \nu(P_{zz}^{h_0} + P_{yy}^{h_0}) \quad (1.41)$$

con $\underline{P}^{h_0} = \underline{P}^{(h_0)} - \underline{P}^e$, representando h_0 los saltos de tipo (A, B) ó (A, C) . Para vacancias, D_{\perp} y D_{\parallel} dependen de $P_T^{h_0}$ para los dos saltos: (A, B) y (A, C) . Para intersticiales, en cambio, D_{\perp} depende sólo de $P_T^{(A,B)}$ en tanto que en D_{\parallel} intervienen $P_T^{(A,B)}$ y $P_T^{(A,C)}$.

Se calculan las componentes del tensor difusividad a $T = 700K$ y los valores de $P_T^{h_0}$ para vacancias e intersticiales. Se utilizan los vectores de salto y los tensores dipolares en las configuraciones de equilibrio y de salto, para una red hcp de Mg, que figuran en la Tabla 1.1, en la que también se muestran los valores de D_{\perp}^0 y D_{\parallel}^0 previamente calculados. Para el campo de deformación se utilizan valores de ϵ comprendidos entre $(-0.005 \leq \epsilon \leq 0.005)$.

Los valores de D_{\parallel} y D_{\perp} se representan en la Fig.(1.7) en función de la deformación. En la misma figura se representa el cociente entre ambas componentes del tensor difusividad (que se denomina β^2), en función de ϵ , el que muestra la variación de la anisotropía de la difusión de defectos puntuales con la deformación. Por definición $\beta^2 = D_{\perp}/D_{\parallel}$ si $D_{\perp} < D_{\parallel}$ y si esta condición no se cumple se intercambian las componentes.

En presencia de un campo uniaxial de tensiones, en la dirección del eje c , para los tensores dipolares, en las configuraciones de equilibrio y de salto, utilizados (Tabla 1.1) y dentro del rango de deformaciones considerado, se observa el siguiente comportamiento para vacancias e intersticiales:

- Para la vacancia D_{\perp} y D_{\parallel} tienen prácticamente el mismo comportamiento con la tensión externa: decreciente si el campo es de tracción y creciente si el campo es compresivo. Dado el comportamiento similar de ambas componentes, la variación de la anisotropía en la difusión de vacancias (β^2) es muy pequeña dentro del rango de deformaciones considerado. Lo que define, en las ecs.(1.37) y (1.38), el mismo comportamiento de las dos componentes de la difusividad (D_{\perp} y D_{\parallel}) con la tensión, es el hecho de que $P_T^{h_0}$ es negativo para los dos saltos (A, B) y (A, C) .
- Para el intersticial, en cambio, D_{\perp} varía muy poco con la deformación y con la misma tendencia que las componentes de difusividad de las vacancias. Sin embargo, D_{\parallel} muestra una marcada dependencia con la tensión y su comportamiento es opuesto al de las componentes anteriores. Este resultado para el intersticial coincide con el hecho que el valor del parámetro $P_T^{(A,B)}$ que interviene en el cálculo de D_{\perp} , ec.(1.39), es negativo

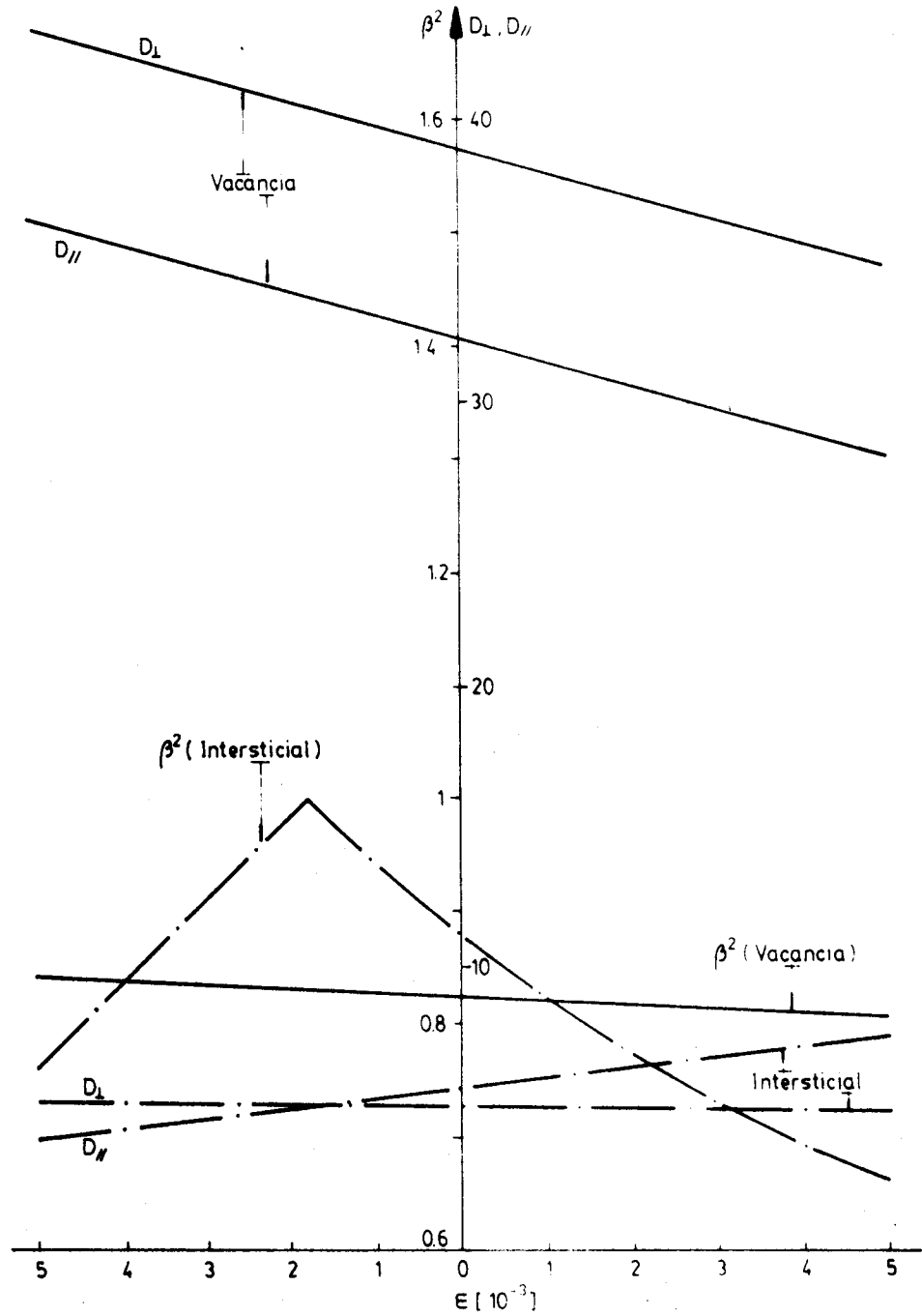


Figura 1.7: D_{\perp} y D_{\parallel} en unidades de $\frac{1}{2}v_0 a^2 \exp(-E/kT)$ (E es la energía del salto AB) y β^2 en función de ϵ para $T = 700K$. $\Delta E = 0.014eV$ para vacancias y $\Delta E = 0.06eV$ para intersticiales

como en el caso de las vacancias y su valor absoluto es muy pequeño. $P_T^{(A,c)}$, en cambio, es positivo y determina que el comportamiento de $D_{||}$, ec.(1.40), sea opuesto al de las componentes anteriormente estudiadas.

De este análisis se puede concluir que si a un cristal *hcp* se le aplica una tensión uniaxial en la dirección al eje *c*, la dependencia de la difusividad con la tensión está determinada por la relación entre los tensores dipolares dada por el parámetro P_T .

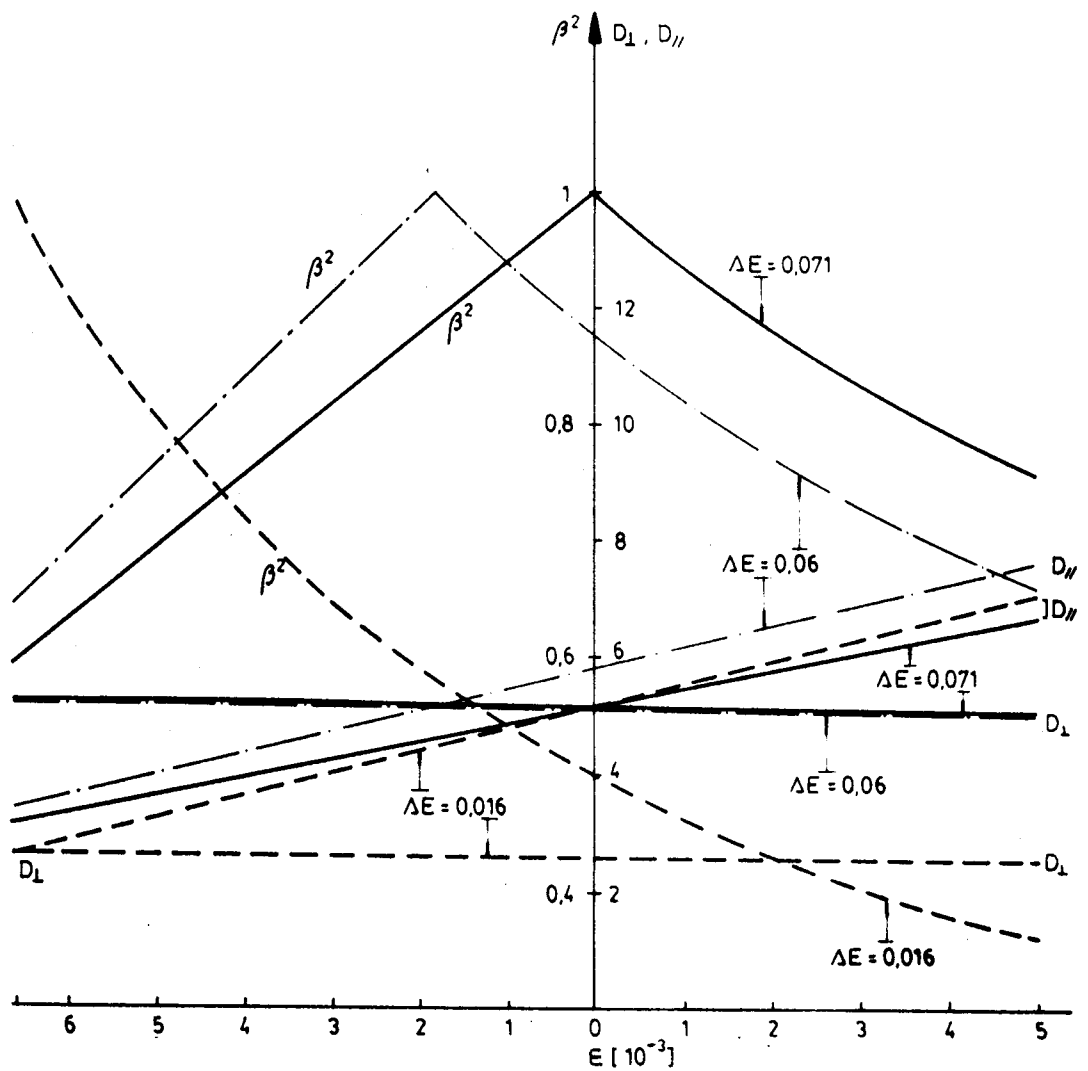


Figura 1.8: Idem Fig.(1.7) para intersticiales con distintos valores de ΔE (0.016eV, 0.06eV y 0.071eV)

Finalmente se estudia la dependencia de la difusividad de intersticiales con la tensión,

cuando se varía la diferencia de energía entre los dos tipos de salto (ΔE). En la Fig.(1.8) se grafican, para el intersticial, D_{\perp} , D_{\parallel} y β^2 versus ϵ , para $\Delta E = 0.071eV, 0.060eV$ y $0.016eV$ y tensión uniaxial en la dirección del eje c , con los valores de los tensores dipolares dados en la Tabla 1.1. Se elige $\Delta E = 0.071$ dado que este valor 'isotropiza' la difusividad ($\beta^2 = 1$). $\Delta E = 0.06$ corresponde al valor calculado por Tomé (Tesis,1982) y equivale a una anisotropía dada por $\beta^2 = 0.884$ en tanto que $\Delta E = 0.016$ corresponde a una anisotropía fuerte dada por $\beta^2 = 0.40$.

En la Fig.(1.8) se puede observar que la anisotropía en la difusión de intersticiales varía fuertemente con la deformación. Para cada valor de ΔE hay un valor de ϵ para el que $D_{\perp} = D_{\parallel}$, lo que significa difusión isotrópica ($\beta^2 = 1$). Es importante notar que la variación de ΔE sólo produce un corrimiento en las curvas que representan D_{\perp} , D_{\parallel} y β^2 , pero no cambia la tendencia en el comportamiento de la difusividad con la deformación.

1.5 Resumen y conclusiones

En la sección 1.1, utilizando una aproximación discreta, se desarrolló una expresión general para calcular la difusividad en un cristal homogéneamente deformado, con deformaciones del orden de 10^{-3} , ec.(1.17). El primer término de esta expresión representa la difusividad en ausencia de tensiones y está relacionado con la anisotropía de la red. El segundo término da cuenta de la interacción del defecto, vía el tensor de elastodifusión, con el campo de deformación ('drift diffusion'). En la sección 1.2 se hace una revisión acerca de las características generales y los parámetros que definen los defectos puntuales en una red *hcp*, con el objeto de calcular en la sección 1.3 una expresión general para los tensores de elastodifusión en esta red, ec.(1.29). Si se analiza esta expresión se concluye que el tensor de elastodifusión da cuenta de : 1) la simetría de la red; 2) la simetría de salto del defecto y 3) los tensores dipolares del defecto en las configuraciones de equilibrio y de salto. En esta sección se calculan, en particular, las expresiones analíticas de las componentes en base \hat{h} del tensor de elastodifusión para la vacancia y el intersticial trigonal en una red *hcp* y para las simetrías de salto del defecto detalladas en la sección 1.2. En la sección 1.4, utilizando los resultados de las secciones precedentes se calculan las componentes del tensor difusividad para vacancias e intersticiales en un material *hcp*, con las características del *Mg*, sometido a una

tensión uniaxial en la dirección del eje c . Se estudia la dependencia de la difusividad con la deformación inducida por la tensión externa uniaxial. Se analiza un rango de deformaciones comprendido entre $(-0.005 \leq \epsilon \leq 0.005)$. De los resultados se concluye que, en este caso, *el comportamiento de la difusividad con la tensión está definida por el parámetro P_T , ec.(1.41), en el que están involucradas las simetrías de los tensores dipolares en las configuraciones de equilibrio y de salto. Para materiales cúbicos, Dederichs et al.(1977) probaron que la solución estacionaria para la difusión bajo tensiones es independiente del tensor dipolar de equilibrio, quedando determinada por la simetría del defecto en su configuración de salto. Esto se debe a que, pese a ser el defecto anisotrópico, la simetría cúbica le permite orientarse a lo largo de tres direcciones ortogonales entre sí y en la expresión del tensor de difusión, ec.(1.14), la suma sobre todas las orientaciones equivalentes del tensor dipolar de equilibrio da como resultado la traza de dicho tensor. En consecuencia, la anisotropía de las orientaciones del defecto en equilibrio se compensa en las ecuaciones de difusión. Esto, como se prueba en este trabajo, no es válido para cristales de estructura *hcp*. En estos cristales, los defectos puntuales tienen una única orientación y, además, la dirección del eje c no es equivalente a las direcciones en el plano basal.*

Por último, se estudia el efecto que produce sobre la difusividad del intersticial la variación de la diferencia de energía entre los dos tipos de salto, (ΔE) , cuando se aplica al material una tensión uniaxial en la dirección del eje c . Se concluye que ΔE *no define el comportamiento de la difusividad con la tensión y que este comportamiento queda determinado por el módulo y el signo de P_T .*

Capítulo 2

Estudio de la dinámica de sumideros en el atrape de defectos puntuales

Como consecuencia de la irradiación un material experimenta cambios dimensionales (crecimiento, fluencia o hinchado). Para entender estos fenómenos se deben estudiar *microscópicamente* los procesos que se van desarrollando bajo irradiación y para ello nada mejor que 'observar' el efecto de una partícula proyectil. Esta, al incidir en el material, impacta contra uno o más átomos de la red cristalina desplazándolos de su posición de equilibrio y dejando sitios vacantes en la red. Los átomos desplazados, dependiendo de la energía adquirida en el impacto, pueden constituirse en nuevos proyectiles o terminar su camino en sitios generalmente intersticiales. Finalmente, y ayudados por la activación térmica, estos intersticiales pueden llegar a ocupar sitios vacantes de la red próximos a ellos, que también fueron creados por la misma irradiación y reconstruir la red original (recombinación vacancia-intersticial). Hay, sin embargo, un porcentaje de estos átomos intersticiales así como también de vacancias, que nuclean ó son absorbidos por otros defectos de la red como dislocaciones, cavidades, bordes de grano, etc. Es justamente la dinámica de estos últimos, como sumideros de vacancias e intersticiales, la que determina los cambios dimensionales que se observan macroscópicamente.

La distribución de sumideros es compleja y hacer un estudio detallado de cómo cada uno de ellos absorbe defectos, para inferir propiedades macroscópicas, sería una tarea imposible de concretar debido a la extensión y complejidad del problema. Para resolverlo es necesario hacer hipótesis y aproximaciones, que llevan a la formulación de ecuaciones que basadas en el comportamiento microscópico reproducen el comportamiento macroscópico.

Una de dichas aproximaciones es la teoría de procesos de reacción (Rate Theory), desarrollada por Wiedersich (1970) y Brailsford y Bullough (1972) que se resume brevemente en la sección 2.1. En la sección 2.2 se define, en forma general, la potencia de un sumidero en el atrape de vacancias e intersticiales. En la sección 2.3 se plantean las ecuaciones y las condiciones de contorno para estudiar la difusión anisotrópica de defectos puntuales hacia un sumidero y finalmente, en la sección 2.4 se explicitan los métodos que se utilizan para resolver las ecuaciones de difusión y calcular los perfiles de concentración de defectos puntuales alrededor del sumidero. En la segunda parte de este Capítulo se aplica lo desarrollado en las secciones anteriores al caso de una dislocación rectilínea de borde. En la sección 2.5 se estudia la difusión anisotrópica de defectos puntuales a una dislocación. En la sección 2.6 se resuelven las ecuaciones de difusión y, por último, en la sección 2.7 se calcula la potencia de la dislocación en el atrape de defectos puntuales.

2.1 Teoría de procesos de reacción (Rate Theory)

La idea central de esta teoría es deducir, a partir de un análisis microscópico, las ecuaciones que permitan reproducir propiedades macroscópicas del material. Para lograrlo se reemplaza el medio real con una distribución discreta y al azar de sumideros por un medio efectivo con una distribución homogénea de sumideros, que absorbe defectos con la misma eficacia que el medio real. Se describen brevemente las ecuaciones que gobiernan este medio efectivo, pudiendo el lector encontrar el desarrollo detallado de las mismas en el artículo de Brailsford y Bullough (1981).

Cuando se irradia un material se producen igual número de vacancias e intersticiales y se incrementa la concentración de defectos con respecto a las concentraciones de equilibrio térmico. Estos defectos se mueven al azar hasta que se recombinan con un defecto opuesto ó son capturados por un sumidero. Se supone que la concentración de intersticiales ó vacancias, C_i ó C_v , en todo punto del material sólo difiere de sus promedios estadísticos $\langle C_i \rangle$ ó $\langle C_v \rangle$, en las proximidades de cada sumidero. Matemáticamente se puede expresar la dinámica de los defectos puntuales diciendo que: la variación en el tiempo de la concentración promedio de defectos, (intersticiales $\langle C_i \rangle$, vacancias $\langle C_v \rangle$), aumenta con la producción de defectos K y disminuye con el número de defectos capturados por unidad de tiempo por

todos los sumideros presentes en el material y con los defectos que se recombinan con un defecto opuesto con probabilidad de captura α . Esto se expresa de la forma:

$$\frac{d \langle C_{i,v} \rangle}{dt} = K - \sum_S I_S - \alpha \langle C_i \rangle \langle C_v \rangle \quad (2.1)$$

Se considera que el número de defectos capturados por todos los sumideros de tipo S por unidad de volumen y por unidad de tiempo, I_S , depende linealmente de la difusividad promedio de intersticiales ó vacancias, $\langle D_{i-v} \rangle$, y de las concentraciones promedio $\langle C_{i-v} \rangle$ como:

$$I_S = k_S^2 \langle D_{i-v} \rangle \langle C_{i-v} \rangle \quad (2.2)$$

k_S^2 es la 'potencia' en el atrape de intersticiales ó vacancias de los sumideros de tipo S distribuidos homogéneamente en el material. k_S^{-1} representa el camino libre medio que un defecto puntual puede recorrer antes de ser capturado por un sumidero y la suma sobre S en la ec.(2.1) significa considerar la acción combinada de los distintos tipos de sumideros presentes en el material. Se supone, además, que todos los sumideros de un dado tipo tienen la misma potencia y que la potencia total para ese tipo de sumidero, k_S^2 , resulta de multiplicar la potencia de un sumidero de tipo S , por la concentración de sumideros de ese tipo presentes en el material.

Si se analiza la ec.(2.1) se concluye que el problema de estudiar la dinámica de defectos puntuales queda resuelto si se conocen las potencias de atrape para cada tipo de sumidero presente en el cristal. En la próxima sección se darán las pautas generales para el cálculo de estas potencias.

2.2 Cálculo de la potencia de sumideros

Como se mostró en la sección anterior, la potencia de todos los sumideros de tipo S , distribuidos homogéneamente en el material, ec.(2.2), está dada por:

$$k_S^2 = \frac{I_S}{\langle D_d \rangle \langle C_d \rangle} \quad (2.3)$$

Dado que esta expresión es idéntica para intersticiales y vacancias, se eliminan los subíndices i y v y se los reemplaza por d (de defectos puntuales).

Si se considera que el flujo de defectos que llega a cada uno de los sumideros de tipo S es Φ , se puede escribir:

$$I_S = C_S \Phi \quad (2.4)$$

siendo C_S la concentración de sumideros de tipo S . El flujo Φ se calcula como:

$$\Phi = \int \int_S \vec{J} \cdot \vec{n} dS$$

donde la integración se hace sobre la superficie del sumidero, \vec{n} es la normal a dicha superficie y \vec{J} es la densidad de corriente de defectos.

Reemplazando la ec.(2.4) en la ec.(2.3) y reordenando se obtiene la potencia de un sumidero de tipo S como:

$$\frac{k_S^2}{C_S} = \frac{\Phi}{\langle D_d \rangle \langle C_d \rangle} \quad (2.5)$$

Considerando que si bien el medio real es anisótropo, el medio efectivo es isótropo y la difusividad media de los defectos puntuales debe ser elegida como un invariante del tensor difusividad en ausencia de tensiones. Teniendo en cuenta estas consideraciones y de acuerdo con Gösele y Seeger (1976), se adopta como difusividad promedio la media geométrica:

$$\langle D_d \rangle = [D_x^0 D_y^0 D_z^0]^{\frac{1}{3}} \quad (2.6)$$

siendo (x, y, z) las direcciones principales del tensor \underline{D}^0 en un sistema cartesiano (se considera simetría hexagonal y la dirección z coincide con la dirección del eje c de la celda hexagonal).

Como consecuencia de esta definición y analizando la ec.(2.2) se concluye que la potencia de sumideros dada por la ec.(2.3) debe reflejar cualquier anisotropía en la difusión, ya sea debida a la orientación del sumidero con respecto a la red ó debida a la presencia de un campo de tensiones. Resulta claro que k_S^2 es una buena elección para caracterizar el poder de atrape de sumideros bajo distintas condiciones.

