

ESTUDIO ATOMÍSTICO DE LA INTERFASE ZR(HCP)/NB(BCC)

ATOMISTIC STUDY OF THE ZR(HCP)/NB(BCC) INTERFACE

G. Simonelli ^{1*}, J.R. Fernández ^{2, 3, †}

(1) Lab. de Física del Sólido, Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán
Av. Independencia 1800, T4002BLR, S. M. de Tucumán, Tucumán, Argentina

(2) Dpto. de Materiales, CAC, CNEA

(3) Instituto Sábato, Universidad Nacional de San Martín/CNEA
Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina

† CONICET

e-mail: gsimonelli@herrera.unt.edu.ar

Se estudia la estructura atómica de la interfase Zr(hcp)/Nb(bcc) mediante simulación por computadora. Para ello, se realiza una búsqueda de redes de sitios casi coincidentes en el espacio de orientaciones entre ambas fases. Se propone que los planos más compactos de las redes de mayor densidad volumétrica de sitios casi coincidentes son los que determinan las orientaciones cristalográficas de las interfases energéticamente más favorables. Se encuentra la configuración de equilibrio de una de estas estructuras utilizando potenciales interatómicos de muchos cuerpos, y se compara su energía con las correspondientes a orientaciones observadas experimentalmente.

Palabras Clave: Zr-Nb, interfases, red de sitios casi coincidentes, simulación atomística.

The atomistic structure of the Zr(hcp)/Nb(bcc) interface is studied by means of computer simulation. For this purpose, it is performed a search of near coincident sites lattices in the orientation space between both phases. It is proposed that the most compact planes of the near coincident sites lattices of greater volume density determine the crystallographic orientations of the energetically favored interfaces. The equilibrium configuration of one of these structures is found by using many-body interatomic potentials and then its energy is compared to those corresponding to experimentally observed orientations.

Keywords: Zr-Nb, interfaces, near coincident sites lattice, atomistic simulation.

I. INTRODUCCIÓN

La transformación $\beta\text{Zr} \leftrightarrow \alpha\text{Zr} + \beta\text{Nb}$ en el sistema Zr-Nb resulta de interés tecnológico por cuanto influye sobre las propiedades mecánicas del material utilizado en la fabricación de elementos estructurales de centrales nucleares. Según el diagrama de equilibrio de este sistema⁽¹⁾, la transformación se lleva a cabo a 893K mediante una reacción monotectoide entre la fase βZr , de estructura bcc y con un contenido de 19% en peso de Nb, y las fases αZr , de estructura hcp y composición 0,7% en peso de Nb, y βNb , de estructura bcc y composición 92,2% en peso de Nb. Dicha transformación se produce con difusión de Nb a través de la interfase. Sin embargo, durante el proceso de fabricación de componentes, la aleación se temple desde temperaturas altas y la transformación ocurre fuera del equilibrio, dando lugar a fases metaestables⁽²⁾. En una primera etapa del análisis de la transformación, el presente trabajo se centra en la caracterización de las estructuras de menor energía de formación de la interfase idealizada Zr(hcp)/Nb(bcc). Para ello se utilizan técnicas de simulación por computadora a nivel atómico.

En la Sec. II se estudia el ajuste geométrico entre los planos cristalinos de ambas fases que forman la interfase, analizando la red de sitios casi coincidentes (SCC) en un amplio rango de orientaciones. La red de SCC resulta de una generalización del modelo de red de sitios coincidentes⁽³⁾, muy utilizado para explicar la estructura y las propiedades de bordes de grano. Generalmente, los trabajos existentes en la literatura que estudian interfases, utilizan la red de SCC para explicar relaciones de orientación observadas experimentalmente. En el presente trabajo, el enfoque adoptado difiere en cuanto a que se explora con algún detalle la red de SCC en el espacio de orientaciones para encontrar otras estructuras posibles.

Luego de seleccionar una de las orientaciones más favorables para la formación de interfases, se construye la estructura a partir de los planos más densos. Esta estructura es relajada utilizando potenciales interatómicos de muchos cuerpos para el sistema Zr-Nb ajustados al parámetro de red, energía de cohesión, constantes elásticas y energía de formación de vacancias de los elementos puros y a energías de formación de algunas fases metaestables de la aleación^(4,5). Los resultados de las simulaciones de esta estructura y los

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

correspondientes a interfaces observadas experimentalmente, se presentan en la Sec. III. Por último, en la Sec. IV se dan las conclusiones del trabajo.

