

Potenciales interatomicos termodinamicamente consistentes: caso del Fe-Cu

R. Pasianot⁽¹⁾ y L. Malerba⁽²⁾

⁽¹⁾ Depto. Materiales, CAC-CNEA, Argentina

⁽²⁾ Reactor Materials Research Unit, SCK-CEN, Bélgica

Buenos Aires, abril 2007

Motivaciones

- Las fuerzas termodinámicas son agentes decisivos en la evolución microestructural de las aleaciones bajo irradiación, e.g., influenciando la precipitación del Cu en los aceros del recipiente de presión.
- Es entonces importante que las simulaciones atomísticas en ese campo sean realizadas con potenciales que respeten la termodinámica tanto como sea posible → correcta predicción del diagrama de fases (DdF).

Motivaciones (cont.)

- El ajuste a aleaciones corrientemente utiliza información muy limitada, básicamente calores de solución y energías de formación de algunas fases ordenadas (reales o ficticias).

Un par de ejemplos:

- a) Foiles et al. P.R.B33, 7983 (1986) para Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt & sus aleaciones, solamente calores de solución.
- b) Ackland & Vitek P.R.B41, 10324 (1990) para aleaciones de Cu, Ag, Au, usaron H_{mix} de los líquidos Ag/Cu , Au/Cu, y sólidos Ag/Au.

Potencial ↔ DdF

- Potencial → DdF :

Camino relativamente simple, varias técnicas conocidas, e.g. MC, MD, desarrollo de alta/baja T ...

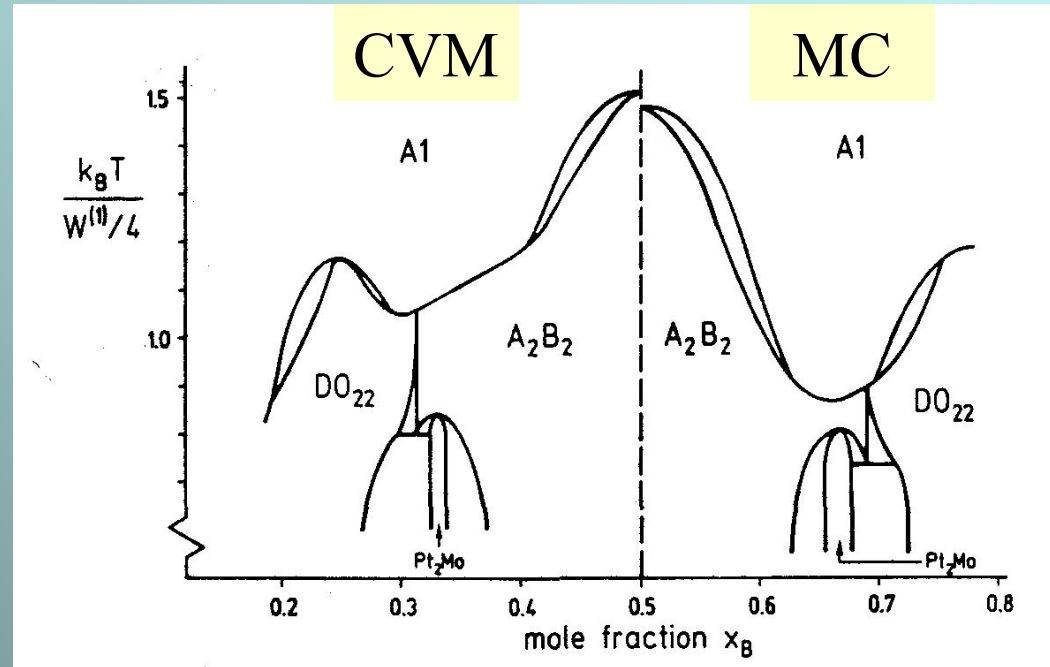
- Potencial ← DdF :

Más difícil, la inversión de los métodos anteriores no es viable en la práctica. Para fases sólidas, sin embargo, el **CVM** parece una alternativa realizable.