Finalmente, para calcular la potencia del sumidero, ec.(2.3), es necesario conocer los perfiles de concentración a partir de los cuales se calcula el flujo de defectos \vec{J} y la concentración media de defectos $\langle C_d \rangle$. En las próximas secciones se dan las pautas generales para resolver estos perfiles de concentración.

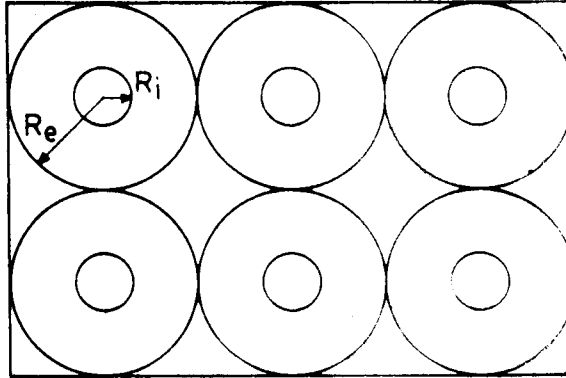


Figura 2.1: Distribución periódica de sumideros; R_i = radio del sumidero; R_e = radio de la celda exterior.

2.3 Difusión de defectos a sumideros

En esta sección se plantean las ecuaciones a resolver, con las condiciones de contorno adecuadas, para estudiar cómo difunden los defectos puntuales producidos por irradiación hacia un sumidero, en presencia de un campo de deformación. Para calcular los perfiles de concentración se considera que los sumideros pueden estar distribuidos en el material de dos formas posibles:

1. Distribución periódica
2. Distribución al azar

2.3.1 Distribución periódica de sumideros

Si se considera que los sumideros forman un arreglo periódico se puede dividir el cristal en una serie de celdas, cada una de ellas con un sumidero en su centro, Fig.(2.1). Estas celdas tienen la misma simetría que el sumidero, por ej., son cilindros en el caso de dislocaciones y esferas en el caso de cavidades esféricas. El radio de la celda exterior, R_e , queda fijado por la concentración de sumideros y R_i es el radio del sumidero.

Como todos los sumideros de un dado tipo tienen la misma potencia, sólo es necesario calcular los perfiles de concentración de defectos en una celda. Las ecuaciones de continuidad para intersticiales ó vacancias en la celda, toman la forma:

$$\frac{\partial C_{i-v}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{i-v} = K - \alpha C_i C_v \quad (2.7)$$

siendo C_i, C_v la concentración de intersticiales y vacancias, \vec{J}_i, \vec{J}_v , los respectivos flujos, K la producción de defectos puntuales y α el coeficiente de recombinación. En el estado estacionario y suponiendo despreciable la recombinación de defectos, aproximación que fue justificada por Brailsford et al.(1979) y Hayns (1979), la ec.(2.7) se transforma en:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = K \quad (2.8)$$

Como la distribución es periódica la densidad de corriente de defectos normal a la superficie de la celda, \vec{J}_n , debe anularse sobre dicha superficie. Si además se considera que el sumidero es perfecto, condición de contorno de Smoluchowski, se debe anular la concentración de defectos sobre la superficie del sumidero. Las condiciones de contorno que describen este modelo (ver Fig.(2.2-a)), resultan:

$$\begin{aligned} C(R_i) &= 0 \\ \vec{J}_n(R_s) &= 0 \end{aligned} \quad (2.9)$$

La concentración media de defectos resulta de promediar el perfil de concentraciones obtenido de resolver la ec.(2.8) con las condiciones de contorno dadas por la ec.(2.9).

2.3.2 Distribución al azar de sumideros

En este caso, como en el modelo anterior, se estudia un solo sumidero, de radio R_i , pero se reemplaza la producción homogénea de defectos, K , por una fuente de defectos alejada del sumidero que genera una concentración constante de defectos, C_s , a una distancia R_s del centro del sumidero (Heald y Speight (1975), Wolfer y Ashkin (1975),(1976), y Mansur y Wolfer (1978)). También en este modelo se considera la condición de sumidero perfecto, Fig.(2.2-b). La ecuación de continuidad, ec.(2.7), en el caso de estudiar los perfiles de concentración en estado estacionario, toma la forma:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (2.10)$$

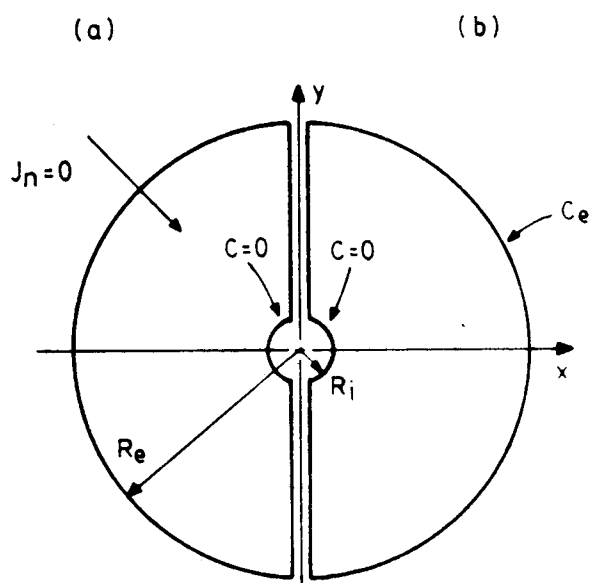


Figura 2.2: Condiciones de contorno. (a) Distribución periódica de sumideros, (b) Distribución al azar de sumideros

habiéndose considerado la recombinación despreciable. Las condiciones de contorno para esta distribución son:

$$\begin{aligned} C(R_i) &= 0 \\ C(R_e) &= C_e \end{aligned} \quad (2.11)$$

En este caso se toma el valor de la concentración media en la ec.(2.3) igual a C_e .

De estas dos distribuciones, en este trabajo se resuelve la más adecuada para el problema tratado y en algunos casos se compara críticamente con la otra condición planteada.

2.4 Métodos de cálculo

Para resolver las ecuaciones (2.8) y (2.10) con sus correspondientes condiciones de contorno se utilizan dos métodos de cálculo: uno numérico y otro analítico.

El método numérico es más preciso y permite incluir en los cálculos no sólo el campo de deformación homogéneo externo, sino también el campo elástico del sumidero. Sin embargo

tiene dos desventajas importantes: una es que consume mucho tiempo de computación y la otra es que cada cálculo es válido para una serie de parámetros fijos y cuando se varía uno solo de estos parámetros se debe rehacer el cálculo.

Como alternativa, se reemplaza al sumidero y su campo propio, por un sumidero hueco de radio efectivo R_e . Se resuelve *analíticamente* el problema simplificado de difusión de defectos puntuales hacia un sumidero de radio efectivo R_e , en un medio anisotrópico, incluyendo explícitamente el efecto de deformar homogéneamente el cristal en una dirección arbitraria. Si bien el método analítico recurre a varias simplificaciones, su cálculo es más ágil y permite introducir los resultados en una teoría más general.

A continuación se describen brevemente ambas aproximaciones de cálculo.

2.4.1 Método numérico

Para calcular el perfil de concentraciones de defectos alrededor de un sumidero se utiliza el modelo de difusión de defectos, como un proceso de saltos térmicamente activados, descrito en la sección 1.1. El método numérico permite resolver las ecuaciones (2.8) y (2.10) con una técnica de diferencias finitas (Tomé et al., 1982). La densidad de corriente de defectos, dada por la ecuación (1.3), se reemplaza en las ecuaciones (2.8) y (2.10). Al calcular la interacción entre el sumidero y el defecto, dada por la ec. (1.11), se incluyen el campo elástico del sumidero y un campo homogéneo externo.

Se analiza en detalle la aplicación de este método en la segunda parte de este Capítulo y en el Capítulo 3, en los que se estudian la dislocación rectilínea de borde y la cavidad esférica, respectivamente, como sumideros de defectos puntuales.

2.4.2 Método analítico

Con este método se trata de encontrar una aproximación alternativa, que permita llegar a soluciones analíticas de la ecuación de difusión que dependan de las magnitudes físicas del problema (por ejemplo: concentración de sumideros, orientación de los mismos, magnitud y orientación del campo de tensiones). Esta solución no incluye el campo de deformación propio del sumidero y la idea es reemplazarlo por un radio efectivo R_e con la geometría adecuada. El valor del radio efectivo resulta de ajustar los resultados de la aproximación analítica a los

más precisos de la aproximación numérica, en el caso que estos últimos incluyan el campo propio del sumidero.

Para la corriente de defectos se utiliza la expresión aproximada dada por la ec.(1.8), en la que se conserva el carácter 'discreto' de la difusión vía el tensor difusividad \underline{D} , ec.(1.9).

Cuando la corriente de defectos tiene un término de deriva, sólo se puede encontrar una solución analítica a la ecuación de difusión cuando la energía de interacción $E(\vec{r})$ toma formas especiales y la difusividad es isótropa y homogénea.

En este trabajo se resuelven analíticamente las ecuaciones (2.8) y (2.10) en un medio con difusividad anisotrópica, para una dislocación y una cavidad esférica reemplazando a éstas por un cilindro hueco y una esfera hueca, respectivamente, suprimiendo así el campo de los sumideros. La energía de interacción $E(\vec{r})$ representa sólo la interacción entre el defecto y el campo externo homogéneo aplicado. Por esta razón, el gradiente de $E(\vec{R})$ se anula y el término de deriva en la ec.(1.8) desaparece. La difusividad se hace homogénea, reteniendo su anisotropía. Bajo la aproximación descrita, la corriente de defectos toma la forma:

$$\vec{J} = -\underline{D}\vec{\nabla}C \quad (2.12)$$

y reemplazando esta expresión en las ecs.(2.8) y (2.10) respectivamente, estas últimas se expresan como:

$$\vec{\nabla} \cdot (\underline{D}\vec{\nabla}C) = -K \quad (2.13)$$

y

$$\vec{\nabla} \cdot (\underline{D}\vec{\nabla}C) = 0 \quad (2.14)$$

Las soluciones de las ecs.(2.13) y (2.14), con sus correspondientes condiciones de contorno, representan el perfil de concentraciones alrededor de un sumidero, para una distribución periódica y una distribución al azar de sumideros, respectivamente.

Estas ecuaciones, con sus correspondientes condiciones de contorno, serán resueltas en este Capítulo para el cilindro hueco y en el Capítulo 3 para la cavidad esférica.

2.5 Difusión de defectos a dislocaciones

Resolver el problema de la difusión de defectos puntuales a dislocaciones, en un material sometido a tensiones, resulta de interés tecnológico para entender, por ejemplo, mecanismos

de deformación bajo irradiación. Para resolver correctamente el problema de difusión, como se prueba en el primer capítulo de este trabajo, es necesario utilizar un modelo discreto que tenga en cuenta las simetrías de la red, del defecto y del campo de deformación. Con un modelo discreto Tomé et al.(1982), Savino y Tomé (1982) y Woo y Savino (1983) resuelven el problema de difusión para algunas orientaciones de dislocaciones y loops infinitesimales en cristales cúbicos. El objetivo de estos trabajos es comprobar si la atracción preferencial inducida por tensión (SIPA), de defectos puntuales por dislocaciones favorablemente orientadas respecto de la tensión aplicada, tiene un efecto importante en el incremento de la fluencia ('creep') bajo irradiación. Tomé (Tesis, 1982), Woo (1984), Smetniansky et al.(1987,a-b) resuelven el problema para materiales de estructura *hcp*. En estos trabajos se concluye que el factor determinante en la atracción preferencial de defectos, inducida por tensión, es la difusión anisotrópica de esos defectos puntuales (SIPA-AD).

El objetivo de esta parte del trabajo es estudiar la difusión de defectos puntuales a dislocaciones de borde en cristales *hcp* y calcular la potencia de atrape de dichas dislocaciones. Aún en ausencia de tensiones externas, la anisotropía intrínseca en la difusividad puede originar atracción preferencial (SIPA-AD) dando origen a cambios de forma en el material (crecimiento bajo irradiación).

A continuación se plantean las ecuaciones que permiten resolver el problema de la difusión de defectos a dislocaciones.

2.5.1 Ecuaciones de difusión. Condiciones de contorno

Para estudiar la difusión de defectos producidos por irradiación hacia una dislocación se considera una dislocación de borde infinita. Con esta suposición el problema tiene simetría de traslación en la dirección de la línea de la dislocación y basta con estudiar la difusión en un plano perpendicular a dicha línea (simetría cilíndrica).

Si las dislocaciones forman un arreglo periódico, el cristal queda dividido en celdas cilíndricas, de radios R_c , colineales con la dislocación. Este radio esté relacionado con la densidad de dislocaciones, ρ_D , por la relación: $R_c = (\pi\rho_D)^{-\frac{1}{2}}$ y debido a la periodicidad, el flujo neto de defectos a través de las paredes del cilindro de radio R_c debe anularse. Si, además, se considera a la dislocación un sumidero ideal de radio R_s (R_s es del orden de unas

pocas distancias atómicas), la ecuación que nos permite resolver el perfil de concentraciones, en estado estacionario, alrededor de la dislocación, ec.(2.8), tiene la forma:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = K \quad (2.15)$$

con las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} C(R_i, \theta) &= 0 \\ J_r(R_e, \theta) &= 0 \end{aligned} \quad (2.16)$$

Si, en cambio, se considera que la dislocación es un sumidero perfecto, pero se reemplaza la producción K por una fuente de defectos que produce una concentración constante C_e en R_e , se debe resolver, ec.(2.10):

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (2.17)$$

con las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} C(R_i, \theta) &= 0 \\ C(R_e, \theta) &= C_e \end{aligned} \quad (2.18)$$

Tanto las condiciones de contorno representadas por la ec.(2.16) como las correspondientes a la ec.(2.18) se esquematizan en la Fig.(2.3). Como ya se señaló en la sección 2.1 estas ecuaciones deben ser resueltas para una sola dislocación.

En la solución de este problema y para ambas condiciones de contorno se considera que las dislocaciones son los únicos sumideros presentes en el material.

2.6 Solución de la ecuación de difusión

Se resuelve analíticamente la ecuación de difusión planteada por las ecs.(2.15) y (2.16) y se muestra la solución a las ecs.(2.17) y (2.18) desarrollada por Woo v Gösele (1983) y Woo (1984). La solución numérica fue estudiada por Tomé (Tesis, 1982) y dado que permite incluir en los cálculos el campo elástico del sumidero y el campo externo se utiliza como patrón para chequear los resultados analíticos. A continuación se hace una breve revisión del método numérico para lograr mayor claridad en la comparación de resultados.

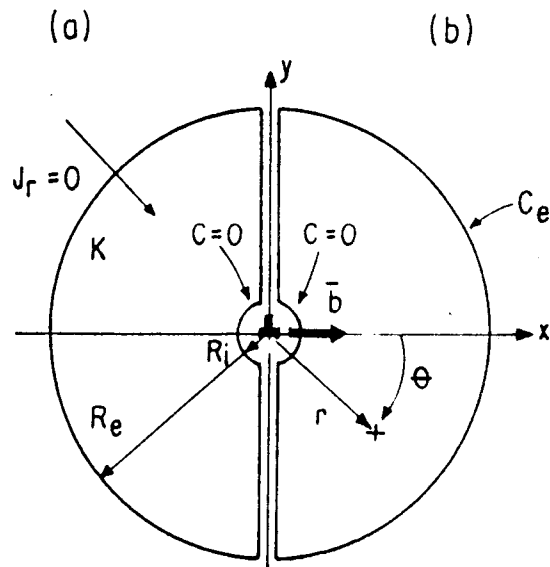


Figura 2.3: Diferentes condiciones de contorno para la concentración de defectos puntuales alrededor de una dislocación con vector de Burgers \vec{b} . (a) Distribución periódica de dislocaciones. (b) Distribución al azar de dislocaciones

2.6.1 Solución numérica

Tomé et al.(1982) resuelven con un método numérico el problema de la difusión de defectos puntuales a dislocaciones en un cristal de estructura cúbica. Tomé (Tesis, 1982), siguiendo el mismo procedimiento, extiende dicho estudio a la difusión anisotrópica en una red *hcp*. En el presente trabajo se utilizan códigos de cálculo desarrollados por Tomé (Tesis, 1982) y se los expande para considerar sumideros distribuidos al azar y los tres sistemas de dislocaciones de la red *hcp*: prismático, basal y piramidal.

Se utiliza la expresión para la densidad de flujo de defectos dada por la ec.(1.3). En el caso de la red *hcp*, este vector toma la forma:

$$\vec{J}(\vec{R}_i) = \sum_{j=1}^N \frac{\nu_0}{2} \exp(-Q^j/kT) [C(\vec{R}_i) \exp(E(\vec{R}_i)/kT) - C(\vec{R}_j) \exp(E(\vec{R}_j)/kT)] \vec{s}^j \quad (2.19)$$

donde las energías de interacción están dadas por la ec.(1.11).

La difusión de defectos puntuales a una dislocación infinita es, como ya se mencionó en la sección anterior, un problema bidimensional independiente de la dirección de la línea de la dislocación. Se estudia, entonces, la difusión en un plano perpendicular a la línea de la dislocación. Se resuelve el problema utilizando un esquema de diferencias finitas con una malla caracterizada por las coordenadas (r, θ) , que se muestra en la Fig.(2.4). Esta malla se genera con un conjunto de circunferencias de radios R_M , concéntricas con la dislocación, divididas por un conjunto de rectas radiales separadas entre si en $\Delta\theta$. Para construir la malla se define

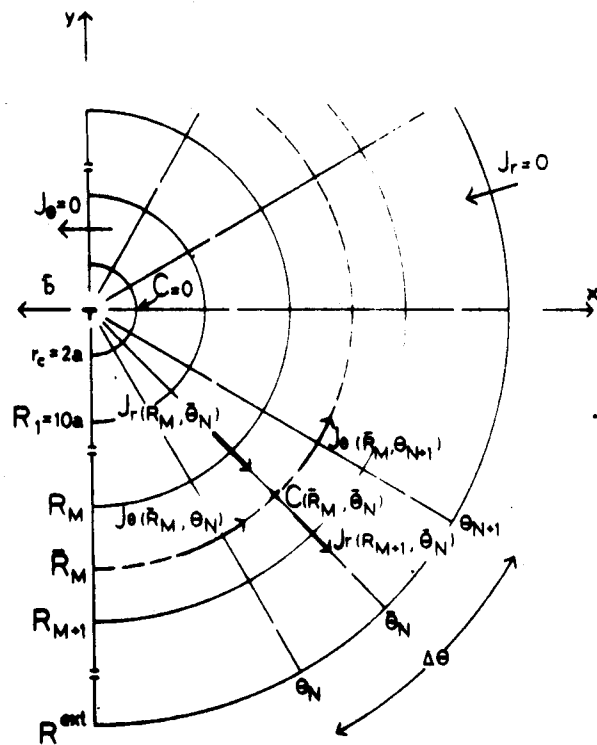


Figura 2.4: Malla utilizada para resolver el problema de difusión de defectos a una dislocación por el método de diferencias finitas.

el valor del primer radio, R_1 , y se toma el incremento de ese radio igual al arco $R_1 \Delta\theta$ de modo que el segundo radio resulta: $R_2 = R_1 + R_1 \Delta\theta$, y así sucesivamente. Esto permite una

mayor densidad de nodos cerca del núcleo de la dislocación lo que favorece la convergencia del método de diferencias finitas, pues en esa región los gradientes de concentraciones son más pronunciados.

Cada celda de la malla está caracterizada por un radio R_M y un ángulo θ_N . Las celdas aumentan su tamaño al alejarse del sumidero. El centro geométrico de cada celda está dado por las coordenadas $(\bar{R}_M, \bar{\theta}_N)$:

$$(\bar{R}_M, \bar{\theta}_N) = \left[\left(\frac{R_M^2 + R_{M+1}^2}{2} \right)^{\frac{1}{2}}, \frac{\theta_N + \theta_{N+1}}{2} \right] \quad (2.20)$$

con $M = 1, M_T$ y $N = 1, N_T$. Este centro geométrico tiene asociado un valor de la concentración $C(\bar{R}_M, \bar{\theta}_N) = C_{MN}$

Sobre cada elemento de la malla, en estado estacionario, se impone que el número de defectos que se crea sea igual al flujo de defectos a través de las paredes del mismo obteniéndose un sistema de ecuaciones de la forma:

$$\begin{aligned} & [J_r(R_{M+1}, \bar{\theta}_N) \times R_{M+1} - J_r(R_M, \bar{\theta}_N) \times R_M](\theta_{N+1} - \theta_N) + \\ & + [J_\theta(R_M, \theta_{N+1}) - J_\theta(R_M, \theta_N)](R_{M+1} - R_M) = \\ & = K \left(\frac{\theta_{N+1} - \theta_N}{2} \right) (R_{M+1}^2 - R_M^2) \end{aligned} \quad (2.21)$$

con $M = 1, M_T$ y $N = 1, N_T$. Los vectores flujo que aparecen en la ec.(2.21) se calculan con la ec.(2.19). Se hace coincidir el sitio de equilibrio i con el punto determinado por las coordenadas (R, θ) donde se desea calcular \vec{J} . Las concentraciones $C(\vec{R}_i)$ y $C(\vec{R}_j)$ en (2.19) se interpolan linealmente de las concentraciones C_{MN} asociadas a cada elemento de la malla (consultar el trabajo de Tesis de Tomé (1982) para una descripción detallada de este procedimiento). Una vez obtenidas las $C(\vec{R}_i)$ y $C(\vec{R}_j)$ en función de las C_{MN} se reemplazan en la ec.(2.19) y se utilizan los vectores resultantes \vec{J} en la ec.(2.21). Se obtiene así un sistema lineal de ecuaciones en las incógnitas C_{MN} .

Con el método de diferencias finitas, el problema de calcular los perfiles de concentración alrededor de una dislocación se reduce a invertir una matriz dada por el sistema (2.21).

Es importante señalar que si bien al calcular \vec{J} en un sitio \vec{R}_i se supone que éste es un sitio de equilibrio del defecto, la configuración de sitios vecinos de equilibrio \vec{R}_j , no queda determinada. Por este motivo se debe calcular \vec{J} para cada una de las dos configuraciones distintas de la vacancia y las cuatro del intersticial trigonal y promediar los \vec{J} así obtenidos.

En el mismo trabajo, Tomé (Tesis, 1982) obtiene la concentración promedio en la celda periódica, que después utiliza para calcular la potencia de la dislocación, que resulta:

$$\langle C \rangle = \frac{\sum_{M=1}^{M_T} (R_{M+1}^2 - R_M^2) \sum_{N=1}^{N_T} C(\bar{R}_M, \bar{\theta}_N)}{N_T \sum_{M=1}^{M_T} (R_{M+1}^2 - R_M^2)} \quad (2.22)$$

2.6.2 Solución analítica

En esta sección se resuelve analíticamente el problema de la difusión anisotrópica de defectos puntuales a un cilindro hueco de radio R_1 , con las dislocaciones ordenadas en un arreglo periódico.

Se considera el problema bidimensional y se estudia la difusión de defectos en un plano perpendicular al eje de la dislocación. Este plano queda definido por los ejes x e y que diagonalizan el tensor difusividad \underline{D} , dado por la ec.(1.17). En este plano se puede escribir la ecuación de conservación (2.13) de la forma:

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = -K \quad (2.23)$$

D_x y D_y son los autovalores de \underline{D} en el plano perpendicular a la línea de la dislocación.

