

POTENCIAL EAM PARA LA ALEACIÓN Al-Mo**EAM POTENTIAL FOR THE Al-Mo ALLOY****M. I. Pascuet^{1,2}, J. R. Fernández¹ y A. M. Monti¹**¹UNIDAD DE ACTIVIDAD DE MATERIALES, CENTRO ATÓMICO CONSTITUYENTES, CNEA
AVDA. GENERAL PAZ 1499, B1650 KN7 – SAN MARTÍN – PCIA. DE BUENOS AIRES – ARGENTINA²CÁTEDRA DE FÍSICA, CBC, UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
e-mail : pascuet@cnea.gov.ar**RESUMEN**

Se presenta el desarrollo de un potencial interatómico tipo EAM para el sistema Al (fcc) – Mo (bcc). Los potenciales para los elementos puros son conocidos. La forma funcional elegida para el potencial mezcla es del tipo *cubic-splines*, cuyo esquema de ajuste es más elaborado que otros comúnmente utilizados en la literatura. En el ajuste se consideran las estructuras cristalinas de las fases estables del sistema binario a bajas temperaturas y sus energías de formación. Se evalúan energías de solución de un elemento en otro y se comparan con cálculos de primeros principios y datos experimentales. Para probar la bondad del potencial se comparan las energías de las fases ajustadas con las correspondientes a otras 70 estructuras cristalinas.

The development of an interatomic potential of the EAM type for the Al (fcc) – Mo (bcc) system is presented. Potentials for the pure elements are known. The chosen functional form for the mix potential is of *cubic-spline* type, which is more elaborated than others commonly used in the literature. The crystalline structures of the stable phases of the binary system at low temperatures and their formation energies are considered in the fitting procedure. Solution energies of one element in another are evaluated and compared with first principles calculations and experimental data. To test the goodness of the potential, the energies of the fitted phases are compared with those corresponding to another 70 crystalline structures.

Palabras claves: Potencial interatómico, Al-Mo, EAM
Keywords: Interatomic potential, Al-Mo, EAM

I - INTRODUCCIÓN

En el proceso de manufactura de combustibles nucleares de alta densidad, el combustible U-Mo (bcc) se colamina con Al (fcc) formando placas. El Al difunde en la aleación produciendo compuestos intermetálicos y fenómenos no deseados que disminuyen el rendimiento del combustible [1-3]. Por lo tanto, es de gran interés estudiar los procesos que ocurren en la interfase fcc/bcc a nivel atómico a fin de predecir el comportamiento del material.

Las técnicas de simulación por computadora son herramientas útiles en este tipo de problemas por cuanto proveen una descripción detallada de la estructura y energética del sistema simulado. En particular, las técnicas basadas en primeros principios son deseables por cuanto no requieren información empírica previa, pero tienen un enorme costo computacional en el caso de defectos extendidos. Por otro lado, los métodos semiempíricos, por ejemplo los potenciales de átomo embebido (EAM), son menos precisos pero permiten estudiar sistemas de muchos miles de átomos.

En el presente trabajo, se realiza el ajuste de un potencial de tipo EAM para la aleación de dos

materiales de estructura diferente: Al (fcc) y Mo (bcc). Debe señalarse que la aleación original de tres componentes Al-U-Mo se ha simplificado aproximando la fase bcc de la aleación U-Mo por Mo puro.

En la siguiente sección se describe brevemente el formalismo de los potenciales EAM y el método de ajuste para el potencial mezcla entre Al y Mo. Luego, se calculan energías de solución y se evalúa la estabilidad relativa de las fases ajustadas respecto de otras fases metaestables. En la última sección, se discuten los resultados y se extraen algunas conclusiones sobre la calidad del potencial mezcla ajustado.

II - DESCRIPCIÓN Y AJUSTE DEL POTENCIAL INTERATÓMICO

En el Embedded-Atom Model (EAM), la energía total en un sistema se expresa como:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i) \quad (1)$$

donde $V_{ij}(r_{ij})$ es la energía potencial entre los átomos i y j , ubicados a una distancia $r_{ij}=|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|$, y F_i es la función densidad para el átomo i . ρ_i es la densidad en el sitio i , calculada como:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}) \quad (2)$$

en donde $f_j(r_{ij})$ es la contribución de la nube electrónica 'rígida' del átomo j a la densidad en el sitio i .