II. RED DE SITIOS CASI COINCIDENTES

En el análisis de la red de SCC, se superponen las estructuras de las dos fases A y B para una determinada relación de orientación y luego se buscan los pares de sitios de la red A y de la red B, cuya distancia sea menor que una cierta tolerancia d_0 . La distribución de estos puntos se utiliza para caracterizar la relación de orientación y determinar la estructura de las interfaces entre A y B: los planos cristalinos de A y B que contienen mayor densidad de SCC corresponden a interfaces que poseen mejor ajuste a nivel atómico y, por consiguiente, les correspondería menor energía de formación. La búsqueda de dichos planos exige un análisis de todo el espacio de orientaciones. Éste está dado por cinco ángulos: tres de ellos determinan la orientación relativa entre A y B y los dos restantes la orientación del plano de la interfase. En este trabajo se ha simplificado dicha búsqueda organizándola en dos etapas. Primero, se hallan las redes de SCC de mayor densidad volumétrica δ_V en el espacio de orientaciones. Luego, se buscan en dichas redes los planos de mayor densidad planar δ_A . El método supone que las redes de SCC de alta densidad δ_V también contienen planos cristalinos de alta densidad δ_A . Debe mencionarse que esta hipótesis de trabajo es sólo aproximada puesto que, en general, la distribución de SCC en el espacio no es homogénea.

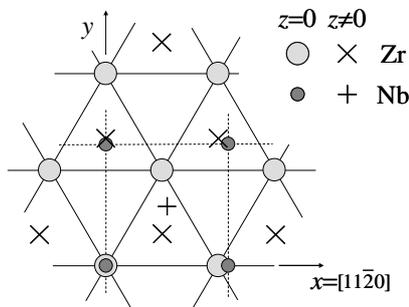


Figura 1: Proyección sobre el plano basal (0001) de la posición relativa inicial de las redes del Zr y Nb para el estudio de redes de SCC.

Para la búsqueda en el espacio de orientaciones relativas, y en el caso particular del sistema Zr-Nb, se toma a la red hcp del Zr como referencia, orientada de manera que el plano basal coincida con el plano xy y la dirección compacta $[11\bar{2}0]$ sea paralela al eje x (ver Figura 1). El origen del sistema se ubica en la posición atómica $(0,0,0)$ mientras que el otro átomo motivo se encuentra en $(a/2, a\sqrt{3}/2, c/2)$. La posición inicial de la red bcc del Nb es tal que las aristas de la celda cúbica coinciden con los ejes xyz del sistema de referencia y el origen se encuentra en una posición atómica. La orientación de la estructura del Nb con respecto a la del Zr se puede definir mediante una matriz de rotación \mathbf{R} . Dicha matriz puede escribirse en términos de las

componentes u, v, w del versor \mathbf{n} que indica el eje de rotación y un ángulo α :

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 1 + c(u^2 - 1) & cuv - sw & cuw + sv \\ cuv + sw & 1 + c(v^2 - 1) & cvw - su \\ cuw - sv & cvw + su & 1 + c(w^2 - 1) \end{pmatrix} \quad (1)$$

donde $c = 1 - \cos\alpha$, $s = \sin\alpha$. Debido a las 12 simetrías propias \mathbf{S}_i (i.e., $\det \mathbf{S}_i = 1$) de la red hcp y las 24 \mathbf{S}_j de la bcc, se pueden obtener varias matrices $\mathbf{R}' = \mathbf{S}_i \mathbf{R} \mathbf{S}_j$ diferentes (o bien, diferentes \mathbf{n} y α) para la misma orientación. Entonces, dada la matriz \mathbf{R} , se define el ángulo mínimo de desorientación α_m como aquel para el cual $\text{Tr } \mathbf{R}' = 1 + 2\cos\alpha$ es máxima.