Siguiendo el procedimiento utilizado por Woo y Gösele (1983) se define el cambio de variables:

$$x' = \beta^{-\frac{1}{2}} x \quad y' = \beta^{\frac{1}{2}} y$$

con

$$\beta = \left(\frac{D_x}{D_y} \right)^{\frac{1}{2}}$$

con el que la ec.(2.23) se transforma en la ecuación de Poisson:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y'^2} = -\frac{K}{(D_x D_y)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.24)$$

y las condiciones de contorno sobre las circunferencias de radios R_1 y R_2 se transforman en condiciones de contorno sobre elipses de la forma:

$$\frac{x'^2}{\beta^{-1}} + \frac{y'^2}{\beta} = R_{i,e}^2 \quad (2.25)$$

siendo los valores de los semiejes de las elipses $\beta^{-\frac{1}{2}}$ y $\beta^{\frac{1}{2}}$. Una forma de resolver la ec.(2.24), con las condiciones de contorno impuestas sobre superficies elípticas, consiste en utilizar

coordenadas cilíndricas elípticas definidas como (ver Spiegel, 1968):

$$\begin{aligned}x' &= A \cosh \eta \cos \psi \\y' &= A \sinh \eta \sin \psi\end{aligned}\quad (2.26)$$

con $0 \leq \eta \leq \infty$, $0 \leq \psi \leq 2\pi$.

Para valores paramétricos de η las ecs.(2.26) representan elipses homofocales en el plano (x', y') (Churchill, 1948). Si $\eta = \eta_i$ la elipse queda representada por la ecuación:

$$\frac{x'^2}{A^2 \cosh^2 \eta_i} + \frac{y'^2}{A^2 \sinh^2 \eta_i} = 1 \quad (2.27)$$

con semiejes $A \cosh \eta_i$ y $A \sinh \eta_i$ y con foco en A . Si ahora se elige η_i de modo que una de las superficies definidas por la ec.(2.25), por ejemplo la interior, se corresponda con la elipse definida por η_i , comparando las ecs.(2.25) y (2.27) se obtiene:

$$\begin{aligned}A^2 \cosh^2 \eta_i &= \beta^{-1} R_i^2 \\A^2 \sinh^2 \eta_i &= \beta R_i^2\end{aligned}\quad (2.28)$$

y de resolver este sistema, se encuentra que:

$$\eta_i = \tanh^{-1} \beta = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \beta}{1 - \beta} \quad (2.29)$$

y:

$$A = R_i \beta^{-\frac{1}{2}} (1 - \beta^2)^{\frac{1}{4}} \quad (2.30)$$

La segunda igualdad en (2.29) es válida sólo si $|\beta| < 1$ lo que significa $D_x < D_y$. Si esto no se cumple los ejes x e y deben ser intercambiados.

Se puede demostrar (ver Apéndice A) que si $\beta^2 > 0.4$ y $(R_e/R_i) \gg 1$ la superficie exterior (definida por R_e en la ec.(2.25)) puede ser descrita en forma aproximada por el parámetro:

$$\eta_e = \frac{1}{2} \ln \left[\left(\frac{R_e}{R_i} \right)^2 \frac{8\beta^2}{(1 - \beta^4)} \right] \quad (2.31)$$

En coordenadas cilíndricas elípticas, la ecuación de Poisson (2.24) para el cilindro hueco, se transforma en:

$$\frac{1}{A^2 (\sinh^2 \eta + \sin^2 \psi)} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial \psi^2} \right) = - \frac{K}{(D_x D_y)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.32)$$

y las condiciones de contorno correspondientes, ecs.(2.16), toman la forma:

$$\begin{aligned} C(\eta_i, \psi) &= 0 \\ J_n(\eta_e, \psi) &= 0 \end{aligned} \quad (2.33)$$

representando $J_n(\eta_e, \psi)$ la componente del vector flujo normal a la superficie definida por η_e .

La solución general de la ec.(2.32) se puede escribir como la combinación de una solución particular C_p de la no homogénea, más una solución general de la ecuación homogénea C_h , de la forma:

$$C = C_p + C_h$$

La solución detallada de la ec.(2.32), con las condiciones de contorno (2.33), se desarrolla en el Apéndice B y el resultado es:

$$\begin{aligned} C_p &= -\frac{KA^2}{8[D_x D_y]^{\frac{1}{2}}} (\cosh 2\eta + \cos 2\psi) + B_1 \eta \\ C_h &= \sum_{k=0}^{\infty} (A_{1k} \sinh k\eta + A_{2k} \cosh k\eta)(A_{3k} \sin k\psi + A_{4k} \cos k\psi) \end{aligned} \quad (2.34)$$

Las constantes de integración B_1 y A_{ik} se obtienen de las restricciones impuestas por las condiciones de contorno (2.33) y la simetría ortotrópica del problema. Finalmente, la solución para la concentración resulta:

$$\begin{aligned} C(\eta, \psi) &= \frac{KA^2}{4[D_x D_y]^{\frac{1}{2}}} \left\{ \frac{\cosh 2\eta_i - \cosh 2\eta}{2} + (\eta - \eta_i) \sinh 2\eta_e + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\cos 2\psi}{2} \left[\frac{\cosh 2(\eta - \eta_e)}{\cosh 2(\eta_i - \eta_e)} - 1 \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.35)$$

con A , η_i y η_e dados por las ecs.(2.30), (2.29) y (2.31). La concentración $C(\eta, \psi)$ converge en el límite, cuando $\beta \rightarrow 1$, al valor de la concentración que corresponde al caso isótropo y que se resuelve en el Apéndice C.

Para resolver el mismo problema pero considerando distribución al azar de dislocaciones, ecs.(2.17) y (2.18), se utiliza la misma transformación de coordenadas y la ec.(2.17) se transforma en :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y'^2} = 0$$

que en coordenadas cilíndricas elípticas queda expresada de la forma :

$$\frac{1}{A^2(\sinh^2 \eta + \sin^2 \psi)} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial \psi^2} \right) = 0$$

con las condiciones de contorno :

$$\begin{aligned} C(\eta_i, \psi) &= 0 \\ C(\eta_e, \psi) &= C_e \end{aligned} \quad (2.36)$$

La solución hallada por Woo y Gösele (1983) resulta :

$$C(\eta) = \frac{\eta - \eta_i}{\eta_e - \eta_i} C_e \quad (2.37)$$

Las expresiones analíticas para los perfiles de concentración, ecs.(2.35) y (2.37), son soluciones de las ecs.(2.15) y (2.17) respectivamente. Comparándolas se pueden evaluar cuantitativamente las diferencias entre las dos formulaciones. En la próxima sección se evalúan las potencias de atrape de una dislocación asociadas a cada una de las soluciones.

2.7 Potencia de la dislocación

De acuerdo con la sección 2.2, se define la potencia de una dislocación como:

$$\frac{k_D^2}{\rho_D} = \frac{\Phi}{\langle D_d \rangle \langle C_d \rangle} \quad (2.38)$$

siendo ρ_D la densidad de dislocaciones. El flujo de defectos, Φ , a cada dislocación, resulta:

$$\Phi = \int \int_S J_n dS$$

J_n es la componente del vector flujo de corriente normal a la superficie del sumidero y S es la superficie del sumidero.

La concentración media de defectos, para una *distribución periódica* de dislocaciones, es:

$$\langle C_d \rangle = \frac{\int \int_{S'} C dS'}{S'} \quad (2.39)$$

efectuándose este promedio sobre la superficie limitada por las circunferencias de radios R_i y R_e para el cálculo numérico y la superficie limitada por la elipses definidas por η_i y η_e para el cálculo analítico.

Si la distribución de dislocaciones es al azar, la concentración media de defectos se toma como :

$$\langle C_d \rangle = C_e$$

En esta sección, utilizando la aproximación analítica y distribución periódica de dislocaciones, se calcula $\langle C_d \rangle$ y Φ (ver detalles del cálculo en el Apéndice D). Se derivan, además, expresiones paramétricas para la potencia de atrape del cilindro hueco, como función de las componentes principales del tensor difusividad (D_x y D_y). Los resultados se comparan críticamente con las soluciones obtenidas por Woo y Gösele (1983) y Woo (1984) para una distribución al azar de dislocaciones (ver el detalle de este cálculo en el Apéndice D).

Desarrollando los cálculos descriptos se encuentra una expresión general para la potencia del cilindro hueco, de la forma:

$$\frac{k^2}{\rho_D} = \frac{2\pi\beta}{g(\eta_i, \eta_e)} \frac{D_y}{\langle D_d \rangle} \quad (2.40)$$

Para la condición de distribución periódica de dislocaciones, la función $g(\eta_i, \eta_e)$ resulta:

$$\begin{aligned} g(\eta_i, \eta_e) = & \frac{(\frac{1}{2} \cosh 2\eta_i - \eta_i \sinh 2\eta_e - \frac{1}{4})}{\sinh 2\eta_e - \sinh 2\eta_i} + \\ & + \sinh 2\eta_e \left[\frac{\eta_e \sinh 2\eta_e - \eta_i \sinh 2\eta_i - \frac{1}{2} \cosh 2\eta_e + \frac{1}{2} \cosh 2\eta_i}{(\sinh 2\eta_e - \sinh 2\eta_i)^2} \right] + \\ & + \frac{\tanh 2(\eta_i - \eta_e)}{4(\sinh 2\eta_e - \sinh 2\eta_i)^2} - \frac{\sinh 2\eta_e \sinh^2 \eta_e - \sinh 2\eta_i \sinh^2 \eta_i}{2(\sinh 2\eta_e - \sinh 2\eta_i)^2} \end{aligned} \quad (2.41)$$

Cuando $\beta \rightarrow 1$, k^2/ρ tiende al valor que se obtiene para el caso isótropo y que se calcula en el Apéndice E.

La potencia del sumidero derivada por Woo y Gösele (1983), para distribución al azar de dislocaciones, tiene la forma de la ec.(2.40) pero en este caso $g(\eta_i, \eta_e)$ está dada por:

$$g(\eta_i, \eta_e) = \ln \left[\left(\frac{R_e}{R_i} \right) \left(\frac{\beta + \beta^{-1}}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{\beta^{\frac{1}{2}} + \beta^{-\frac{1}{2}}}{2} \right)^{-1} \right] \quad (2.42)$$

Si se observa la forma de las expresiones de η_i y η_e ecs.(2.29) y (2.31) y las correspondientes a la potencia de la dislocación, ecs.(2.40 - 2.42), queda claro que independientemente de las condiciones de contorno utilizadas, las potencias de atrape de la dislocación son funciones de los cocientes: $\beta = (D_x/D_y)^{\frac{1}{2}}$ y $\alpha = (R_e/R_i)$ y no dependen de la producción de defectos por unidad de tiempo K , ni de la concentración sobre el contorno C_e .

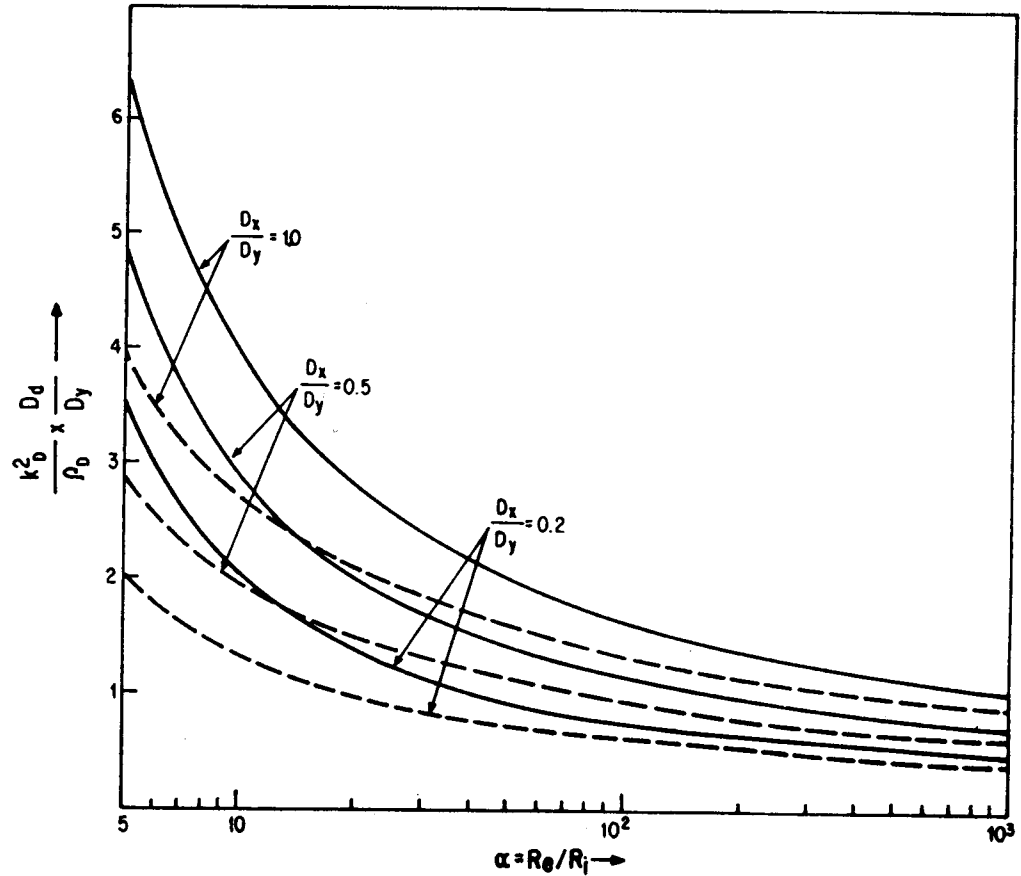


Figura 2.5: Potencia de una dislocación de borde en función del cociente entre el radio de la celda, R_c , y el radio de dislocación, R_i . Línea llena: distribución periódica de dislocaciones. Línea de trazos: distribución al azar de dislocaciones.

Las potencias del cilindro hueco, dadas por las ecuaciones (2.40) a (2.42), se representan en la Fig.(2.5) para cada una de las condiciones de contorno y usando valores paramétricos de β . Al compararlas resulta evidente que, para los mismos valores de β y α , las potencias del sumidero son sistemáticamente más altas cuando se emplea la aproximación de sumideros periódicos, en lugar de considerar un reservorio que mantiene concentración constante C_e en R_c . Esta diferencia, que no es despreciable aun para valores relativamente grandes de α , crece a medida que α decrece. En consecuencia es necesario estudiar la física del problema, para decidir qué condición de contorno se elige al modelizar la migración de defectos producidos por irradiación hacia dislocaciones.

2.8 Resultados y conclusiones

En esta sección se calculan las potencias de dislocaciones de borde en el atrape de vacancias e intersticiales predichas con la aproximación analítica y se las compara con las obtenidas por Tomé (Tesis, 1982) con la aproximación numérica.

De los resultados analíticos para el cilindro hueco, derivados en las secciones anteriores, se concluye que éstos dependen paramétricamente de la relación entre D_x y D_y . Como se muestra en la sección 1.1, la difusividad desarrollada a primer orden en la deformación está dada por dos términos: uno de orden cero que no depende de la deformación y manifiesta la anisotropía de la red; el otro término depende linealmente de la deformación y del campo de distorsión del defecto vía sus tensores dipolares de equilibrio y de salto. Esto significa que si se pretende hacer un cálculo acorde con el fenómeno real, se deben conocer los parámetros asociados con el defecto. En este trabajo se utilizan resultados teóricos de defectos puntuales en Mg (estructura hcp) pero se trata de derivar conclusiones generales válidas para otros materiales con la misma estructura. Las configuraciones de vacancias e intersticiales, sus respectivos tensores dipolares y los valores de D^0 utilizados son los detallados en la sección 1.2 y figuran en la Tabla 1.1, para una temperatura de $700K$.

Pese a que el sistema de dislocación activo en Mg es el basal, con el fin de obtener resultados más generales para la red hcp , se calculan las potencias de dislocaciones en los sistemas basal y prismático (que se muestran en la Fig.(2.6)) y en el sistema piramidal:

$$(\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle, \{1\bar{1}00\} \langle 11\bar{2}0 \rangle \text{ y } \{10\bar{1}1\} \langle 2\bar{1}\bar{1}\bar{3} \rangle)$$

respectivamente. Debido a que la línea de cada una de estas dislocaciones forma un ángulo distinto con el eje c , la difusividad en el plano perpendicular a esta línea es distinta para cada sistema aún en ausencia de tensiones.

Se usa para el cálculo un campo de tensiones uniaxial, en tres direcciones distintas, Fig.(2.7):

I Perpendicular a la línea de dislocación (ó eje del cilindro hueco) y paralelo al vector de Burgers.

II Perpendicular a la línea de la dislocación (ó eje del cilindro hueco) y al vector de Burgers.

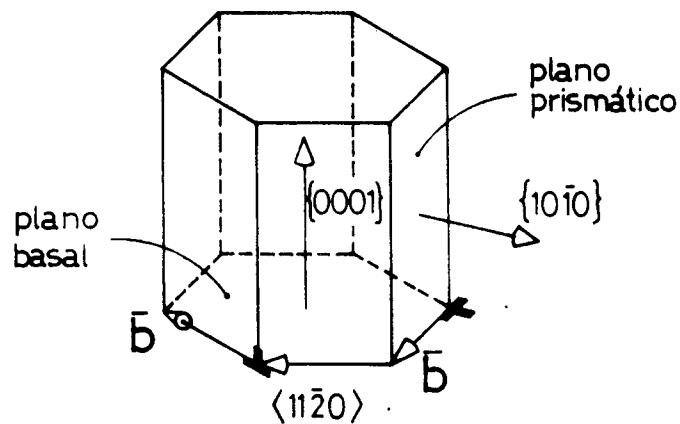


Figura 2.6: Dislocaciones rectilíneas de borde, basales y prismáticas, en una estructura hcp.

III Paralelo a la línea de la dislocación (ó eje del cilindro hueco)

Para evaluar el campo de deformación de la dislocación y el externo se considera isotropía elástica, dependiendo éstos sólo de la relación de Poisson, ν , con un valor $\nu = 0.273$. Tomé y Savino (1976) demostraron que el efecto de la anisotropía elástica en el campo de la dislocación y el campo externo, para la evaluación de su energía de interacción con un defecto puntual, es despreciable en cristales hcp siendo, en cambio, relevante la anisotropía del tensor dipolar del defecto. Los valores de la deformación elástica a lo largo de los ejes de tensión se varían desde $\epsilon^{est} = 0$ hasta $\epsilon^{est} = 0.005$ y con las componentes transversales dadas por $(-\nu\epsilon^{est})$.

Para el radio exterior, R_e , se toman tres valores distintos correspondiendo a las siguientes densidades de dislocaciones:

$$\rho_1 = 8 \times 10^9 \text{ 1/cm}^2$$

$$\rho_2 = 3 \times 10^{10} \text{ 1/cm}^2$$

$$\rho_3 = 1.1 \times 10^{11} \text{ 1/cm}^2$$

Cuando se usa el método numérico de diferencias finitas, la condición de contorno $C(R_i) = 0$ se impone directamente sobre la línea de la dislocación ($R_i = 0$). Esta elección simplifica las comparaciones con los resultados del cilindro hueco porque si R_i fuera distinta de cero se

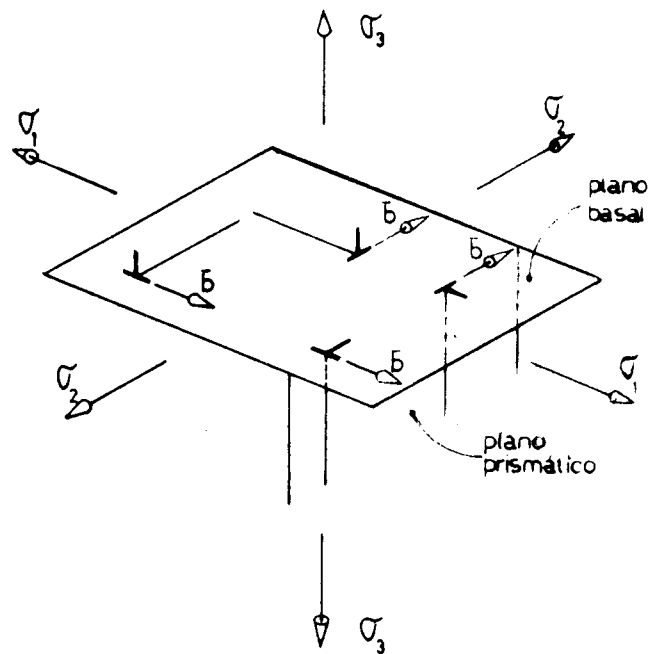


Figura 2.7: Orientación de la tensión externa respecto de las dislocaciones basales y prismáticas.

estaría resolviendo la superposición de dos problemas: el cilindro hueco más el campo de la dislocación.

Se calcula, utilizando la aproximación numérica, la potencia de dislocaciones en el atrape de vacancias e intersticiales en función de la deformación externa y se grafican los resultados en la Fig.(2.8). Del análisis surgen las siguientes conclusiones:

- En ausencia de campo externo ($e^{ext} = 0$) y para un dado defecto y una densidad de dislocaciones, la potencia de atrape es distinta para cada tipo de dislocación. Esta dependencia de la potencia de atrape con la orientación de la dislocación respecto de la red cristalina se debe a la anisotropía intrínseca del tensor difusividad \underline{D}^0 y hace que un tipo de dislocación sea más eficiente en el atrape de defectos que otra (por ej. dislocaciones prismáticas en el caso de vacancias ó dislocaciones basales en el caso de intersticiales) .
- La presencia de un campo de tensiones externas separa la potencia del sumidero en tres

curvas (una para cada dirección de tensión) y la magnitud de esa separación depende del tipo de defecto y dislocación considerados. El mecanismo que produce esta separación es el cambio en la difusividad inducido por la tensión y esta evidencia permite decir que el mecanismo de SIPA-AD podría ser responsable de cambios dimensionales en materiales *hcp* sometidos a irradiación.