Cluster Variation Method (Kikuchi, 1951)

- Técnica analítica de campo medio para expresar la entropía configuracional de aleaciones de sustitución : orden parcial ok, ~~modelo regular~~.
- DdF realistas.
- Bastante exacto, comparable a MC (rígido).
- El objetivo es expresar la energía libre.

Diagrama prototipo, CVM vs MC (interacción de pares a 2nn)



FCC, T-O, $V_2/V_1 = 0.25$, $V_1 > 0$

La energía libre (por nodo)

$$G = \text{Min}_{\{\xi_\alpha\}} \left\{ \sum_{\alpha \subseteq \alpha_M} E_\alpha \xi_\alpha + k_B T \sum_{\alpha \subseteq \alpha_M} b_\alpha \sum_{\sigma} \rho_\alpha(\sigma) \ln \rho_\alpha(\sigma) \right\}$$
$$\rho_\alpha(\sigma) \geq 0$$

α : conjuntos de nodos : puntos, pares, tripletes,...

α_M : el conjunto maximal (tetrahedro, octahedro,...)

$\rho_\alpha(\sigma)$: probabilidades parciales (lineales en ξ)

E_α : coeficientes de la energia \rightarrow potencial.

b_α : coeficientes de la red \rightarrow CVM.

ξ_α : funciones de correlacion.

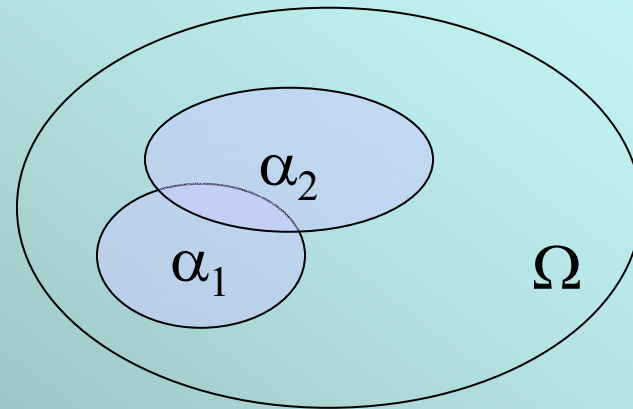
Las funciones de ‘espín’

El cristal, Ω , se concibe como un conjunto de nodos, c/u de los cuales puede ser ocupado por un átomo A o B (2^N configs.).

Cualquier función sobre este espacio puede desarrollarse en la base de las ‘funciones de espín’ asociadas a cada subconjunto de Ω ,

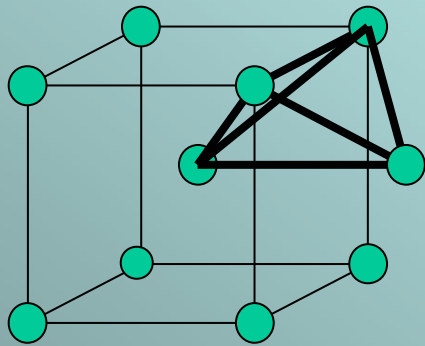
$$f(\sigma) = \sum_{\alpha \subseteq \Omega} f_{\alpha} \sigma_{\alpha}$$

$$\sigma_{\alpha} = \prod_{i \in \alpha} \hat{\sigma}_i, \quad \hat{\sigma}_i = \begin{cases} +1 & \text{si A} \\ -1 & \text{si B} \end{cases}$$

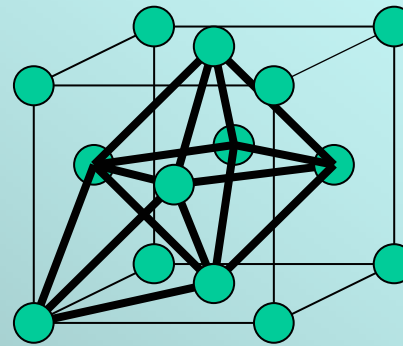


$$\xi_{\alpha} \equiv \sum_{\{\sigma\}} \rho(\sigma) \sigma_{\alpha}(\sigma) \equiv \text{Tr } \rho \sigma_{\alpha} = \langle \sigma_{\alpha} \rangle$$