Se estudiaron las redes de SCC que resultan de barrer los dos ángulos θ y ϕ , que dan la orientación del versor \mathbf{n} , y el ángulo de rotación α en pasos de 3° y en el rango $[0, 180^\circ]$. De esta manera, se generan $61^3 = 226981$ orientaciones diferentes y se calculó, para cada una de ellas, la cantidad de SCC en una zona esférica de radio $R = 35\text{\AA}$ con una tolerancia $d_0 = 0,5\text{\AA}$. Debe tenerse presente que las redes de SCC que resulten dependerán tanto de la relación entre los parámetros de red de una y otra estructura como del valor de d_0 . En nuestro caso, hemos tomado $a = 3,3\text{\AA}$ para el Nb(bcc) y $a = 3,232\text{\AA}$ y $c/a = 1,593\text{\AA}$ para Zr(hcp). La Figura 2 muestra la distribución de ángulos α_m resultante para las orientaciones estudiadas. El mayor ángulo α_m hallado es $55,82^\circ$, menor que el valor $62,80^\circ$ para el caso cúbico-cúbico⁽⁶⁾ y $93,84^\circ$ para el hexagonal-hexagonal⁽⁷⁾.

El conjunto de redes de SCC generadas se ordenó por densidades δ_V decrecientes, y se estudió sólo la correspondiente a la de mayor δ_V . Las siguientes 20 redes de SCC en la lista corresponden a estructuras cercanas a la elegida o a la misma pero rotada. En la red de SCC seleccionada los planos de mayor densidad δ_A están formados por planos cristalinos cercanos al (510)

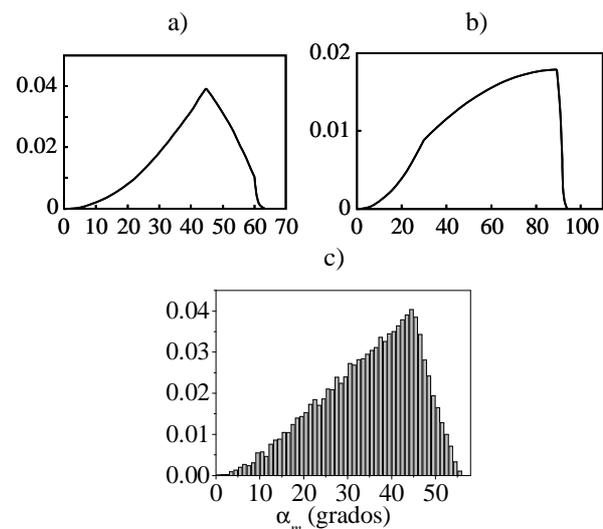


Figura 2: Frecuencia de ángulos de desorientación mínimos α_m para una distribución homogénea de orientaciones entre las estructuras a) cúbica y cúbica, b) hexagonal y hexagonal, y c) bcc y hcp (presente trabajo).

en Nb y al (0001) en Zr, orientados de manera que las direcciones [001] y [1 $\bar{5}$ 0] en Nb sean casi paralelas a [11 $\bar{2}$ 0] y [$\bar{1}$ 100] en Zr, respectivamente. Esta nueva interfase, que llamaremos N, es diferente a otras bcc/hcp que se observan experimentalmente en éste y otros sistemas metálicos⁽⁸⁾:

Burgers (B): (110)//(0001) y [111]//[11 $\bar{2}$ 0]

Pitsch-Schrader (PS): (110)//(0001) y [001]//[11 $\bar{2}$ 0]

Potter (P): (110)//(1 $\bar{1}$ 01) y [111]//[11 $\bar{2}$ 0]

En la Tabla 1 se reportan los valores calculados de las densidades δ_v y δ_A para las cuatro orientaciones mencionadas. Si bien las redes de SCC de las interfases B, PS y P poseen valores más bajos de δ_v que la correspondiente a la interfase N, aquellas poseen valores de δ_A mayores o comparables.

III. SIMULACIÓN POR COMPUTADORA

La estructura N hallada y las tres estructuras B, PS y P experimentales mencionadas en la sección anterior se simulan utilizando la técnica de relajación estática implementada en el código DYNAMO⁽⁹⁾, que minimiza la energía del sistema utilizando el método de los gradientes conjugados.

Para representar las interacciones atómicas, se utilizaron potenciales de muchos cuerpos del tipo "Átomo Embebido" (EAM)⁽⁴⁾, probados con anterioridad en el cálculo de algunas propiedades de defectos puntuales en aleaciones diluidas de Nb en Zr(hcp)⁽⁵⁾.