Para apreciar la equivalencia de ambos métodos, los mismos cálculos descritos en los párrafos anteriores fueron realizados con la aproximación analítica del cilindro hueco, descrita en la sección 2.6.2. Para el cilindro hueco se utiliza un radio $R_1 = 4a$, dado que con este valor los resultados ajustan razonablemente con la mayoría de las potencias de sumidero calculadas numéricamente. Los resultados se grafican en la Fig.(2.8) en línea de trazos y se superponen a los de la aproximación numérica. Se puede ver que el acuerdo con las curvas previas es bastante razonable, tanto en magnitud como en el orden en que se separan, y permite sacar dos conclusiones importantes:

- Pese a haber alguna diferencia cuantitativa entre ambas soluciones, el campo de la dislocación puede ser reemplazado por un cilindro hueco de radio apropiado, reteniendo las características más importantes de la difusión bajo tensiones. La solución analítica resulta, entonces, la adecuada para calcular consistentemente la potencia de dislocaciones en condiciones de tensión variable, cuando esta potencia debe ser incorporada a un cálculo más general de 'rate theory' dependiente de la tensión. Este tipo de cálculo ha sido propuesto por Savino y Harriague (1986) para resolver el 'creep' en aleaciones de Zr policristalinas y anisotrópicas.
- De acuerdo a lo sugerido por Woo (1984), el mecanismo que controla la potencia de atrape de la dislocación es la anisotropía en la difusión inducida por tensión y no el campo de la dislocación como sostienen otros autores (Bullough et al., 1975(a,b)). Lo que permite afirmar esto es el hecho que el cilindro hueco, que a diferencia de la dislocación no tiene campo de deformación asociado, da resultados comparables con el caso en el que se considera la dislocación y su campo, como se puede ver en la Fig.(2.8). Otra conclusión interesante que se desprende de este análisis es que la dependencia de

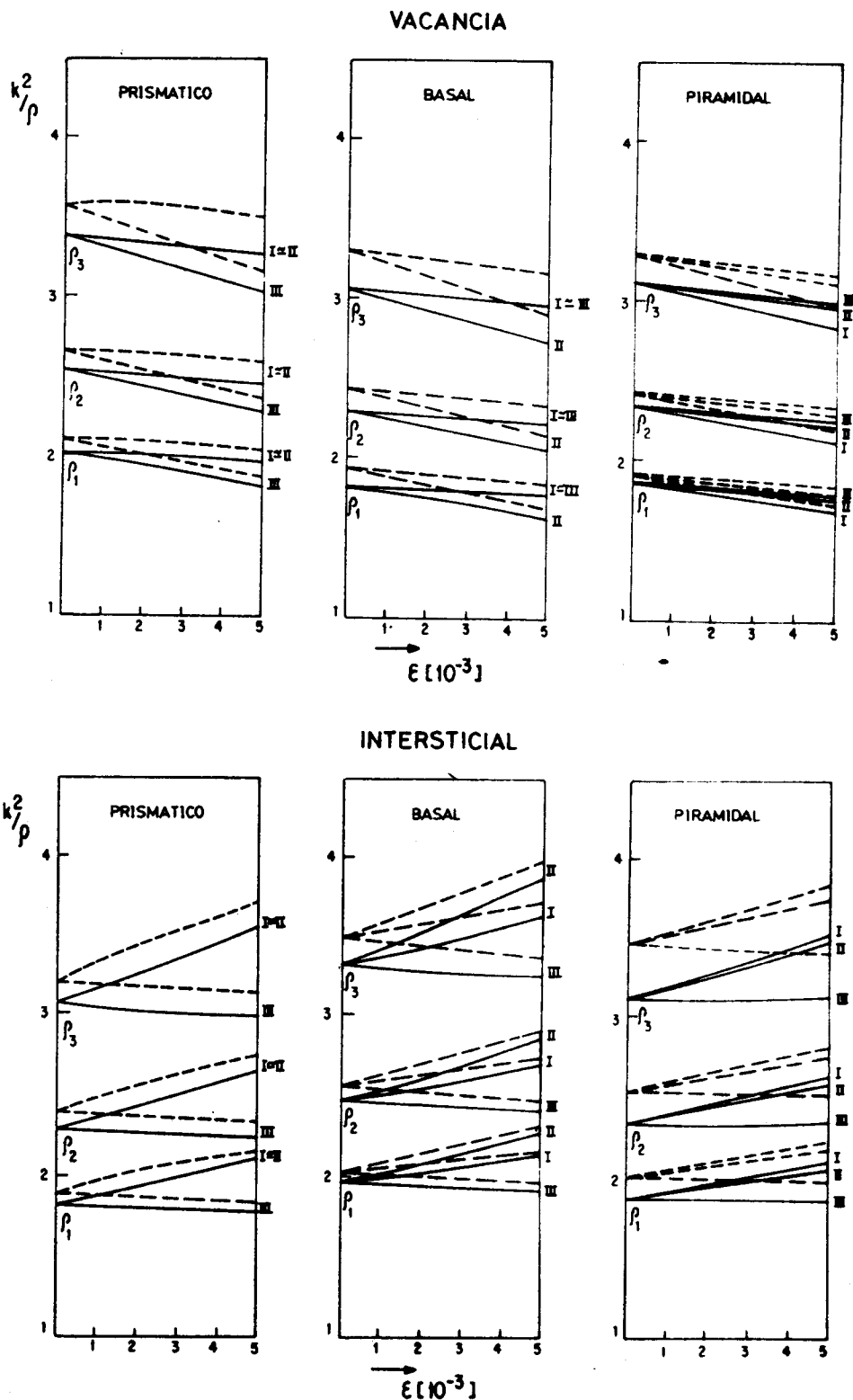


Figura 2.8: Potencia de atrape de dislocaciones de borde, con tres orientaciones distintas, respecto de vacancias (a) e intersticiales (b). Línea llena: solución numérica. Línea de trazos: solución de cilindro hueco, con radio efectivo $R_e = 4a$. Las tensiones uniaxiales I, II y III están explicadas en el texto. $\rho_1 = 8 \times 10^9 \text{ 1/cm}^2$, $\rho_2 = 3 \times 10^{10} \text{ 1/cm}^2$ y $\rho_3 = 1.1 \times 10^{11} \text{ 1/cm}^2$

la potencia de la dislocación con el campo externo de tensiones está gobernada por su orientación respecto de dicho campo y no por la de su vector de Burgers.

Para cerrar esta sección es importante señalar el papel que juegan los tensores dipolares del defecto en la configuración de equilibrio en metales *hcp*. Una evidencia del efecto de la anisotropía del defecto en la configuración de equilibrio se ve en la Fig.(2.9) donde se grafican las potencias de las dislocaciones en el atrape de intersticiales, habiéndose usado en el cálculo un tensor dipolar de equilibrio isótropo que tiene la misma traza ($\cong -1.4eV$) que el tensor correspondiente de la Tabla 1.1. Si se compara la Fig.(2.9) con la Fig.(2.8-b), en la

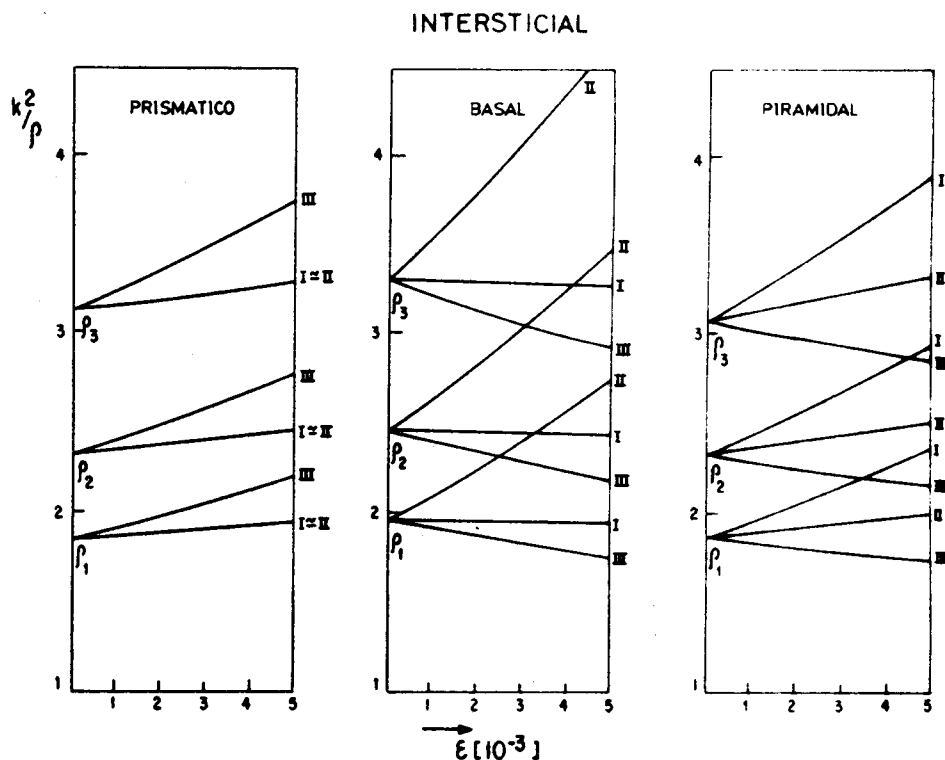


Figura 2.9: Potencia de atrape para un intersticial con tensor dipolar isótropo en la configuración de equilibrio.

que ambas configuraciones la de equilibrio y la de salto son anisotrópicas, se ve que cambia no sólo el valor absoluto de las potencias sino también el ordenamiento de las curvas. Se concluye que, en coincidencia con lo deducido en el Capítulo 1, la anisotropía del defecto, tanto en la configuración de equilibrio como en la del punto de ensilladura, afecta la difusión bajo tensiones en un material *hcp*. Este no es el caso en un material de estructura cúbica,

para el cual la potencia de atrape es independiente de la configuración de equilibrio del defecto (Dederichs et al.(1978)).

Capítulo 3

Potencia de un sumidero esférico. Efecto de un campo homogéneo de tensiones

Cuando se irradia un material, las partículas incidentes desplazan átomos de la red generando defectos puntuales y aglomerados de defectos puntuales. En particular suele suceder que, a alto flujo, un conjunto de vacancias generadas por irradiación se aglomeran tridimensionalmente formando cavidades (voids), produciéndose este fenómeno en un rango de temperaturas entre $0.3T_f$ a $0.5T_f$, siendo T_f la temperatura de fusión (Norris, 1971, 1972). El estudio de la difusión de los defectos puntuales a estas cavidades es fundamental para entender y estudiar cambios dimensionales (hinchado, entre otros) que aparecen en los componentes de un reactor en servicio.

El hinchado (ó 'swelling') es un cambio de volumen que se produce debido a que las cavidades crecen. La teoría que explica este crecimiento, (Brailsford et al., 1972, 1981), se basa en la hipótesis de que las cavidades crecen porque existen otros sumideros, por ejemplo *dislocaciones, que atrapan preferencialmente intersticiales*. Como por irradiación se producen vacancias e intersticiales en igual número, y dado que *las cavidades son sumideros neutros*, la concentración de defectos en estado estacionario genera un flujo neto de vacancias a cavidades y en consecuencia las cavidades crecen.

Las teorías convencionales de deformación bajo irradiación suponen un medio continuo, con *difusión isótropa* de vacancias e intersticiales. Brailsford et al. (1972, 1976) resuelven la ecuación de difusión de defectos puntuales a sumideros esféricos rodeando al sumidero de una capa esférica de red perfecta y sumergiéndola en un medio efectivo de concentración

constante (embedding model). Bullough, et al.(1980) discuten la validez del modelo anterior para una distribución al azar de sumideros y proponen un 'modelo celular', que implica ordenamiento espacial, para el caso en que la distribución de sumideros en el material sea periódica. Posteriormente, Bullough et al.(1983) mejoran estos modelos e incluyen en sus cálculos el campo de interacción entre el defecto puntual y la cavidad esférica, pero concluyen que los efectos de este campo pueden ser despreciados en el cálculo de la potencia de atrape. Por otra parte, Wolfer y Ashkin (1975) y Heald y Speight (1975) resuelven el problema de difusión a sumideros esféricos, distribuidos al azar, suponiendo que a cierta distancia del centro de la cavidad la concentración de defectos es constante e igual a la concentración media en infinito.

Más recientemente, Woo (1986) desarrolla un modelo en el continuo, pero considerando *difusión anisotrópica* de vacancias e intersticiales y demuestra que es esta anisotropía la responsable de las diferentes potencias de atrape de los sumideros, respecto de los dos tipos de defectos. Siguiendo esta idea, Smetniansky et al.(1988) desarrollan un modelo en el que consideran difusividad anisotrópica, pero representan la difusión como un proceso discreto de saltos térmicamente activados. Los resultados de este trabajo concuerdan con los de Woo (1986) en cuanto a la relevancia de la anisotropía de la difusión en los resultados de las potencias de atrape.

En lo que se refiere a la influencia de un campo de tensiones sobre la dinámica de una cavidad en el atrape de defectos puntuales, es interesante referirse al trabajo de Willis et al.(1972), quienes trabajan con un medio continuo e isótropo y estudian la interacción de una dislocación de hélice con una cavidad. Concluyen que el campo de deformaciones que la dislocación induce alrededor de la cavidad hace que ésta deje de ser sumidero neutro y atrape preferencialmente intersticiales, que retardan su crecimiento. De este resultado se infiere que *en presencia de un campo interno de tensiones, la cavidad deja de ser sumidero neutro*. En el presente trabajo se demuestra que este efecto también se pone de manifiesto si se aplican tensiones externas.

El objetivo de este capítulo es estudiar cómo se comporta una cavidad esférica, en un material de estructura *hcp* sometido a tensiones, en el atrape de vacancias e intersticiales que difunden anisotrópicamente. La idea es investigar el efecto de la difusión anisotrópica sobre

la potencia de atrape de la cavidad. Siguiendo las mismas pautas que para la dislocación, se estudia la difusión de defectos puntuales hacia un sumidero con simetría esférica. Los cálculos se desarrollan con un modelo discreto, que tiene en cuenta las simetrías de la red y del defecto, en sus configuraciones de equilibrio y de salto, los mecanismos de salto, el campo de deformación del sumidero y el campo externo homogéneo. Se resuelven los perfiles de concentración, alrededor de la cavidad esférica, con una aproximación numérica considerando una red de cavidades y una distribución al azar de las mismas, y con una aproximación analítica con la que sólo resulta posible resolver el problema de cavidades distribuidas al azar. Cuando con esta aproximación se intenta resolver el problema de distribución periódica de cavidades, el desarrollo matemático se complica y resulta imposible encontrar soluciones analíticas sencillas.

El plan de este capítulo es el siguiente: en la sección 3.1 se estudia la difusión de defectos a cavidades esféricas y en la sección 3.2 se resuelven los perfiles de concentración alrededor de la cavidad, con una aproximación numérica y una analítica. En la sección 3.3 se calcula la potencia de atrape de la cavidad esférica, con las dos aproximaciones de cálculo y las distribuciones de cavidades correspondientes a cada caso. Por último, en la sección 3.4 se aplican los resultados obtenidos al Mg y se estudia la influencia, sobre la potencia de atrape de la cavidad, de los siguientes factores:

- i) condiciones de contorno,
- ii) campo de tensiones aplicado al material y
- iii) distintas simetrías del tensor dipolar del defecto.

3.1 Difusión de defectos a cavidades

En esta sección se estudia el problema de la difusión anisotrópica de defectos puntuales, producidos por irradiación, hacia una cavidad esférica incluyendo un campo externo homogéneo de tensiones y el campo propio del sumidero. Las cavidades pueden pertenecer a un arreglo periódico ó estar distribuidas al azar.

3.1.1 Distribución periódica de cavidades

Si las cavidades forman un ordenamiento periódico, el cristal puede dividirse en un conjunto de celdas esféricas, de radios R_c , cada una de las cuales rodea a una cavidad de radio R_i y es concéntrica con ella, Fig.(2.1).

La relación entre R_c y la concentración de cavidades C_c está dada por: $R_c = (3/4\pi C_c)^{1/3}$ y debido a la periodicidad de la distribución, el flujo neto de defectos a través de la superficie de la celda debe anularse.

Si se considera a la cavidad como sumidero perfecto y K es la producción de defectos puntuales por unidad de tiempo y de volumen se debe cumplir, en estado estacionario, la ley de Fick de conservación de defectos en todo elemento de volumen (sección 2.3.1):

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = K \quad (3.1)$$

con las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} C(R_i, \theta, \phi) &= 0 \\ J_r(R_c, \theta, \phi) &= 0 \end{aligned} \quad (3.2)$$

sobre las esferas de radios R_i y R_c respectivamente, siendo r, θ , y ϕ las coordenadas esféricas (ver Fig.(3.1-a))

3.1.2 Distribución al azar de cavidades

En este caso, también se considera a la cavidad como sumidero perfecto, pero se reemplaza la producción K por una fuente que produce una concentración constante de defectos puntuales, C_c , a una distancia R_c del sumidero. Se considera que C_c coincide con la concentración media del medio efectivo.

Las ecuaciones a resolver son (sección 2.3.2):

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (3.3)$$

con las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} C(R_i, \theta, \phi) &= 0 \\ C(R_c, \theta, \phi) &= C_c \end{aligned} \quad (3.4)$$

definidas sobre las esferas de radios R_i y R_c respectivamente, Fig.(3.1-b).

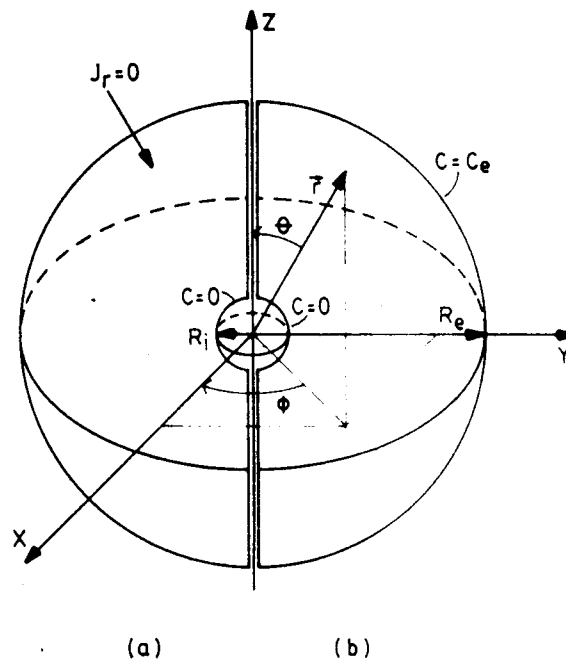


Figura 3.1: Esquema de una cavidad esférica de radio R_i y celda esférica concéntrica de radio R_e . Condiciones de contorno: (a) distribución periódica de cavidades; (b) distribución al azar de cavidades.

3.2 Perfiles de concentración de defectos puntuales alrededor de una cavidad esférica

Se resuelve la ecuación de difusión utilizando dos métodos de cálculo: uno numérico y otro analítico, que se detallan a continuación.

3.2.1 Aproximación numérica

Para calcular los perfiles de concentración de defectos alrededor de una cavidad, con la aproximación numérica, se modifica un código de cálculo desarrollado previamente por Tomé (Tesis, 1982) para dislocaciones. La idea es encontrar, con este método, los perfiles de concentración alrededor de una cavidad para ambas condiciones de contorno.

Se consideran las cavidades como únicos sumideros presentes en el material. Para resolver las ecs.(3.1) y (3.3), con las condiciones de contorno correspondientes, se utiliza el flujo de defectos dado por la ec.(2.19) con las energías de interacción evaluadas a primer orden (ec.(1.11)).

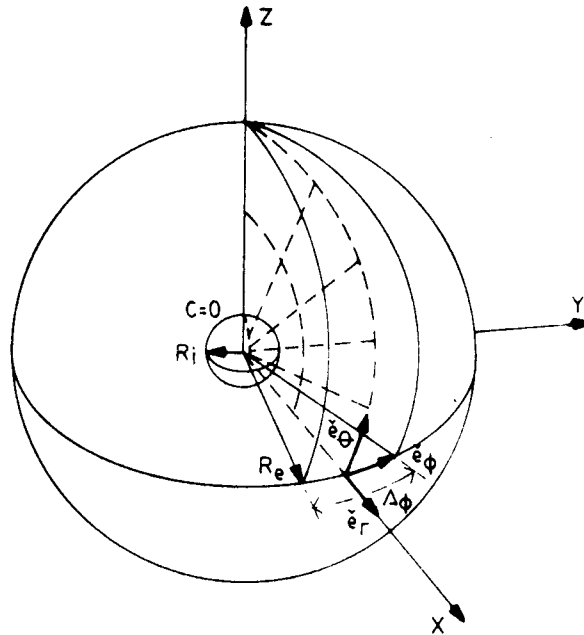


Figura 3.2: Esquema de la zona reducida, asociada a una cavidad esférica, en la que se desarrollan los cálculos y se aplican las condiciones de contorno

La difusión de defectos a una cavidad esférica es un problema tridimensional y para resolverlo se trabaja en coordenadas esféricas, siendo las tres direcciones coordenadas ortogonales: e_r, e_θ, e_ϕ , Fig.(3.2).

Si se hace coincidir el plano (e_r, e_ϕ) con el plano basal de la estructura hcp, la difusividad en este plano resulta isótropa y el problema tiene simetría cilíndrica. En este caso, para estudiar la difusión de defectos puntuales a una cavidad esférica, basta con considerar un gajo como el que se muestra en la Fig.(3.2), pues, para cualquier otro gajo que se elija la situación física es totalmente equivalente. Esta equivalencia sumada a la simetría de reflexión a través del plano basal garantiza que $J_\theta(r; \theta = 0, \pi/2; \phi) = 0$ y que $J_\phi = 0$.

En la aproximación numérica se resuelve el problema con un esquema de diferencias finitas. Como $J_\phi = 0$, se puede resolver el problema generando una malla en el plano (e_r, e_θ) , como la que se muestra en línea de trazos en la Fig.(3.2), dentro de un gajo de espesor arbitrario $\Delta\phi$. Para visualizar el balance de flujos se dibuja esta malla en el plano (e_r, e_θ) , Fig.(3.3), teniendo en cuenta que este balance se hace sobre las caras de cada uno de los elementos del gajo. En resumen, lo que se hace es considerar elementos tridimensionales

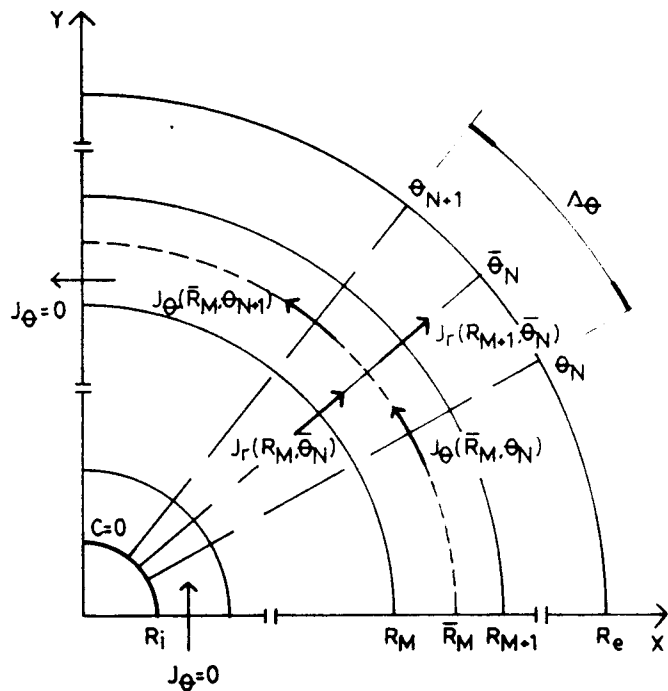


Figura 3.3: Proyección de la malla utilizada en el cálculo por diferencias finitas sobre el plano (e_r, e_θ) .

y resolver el problema bidimensionalmente.

La malla utilizada es similar a la elegida para resolver el problema de difusión de defectos puntuales a dislocaciones. Está formada por un conjunto de circunferencias de radios R_M , concéntricas con la cavidad, y divididas en un número entero de nodos angulares por rectas radiales separadas un ángulo $\Delta\theta$. Los radios se obtienen por la fórmula recursiva:

$$R_{M+1} = R_M + R_M \Delta\theta$$

que conserva la proporción de los elementos. El primer radio R_1 se elige de acuerdo con la física de cada problema. Este espaciado de nodos da una mayor densidad en la proximidad de la cavidad y se elige para asegurar la convergencia del método de diferencias finitas, ya que en dicha región los gradientes de concentración son mayores. El centro geométrico del elemento limitado por los radios (R_M, R_{M+1}) y por los ángulos (θ_N, θ_{N+1}) , que se designa como $(\bar{R}_M, \bar{\theta}_N)$, se calcula exigiendo que la esfera de radio \bar{R}_M divida al elemento en dos

elementos de igual volumen, y resulta:

$$(\bar{R}_M, \bar{\theta}_N) = \left[\left(\frac{R_{M+1}^3 + R_M^3}{2} \right)^{\frac{1}{3}}, \frac{\theta_N + \theta_{N+1}}{2} \right]$$

con $M = 1, M_T$ y $N = 1, N_T$. Este centro geométrico tiene asociada una concentración $C(\bar{R}_M, \bar{\theta}_N)$, que de aquí en adelante se denomina C_{MN} .