Puede comprobarse que la energía total es invariante frente a las siguientes transformaciones

a) *scaling* de las densidades electrónicas:

$$f_i(r) \rightarrow s_i f_i(r)$$

$$F_i(\rho) \rightarrow F_i(f_i(r)/s_i)$$

b) suma de un término lineal a la función densidad:

$$F_i(\rho) \rightarrow F_i(\rho) + g_i \rho$$

$$V_{ij}(r) \rightarrow V_{ij}(r) - g_i f_i(r) - g_j f_j(r)$$

La transformación a) se utiliza para establecer una referencia común entre las densidades cuando el sistema posee más de un componente, mientras que la transformación b) se aplica para llevar los potenciales V_{ij} a la forma de *potencial efectivo*, con $g_i = -F_i'(\rho_i^0)$.

Para el sistema Al-Mo, se necesitan las funciones f_{Al} , f_{Mo} , V_{Al} , V_{Mo} , F_{Al} y F_{Mo} de los elementos puros y el potencial mezcla V_{AlMo} entre elementos diferentes. Los potenciales para Al [4] y Mo [5] puros se tomaron de la literatura y se ajustó el potencial V_{AlMo} como se describe más adelante. Los potenciales de los elementos puros son potenciales efectivos (en su construcción se ha aplicado la transformación b). Para establecer una referencia común entre las densidades de los dos elementos puros se tomó $s_{Al} \sim 2$ y $s_{Mo} = 1$. La relación entre estos valores corresponde a la existente entre las densidades electrónicas estimadas por Miedema [6] para dichos elementos.

Para el potencial mezcla V_{AlMo} se utilizó una función polinómica cúbica (*cubic spline*) con tres tramos de la forma:

$$V(r) = \sum_{l=1}^3 A_l (r - r_l)^3 H(r_l - r) \quad (3)$$

donde $H(r)$ es la función de Heaviside, r_l los puntos de empalme y A_l los coeficientes a determinar en el proceso de ajuste. Dicho potencial se ajusta a algunas características del diagrama de fases del sistema Al-Mo como se describe a continuación.

Según Saunders [7], las fases estables de bajas temperaturas del diagrama Al-Mo son las indicadas en la Tabla I. En dicha tabla la entalpía de exceso ΔH_f^i de

Tabla I: Fases estables de bajas temperaturas del diagrama Al-Mo [7]. Los parámetros de red están dados en Å y las entalpías de formación en eV/át.

fase	Grupo espacial	a	b	c	β	ΔH_f
Al	cF4	4.0496	---	---	---	0
Al ₁₂ Mo	cI26	7.5815	---	---	---	-0.111
Al ₅ Mo	hP12	4.89	---	---	---	-0.238
Al ₄ Mo	mC30	5.255	17.768	5.255	100°53'	-0.282
Al ₈ Mo ₃	mC22	9.208	3.6378	10.065	100°47'	-0.368
AlMo ₃	cP8	4.950	---	---	---	-0.262
Mo	cI2	3.147	---	---	---	0

una fase i se calcula a través de la ecuación [8]:

$$\Delta H_f^i = H_f^i - X^{Al} H_f^{Al} - X^{Mo} H_f^{Mo} \quad (4)$$

donde H_f^i es la entalpía de la fase i , X^j es la fracción atómica y H_f^j la entalpía de formación del elemento puro j . Un valor negativo de ΔH_f^i favorece la formación de la fase i .

El objetivo es ajustar los coeficientes A_l del potencial mezcla para que la interacción reproduzca lo mejor posible las energías de dichas fases. Esto se realiza minimizando la función cuadrática:

$$Q(A_l) = \sum_{i=1}^5 (H_f^{0i} - H_f^i)^2 \quad (5)$$

donde H_f^{0i} es la entalpía de formación extraída de la Tabla I (teniendo en cuenta los valores ajustados por los elementos puros: $H_f^{Al} = 3.37$ eV [4] y $H_f^{Mo} = 6.82$ eV [5])

y H_f^i la entalpía de formación correspondiente de la fase i , calculada con los potenciales de interacción. En lo que sigue, los cálculos de energía se realizan a temperatura y presión nulas, con lo cual la entalpía y la energía interna son cantidades indistintas.