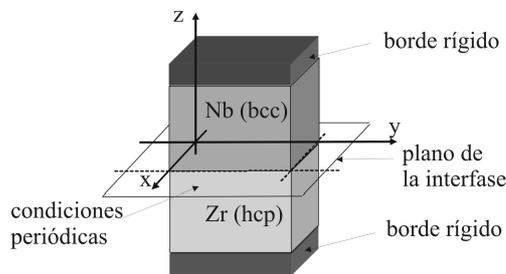


Figura 3: Esquema del bloque utilizado en las simulaciones. Notar que, en este caso, el sistema de referencia xyz es diferente al utilizado en la Figura 1.

Las interfases se generan construyendo cada una de las estructuras cristalinas a partir del plano de la interfase, respetando la relación de orientación que se desea simular. Se imponen condiciones periódicas de contorno en dicho plano y condiciones de borde fijo en la dirección perpendicular (ver Figura 3). Destacamos que las condiciones periódicas de borde exigen que existan períodos comunes a ambas fases, es decir, que los planos cristalográficos de las estructuras que forman la interfase, sean conmensurables. En general, las interfases estudiadas en este sistema son incommensurables por lo que las dimensiones de los planos que la forman no son estrictamente iguales para los dos bloques. Al aplicar condiciones periódicas de contorno se fuerza la conmensurabilidad deformando las estructuras, lo que genera un campo de tensiones en las

mismas. Estas tensiones son mayores cuando mayor es el desajuste en el tamaño de los planos y son tenidas en cuenta al calcular las energías de las interfases. De todas maneras, las simulaciones se han realizado con tamaños de bloques que minimizan las desviaciones respecto de la conmensurabilidad, sin sobrepasar los 200.000 átomos.

TABLA 1: DENSIDADES VOLUMÉTRICAS δ_v Y PLANARES δ_A DE LAS REDES Y PLANOS DE SCC Y ENERGÍA INTERFACIAL E_I PARA CADA UNA DE LAS ESTRUCTURAS ESTUDIADAS.

| interfase | δ_v (SCC/Å ³) | δ_A (SCC/Å ²) | E_I (eV/Å ²) |
|-----------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| PS | 0,0021 | 0,012 | 0,041 |
| B | 0,0010 | 0,012 | 0,042 |
| N | 0,0029 | 0,010 | 0,058 |
| P | 0,0011 | 0,007 | 0,077 |

El proceso de minimización de la energía se realizó en dos etapas: la primera consistió en encontrar el mínimo desplazando rígidamente un fase respecto de la otra y la segunda corresponde a la minimización mediante el desplazamiento individual de los átomos libres (átomos que no pertenecen a los bordes rígidos).

En la configuración relajada, la contribución a la energía del bloque de simulación debida al campo de tensiones generado por el desajuste de los planos de la interfase, E_σ , crece linealmente con el número de planos paralelos a la misma que se incluyen en el cálculo. Esta contribución debe excluirse en el cálculo de la energía interfacial E_I . Debido a ello, se calculó $E(z)$, la suma de las diferencias de energía por unidad de área para todos los átomos i ⁽¹⁰⁾:

$$E(z) = \frac{1}{A} \sum_{z_i < z} (E_i - E_0) \quad (2)$$

donde A es el área de la interfase, E_i la energía del átomo i con coordenada $z_i < z$ y E_0 la energía de cohesión de la fase correspondiente. En la Figura 4 se muestra uno de los gráficos $E(z)$ vs. z utilizados para el cálculo de la energía interfacial E_I , correspondiente a la orientación de Burgers. Se observa la dependencia lineal de la energía con la coordenada z en regiones alejadas de la interfase (ubicada en $z = 0$), correspondiente a la contribución de E_σ . La energía interfacial E_I se toma como la diferencia entre los valores de las rectas en $z = 0$. En general, se observa que las capas atómicas que contribuyen significativamente a E_I están muy

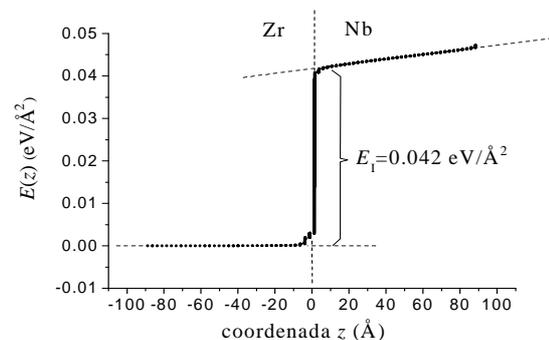


Figura 4: Energía acumulada por unidad de área $E(z)$ y determinación de la energía interfacial E_I (ver texto).