El flujo neto de defectos a través de los contornos de cada elemento de la malla es:

$$\begin{aligned} & J_r(R_{M+1}, \bar{\theta}_N) \times (\Delta S_r)_{M+1} - J_r(R_M, \bar{\theta}_N) \times (\Delta S_r)_M + \\ & + J_\theta(\bar{R}_M, \theta_{N+1}) \times (\Delta S_\theta)_{N+1} - J_\theta(\bar{R}_M, \theta_N) \times (\Delta S_\theta)_N = \\ & = \begin{cases} K \times V_{MN} & \text{(Distribución periódica de cavidades)} \\ 0 & \text{(Distribución al azar cavidades)} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.5)$$

siendo V_{MN} el volumen del elemento considerado y $(\Delta S_r)_{M,M+1}$ y $(\Delta S_\theta)_{N,N+1}$ las superficies cuyas normales apuntan en las direcciones r y θ , respectivamente. Para calcular estas superficies se trabaja con un elemento del gajo, Fig.(3.4).

Dado que:

$$dS_r = r^2 \cos \theta d\theta \Delta \phi$$

$$dS_\theta = r \cos \theta dr \Delta \phi$$

resultan:

$$(\Delta S_r)_{MN} = R_M^2 \left[\int_{\theta_N - \frac{\Delta \theta}{2}}^{\theta_N + \frac{\Delta \theta}{2}} \cos \theta d\theta \right] \Delta \phi = 2 R_M^2 \cos \bar{\theta}_N \sin \frac{\Delta \theta}{2} \Delta \phi$$

$$(\Delta S_\theta)_{MN} = \cos \theta_N \left[\int_{R_M}^{R_{M+1}} r dr \right] \Delta \phi = \frac{\cos \theta_N}{2} (R_{M+1}^2 - R_M^2) \Delta \phi$$

El volumen de cada elemento del gajo es:

$$V_{MN} = \frac{2}{3} (R_{M+1}^3 - R_M^3) \cos \bar{\theta}_N \sin \frac{\Delta \theta}{2} \Delta \phi$$

Reemplazando en la ec.(3.5) estos resultados se obtiene, para cada elemento del gajo, la ecuación:

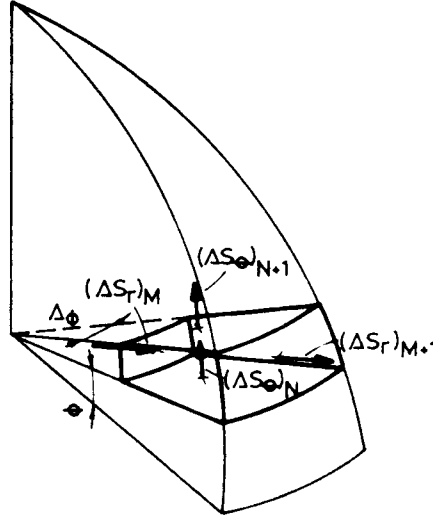


Figura 3.4: Esquema tridimensional de un elemento utilizado en el cálculo de diferencias finitas.

$$\begin{aligned}
 & J_r(R_{M+1}, \bar{\theta}_N) 2R_{M+1}^2 \cos \bar{\theta}_N \sin \frac{\Delta\theta}{2} - J_r(R_M, \bar{\theta}_N) 2R_M^2 \cos \bar{\theta}_N \sin \frac{\Delta\theta}{2} + \\
 & + J_\theta(R_M, \theta_{N+1}) \frac{\cos \theta_{N+1}}{2} (R_{M+1}^2 - R_M^2) - J_\theta(R_M, \theta_N) \frac{\cos \theta_N}{2} (R_{M+1}^2 - R_M^2) = \\
 & = \begin{cases} K \times \frac{2}{3} (R_{M+1}^3 - R_M^3) \cos \bar{\theta}_N \sin \frac{\Delta\theta}{2} & \text{(Distribución periódica de cavidades)} \\ 0 & \text{(Distribución al azar de cavidades)} \end{cases} \quad (3.6)
 \end{aligned}$$

J_r y J_θ son las componentes del vector flujo expresado en coordenadas esféricas pero, debido a la isotropía de la difusión en el plano (e_r, e_θ) , sólo dependen de r y θ .

Los vectores \vec{J} de la ec.(3.6) se calculan con la expresión discreta de la ec.(2.19). Nuevamente, como en el caso de las dislocaciones, al sitio de equilibrio i se lo hace coincidir con el punto definido por las coordenadas (R, θ) donde se desea calcular \vec{J} . Las concentraciones $C(\vec{R}_i)$ y $C(\vec{R}_j)$ de la ec.(2.19) se interpolan linealmente de las concentraciones C_{MN} , utilizando el mismo procedimiento que en dislocaciones. De esta forma, el sistema (3.6)

resulta ser lineal en las concentraciones en los puntos medios de cada elemento, C_{MN} , que son las incógnitas. Para cada elemento queda planteada una ecuación y en cada ecuación aparece la concentración en el punto medio de ese elemento y en los puntos medios de los ocho elementos que lo rodean. Queda claro que con el método de diferencias finitas se logra obtener un sistema de $(M_T \times N_T)$ ecuaciones, lineales en las concentraciones en los puntos medios de cada elemento, C_{MN} , acoplando cada ecuación sólo nueve valores de C_{MN} . Para calcular los C_{MN} para todos los elementos del gajo, sólo es necesario invertir una matriz rara de dimensión $(M_T \times N_T)^2$.

Una vez conocidas estas concentraciones se puede calcular la concentración media que se utiliza para calcular la potencia de la cavidad. En el caso de distribución periódica de cavidades esta concentración media resulta:

$$\begin{aligned} \langle C_d \rangle &= \frac{\sum C_{MN} V_{MN}}{V} \\ &= \frac{2 \sum C_{MN} (R_{M+1}^3 - R_M^3) \cos \bar{\theta}_N \sin \frac{\Delta \theta}{2}}{(R_{MM1}^3 - R_i^3)} \end{aligned} \quad (3.7)$$

siendo R_{MM1} el radio de la esfera exterior, R_i el radio de la cavidad y V el volumen limitado por la cavidad y dicha esfera.

Si se considera distribución al azar de cavidades, se utiliza: $\langle C_d \rangle = C_e$.

3.2.2 Aproximación analítica

Para resolver analíticamente el problema de la difusión de defectos puntuales hacia una cavidad esférica sólo se considera el caso en que las cavidades están distribuidas al azar, por las razones ya expuestas en las secciones precedentes. Se reemplaza al sumidero y su campo de deformación por una esfera hueca de radio efectivo R_e .

Como no se tiene en cuenta el campo del sumidero y sólo se aplica una deformación homogénea, la densidad de corriente de defectos toma la forma

$$\vec{J} = -D_e \vec{\nabla} C$$

Reemplazando esta expresión de \vec{J} en la ec.(3.3) se obtiene para la ecuación de conservación (ec.(2.14)) :

$$\vec{\nabla} \cdot (D_e \vec{\nabla} C) = 0$$

que en coordenadas cartesianas toma la forma :

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (3.8)$$

siendo D_x, D_y y D_z las componentes principales del tensor difusividad en estas coordenadas. Como se considera al plano (x, y) coincidente con el plano basal de la estructura hcp, $D_x = D_y = D_{\perp}$. Se obtiene finalmente:

$$D_{\perp} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (3.9)$$

con las condiciones de contorno, dadas por la ec.(3.4), aplicadas sobre las superficies esféricas:

$$x^2 + y^2 + z^2 = R_{i,e}^2 \quad (3.10)$$

Para resolver la ecuación (3.9) se propone el siguiente cambio de variables:

$$x' = \left(\frac{D}{D_{\perp}} \right)^{\frac{1}{2}} x \quad y' = \left(\frac{D}{D_{\perp}} \right)^{\frac{1}{2}} y \quad z' = \left(\frac{D}{D_z} \right)^{\frac{1}{2}} z \quad (3.11)$$

\bar{D} es un factor de escala que conserva dimensionalidad. Dado que los resultados de esta sección son independientes de \bar{D} no es necesario definirlo por ahora.

La ec.(3.9) en el sistema primado toma la forma:

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z'^2} \right) = 0 \quad (3.12)$$

Así, con el cambio de variables propuesto, el problema de resolver la ecuación de difusión para un medio anisotrópico queda transformado en resolver la ecuación de difusión en un 'medio isótropo', pero las condiciones de contorno sobre las superficies esféricas, definidas por la ec.(3.10), en el sistema físico se transforman en condiciones de contorno sobre los elipsoides de revolución:

$$\frac{(x'^2 + y'^2)}{(\bar{D}/D_{\perp})} + \frac{z'^2}{(\bar{D}/D_z)} = R_{i,e}^2 \quad (3.13)$$

en el sistema primado. A la esfera de radio R_i le corresponde un elipsoide y a la de radio R_e otro con semiejes y distancia focal distintos del primero.

Para resolver la ec.(3.12), con las condiciones de contorno aplicadas sobre las superficies dadas por la ec.(3.13), se eligen coordenadas esferoidales. Si $\frac{D_{\perp}}{D_z} > 1$ se utilizan las coordenadas esferoidales alargadas y si $\frac{D_{\perp}}{D_z} < 1$ se utilizan las esferoidales achatadas. En ambos casos la elección de coordenadas se hace de tal modo, que la simetría de la difusión concuerde con la simetría de las coordenadas elegidas. En la próxima sección se resuelven en detalle estas dos situaciones.

I. Defectos Puntuales que difunden con $D_{\perp} > D_{\parallel}$

Para resolver la ec.(3.12), con las condiciones de contorno sobre las superficies dadas por la ec.(3.13), se usan las coordenadas esferoidales alargadas (ver Spiegel, 1968) definidas por:

$$\begin{aligned}x' &= A \sinh \eta \sin \psi \cos \phi & \eta &\geq 0 \\y' &= A \sinh \eta \sin \psi \sin \phi & 0 &\leq \psi \leq \pi \\z' &= A \cosh \eta \cos \psi & 0 &\leq \phi < 2\pi\end{aligned}\quad (3.14)$$

Por revolución de las curvas de la Fig.(A.1) alrededor del eje x' , que en este caso pasa a llamarse z' , se obtienen las superficies coordenadas para $\eta = cte.$, representadas por elipsoides de revolución, que tienen la forma:

$$\frac{x'^2 + y'^2}{A^2 \sinh^2 \eta} + \frac{z'^2}{A^2 \cosh^2 \eta} = 1 \quad (3.15)$$

Con el mismo procedimiento utilizado en el caso de las coordenadas cilíndricas elípticas se calculan la distancia focal A y el parámetro η_i . La esfera de radio R_i , en el sistema físico, se transforma en un elipsoide definido por η_i , en el sistema primado. A y η_i resultan:

$$A = D_{\parallel}^{\frac{1}{2}} R_i \frac{(D_{\perp} - D_{\parallel})^{\frac{1}{2}}}{(D_{\perp} D_{\parallel})^{\frac{1}{2}}} \quad (3.16)$$

$$\eta_i = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + \beta}{1 - \beta} \right) \quad (3.17)$$

con $\beta^2 = \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}}$, siendo D_{\perp} y D_{\parallel} las componentes del tensor difusividad perpendicular y paralela a la dirección del eje c .

El parámetro η_e se calcula con las mismas aproximaciones que en el caso plano. Se fuera al elipsoide correspondiente a la esfera de radio R_e a ser homofocal con el correspondiente a la esfera de radio R_i (definido por η_i). Se toma en la ec.(3.13) el elipsoide correspondiente a R_e y se reemplazan x' , y' y z' por sus valores dados por la ec.(3.14). Se integra en ϕ entre 0 y 2π y utilizando las mismas aproximaciones que en el caso plano, se obtiene:

$$\eta_e = \frac{1}{2} \ln \left[\left(\frac{R_e}{R_i} \right)^2 \frac{8\beta^2}{1 - \beta^4} \right] \quad (3.18)$$

Queda claro que η_i y η_e dependen sólo de β y de $\alpha = R_e/R_i$. En el Apéndice F se estudia la diferencia porcentual entre la superficie de la esfera de radio R_e y la superficie del

elipsoide de revolución definido por η_e , producto de las aproximaciones del cálculo, ambos en el espacio físico, en función de la anisotropía (dada por β^2). Los resultados se utilizan más adelante cuando se calcula la potencia del sumidero.

Finalmente, para resolver los perfiles de concentración, se debe expresar la ec.(3.12) en coordenadas esféricas alargadas. Dado que el problema tiene simetría de revolución alrededor del eje z' , queda:

$$\left[\frac{1}{\sinh \eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\sinh \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \frac{1}{\sin \psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \left(\sin \psi \frac{\partial}{\partial \psi} \right) \right] C = 0 \quad (3.19)$$

con las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} C(\eta_i, \psi, \phi) &= 0 \\ C(\eta_e, \psi, \phi) &= C_e \end{aligned} \quad (3.20)$$

Con estas condiciones de contorno, las superficies definidas por η_i y η_e son superficies de equiconcentración, la ec.(3.19) se simplifica y la ecuación a resolver se transforma en:

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\sinh \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) C = 0$$

resultando:

$$C(\eta) = C_e \ln \left[\frac{\tanh \eta/2}{\tanh \eta_i/2} \right] \times \ln^{-1} \left[\frac{\tanh \eta_e/2}{\tanh \eta_i/2} \right] \quad \forall \psi, \phi \quad (3.21)$$

Si se calcula el límite de $C(\eta)$ cuando β^2 tiende a 1, que resulta sencillo aunque un tanto laborioso, se obtiene el mismo resultado que si se resuelve el problema suponiendo difusividad isótropa (Apéndice G).

II. Defectos puntuales que difunden con $D_r > D_l$

En este caso para resolver la ec.(3.12), con las condiciones de contorno sobre las superficies dadas por la ec.(3.13), se utiliza un sistema de coordenadas esféricas achatadas (ver Spiegel, 1968) definidas por:

$$\begin{aligned} x' &= A \cosh \eta \cos \psi \cos \phi & \eta &\geq 0 \\ y' &= A \cosh \eta \cos \psi \sin \phi & -\frac{\pi}{2} &\leq \psi \leq \frac{\pi}{2} \\ z' &= A \sinh \eta \sin \psi & 0 &\leq \phi < 2\pi \end{aligned} \quad (3.22)$$

Para valores paramétricos de η , los elipsoides que se obtienen tienen la forma:

$$\frac{x'^2 + y'^2}{A^2 \cosh^2 \eta} + \frac{z'^2}{A^2 \sinh^2 \eta} = 1 \quad (3.23)$$

con:

$$A = D^{\frac{1}{2}} R_i \frac{(D_s - D_{\perp})^{\frac{1}{2}}}{(D_{\perp} D_s)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.24)$$

Los parámetros η_i y η_e tienen la misma forma que para el caso I, ecs.(3.17) y (3.18), con:

$$\beta^2 = \frac{D_{\perp}}{D_s} \quad (3.25)$$

Por la simetría de revolución del problema alrededor del eje z' y debido a las condiciones de contorno utilizadas la ec.(3.12), en coordenadas esferoidales achatadas, queda expresada como:

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\cosh \eta \frac{\partial C}{\partial \eta} \right) = 0 \quad (3.26)$$

con las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} C(\eta_i, \psi, \phi) &= 0 \\ C(\eta_e, \psi, \phi) &= C_e \end{aligned} \quad (3.27)$$

La solución resulta:

$$C(\eta) = C_e \arctan\left(\frac{e^{\eta} - e^{\eta_i}}{1 + e^{(\eta+\eta_i)}}\right) \times \arctan^{-1}\left(\frac{e^{\eta_e} - e^{\eta_i}}{1 + e^{(\eta_e+\eta_i)}}\right) \quad (3.28)$$

Si se calcula el límite de $C(\eta)$ cuando β^2 tiende a 1, se comprueba que los resultados convergen a los que se obtienen de resolver el caso isótropo (Apéndice (i)).

3.3 Potencia de una cavidad esférica

Siguiendo el desarrollo de la sección 2.2, la potencia de una cavidad esférica se define de la forma:

$$\frac{k_C^2}{C_C} = \frac{\Phi}{\langle D_d \rangle \langle C_d \rangle} \quad (3.29)$$

siendo:

Φ : el flujo de defectos puntuales que llega a la cavidad por unidad de tiempo.

C_C : la concentración de cavidades por unidad de volumen.

$\langle D_d \rangle$: la difusividad media de defectos en el medio efectivo, definida en la sección 2.2.

$\langle C_d \rangle$: la concentración media de defectos, en el continuo, por unidad de volumen.

De acuerdo con Bullough et al.(1983) se utiliza en este trabajo una potencia adimensional normalizada, llamada 'parámetro de la potencia de la cavidad', que se define como:

$$Z_C = \frac{k_C^2}{4\pi R_i C_C} \quad (3.30)$$

3.3.1 Aproximación numérica

Con la aproximación numérica se calcula Z_C para las dos distribuciones de sumideros consideradas.

Si se estudia la distribución periódica de sumideros se considera dentro de la celda, de radio R_e , una producción de defectos K por unidad de tiempo y unidad de volumen. Dada la condición de contorno de flujo cero en un radio R_e , en estado estacionario, el flujo de defectos que llega al sumidero es igual al número de defectos producidos, por unidad de tiempo y de volumen, en el volumen comprendido entre las esferas de radios R_i y R_e :

$$\Phi = K \times \frac{4}{3}\pi(R_e^3 - R_i^3) \quad (3.31)$$

y la concentración media de defectos se calcula con la ec.(3.7).

Si se considera distribución al azar de sumideros, concentración de defectos constante en R_e , el flujo de defectos que llega al sumidero resulta:

$$\Phi = \pi R_i^2 \int_0^\pi J_r(R_i, \theta) \cos \theta d\theta \quad (3.32)$$

y la concentración media de defectos se considera igual a la concentración constante C_e , a una distancia R_e del centro del sumidero.

Reemplazando las ecs.(3.31) y (3.32), con sus correspondientes concentraciones medias, en la ec.(3.29) y el resultado en la ec.(3.30) se obtiene el parámetro de la potencia de la cavidad, con la aproximación numérica, para distribución periódica y al azar de cavidades.

3.3.2 Aproximación analítica

Con la aproximación analítica se calcula una expresión paramétrica para Z_C en función de las componentes principales del tensor difusividad y de $\alpha = R_e/R_i$, sólo para una distribución al azar de cavidades.

El flujo de defectos que llega a la cavidad por unidad de tiempo es:

$$\Phi = \int \int_S J_n dS \quad (3.33)$$

siendo J_n la componente del vector flujo normal a la superficie S de la cavidad y dS el diferencial de superficie.

El flujo de defectos que llega a la cavidad de radio R_i , por unidad de tiempo, se calcula en el Apéndice H siendo el resultado:

$$\Phi_1 = 4\pi R_i C_e D_1^{\frac{1}{2}} (D_1 - D_s)^{\frac{1}{2}} \ln^{-1} \left[\frac{\tanh(\eta_e/2)}{\tanh(\eta_i/2)} \right] \quad (3.34)$$

para defectos que difunden con $D_1 > D_s$ y:

$$\Phi_2 = 2\pi R_i C_e D_1^{\frac{1}{2}} (D_s - D_1)^{\frac{1}{2}} \arctan^{-1} \left(\frac{e^{\eta_e} - e^{\eta_i}}{1 + e^{(\eta_e + \eta_i)}} \right) \quad (3.35)$$

para defectos que difunden con $D_s > D_1$ y con los parámetros η_i y η_e dados por las ecs.(3.17) y (3.18).

Reemplazando los flujos, dados por las ecs.(3.34) y (3.35), en la ec.(3.29) y el resultado en la ec.(3.30) se obtiene el 'parámetro de la potencia de la cavidad', Z_C .

Si los defectos difunden con $D_1 > D_s$ resulta:

$$Z_C = \frac{D_1^{\frac{1}{2}} (D_1 - D_s)^{\frac{1}{2}}}{\langle D_s \rangle} \ln^{-1} \left[\frac{\tanh \eta_e/2}{\tanh \eta_i/2} \right] \quad (3.36)$$

y para defectos que difunden con $D_s > D_1$, se obtiene:

$$Z_C = \frac{D_1^{\frac{1}{2}} (D_s - D_1)^{\frac{1}{2}}}{2 \langle D_s \rangle} \arctan^{-1} \left(\frac{e^{\eta_e} - e^{\eta_i}}{1 + e^{(\eta_e + \eta_i)}} \right) \quad (3.37)$$

con $\langle D_s \rangle = (D_1^2 D_s)^{\frac{1}{2}}$. Resulta evidente que, en ambos casos, Z_C es independiente del valor de la concentración en el borde de la celda, C_e .

En ausencia de tensiones, $\underline{D} = \underline{D}^0$, y la potencia del sumidero esférico en el atrape de defectos puntuales, ecs.(3.36) y (3.37), toma la forma:

I. $D_1 > D_s$

$$Z_C = \frac{(1 - \beta^2)^{\frac{1}{2}}}{\beta^{\frac{1}{2}}} \ln^{-1} \left[\frac{\tanh \eta_e/2}{\tanh \eta_i/2} \right] \quad \text{con} \quad \beta^2 = \frac{D_s}{D_1} \quad (3.38)$$

II. $D_s > D_1$

$$Z_C = \frac{(1 - \beta^2)^{\frac{1}{2}}}{2\beta^{\frac{1}{2}}} \arctan^{-1} \left(\frac{e^{\eta_o} - e^{\eta_i}}{1 + e^{(\eta_o + \eta_i)}} \right) \quad \text{con} \quad \beta^2 = \frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}} \quad (3.39)$$

Si se observan las expresiones de η_i y η_e , ecs.(3.17) y (3.18), y las ecs.(3.38) y (3.39) se concluye que, en ausencia de tensiones, la potencia de atrape del sumidero esférico resulta función de la anisotropía de la difusión (β^2) y de la relación del radio de la celda al radio de la cavidad ($\alpha = R_e/R_i$) y es independiente de los valores que tomen D_{\perp} y D_{\parallel} . Sin embargo hay que tener cuidado en el sentido que dependiendo de la simetría de \underline{D}^0 se obtienen distintos valores de Z_C .