Entonces, $H_f^i = E_f^i$ se puede calcular a través de la ec. (1), utilizando los potenciales de los componentes puros y el potencial mezcla:

$$E_f^i = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j \neq k \\ j,k=Al}}^{N_i} V_{Al}(r_{jk}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j \neq k \\ j,k=Mo}}^{N_i} V_{Mo}(r_{jk}) + \sum_{j=1}^{N_i} F_j(\rho_j) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k}^{N_i} V_{AlMo}(r_{jk}) \quad (6)$$

$$= E_0^i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k}^{N_i} V_{AlMo}(r_{jk})$$

donde N_i es el número de átomos en la celda unidad elegida. La última suma del segundo miembro se realiza sobre átomos j y k de distinta naturaleza. Luego, introduciendo la ec. (3) se obtiene:

$$E_f^i = E_0^i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k}^{N_i} \sum_l A_l (r_{jk} - r_l)^3 H(r_l - r_{jk})$$

$$= E_0^i + \sum_l C_l^i A_l$$

donde

$$C_l^i = \sum_{j \neq k}^{N_i} (r_{jk} - r_l)^3 H(r_l - r_{jk})$$

De esta manera, E_f^i resulta una función lineal de los coeficientes A_l . Reemplazando la ec.(6) en la ec.(5) y reordenando términos se llega a:

$$Q(A_k) = \frac{1}{2} \mathbf{A}^+ \mathbf{G} \mathbf{A} + \mathbf{A}^+ \mathbf{g} + Q_0 \quad (7)$$

donde $\mathbf{A}^+ = \{A_l\}$, $G_{lm} = \sum_i C_l^i C_m^i$, $g_l = \sum_i C_l^i (H_f^{0i} - E_0^i)$

y $Q_0 = \sum_i (H_f^{0i} - E_0^i)^2$.

III - RESULTADOS

En los cálculos de energía realizados se procedió a hallar el mínimo de la función $H = E + PV$, donde E está dada por la ec. (1), P es la presión externa, y $V = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ es el volumen de la celda definida por los tres vectores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 . Si expresamos las posiciones atómicas como $r_i^\alpha = \sum a_\beta^\alpha x_i^\beta$, donde x_i^α son las coordenadas en unidades de los vectores $\mathbf{a}_\beta = \{a_\beta^\alpha\}$, se cumplen las siguientes condiciones para cualquier extremo de H [9]:

$$\frac{\partial H}{\partial x_i^\alpha} = \frac{\partial E}{\partial x_i^\alpha} = 0$$

$$\frac{\partial H}{\partial a_\beta^\alpha} = \frac{\partial E}{\partial a_\beta^\alpha} + P \frac{\partial V}{\partial a_\beta^\alpha} = 0.$$

Las minimizaciones se hicieron en el espacio de las coordenadas $\{x_i\}$ y los vectores de celda $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$, imponiendo condiciones periódicas de contorno. En la configuración final las fuerzas sobre los átomos son nulas y, haciendo $P = 0$, las tensiones sobre la celda de simulación también son nulas. Esta última condición permite, como ya se ha mencionado más arriba, que la igualdad $H = E$ sea válida. La minimización de la energía se realizó con el método de gradientes conjugados [10].

En la Tabla II se indican los valores de los puntos de empalme r_l y los coeficientes A_l obtenidos para el potencial ajustado a las energías de las cinco fases del

Tabla II: Valores ajustados de los puntos de empalme r_l (en Å) y de los coeficientes A_l (en eV/Å³) del potencial mezcla V_{AlMo} (ec. 3).

l	r_l	A_l
1	4.000	-0.83573
2	3.467	3.37402
3	2.933	-0.34695

sistema Al-Mo. En la figura 1 se muestra el potencial de mezcla obtenido junto a los potenciales efectivos de los elementos puros. En la Tabla III se dan los parámetros de red y las energías de exceso ΔE_f^i que reproduce este potencial para la estructura relajada (es decir, fuerzas atómicas y tensiones totales nulas) de cada fase i . La comparación de los valores de las Tablas I y III muestran el acuerdo logrado.