Los conjuntos maximales más comunes para redes BCC y FCC



T

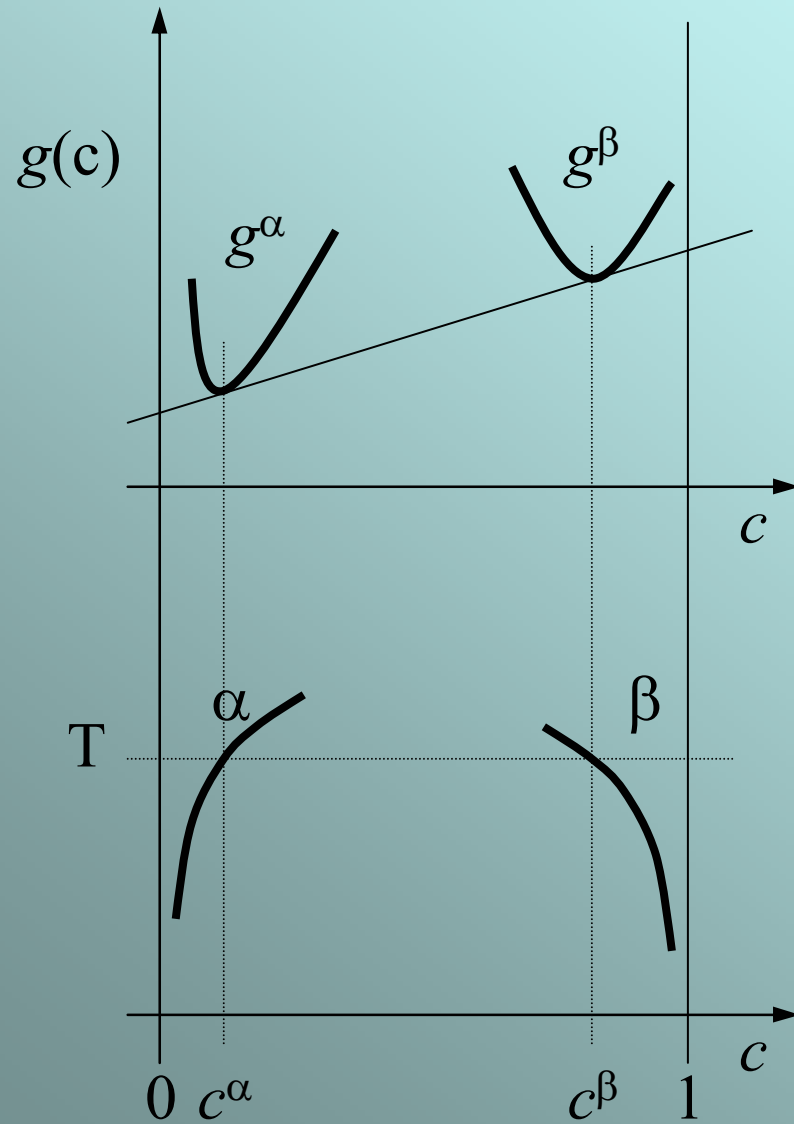


T-O

- Para notar :

- 1) La elección de estos conjuntos tiene sutilezas 😊.
- 2) El n^0 de ξ 's crece rápidamente con el tamaño, $\sim 2^n$, ☹.

Energía libre → tangente común



$$g^\alpha - c^\alpha \left. \frac{\partial g}{\partial c} \right|_\alpha = g^\beta - c^\beta \left. \frac{\partial g}{\partial c} \right|_\beta$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial c} \right|_\alpha = \left. \frac{\partial g}{\partial c} \right|_\beta$$

Una aproximación relacionada

Parámetros de corto alcance (SRO) via RX usados para determinar interacciones de pares (e.g. Schweika & Haubold, P.R.B37, 9240 (1988))

$$I(\mathbf{K})_{\text{SRO}} = Nc_A c_B (f_B - f_A)^2 \sum_n \alpha(n) \cos \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_n$$

$$\alpha(n) = 1 - \frac{(1 - \xi_2(n))}{(1 - \xi_1^2)} \quad (\text{Cowley, red rigida})$$

y luego con la fórmula de Krivoglaz et al. (aproximada)

$$\alpha(\mathbf{q}) = \{1 + 2c_A c_B V(\mathbf{q}) / k_B T\}^{-1}$$

o técnicas numéricas de MC inverso $\rightarrow V(n)$

No transferibles debido a efectos de volumen, interacciones de muchos cuerpos, interacciones dependientes de concentración, etc.