En la Fig.(3.5) se grafica la dependencia de Z_C con α para el caso isótropo ($\beta^2 = 1$) y para una anisotropía dada por $\beta^2 = 0.5$, con $D_{\perp} > D_{\parallel}$ y en ausencia de tensiones. En esta

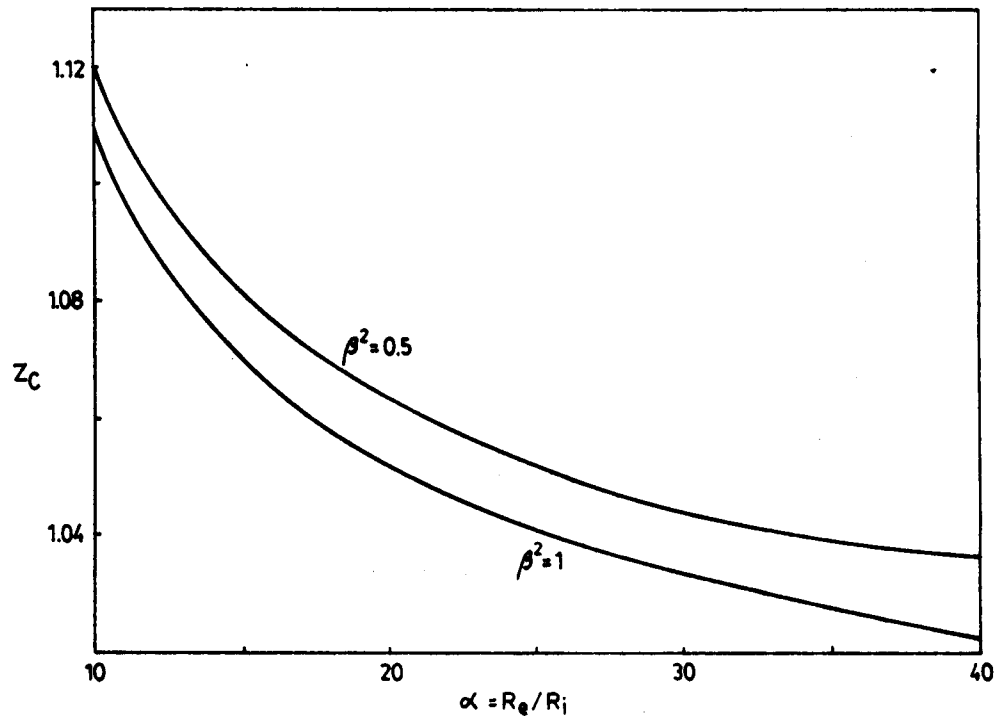


Figura 3.5: Potencia de un sumidero esférico calculada con la aproximación analítica, en ausencia de tensiones, en función de α ($\alpha = R_e/R_i$), para $\beta^2 = 1$ (caso isótropo) y $\beta^2 = 0.5$ (caso anisotrópico), con $D_{\perp} > D_{\parallel}$.

representación se puede estudiar la dependencia de Z_C con: el radio de la cavidad (R_i), la concentración de cavidades (relacionada con R_e) y la anisotropía de la difusión.

Si se analizan los resultados para una dada anisotropía y considerando que la concentración de cavidades es constante, $R_e = cte.$, resulta que el parámetro de la potencia de

atrape de la cavidad crece con su radio. Por otra parte, para un sumidero de radio R_c , el parámetro de la potencia de atrape de la cavidad crece con la densidad de cavidades. Este resultado concuerda con el obtenido por Bullough et al. (1983), quienes estudian la dependencia de Z_C con la concentración de sumideros resolviendo el problema con otras condiciones de contorno. Estos resultados son consistentes con un incremento en la probabilidad de captura de la cavidad cuando el número de cavidades y/o su radio aumentan.

Finalmente, si se comparan las dos curvas se ve que el efecto de la anisotropía es más fuerte cuanto más pequeño es el sumidero, ó si se estudia un sumidero de radio R_c , cuanto menor es la concentración de sumideros (mayor R_c).

3.4 Resultados

3.4.1 Generalidades

En esta sección se calcula la potencia adimensional normalizada (Z_C), de un sumidero esférico en el atrape de vacancias e intersticiales, en el caso de difusión en un medio anisotrópico, en un material tensionado.

De las expresiones analíticas de estas potencias, ecs.(3.36) y (3.37), se ve que dependen paraméricamente de las componentes del tensor difusividad (D_1 y D_2) las cuales dependen, a su vez, del campo de deformación presente. Para calcular estas difusividades es necesario conocer la simetría de la red, los sitios estables del defecto y su simetría de salto y la simetría de sus tensores dipolares en las configuraciones de equilibrio y de salto. En los cálculos se utilizan los valores de estos parámetros correspondientes a una red de Mg , dados en la Tabla 1.1. Se trabaja a $700K$ y con los valores de D^0 dados en dicha Tabla.

Tanto para el cálculo numérico como para el analítico se toma la dirección del eje c de la celda hexagonal coincidente con la dirección z del sistema de ejes fijo al sumidero esférico, Fig.(3.1). Como la difusividad es isótropa en el plano basal de la estructura hcp , resulta isótropa en el plano (x, y) .

Para estudiar el efecto de las tensiones sobre la potencia de atrape de la cavidad se consideran tensiones uniaxiales en la dirección z . Como el objetivo es conocer la influencia de la tensión, con esta elección se evitan complicaciones de cálculo innecesarias y se logra un esquema sencillo para interpretar los resultados. El campo de deformaciones, inducido por

el campo uniaxial de tensiones, se calcula con isotropía elástica siendo sus componentes:

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = -\nu\epsilon \quad \text{y} \quad \epsilon_{zz} = \epsilon$$

con $\epsilon = \sigma/E$ (E:módulo de Young). Se varía ϵ entre -0.005 y 0.005.

Se encuentra, usando las expresiones desarrolladas por Wolfer y Ashkin (1975) y en coincidencia con Bullough et al.(1983), que la distorsión del campo de deformación homogénea inducida por el sumidero esférico no modifica apreciablemente su potencia de atrape y por lo tanto dicho efecto no se incluye en los cálculos. Por este motivo la aproximación numérica y la analítica, para cavidades distribuídas al azar, representan la misma situación física. Sólo difieren en las superficies sobre las que se aplica la condición de contorno de concentración constante. Esta superficie es una esfera para el cálculo numérico que se transforma, debido a las aproximaciones del cálculo analítico, en un elipsoide de revolución. Sin embargo, como se demuestra en el Apéndice F, esta diferencia de superficies no tiene incidencia en los resultados de la potencia para las anisotropías consideradas.

En este trabajo se utiliza la aproximación numérica para *comparar* los resultados de Z_C obtenidos con la *distribución periódica* y con la *distribución al azar* de cavidades, dado que con la aproximación analítica sólo se puede resolver el problema de distribución al azar de cavidades.

Con la aproximación analítica se estudia la dependencia de Z_C con: el *radio de la cavidad*, la *densidad de cavidades*, la *anisotropía de la difusión*, la *tensión externa* y los *tensores dipolares* del defecto.

3.4.2 Dependencia de la potencia de la cavidad con las condiciones de contorno

A continuación, utilizando la aproximación numérica, se comparan los resultados de la potencia de atrape de una cavidad esférica como miembro de una distribución regular de cavidades, con la de una cavidad similar en una distribución al azar y con la misma densidad.

Se calculan los parámetros de la potencia de la cavidad (Z_C) en el atrape de vacancias e intersticiales para ambas distribuciones. Se comprueba que en ausencia de tensiones y para las simetrías utilizadas, las potencias de la cavidad en el atrape de vacancias e intersticiales

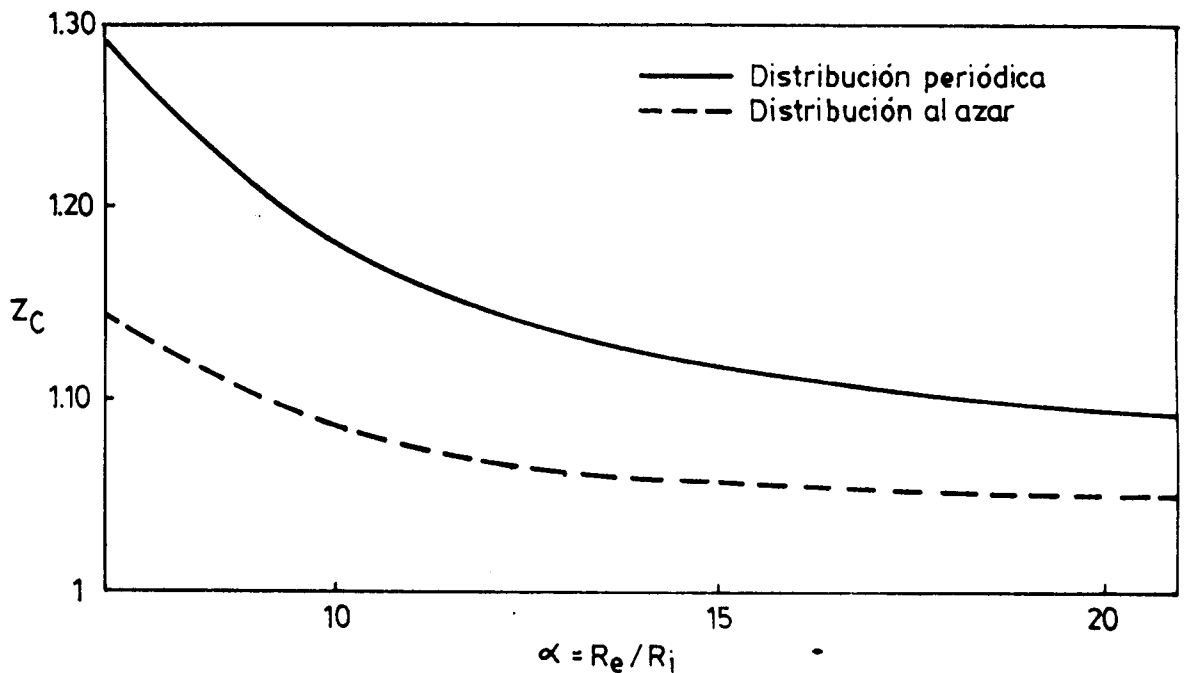


Figura 3.6: Z_C en función de $\alpha = (R_e/R_i)$, para las dos condiciones de contorno utilizadas: distribución periódica de cavidades (línea llena), distribución al azar de cavidades (línea de trazos).

son prácticamente iguales, lo que significa que la cavidad se comporta como **sumidero neutro**. En la Fig.(3.6) se grafica Z_C , para $\epsilon = 0$, en función de α ($\alpha = R_e/R_i$) fijando $R_e \cong 626a$ y variando el valor de R_i entre $30a$ y $100a$, siendo a el parámetro basal de la red *hcp*. Los resultados de la distribución periódica se grafican en línea llena y los correspondientes a la distribución al azar en línea de trazos.

De analizar los resultados se concluye que:

La potencia de atrape de una cavidad esférica que pertenece a un arreglo periódico de cavidades es mayor que la del mismo sumidero, como miembro de una distribución al azar con igual densidad. Este resultado coincide con el obtenido para sumideros esféricos por Bullough et al.(1980) (1983), quienes utilizan para la difusión aproximaciones en un medio continuo. Recuérdese que la misma conclusión se obtuvo para el caso de dislocaciones.

Se comprueba experimentalmente que en algunos materiales de estructuras bcc y fcc, las cavidades tienden a forma super-redes ordenadas con la misma estructura que la red original (Krishan, 1982). En cambio, en ciertos materiales de estructura *hcp* como el *Mg* (Levy,

1974) y el Zr (Griffiths et al., 1987) las cavidades tienden a distribuirse con un orden parcial (Mg) ó desordenadamente (Zr). En base a estos resultados experimentales se puede decidir, en cada caso, qué condiciones de contorno son las adecuadas para calcular Z_C .

3.4.3 Dependencia de la potencia de la cavidad con la tensión

El siguiente paso es estudiar el efecto de un campo de deformaciones, inducido por un campo uniaxial de tensiones aplicado en la dirección del eje z , sobre la potencia de atrape de un sumidero esférico. Se desarrolla el cálculo con la aproximación analítica y una densidad de sumideros $C_C \cong 3 \times 10^{13} 1/cm^3$, distribuídos al azar. Para los parámetros característicos de los defectos puntuales se utilizan los valores dados en la Tabla 1.1. En la Fig.(3.7) se representa el 'parámetro de la potencia de atrape', Z_C , en función del radio de la cavidad,

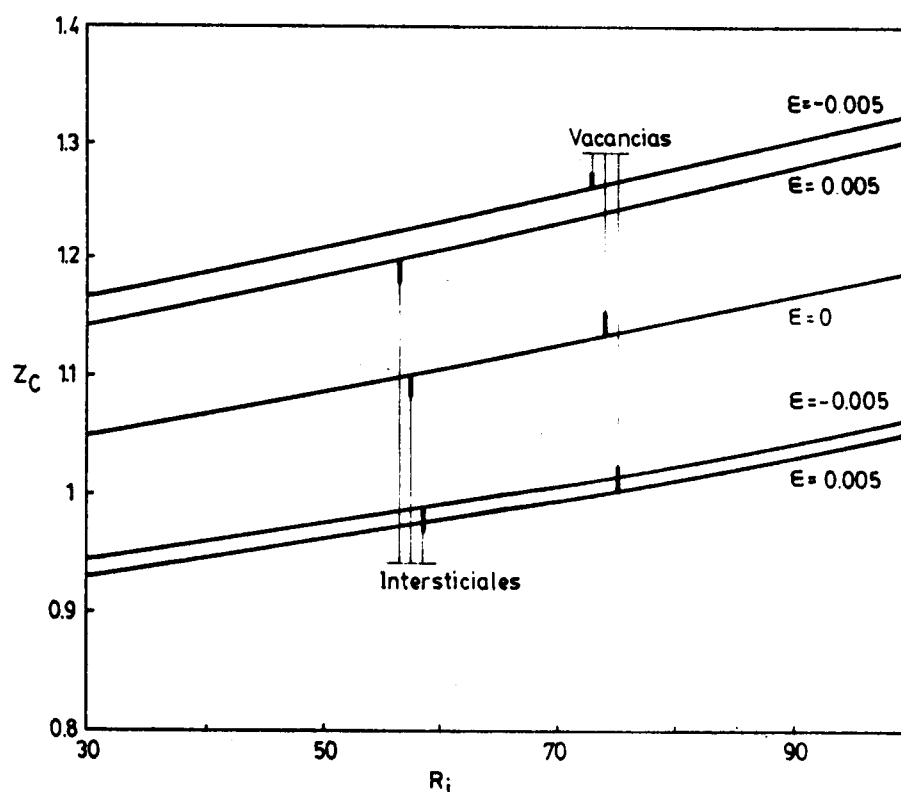


Figura 3.7: Z_C en función de R_i , para vacancias e intersticiales, y para una densidad de cavidades $C_C = 3 \times 10^{13} 1/cm^3$. R_i se mide en unidades de a .

R_i , con $\epsilon = 0, 0.005$ y -0.005 , para vacancias e intersticiales. En esta figura se evidencia que:

- *En ausencia de tensiones y para las simetrías de la red y los defectos utilizados, la cavidad esférica se comporta como sumidero neutro como ya se señaló en la sección anterior.*
- *La presencia de un campo de deformaciones diferencia el comportamiento de la cavidad en el atrape de vacancias e intersticiales destruyendo su neutralidad. Este efecto es consistente con lo estudiado por Willis et al. (1972), quienes concluyeron que un campo interno de deformación, inducido por una dislocación de hélice cercana a la cavidad, destruía la neutralidad de la cavidad, tal como lo hacen las tensiones externas utilizadas en este trabajo. Además, de los resultados que se representan en la Fig.(3.7) se puede concluir que, si la tensión aplicada es de tracción el sumidero esférico capta más intersticiales que vacancias y si es de compresión este comportamiento se invierte. Este es un resultado particular, consecuencia de los tensores dipolares utilizados en el cálculo. En la próxima subsección se obtienen resultados más generales.*

Para visualizar el comportamiento de una cavidad en el atrape de vacancias e intersticiales, en un material deformado, en la Fig.(3.8) se representa Z_c en función de ϵ para una cavidad de radio $R_i = 30a$. En dicha figura se evidencia que si se tracciona el cristal en la dirección del eje c de la celda hexagonal, el sumidero esférico tiende a captar más intersticiales que vacancias, proceso que retarda o revierte su crecimiento. Si en cambio se comprime el cristal en la misma dirección, el sumidero tiende a captar más vacancias que intersticiales y crece. En un policristal con estas características cabe esperar que, los granos orientados con el eje c paralelo a la dirección de tracción no presenten cavidades, ó éstas sean de diámetro más pequeño que las halladas en granos con el eje c perpendicular a la dirección de tracción. Esta situación va a modificarse ante la presencia de otros sumideros que atrapen preferencialmente ciertos defectos puntuales.

Si se retoman los resultados del Capítulo 1, graficados en la Fig.(1.7), que también fueron calculados con los parámetros de la Tabla 1.1, se comprueba que la vacancia difunde más rápidamente, tanto en el plano basal como en la dirección del eje c , cuando se comprime

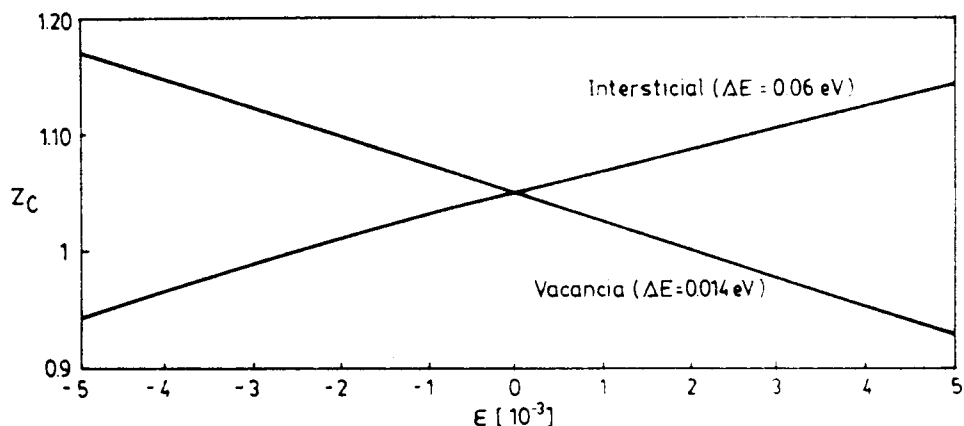


Figura 3.8: Z_C en función de ϵ , para vacancias (con $\Delta E = 0.014 \text{ eV}$) e intersticiales (con $\Delta E = 0.06 \text{ eV}$), para una cavidad de radio $R_c = 30a$.

el material en dirección del eje c , y más lentamente cuando se lo tracciona. Esto coincide con un valor de Z_C para vacancias menor para la tracción que para la compresión. Para el intersticial, en cambio, la componente de la difusividad en la dirección del eje c tiene un comportamiento con la deformación inverso al de la vacancia, en tanto que la componente de la difusividad en el plano basal prácticamente no varía con la tensión. Esto da como resultado, para intersticiales, un valor de Z_C creciente con la tracción y decreciente con la compresión. Este comportamiento 'causa-efecto' entre la difusividad y la potencia de atrape de la cavidad confirma que esta última es función de la difusión anisotrópica de los defectos puntuales. A continuación se hace un estudio más general de esta dependencia.

3.4.4 Dependencia de la potencia de la cavidad con el tensor dipolar del defecto

Finalmente, se estudia la dependencia de la potencia de atrape de un sumidero esférico con la simetría de los tensores dipolares del defecto, en un cristal deformado.

Para vacancias se analiza la siguiente simetría:

$$\underline{P}^s - \underline{P}^c = \frac{\text{Tr}(\underline{P}^s - \underline{P}^c)}{2 + \delta} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}$$

con $\delta = 0.5$ y 1.5 y \underline{P}^s y \underline{P}^c corresponden a los valores dados en la Tabla 1.1. Se analiza también el caso isótropo ($\delta = 1$).

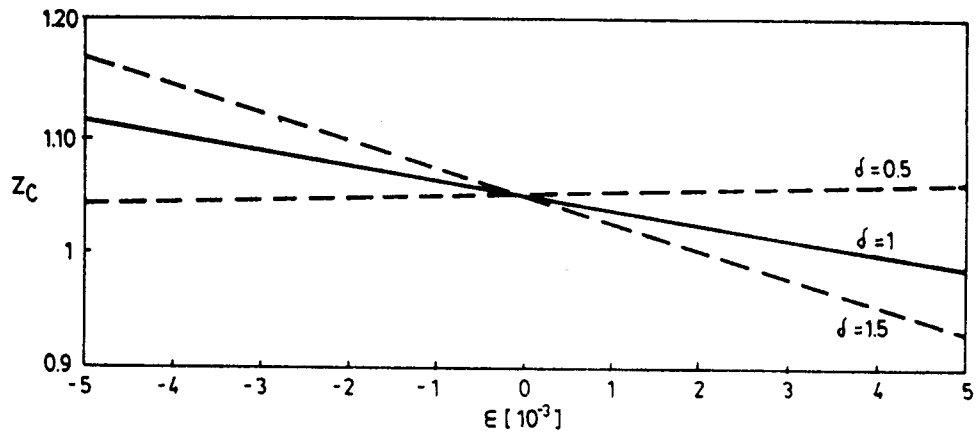


Figura 3.9: Dependencia de Z_C con ϵ , para vacancias; $\Delta E = 0.014eV$ y $\delta = 0.5; 1$ y 1.5

En la Fig.(3.9) se representa Z_C en función de ϵ , para vacancias, considerando los tres valores de δ con $\Delta E = 0.014eV$.

Se prueba que al variar la relación entre las componentes de los tensores dipolares varía el comportamiento del sumidero en el atrape de vacancias. Si $\delta = 0.5$ y se tracciona el material, la cavidad incrementa su capacidad de atrapar vacancias y la disminuye si se aplica compresión. Este comportamiento se invierte si $\delta = 1.5$.

Resulta interesante retomar los resultados del Capítulo 1 en el que se probó que la difusividad, en un material *hcp* sometido a una tensión uniaxial, en la dirección al eje *c*, es función de los tensores dipolares del defecto, en las configuraciones de equilibrio y de salto, vía el parámetro P_T que tiene la forma:

$$P_T = P_{zz}^{(A,i)} - \nu(P_{xx}^{(A,i)} + P_{yy}^{(A,i)})$$

siendo $\underline{P}^{(A,i)} = \underline{P}^{(A,i)} - \underline{P}^e$, indicando *i* la dirección de salto. La idea es comprobar si el comportamiento de la potencia de atrape de la cavidad con la deformación también está gobernado por este parámetro. Si esto se cumpliera, quedaría probada la dependencia de la potencia de atrape con la difusividad. A tal fin se estudian los resultados de la Fig.(3.9). Se calcula el valor de P_T para los dos tipos de salto de la vacancia y los tres valores de δ . Para $\delta = 0.5$ los valores de P_T son positivos y muy pequeños; esto se refleja en el hecho de que Z_C prácticamente no varía con la deformación. Para $\delta = 1.5$ los valores de P_T son negativos

y muy similares a los que se obtienen si se utiliza la simetría de los tensores dipolares de la Tabla 1.1. Por esta razón, Z_C para este valor de δ tiene el mismo comportamiento con la deformación que el que se muestra para vacancias en la Fig.(3.8). Finalmente, para $\delta = 1$ los valores de P_T son negativos, pero su valor absoluto es aproximadamente la mitad de los correspondientes al caso con $\delta = 1.5$ y la variación de Z_C con la tensión está comprendida entre los resultados correspondientes a los dos casos anteriores. Esto confirma el hecho de que, en el caso de aplicar al material una tensión uniaxial en la dirección del eje c , los valores del 'parámetro de la potencia de atrape de la cavidad' dependen del signo y el módulo del parámetro P_T y por lo tanto de la difusividad anisotrópica de los defectos puntuales.

Por último, se estudia la influencia de la simetría de los tensores dipolares de equilibrio y de salto del intersticial en la potencia de atrape de la cavidad. En la Fig.(3.10) se grafica Z_C en función de ϵ para los tensores dipolares dados en la Tabla 1.1 (línea llena) y se los compara con los resultados que se obtienen tomando los mismos tensores dipolares de salto e isotropizando el tensor de equilibrio (línea de trazos) y viceversa (línea de trazo y punto). La forma isótropa de los tensores se calcula como:

$$\underline{P}_{i,j}^{e,s} = \frac{T_r \underline{P}_{i,j}^{e,s}}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

siendo $\underline{P}_{i,j}^{e,s}$ los tensores dipolares de equilibrio y de salto, respectivamente, dados en la Tabla 1.1 para el intersticial y $\underline{P}_{i,j}^{e,s}$ los correspondientes tensores dipolares isotropizados. La Fig.(3.10) evidencia la influencia de la simetría de los tensores dipolares de equilibrio y de salto en la potencia de una cavidad en el atrape de intersticiales.