localizadas en la interfase en la fase Nb y sólo un poco más extendidas en la fase Zr. En la Tabla 1 se presentan los resultados de las energías interfaciales obtenidas para las cuatro estructuras estudiadas. Las energías E_I obtenidas para las interfases de menor energía, $0.041-0.042\text{eV}/\text{\AA}^2 = 657-673\text{ erg/cm}^2$, son del orden de los valores hallados experimentalmente para otros sistemas (e.g., 240 erg/cm^2 para la falla de apilamiento en Zr a $25^\circ\text{ C}^{(11)}$). Debe destacarse que la interfase N hallada resulta de menor energía interfacial que P, observada experimentalmente⁽⁸⁾.

En la Figura 5 se muestra una proyección $(001)/(\bar{1}1\bar{2}0)$ de la estructura relajada de la interfase N.

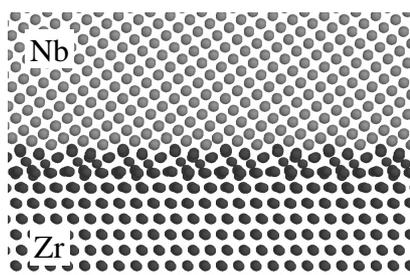


Figura 5: Proyección $(001)/(\bar{1}1\bar{2}0)$ de la estructura relajada de la interfase N.

Tanto en esta interfase como en la otras simuladas se observa que, a pesar de que el plano de la interfase posee una densidad δ_A grande de SCC, las relajaciones atómicas pueden ser muy importantes cerca de la interfase. Consistentemente con los gráficos de energías acumuladas como el mostrado en la Figura 4, estas distorsiones son más importantes en la fase Zr debido a que en el Nb las interacciones atómicas son más fuertes⁽⁴⁾.

IV. CONCLUSIONES

La exploración del espacio de orientaciones entre las estructuras bcc del Nb y hcp del Zr revela nuevas estructuras que pueden corresponder a interfases de baja energía. En la aproximación del modelo planteado, se observa una buena correlación entre la densidad planar δ_A y los valores de energías interfaciales. Asimismo, la energía de la interfase N hallada en el presente trabajo es competitiva con las energías que resultan de las clásicas orientaciones observadas experimentalmente en éste y otros sistemas.

Las energías de interfase obtenidas son del orden de los valores hallados experimentalmente para otros sistemas.

Agradecimientos

El presente trabajo se llevó a cabo con el apoyo de los proyectos PIP 5062 (CONICET), C047 (UnSaM) y 26/E450 (CIUNT).

Referencias

- 1- A. F. Guillermet, Z. Metallkunde **82**, 478-487 (1991).
- 2- G. Aurelio, A. Fernández-Guillermet, P. Bozzano y G. J. Aurelio, Anales SAM/CONAMET, 381-384 (2003).
- 3- H. Grimmer, Acta Cryst. **A32**, 783-785 (1976).
- 4- J. R. Fernández, A. M. Monti y G. Simonelli, Actas SAM/CONAMET 2007, 1740-1745 (2007).
- 5- J. R. Fernández, A. M. Monti y G. Simonelli, Anales AFA **19**, 136-140 (2007).
- 6- J. K. Mackenzie, Biometrika **45**, 229-240 (1958).
- 7- A. Morewicz, J. Appl. Cryst. **28**, 289-293 (1995).
- 8- N. Miyano, H. Fujiwara, K. Ameyama y G. C. Weatherly, Mater. Sci. Eng. **A333**, 85-91 (2002).
- 9- Versión modificada por R. Pasianot y V. Ramunni del DYNAMO 5.2, M. S. Daw, M. I. Baskes, S. M. Foiles, Sandia National Labs., (1985).
- 10- M. I. Pascuet, J. R. Fernández, A. M. Monti, Anales AFA **18**, 152-157 (2006).
- 11- L. E. Murr, en "Interfacial Phenomena in Metals and Alloys", Addison-Wesley, EE.UU.,1975.