El potencial

- Modelo del tipo átomo embebido (EAM),

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) + F(\rho_i)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \varphi(r_{ij})$$

Para una aleación binaria: V^{AA} , V^{BB} , V^{AB} , F^A , F^B , φ^{AA} , φ^{BB} , φ^{AB} , φ^{BA} ... 9 funciones en total.

- Escogemos V^{AA} , V^{BB} , F^A , F^B , φ^{AA} , y φ^{BB} de literatura y ponemos $\varphi^{AB} = \varphi^{BB} / \chi$, $\varphi^{BA} = \varphi^{AA} \times \chi$ (factor de escala).
- → Concentramos el esfuerzo en V^{AB}

El potencial (cont.)

- V^{AB} se escoge con forma de splines cúbicos,

$$V^{AB}(x) = \sum_k a_k (r_k - x)^3 H(r_k - x)$$

a_k : parametros a determinar

r_k : nodos de empalme (prefijados)

$H(x)$: Heaviside

Relaciones lineales en la energía resultan así lineales en los parámetros.

La función objetivo

- Minimizar respecto de los parámetros, a_k , la distancia entre un conjunto de datos (experimentos, cálculos *ab initio*, etc) y las ecuaciones que los representan,

$$\Psi = \text{Min}_{\{a_k\}} \sum_n |L_n[a_k] - \text{Dato}_n|^2$$

... con algunos términos provenientes de la tangente común y posibles restricciones de dominio (inecuaciones).

→ Problema marcadamente no lineal ☹

Específicos del sistema Fe-Cu

- Cu de Mishin et al., Phys. Rev. B63 , 224106 (2001); Fe de Mendeleev et al., Phil. Mag. 83, 3977 (2003).

→ Pasianot & Malerba, J. Nucl. Mater. 360 ,118 (2007)

- Función objetivo

Entalpía de mezcla en fase BCC tomada de Calphad (10 puntos), más solubilidades sólidas terminales del **DdF experimental** a $T \approx 1100\text{K}$ (1.9 y 98.9 % at. Cu, equilibrio BCC-FCC).