De los resultados representados en las Figuras (3.9) y (3.10) se concluye que para calcular la potencia de una cavidad esférica, en el atrape de vacancias e intersticiales, es relevante conocer con precisión los tensores dipolares del defecto tanto en su configuración de equilibrio como en las configuraciones de salto, pues del valor de estos parámetros depende el resultado que se obtiene para la potencia de la cavidad.

3.5 Resumen y conclusiones

En este capítulo se estudia la dinámica de defectos puntuales que difunden anisotrópicamente en un material *hcp* tensionado, en presencia de un sumidero con simetría esférica. Se

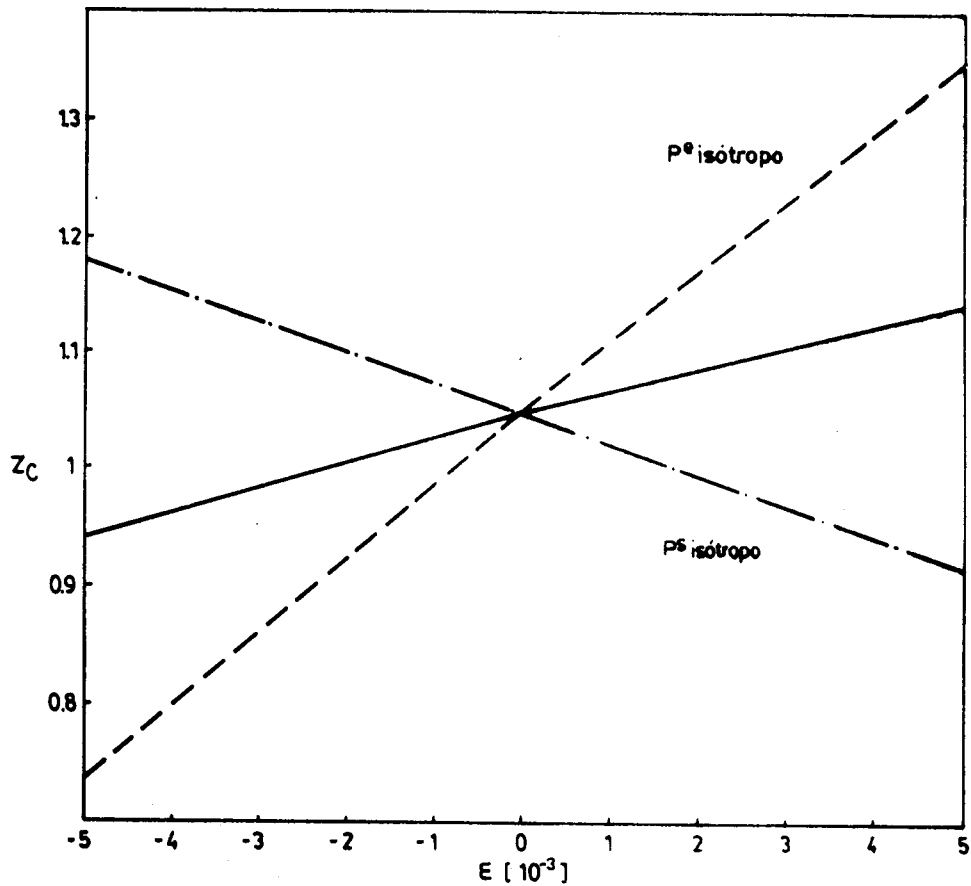


Figura 3.10: Z_C en función de ϵ , para intersticiales. La línea llena corresponde a \underline{P}^e y \underline{P}^s dados en la Tabla 1.1, la línea de trazo a \underline{P}^e isótropo y la línea de trazo y punto a \underline{P}^s isótropo.

desarrolla el cálculo usando una aproximación numérica y una aproximación analítica.

Con la aproximación numérica se calcula la potencia de atrape de una cavidad que pertenece a una distribución periódica y de otra que pertenece a una distribución al azar de cavidades con la misma densidad. De comparar ambas soluciones para $\epsilon = 0$ se concluye que, *la potencia de una cavidad en el atrape de defectos puntuales es menor para una distribución al azar de cavidades, que la que corresponde a una distribución periódica.*

Con la aproximación analítica se calcula una expresión paramétrica para la potencia de la cavidad en función de las componentes principales del tensor difusividad y de α ($\alpha = R_e/R_i$), sólo en el caso de cavidades distribuidas al azar. Se estudia la dependencia de la potencia

con: el radio de la cavidad, la densidad de cavidades, la anisotropía de la difusión, la tensión externa y los tensores dipolares del defecto. Se concluye que *la potencia de atrape de la cavidad crece con su radio y con la densidad de cavidades*. Además, se muestra que en ausencia de tensiones la cavidad se comporta como un sumidero neutro. Sin embargo, tal como lo señalaran Willis et al.(1972), *la presencia de una tensión rompe la neutralidad de la cavidad en el atrape de vacancias e intersticiales*. Finalmente, se prueba que cuando se aplica una tensión uniaxial en la dirección del eje c a un material de estructura *hcp*, *la potencia de la cavidad depende de la difusión anisotrópica de los defectos puntuales inducida por la tensión*, vía el parámetro P_T . Este parámetro establece una relación funcional entre los tensores dipolares del defecto en las configuraciones de equilibrio y de salto.

La exactitud de los resultados que se obtengan para la potencia de atrape de una cavidad esférica depende de la precisión con que se conozcan los valores de estos tensores dipolares.

Conclusiones¹

En la primera parte de este trabajo se estudia la difusión anisotrópica de vacancias e intersticiales, en un metal de estructura *hcp* sometido a tensiones. Se utiliza una aproximación que considera el carácter discreto de la red, las simetrías del defecto en sus configuraciones de equilibrio y de salto y las simetrías de salto. La conclusión más importante de esta parte del trabajo consiste en establecer las diferencias entre la difusión anisotrópica en presencia de tensiones en un cristal de estructura cúbica y uno de estructura hexagonal.

Dederichs et al.(1978) demuestran que, en el caso de *cristales cúbicos*, para los que la difusividad en ausencia de tensiones es isótropa, la presencia de un campo externo reduce la simetría de la red y el tensor de difusión se torna anisotrópico, siendo *la simetría del tensor dipolar en la configuración de salto la que determina la anisotropía del tensor de difusión.*

En *cristales de estructura hcp* en cambio, debido a la simetría de la red, el tensor de difusión en ausencia de tensiones es anisotrópico, por lo que cabe esperar que el material presente cambios dimensionales bajo irradiación aún en ausencia de tensiones. En este trabajo se demuestra que la presencia de un campo externo de tensiones incrementa la anisotropía intrínseca de la difusión siendo, en este caso, *las simetrías de los tensores dipolares en las configuraciones de equilibrio y de salto las que determinan la anisotropía del tensor de difusión.*

En la segunda parte de este trabajo se estudia la potencia de una dislocación de borde en el atrape de defectos puntuales, en un material de estructura *hcp* tensionado. Se prueba que en ausencia de tensiones y para un defecto dado, la anisotropía de la difusión determina que la potencia de atrape sea distinta para dislocaciones de distinto tipo. La presencia de un campo externo de tensiones cambia el comportamiento de la dislocación en el atrape de

¹Se presentan aquí las conclusiones más generales del trabajo. En cada Capítulo se hace una discusión más detallada de las conclusiones correspondientes.

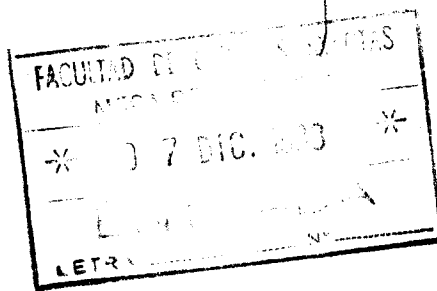
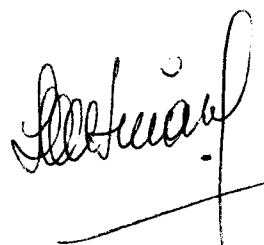
defectos puntuales, dependiendo éste de la orientación de la dislocación respecto de la tensión externa. Contrariamente a teorías anteriores, que sostenían que el responsable de este efecto era el campo de la dislocación (Heald y Speight, 1975 ; Bullough et al., 1974, 1975 y Wolfer y Ashkin, 1976) y en coincidencia con las conclusiones de Woo et al. (1983) para cristales cúbicos, se demuestra que en materiales de estructura *hcp*, el mecanismo que produce la atracción preferencial de defectos por dislocaciones favorablemente orientadas respecto de la tensión externa es la difusión anisotrópica de dichos defectos inducida por la tensión (SIPA-AD). Como consecuencia de este resultado cabe esperar que un material hexagonal irradiado y tensionado experimente cambios dimensionales que dependan fuertemente de la estructura de dislocaciones presente en los granos y de la orientación relativa de los mismos (textura).

Finalmente, se estudia la potencia de una cavidad esférica en el atrape de defectos puntuales, en un material de estructura *hcp*. Se prueba que al igual que en el caso de materiales cúbicos, en los que la difusión es isotrópica, en ausencia de tensiones la cavidad se comporta como sumidero neutro. Se demuestra que si se aplica un campo de tensiones se rompe la neutralidad de la cavidad y se produce una atracción preferencial de vacancias ó intersticiales, que depende de la anisotropía en la difusión de estos defectos puntuales inducida por la tensión. Este efecto está gobernado por la simetría de los tensores dipolares de equilibrio y de salto de los defectos puntuales.

Estos resultados prueban fehacientemente que la dinámica de defectos en su interacción con sumideros está controlada, principalmente, por las variaciones en la difusividad inducidas por campos de tensión. Otros mecanismos que anteriormente fueran considerados importantes, tales como los efectos de forma y de inhomogeneidad del defecto, resultan dar variaciones de las potencias de atrape un orden de magnitud más pequeñas que este mecanismo.

Dado que la difusión en un material *hcp* tensionado depende de los valores de los tensores dipolares del defecto, en las configuraciones de equilibrio y de salto, las potencias de atrape que se obtengan dependerán críticamente de los tensores dipolares que se utilicen. Los valores de estos tensores dipolares son función del potencial que se usa para describir la red. En este trabajo se han utilizado los tensores dipolares calculados por Tomé (Tesis, 1982) quien usó un potencial empírico, desarrollado por Tomé et al. (1979), que reproduce apro-

ximadamente las constantes elásticas del Mg . En la literatura, en los últimos años, se ha planteado una controversia respecto al sitio estable y configuración del autointersticial. Así, se proponen cálculos de configuración utilizando nuevos potenciales, que dan origen a diferentes configuraciones estables para el intersticial, en una red hcp , distintas a las utilizadas en este trabajo (Fuse, 1985, Bacon, 1988 y Frank, 1988). En la medida que se logren datos más confiables para las configuraciones de los defectos, se lograrán resultados más precisos para las potencias de atrape y por lo tanto para la predicción del comportamiento macroscópico de un material sometido a irradiación. Sin embargo, la conclusión principal de este trabajo, que es el rol de la difusión anisotrópica inducida por tensiones en el comportamiento de los sumideros, permanecerá vigente.



Referencias

- Bacon D.J. , *J. Nucl. Mater.* 159 (1988), en impresión.
- Brailsford A.D. y Bullough R. , *J. Nucl. Mater.* 44,121-135 (1972)
- Brailsford A.D. y Bullough R. , *Phil. Trans. of the Royal Soc. of London* 302, 87(1981)
- Brailsford A.D., Bullough R. y Hayns M.R. , *J. Nucl. Mater.* 60,246-256 (1976)
- Brailsford A.D., Matthews J.R. y Bullough R. , *J. Nucl. Mater.* 79,1 (1979)
- Bullough R. y Hayns M.R., *J. Nucl. Mater.* 57, 348 (1975)
- Bullough R., Hayns M.R. y Wood M.H. , *J. Nucl. Mater.* 90, 44-59 (1980)
- Bullough R., Murphy S.M., Quigley T.M. y Wood M.H. , *J. Nucl. Mater.* 117,78-88 (1983)
- Bullough R. y Willis J.R., *Phil. Mag.* 31, 855 (1975)
- Cecatto H.A. , *Tesis de Licenciatura en Física - Fac. de Cs. Exactas e Ingeniería - UNR (1979)*
- Churchill R.V. , *Complex Variables and Applications*, (Mc. Graw Hill Book Co. Inc., 1948)
- Combronde J. y Brebec G. , *Acta Metall.* 19,1393 (1971)
- Dederichs H. y Schroeder K. , *Phys. Rev. B(17)*, 2524(1978)
- Fendrik A.J., Monti A.M. y Savino E.J. , *phys. stat. sol.(b)* 113,709 (1982)
- Flynn C.P. , *Point Defects y Diffusion (Clarendon, Oxford, 1972)*
- Frank W. , *J. Nucl. Mater.* 159 (1988), en impresión.
- Fuse M. , *J. Nucl. Mater.* 136, 250-257 (1985)

- Gösele V. y Seeger A. , *Phil. Mag.* 34,177 (1976)
- Griffiths M., Gilbert R.W. y Coleman C.E. , *J. Nucl. Mater.* 159 (1988), en impresión.
- Hayns M.R. , *J. Nucl. Mater.* 79,323 (1979)
- Heald P.T. y Speight M.V. , *Acta Metall.* 23, 1389 (1975)
- Heald P.T. y Speight M.V. , *Phil. Mag.* 29, 1075(1974)
- Krishan K. , *Rad. Effects Vol 66*, 121-155 (1982)
- Kronmüller H., Frank W. y Hornung W. , *phys. stat. sol.(b)* 46,165(1971)
- Leibfried G. y Breuer N. , *Point Defects in Metals I. Introduction to the Theory*, Vol. 81 of Springer Tracts in Modern Physics (Springer Verlag, Berlin, 1978)
- Levy V. , *Consultant Symposium, The Physics of irradiation produced voids*, Harwell, Ed. R.S.Nelson, AERE Report 7934, 50 (1975)
- Mansur L.K. y Wolfer W.G. , *J. Nucl. Mater.* 69 & 70, 825-829 (1978)
- Monti A.M. , *Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de La Plata, Argentina* (1982)
- Monti A.M. y Savino E.J. , *Phys. Rev. B(23)*, 6494(1981)
- Norris D.I.R. , *Phil. Mag.* 23, 135 (1971)
- Norris D.I.R. , *Rad. Effects Vol 14* , 1-37 (1972)
- Santaló L.A. , *Vectores y tensores con sus aplicaciones (EUDEBA,1968)*
- Savino E.J. y Harriague S. , *ASTM - STP 870*, 667 (1986)
- Savino E.J. y Smetniansky - De Grande N. , *Phys. Rev. B(35)*,6064 (1987)
- Savino E.J. y Tomé C.N. , *J. Nucl. Mater.* (108,109), 405 (1982)
- Savino E.J. , *Phil. Mag.* 36, 323 (1977)
- Shewmon P.G. , *Trans. Metall. Soc. AIME* 206,918(1956)
- Smetniansky- De Grande N., Savino E.J. y Tomé C.N. , *phys. stat. sol.(b)* 144, 271 (1987)

- Smetniansky-De Grande N., Savino E.J. y Tomé C.N. , *Mater. Sc. Forum* Vol(15-18), 765 (1987)
- Smetniansky-De Grande N., Sarce A., Savino E.J. y Tomé C.N. , *J. Nucl. Mater.* 159 (1988), en impresión.
- Spiegel M.R. , *Serie de Compendios Schaum. Manual de Fórmulas y Tablas Matemáticas* (Mc Graw-Hill, México,1968)
- Tomé C.N., Cecatto H.A. y Savino E.J. , *Phys. Rev. B*(12), 25 (1982)
- Tomé C.N., Monti A.M. y Savino E.J. , *phys. stat. sol.(b)* 92, 323 (1979)
- Tomé C.N. y Savino E.J. , *Mater. Sc. and Eng.* 24, 109(1976)
- Tomé C.N. , *Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de La Plata, Argentina* (1982)
- Vineyard G.H. , *J. Phys. Chem. Solids* 3, 121-127 (1957)
- Wiedersich H. , *Proc. Second Int. Conf. on Strength of Metals and Alloys*, 2, 142. Cleveland, Ohio; American Society for Metals (1970)
- Willis J.R., Hayns M.R. y Bullough R., *Proc. R. Soc. Lond. A.* 329, 121-136 (1972)
- Wolfer W.G. y Ashkin M. , *J. Appl. Phys.* 47, 791 (1976)
- Wolfer W.G. y Ashkin M. , *J. Appl. Phys.* 46, 547 (1975)
- Woo C.H. , *J. Nucl. Mater.* 120,55 (1984)
- Woo C.H. , *J. Nucl. Mater.* 159 (1988), en impresión.
- Woo C.H. , *Proc. of Symposium on the Effects of Radiation on Materials, ASTM, Seattle* (1986)
- Woo C.H. y Frank W. , *J. Nucl. Mater.* 137, 7-21 (1985)
- Woo C.H. y Frank W. , *J. Nucl. Mater.* 140, 214-227 (1986)
- Woo C.H. y Gösele U. , *J. Nucl. Mater.* 119, 219 (1983)
- Woo C.H. y Savino E.J. , *J. Nucl. Mater.* 116, 17(1983)

Apéndice A

Cálculo de η_e

Para resolver el problema de difusión de defectos a un cilindro hueco, con difusividad anisotrópica, se utilizan coordenadas cilíndricas elípticas dadas por

$$\begin{aligned}x' &= A \cosh \eta \cos \psi \\y' &= A \sinh \eta \sin \psi\end{aligned}\tag{A.1}$$

Las superficies con η constante son elipses homofocales con distancia focal A y las superficies con ψ constante son hipérbolas con la misma distancia focal (Fig.(A.1)).

Dado que la superficie correspondiente al círculo de radio R_i queda definida por la elipse η_i con distancia focal A , la superficie correspondiente al círculo de radio R_e , en estas coordenadas, tendría que ser una elipse definida por un valor η_e y con la misma distancia focal. Pero la elipse que se corresponde exactamente con el círculo de radio R_e es, por la ec.(2.25):

$$\frac{x'^2}{\beta^{-1}} + \frac{y'^2}{\beta} = R_e^2\tag{A.2}$$

que no es homofocal con la definida por η_i .

Se trata de encontrar un valor de η_e que defina una elipse homofocal con la correspondiente a η_i y tal que esta elipse se corresponda, aproximadamente, con el círculo de radio R_e sobre el que se aplican las condiciones de contorno reales del problema.

Si se reemplazan en (A.2) x' e y' dados por (A.1), queda:

$$\beta A^2 \cosh^2 \eta_e \cos^2 \psi + \beta^{-1} A^2 \sinh^2 \eta_e \sin^2 \psi = R_e^2\tag{A.3}$$

Si se fija η_e constante y se integra (A.3) en la variable ψ entre 0 y 2π se obtiene:

$$1 + \sinh^2 \eta_e + \beta^{-2} \sinh^2 \eta_e = \frac{2R_e^2}{\beta A^2}$$

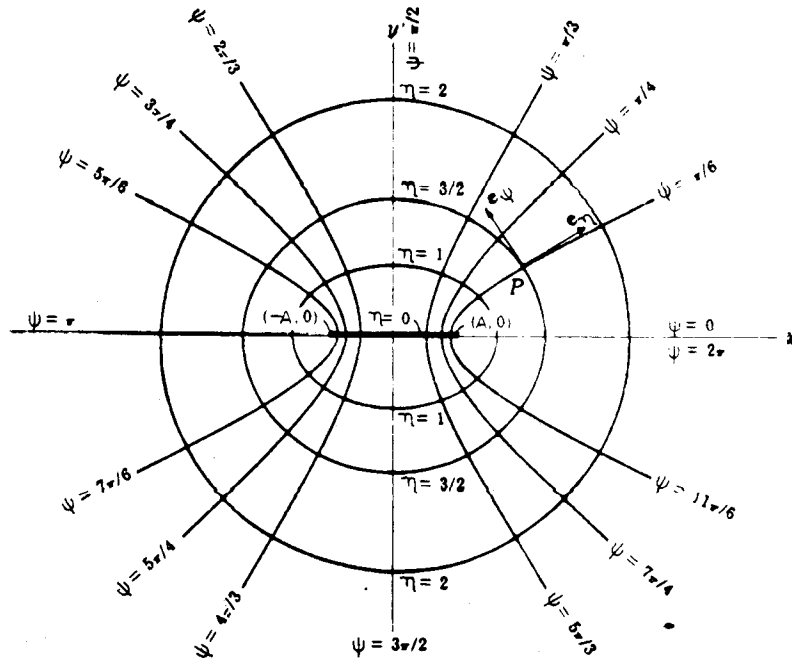


Figura A.1: Coordenadas cilíndricas elípticas

Despejando resulta;

$$\sinh \eta_e = \left(\frac{2R_e^2}{\beta A^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} (1 + \beta^{-2})^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{A.4})$$

Si se reemplaza en (A.4) el valor de A dado por la ec.(2.30) y se considera $\frac{R_e}{R_i} \gg 1$, queda:

$$\sinh \eta_e = \left(\frac{2\beta^2}{1 - \beta^4} \times \frac{R_e^2}{R_i^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Utilizando la relación para las funciones hiperbólicas inversas $\operatorname{arcsinh} x = \ln(x + \sqrt{x^2 + 1})$, se obtiene finalmente:

$$\eta_e = \frac{1}{2} \ln \left[\left(\frac{R_e}{R_i} \right)^2 \frac{8\beta^2}{(1 - \beta^4)} \right] \quad (\text{A.5})$$

Apéndice B

Perfil de concentraciones de defectos puntuales alrededor de una dislocación

Para calcular el perfil de concentraciones de defectos, en estado estacionario, alrededor de una dislocación que pertenece a una distribución periódica de dislocaciones se resuelve la ec.(2.24), que en coordenadas cilíndricas elípticas, tiene la forma(ec.(2.32)) :

$$\frac{1}{A^2(\sinh^2 \eta + \sin^2 \psi)} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial \psi^2} \right) = -\frac{K}{(D_x D_y)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{B.1})$$

con las condiciones de contorno

$$\begin{aligned} C(\eta_0, \psi) &= 0 \\ J_n(\eta_0, \psi) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Para explicitar la segunda condición de contorno se calcula, en primer lugar, la componente del flujo normal a una superficie definida por η constante. Se recuerda que, en el sistema físico es:

$$\begin{aligned} x &= \beta^{\frac{1}{2}} A \cosh \eta \cos \psi \\ y &= \beta^{-\frac{1}{2}} A \sinh \eta \sin \psi \\ z &= z \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

siendo (x, y, z) coordenadas cartesianas, $\beta = (D_x/D_y)^{\frac{1}{2}}$ y D_x y D_y los autovalores del tensor difusividad en el plano perpendicular a la línea de la dislocación.

El vector flujo de corriente se expresa como:

$$\vec{J} = -\underline{D}\vec{\nabla}C = -(D_x \frac{\partial C}{\partial x}, D_y \frac{\partial C}{\partial y}) \quad (\text{B.4})$$

El versor normal a la superficie definida por η constante, expresado en coordenadas cartesianas, es de la forma (ver Santaló, 1968):

$$\vec{n} = \frac{\sinh \eta \cos \psi \vec{i} + \beta \cosh \eta \sin \psi \vec{j}}{\sqrt{\beta^2 \cosh^2 \eta \sin^2 \psi + \sinh^2 \eta \cos^2 \psi}} \quad (\text{B.5})$$

La componente del flujo normal a la superficie es:

$$J_n = \vec{J} \cdot \vec{n} = -\frac{D_x}{\beta^{\frac{1}{2}} A \sqrt{\beta^2 \cosh^2 \eta \sin^2 \psi + \sinh^2 \eta \cos^2 \psi}} \frac{\partial C}{\partial \eta} \quad (\text{B.6})$$

y las condiciones de contorno (B.2) se transforman en:

$$C(\eta_h, \psi) = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial \eta}(\eta_h, \psi) = 0 \quad (\text{B.7})$$

La solución general de la ec.(B.1) es la suma de la solución de la ecuación homogénea más una solución particular:

$$C = C_p + C_h \quad (\text{B.8})$$

Para encontrar la solución particular se agrupan variables en (B.1) de la forma:

$$\frac{\partial^2 C_p}{\partial \eta^2} + \frac{K}{(D_x D_y)^{\frac{1}{2}}} A^2 \sinh^2 \eta = \lambda \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{\partial^2 C_p}{\partial \psi^2} + \frac{K}{(D_x D_y)^{\frac{1}{2}}} A^2 \sin^2 \psi = -\lambda \quad (\text{B.10})$$

siendo λ una constante. C_p se calcula integrando (B.9) y (B.10). Las constantes de integración se resuelven planteando la igualdad de las derivadas segundas cruzadas y la periodicidad de la función en ψ . Se obtiene:

$$C_p = -\frac{K A^2}{8(D_x D_y)^{\frac{1}{2}}} (\cosh 2\eta + \cos 2\psi) + b_1 \eta \quad (\text{B.11})$$

siendo b_1 una constante. Queda por resolver la ecuación homogénea:

$$\frac{\partial^2 C_h}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 C_h}{\partial \psi^2} = 0 \quad (\text{B.12})$$

Se plantea separación de variables:

$$C_k = F_1(\eta)F_2(\psi) \quad (\text{B.13})$$

Reemplazando (B.13) en (B.12) quedan por resolver las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F_1}{\partial \eta^2} - k^2 F_1 &= 0 \\ \frac{\partial^2 F_2}{\partial \psi^2} + k^2 F_2 &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

con k^2 constante. La solución resulta:

$$C_k = A_0 + \sum_{k=1}^{\infty} (A_{1k} \sinh k\eta + A_{2k} \cosh k\eta)(A_{3k} \sin k\psi + A_{4k} \cos k\psi) \quad (\text{B.15})$$

con A_0 y $A_{i,k}$ constantes a determinar. Sumando (B.11) y (B.15) se obtiene la solución general. Imponiendo simetría ortotrópica y las condiciones de contorno (B.7), se obtiene finalmente:

$$\begin{aligned} C(\eta, \psi) = \frac{KA^2}{4(D_x D_y)^{\frac{1}{2}}} &\left\{ \frac{\cosh 2\eta_i - \cosh 2\eta}{2} + (\eta - \eta_k) \sinh 2\eta_e + \right. \\ &\left. + \frac{\cos 2\psi}{2} \left[\frac{\cosh 2(\eta - \eta_e)}{\cosh 2(\eta_i - \eta_e)} - 1 \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

Apéndice C

Perfiles de concentración en el caso isótropo

Se calculan los perfiles de concentración de defectos puntuales alrededor de una dislocación de borde, en el caso de difusividad isótropa.

Se toma a la dislocación como un cilindro hueco infinito, cuya línea coincide con el eje del cilindro (dirección z). El problema tiene simetría de traslación en la dirección z y se estudia sólo la difusión en el plano (x, y) perpendicular a la línea.

Se considera distribución periódica de dislocaciones. Como se explica en la sección 2.5, el problema queda reducido a estudiar la difusión de defectos puntuales a una dislocación de radio R_1 , rodeada de una celda de radio R_2 . La ecuación a resolver es:

$$\nabla \cdot \vec{J} = K \quad (\text{C.1})$$

con las condiciones de contorno:

$$C(R_1, \theta) = 0$$

$$J_r(R_2, \theta) = 0 \quad (\text{C.2})$$

expresadas en coordenadas cilíndricas.

Dado que:

$$\vec{J} = -D\nabla C \quad (\text{C.3})$$

con $D = \text{cte.}$, reemplazando la ec.(C.3) en (C.1) se obtiene la ecuación:

$$\nabla^2 C = -\frac{K}{D} \quad (\text{C.4})$$

y para resolverla, por la simetría del problema, se utilizan coordenadas cilíndricas. En este sistema coordenado la ec.(C.4) se expresa como:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} = -\frac{K}{D} \quad (\text{C.5})$$

La solución de esta ecuación es la suma de la solución de la ecuación homogénea, más una solución particular:

$$C(r) = C_h(r) + C_p(r)$$

Se obtiene, para el perfil de concentraciones alrededor de la dislocación, la expresión:

$$C(r) = \frac{1}{2} \frac{K}{D} \left[R_e^2 \ln \frac{r}{R_i} + \frac{1}{2} (R_i^2 - r^2) \right]$$

donde R_i es el radio de la dislocación y R_e es el radio de la celda.

Apéndice D

Concentración media de defectos puntuales alrededor de una dislocación. Flujo de defectos puntuales hacia la dislocación

Se calcula la concentración media de defectos alrededor de una dislocación, $\langle C_d \rangle$, y el flujo de defectos hacia la misma, Φ , para las dos distribuciones estudiadas:

i) Distribución periódica de dislocaciones

El perfil de concentraciones, $C(\eta, \psi)$, está dado por la ec.(2.35). La concentración media, utilizando coordenadas cilíndricas elípticas, se calcula de la forma:

$$\langle C \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_{\eta_i}^{\eta_e} C(\eta, \psi) h_1 h_2 d\eta d\psi}{\int_0^{2\pi} \int_{\eta_i}^{\eta_e} h_1 h_2 d\eta d\psi} \quad (D.1)$$

siendo h_1, h_2 los coeficientes métricos en estas coordenadas,

$$h_1^2 = h_2^2 = A^2(\sinh^2 \eta + \sin^2 \psi) \quad (D.2)$$

Reemplazando $C(\eta, \psi)$ dada por la ec.(2.35) en la ec.(D.1) e integrando se obtiene:

$$\langle C \rangle = \frac{KA^2}{4(D_x D_y)^{\frac{1}{2}}} (\sinh 2\eta_e - \sinh 2\eta_i) g(\eta_i, \eta_e) \quad (D.3)$$

La forma explícita de $g(\eta_i, \eta_e)$ está dada en la ec.(2.41).

El flujo de defectos al cilindro hueco es:

$$\Phi|_{\eta_i} = \oint_l J_n|_{\eta_i} dl \quad (D.4)$$

siendo J_n la componente del vector flujo normal a la superficie del sumidero y l el contorno del sumidero. Como se vió en el Apéndice B, la componente del flujo normal a la superficie definida por η_i resulta:

$$J_n|_{\eta_i} = -\frac{D_x}{\beta^{\frac{1}{2}} A \sqrt{\beta^2 \cosh^2 \eta_i \sin^2 \psi + \sinh^2 \eta_i \cos^2 \psi}} \frac{\partial C}{\partial \eta}|_{\eta_i} \quad (D.5)$$

con $\beta = (D_x/D_y)^{\frac{1}{2}}$.

El diferencial de arco (ver Santaló, 1968) es:

$$dl = \frac{A}{\beta^{\frac{1}{2}}} (\beta^2 \cosh^2 \eta_i \sin^2 \psi + \sinh^2 \eta_i \cos^2 \psi)^{\frac{1}{2}} d\psi \quad (D.6)$$

Reemplazando las ecs(D.5), (D.6) y $\frac{\partial C}{\partial \eta}|_{\eta_i}$ por sus valores en (D.4), se obtiene:

$$\Phi|_{\eta_i} = \frac{KA^2}{2} \pi (\sinh 2\eta_e - \sinh 2\eta_i) \quad (D.7)$$

ii) Distribución al azar de dislocaciones

En este caso se toma $\langle C \rangle = C_e$. Para calcular el flujo de defectos a la elipse definida por η_i se sigue el mismo procedimiento que en el caso anterior. Se reemplaza en (D.5) el perfil de concentraciones dado por la ec.(2.37) y derivando e integrando, se obtiene:

$$\Phi|_{\eta_i} = (D_x D_y)^{\frac{1}{2}} C_e \frac{2\pi}{\eta_e - \eta_i} \quad (D.8)$$

Apéndice E

Potencia de una dislocación en un medio isótropo

Se calcula la potencia de una dislocación de borde en el atrape de defectos puntuales en un medio con difusividad isótropa.

La potencia de una dislocación, ec.(2.38), en el caso isótropo ($\langle D_d \rangle = D$), queda expresada de la forma:

$$\frac{k^2}{\rho} = \frac{\Phi}{D \langle C_d \rangle}$$

Utilizando el perfil de concentraciones derivado en el Apéndice C, resulta :

$$J_r = -D \frac{\partial C}{\partial r} = -\frac{1}{2} K \left[\frac{R_e^2}{r} - r \right]$$

siendo el flujo de defectos que llega a la dislocación :

$$\Phi = \int \int J_r|_{R_i} dS = \pi K [R_e^2 - R_i^2]$$

La concentración media, que se obtiene de promediar C (ec.(2.39)) sobre la superficie comprendida entre los círculos de radios R_i y R_e , tiene la forma :

$$\langle C \rangle = \frac{K}{D(R_e^2 - R_i^2)} \left[\frac{R_e^4}{2} \ln \frac{R_e}{R_i} - \frac{3}{8} R_e^4 - \frac{1}{8} R_i^4 - \frac{1}{2} R_e^2 R_i^2 \right]$$

Finalmente se obtiene:

$$\frac{k^2}{\rho} = \frac{2\pi(R_e^2 - R_i^2)^2}{[R_e^4 \ln \frac{R_e}{R_i} - \frac{3}{4} R_e^4 - \frac{1}{4} R_i^4 - R_e^2 R_i^2]} \quad (E.1)$$

que es la potencia de una dislocación de borde en el atrape de defectos puntuales que difunden isotrópicamente.

Apéndice F

Diferencias de superficies por aproximaciones de cálculo

La superficie de la esfera de radio R_e es:

$$S = 4\pi R_e^2 \quad (\text{F.1})$$

Para calcular la superficie del elipsoide de revolución definido por η_e se deben diferenciar dos casos:

I. $D_1 > D_e$

con $\beta^2 = \frac{D_e}{D_1}$

En este caso la superficie del elipsoide resulta:

$$\sigma = 2\pi a_1 \left\{ a_1 + \frac{a_3^2}{c} \operatorname{arcsin} h \frac{c}{a_3} \right\} \quad (\text{F.2})$$

siendo a_1, a_2 y a_3 los semiejes del elipsoide y c su distancia focal. Desarrollando los cálculos se obtiene:

$$\begin{aligned} a_1 &= a_2 = \frac{\sqrt{2}}{(1 + \beta^2)^{\frac{1}{2}}} R_e \\ a_3 &= R_e (1 - \beta^2)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{2\beta^2}{(1 - \beta^4)} \frac{R_e^2}{R_e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \sim \frac{\sqrt{2}\beta}{(1 + \beta^2)^{\frac{1}{2}}} R_e \\ c &= (a_1^2 - a_3^2)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{F.3})$$

II. $D_e > D_1$

con $\beta^2 = \frac{D_1}{D_e}$

La superficie del elipsoide toma la forma:

$$\sigma = 2\pi a_1' \left\{ a_1' + \frac{a_3'^2}{c'} \operatorname{arcsin} \frac{c'}{a_3'} \right\} \quad (\text{F.4})$$

resultando en este caso:

$$\begin{aligned} a'_1 &= a'_2 = a_3 \\ a'_3 &= a_1 \\ c &= (a_3'^2 - a_1'^2)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{F.5})$$

La diferencia porcentual entre la superficie de la esfera, S , y del elipsoide, σ , se define como:

$$\Delta S = \frac{S - \sigma}{S} \times 100$$

Si se reemplaza (F.3) en (F.2) ó (F.5) en (F.4) y se calcula ΔS se comprueba que, en ambos casos, ΔS depende de β^2 y R_e y es independiente de R_i .

En la Fig.(F.1) se grafica ΔS en función de β^2 con $R_e = 626a$, para los casos I y II.

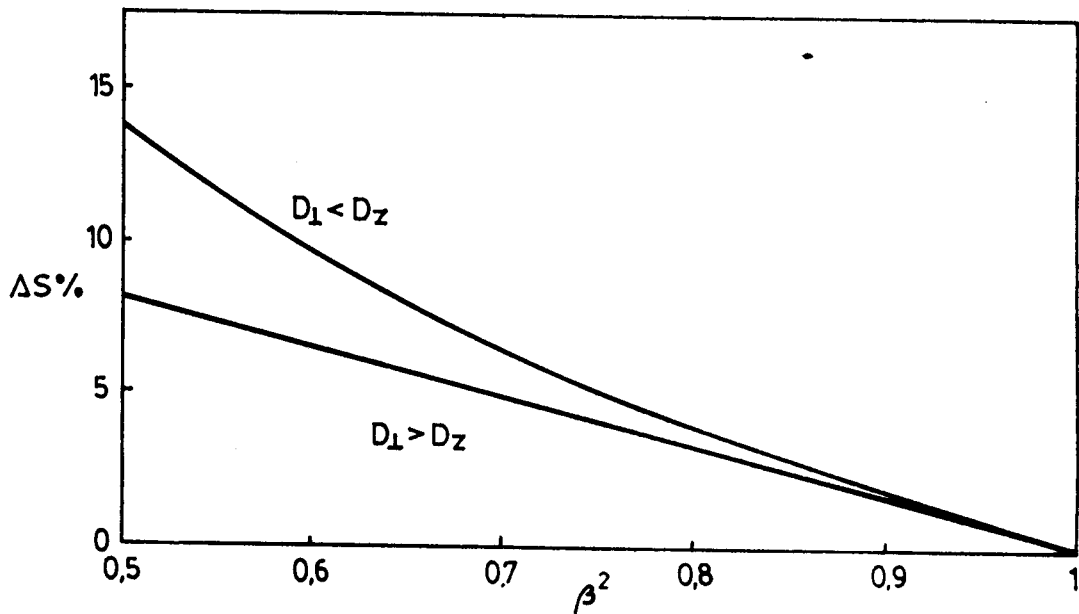


Figura F.1: Diferencias porcentuales entre las superficies de la esfera de radio R_e y el elipsoide de revolución definido por η_e .

De la figura se concluye que:

- En el caso isótropo, $\beta^2 = 1$, ambas superficies coinciden ($\Delta S = 0$)
- A medida que la anisotropía aumenta la superficie del elipsoide tiende a diferir de la correspondiente a la esfera y esta diferencia se hace más pronunciada para el elipsoide achatado ($D_z > D_1$)

Apéndice G

Cálculo de los perfiles de concentración de defectos puntuales, con difusividad isótropa, alrededor de una cavidad esférica

Si se considera distribución al azar de cavidades y de acuerdo con lo visto en la sección 3.1.2, para calcular los perfiles de concentración alrededor de una cavidad, en estado estacionario, se debe resolver la ecuación de conservación:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (\text{G.1})$$

con las condiciones de contorno.

$$C(R_i, \theta, \phi) = 0$$

$$C(R_e, \theta, \phi) = C_e$$

Como:

$$\vec{J} = -\underline{D} \vec{\nabla} C \quad (\text{G.2})$$

y la difusividad es isótropa, de reemplazar (G.2) en (G.1) queda por resolver:

$$\nabla^2 C = 0 \quad (\text{G.3})$$

Por la simetría del problema y las condiciones de contorno impuestas se utilizan coordenadas esféricas. La ec.(G.3) en estas coordenadas toma la forma:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0 \quad (\text{G.4})$$

resultando:

$$C(r) = C_e \frac{R_e}{r} \frac{(r - R_i)}{(R_e - R_i)} \quad (\text{G.5})$$

Esta solución representa los perfiles de concentración de defectos puntuales, con difusividad isotrópica, alrededor de una cavidad esférica suponiendo una distribución al azar de cavidades.

Apéndice H

Cálculo del flujo de defectos puntuales hacia una cavidad

El flujo de defectos hacia una cavidad, (sección 3.3), se calcula como :

$$\Phi = \int \int_S J_n dS \quad (\text{H.1})$$

siendo S la superficie de la cavidad y J_n la componente del vector densidad de flujo de defectos normal a la superficie de la cavidad. Dado que :

$$\underline{J} = -\underline{D}\nabla C \quad (\text{H.2})$$

y:

$$\underline{D} = \begin{pmatrix} D_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & D_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & D_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (\text{H.3})$$

Resulta:

$$J_n = \hat{n} \cdot (-\underline{D}\nabla C) = -\hat{n} \cdot [D_{\perp}(\frac{\partial C}{\partial x}, \frac{\partial C}{\partial y}), D_{\parallel} \frac{\partial C}{\partial z}] \quad (\text{H.4})$$

siendo \hat{n} la normal a la superficie de la cavidad.

Se desea calcular el flujo de defectos hacia una cavidad definida por r_0 (que se corresponde con la esfera de radio R_0). Se estudia sólo el caso de cavidades distribuidas al azar.

Para desarrollar la ec.(H.4) es necesario diferenciar dos situaciones en la difusividad de defectos puntuales.

I. Defectos que difunden con $D_{\perp} > D_{\parallel}$

En este caso se usan las coordenadas esferoidales alargadas. La relación entre estas coordenadas (η, ψ, ϕ) y las coordenadas cartesianas (x, y, z) se establece reemplazando las relaciones dadas por la ec.(3.14) en (3.11) y despejando.

La normal a la superficie definida por η_i , en coordenadas cartesianas (ver detalle de cálculo en Santaló, 1968), resulta:

$$\mathbf{n} = \frac{1}{h_1} \left[\left(\frac{D_z}{D_\perp} \right)^{\frac{1}{2}} \cosh \eta \sin \psi (\cos \phi \mathbf{i} + \sin \phi \mathbf{j}) + \sinh \eta \cos \psi \mathbf{k} \right] \quad (\text{H.5})$$

siendo $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$ los versores en las direcciones (x, y, z) respectivamente y:

$$h_1^2 = \sinh^2 \eta \cos^2 \psi + \frac{D_z}{D_\perp} \cosh^2 \eta \sin^2 \psi \quad (\text{H.6})$$

Reemplazando la ec.(H.5) en (H.4), expresando en esta última las derivadas respecto de las coordenadas cartesianas en función de las coordenadas esferoidales alargadas, y efectuando el producto escalar se obtiene:

$$J_n = \frac{D_z^{\frac{1}{2}} D_\perp^{\frac{1}{2}}}{h_1 A} \frac{\partial C}{\partial \eta} \Big|_{\eta_i} \quad (\text{H.7})$$

donde A está dada por la ec.(3.16) y la concentración C por la ec.(3.21). Derivando la ec.(3.21) se obtiene:

$$\frac{\partial C}{\partial \eta} \Big|_{\eta_i} = \frac{C_e}{\sinh \eta_i} \ln^{-1} \left[\frac{\tanh(\eta_e/2)}{\tanh(\eta_i/2)} \right] \quad (\text{H.8})$$

Reemplazando (H.8) en (H.7), resulta:

$$J_n = \frac{D_z^{\frac{1}{2}} D_\perp^{\frac{1}{2}}}{A \left(\frac{D_z}{D_\perp} \cosh^2 \eta_i \sin^2 \psi + \sinh^2 \eta_i \cos^2 \psi \right)^{\frac{1}{2}}} \frac{C_e}{\sinh \eta_i} \ln^{-1} \left[\frac{\tanh \eta_e/2}{\tanh \eta_i/2} \right] \quad (\text{H.9})$$

El diferencial de superficie en la ec.(H.1), correspondiente a la superficie definida por η_i (ver Santaló, 1968), resulta:

$$dS = D_\perp \frac{A^2}{D} \sinh \eta_i \sin \psi \left(\frac{D_z}{D_\perp} \cosh^2 \eta_i \sin^2 \psi + \sinh^2 \eta_i \cos^2 \psi \right)^{\frac{1}{2}} d\psi d\phi \quad (\text{H.10})$$

El flujo de defectos puntuales, que difunden con $D_\perp > D_z$, a una cavidad definida por η_i , perteneciente a una distribución al azar de cavidades, se obtiene reemplazando las ecs.(H.9) y (H.10) en (H.1) e integrando. El resultado es:

$$\Phi_1 = 4\pi R_i D_\perp^{\frac{1}{2}} (D_\perp - D_z)^{\frac{1}{2}} C_e \ln^{-1} \left[\frac{\tanh \eta_e/2}{\tanh \eta_i/2} \right] \quad (\text{H.11})$$

II. Defectos que difunden con $D_z > D_\perp$

En este caso se sigue el mismo procedimiento que en el caso anterior utilizando las coordenadas esferoidales achatadas, definidas por las ecs.(3.22).

La normal a la superficie definida por η_i , tiene la forma:

$$\vec{n} = \frac{1}{h_1'} [\sinh \eta \cos \psi (\cos \phi \vec{i} + \sin \phi \vec{j}) + (\frac{D_\perp}{D_s})^{\frac{1}{2}} \cosh \eta \sin \psi \vec{k}] \quad (\text{H.12})$$

con

$$h_1'^2 = \sinh^2 \eta \cos^2 \psi + \frac{D_\perp}{D_s} \cosh^2 \eta \sin^2 \psi \quad (\text{H.13})$$

Reemplazando (H.12) en (H.4), expresando en ésta las derivadas respecto de las coordenadas cartesianas en función de las coordenadas esferoidales achatadas, se obtiene:

$$J_n = \frac{D_\perp^{\frac{1}{2}} D_s^{\frac{1}{2}}}{h_1' A} \frac{\partial C}{\partial \eta} \Big|_{\eta_i} \quad (\text{H.14})$$

El parámetro A está definido por la ec.(3.24) y la concentración por la ec.(3.28). Si se deriva la ec.(3.28) se obtiene:

$$\frac{\partial C}{\partial \eta} \Big|_{\eta_i} = \frac{C_e}{2 \cosh \eta_i} \arctan^{-1} \left(\frac{e^{\eta_o} - e^{\eta_i}}{1 + e^{(\eta_o + \eta_i)}} \right) \quad (\text{H.15})$$

Reemplazando la ec.(H.15) en la (H.14), la componente normal del flujo resulta:

$$J_n = \frac{D_\perp^{\frac{1}{2}} D_s^{\frac{1}{2}}}{2A \left(\frac{D_\perp}{D_s} \cosh^2 \eta_i \sin^2 \psi + \sinh^2 \eta_i \cos^2 \psi \right)^{\frac{1}{2}} \cosh \eta_i} \frac{C_e}{\cosh \eta_i} \arctan^{-1} \left(\frac{e^{\eta_o} - e^{\eta_i}}{1 + e^{(\eta_o + \eta_i)}} \right) \quad (\text{H.16})$$

El diferencial de la superficie definida por η_i , es:

$$dS = (D_s D_\perp)^{\frac{1}{2}} \frac{A^2}{D} \cosh \eta_i \cos \psi \left(\frac{D_\perp}{D_s} \cosh^2 \eta_i \sin^2 \psi + \sinh^2 \eta_i \cos^2 \psi \right)^{\frac{1}{2}} d\psi d\phi \quad (\text{H.17})$$

Reemplazando las ecs.(H.16) y (H.17) en (H.1) e integrando se obtiene el flujo de defectos, que difunden con $D_s > D_\perp$, hacia una cavidad definida por η_i y perteneciente a una distribución al azar de cavidades. El resultado es:

$$\Phi_2 = 2\pi D_\perp^{\frac{1}{2}} (D_s - D_\perp)^{\frac{1}{2}} R_i C_e \arctan^{-1} \left(\frac{e^{\eta_o} - e^{\eta_i}}{1 + e^{(\eta_o + \eta_i)}} \right) \quad (\text{H.18})$$