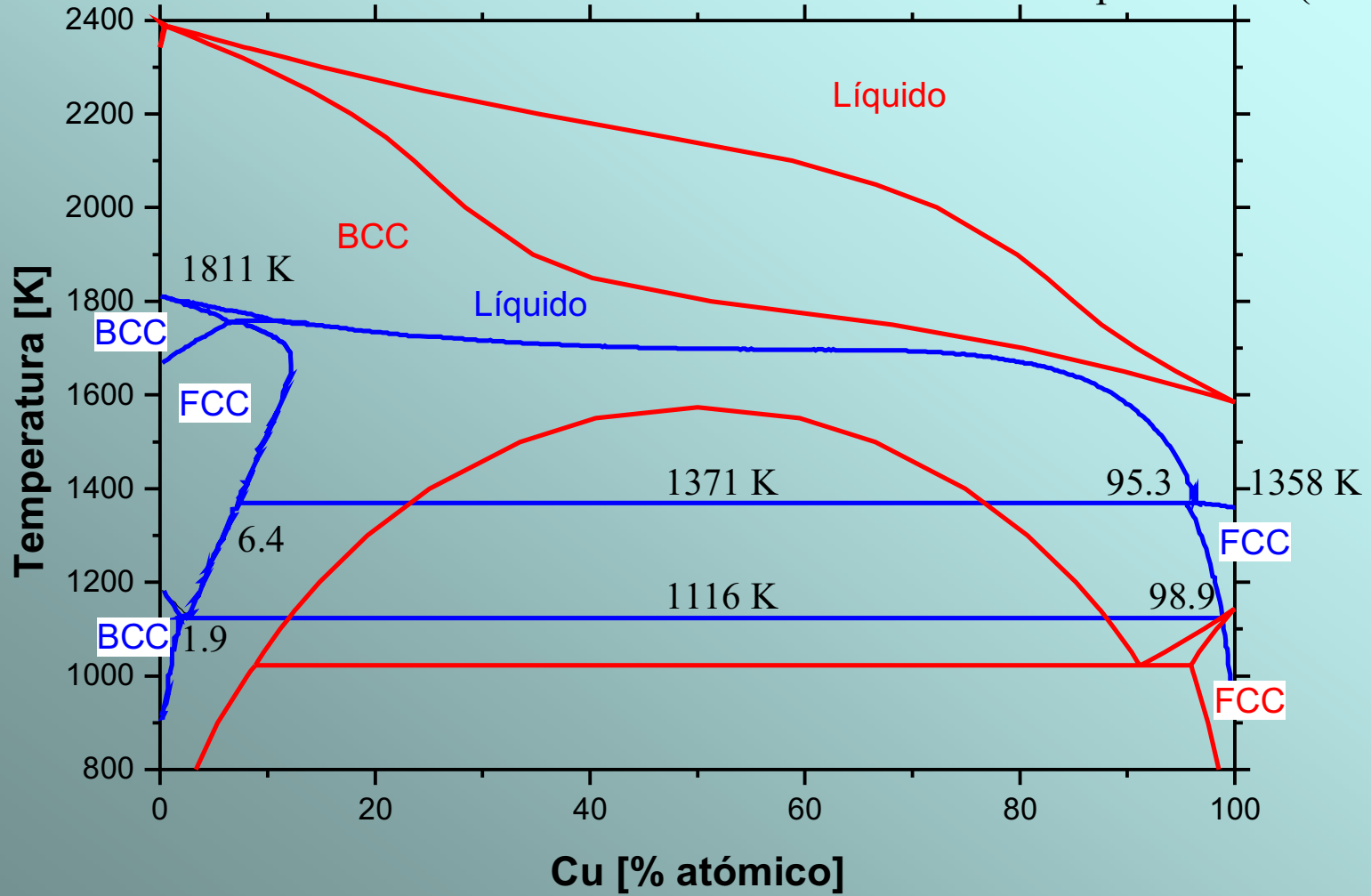
- Restricciones (i.e. condiciones de contorno)

Energías de pequeños defectos: ligaduras Cu-V [1nn,2nn] y Cu-Cu [1nn,2nn,3nn] (Becquart+Domain *ab initio*).

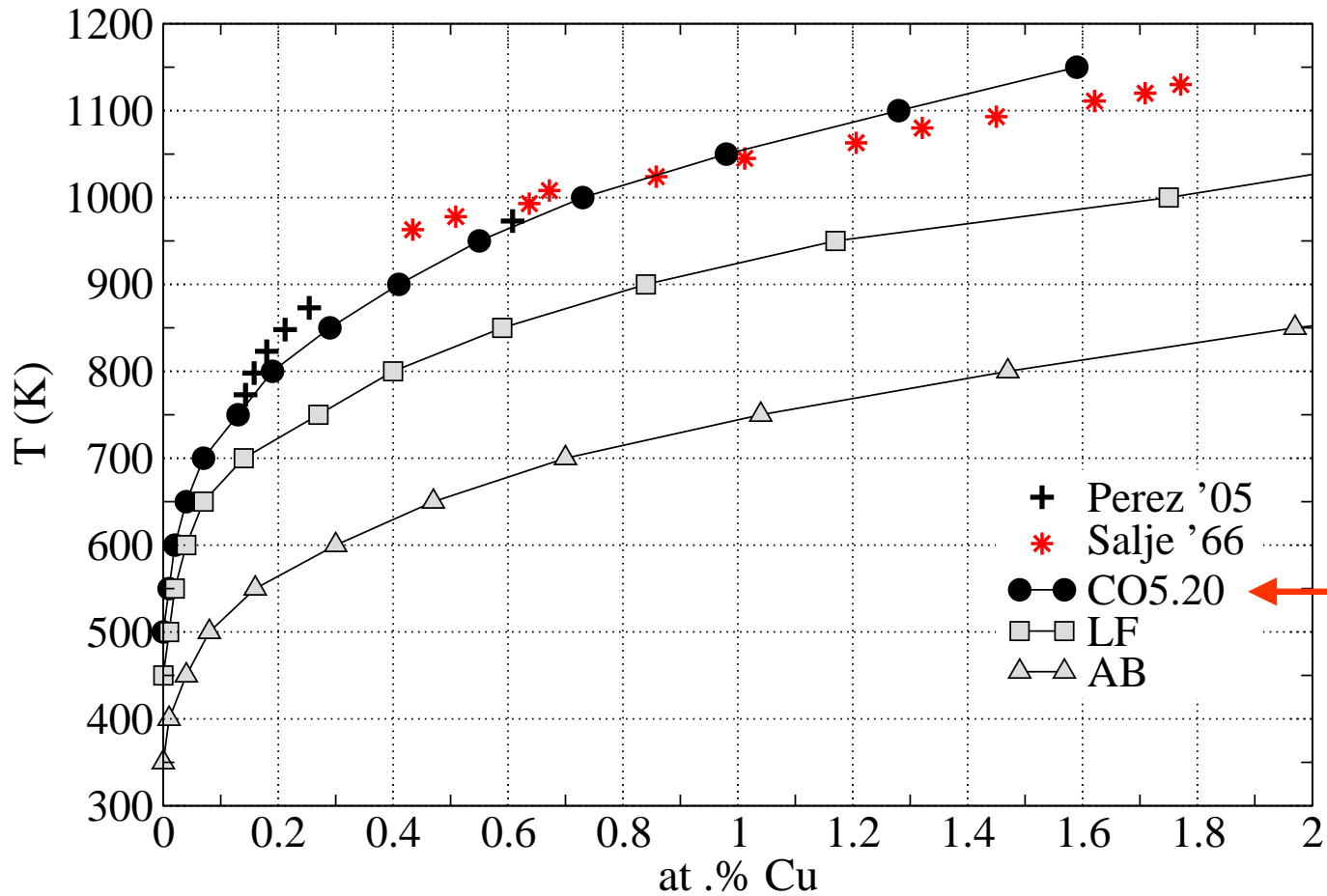
Energías de migración del complejo Cu-V consistentes con el **arrastre de Cu por V** (modelo de LeClaire).

El diagrama FeCu

— Experimental
— Calculo pot. AB
Lopasso et. al (2003)

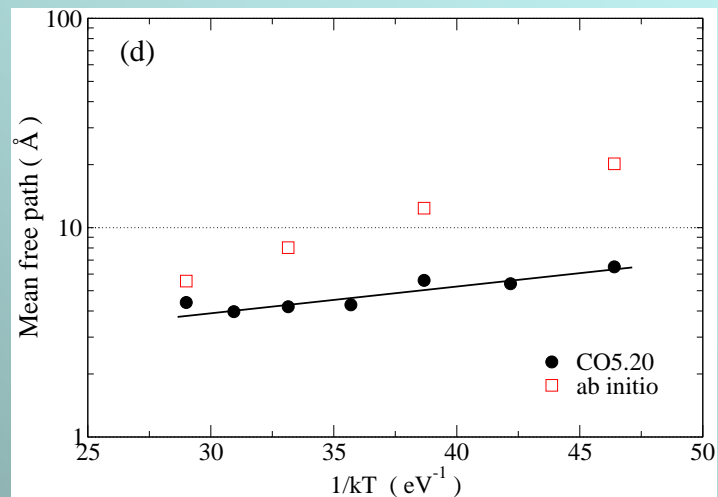
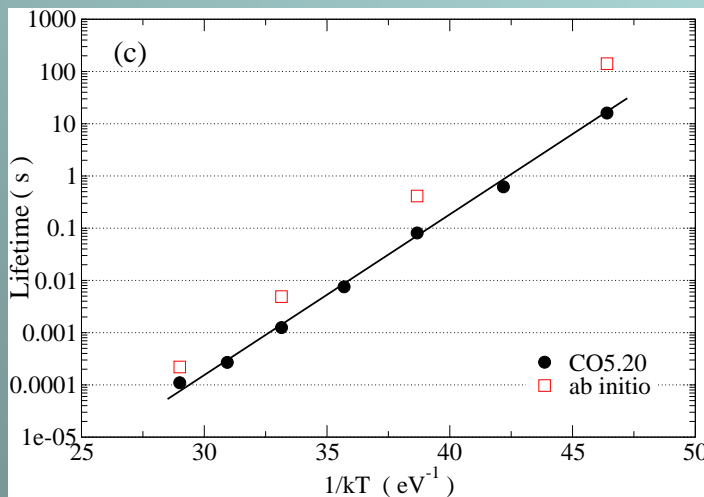
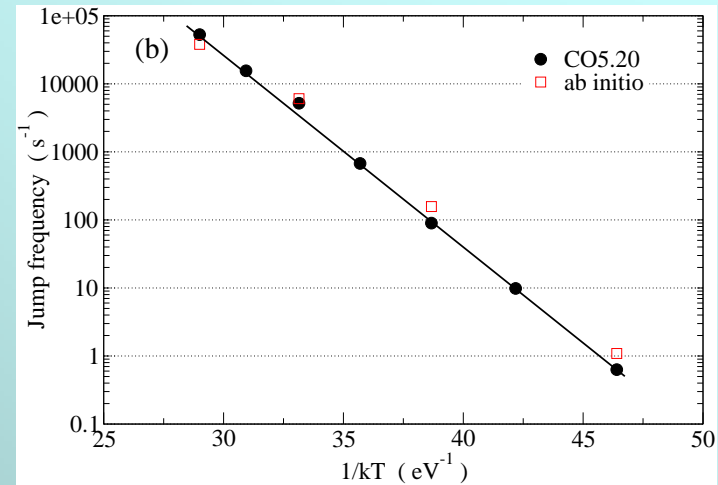
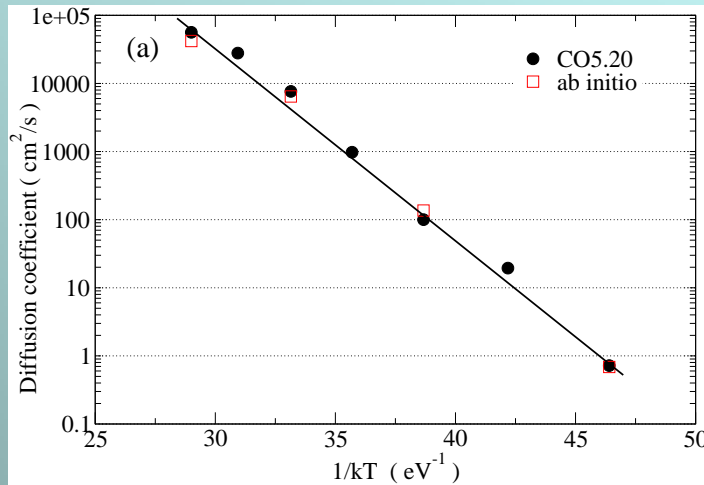


Solubilidad terminal de Cu en Fe



- Calculado con el paquete ATAT , técnica de MC + CE (van de Walle et al. CALPHAD 26 , 539 (2002))

Arrastre Cu-V



- Calculados con AKMC de barreras.

Limitaciones y desarrollos futuros

i) $V(r)$ simple pero debe ser de largo alcance, $5nn$ mínimo

→ imposible trabajar con cúmulos de ese tamaño, desarrollos especiales (aproximados) para determinar ξ 's de pares distantes a partir de ξ 's de cúmulos más pequeños: 13/10 en total para BCC/FCC.

ii) $F(\rho)$ no puede trabajarse en su forma general pues, e.g., a $2nn$ en una red BCC ρ ya depende de un cúmulo de 2^{8+6} configuraciones ☹

→ Desarrollo a tres-cuerpos, pero tal vez se necesiten más refinamientos ...

iii) Funciones singulares ($x \ln(x)$), soluciones no físicas ☹

Limitaciones y desarrollos futuros (cont.)

- iv) Influencia de las relajaciones de la red (Fe-Ni)
- v) Entropía vibracional
- vi) El sistema Fe-Cr (entalpía negativa a Cr < 5%)