Tabla III: Parámetros de red (en Å) y energías de formación ΔE_f (en eV/át.) de las fases que intervienen en el ajuste. Valores predichos por el potencial V_{AlMo} ajustado.

fase	a	b	c	β	ΔE_f
Al ₁₂ Mo	7.88	---	---	---	-0.053
Al ₅ Mo	5.03	---	---	---	-0.219
Al ₄ Mo	5.69	17.83	5.48	100°34'	-0.170
Al ₈ Mo ₃	9.18	4.10	10.58	105°5'	-0.422
AlMo ₃	5.13	---	---	---	-0.415

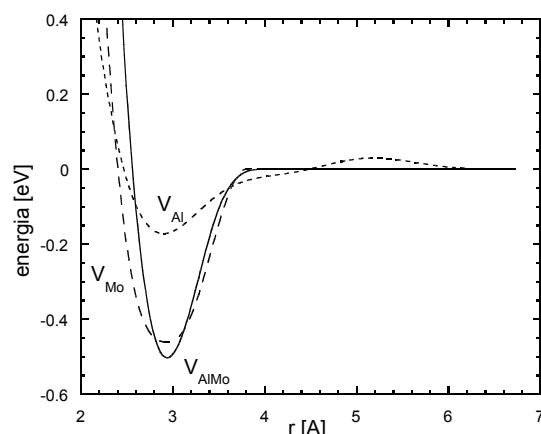


Figura 1: Potencial mezcla V_{AlMo} ajustado (línea continua) y potenciales para Al [3] (línea punteada) y Mo [4] (línea de a trazos) puros.

A fin de evaluar la calidad del potencial mezcla se estudió la solubilidad de los elementos entre sí en el límite de bajas concentraciones. El trabajo de Saunders [7] permite establecer que la entalpía de solución de Al en Mo es de -1.17 eV, mientras que es de -1.05 eV para el caso inverso. Dichas energías también se calcularon a partir de técnicas de primeros principios. Para ello se usó el código Wien97.10 [11], basado en la teoría de la funcional densidad. Se aplicó la aproximación de gradiente generalizado y se trabajó con 500 puntos k y una precisión de 10^{-4} Ry en la energía. Para Al se utilizó una celda unitaria fcc de 32 átomos, mientras que para Mo la celda bcc constó de 16 átomos. Una vez hallada la configuración de mínima energía de cada una de dichas celdas se obtuvo la energía por átomo de cada especie. Luego se reemplazó el átomo del centro por uno de la otra especie y se buscó la nueva configuración de mínima energía sin incluir efectos de relajación. Los resultados obtenidos, aplicados a la ec.(4), conducen a una energía de solución del Al en Mo de -3.3 eV, mientras que la energía de solución del Mo en Al es -0.7 eV. El potencial ajustado arroja valores de -1.0 eV y -1.4 eV, respectivamente, para los mismos tamaños de celda de simulación.

Otro aspecto evaluado fue la estabilidad relativa de otras fases respecto de las cinco fases ajustadas. El diagrama de equilibrio Al-Mo muestra que se observan experimentalmente solo los cinco compuestos intermetálicos de la Tabla I. Esta observación permite calificar en qué grado el potencial ajustado representa adecuadamente las interacciones del sistema simulado. Para ello, se calcularon las energías correspondientes a otras 70 estructuras cristalinas distintas. En la figura 2 se grafican las energías de exceso obtenidas para dichas fases y se comparan con las energías correspondientes a las cinco fases ajustadas (Tabla III). Solo para composiciones cercanas a los elementos puros el potencial parece predecir correctamente el comportamiento del sistema simulado. La variación de los parámetros del potencial permite cambiar los valores relativos de energía de exceso de las distintas fases probadas. Si bien este recurso desestabiliza a muchas de

las fases no deseadas (cruces en figura 2), también desfavorece los valores reportados en la Tabla III. No obstante, en ningún caso se logró modificar la estabilidad de ciertas fases (por ejemplo, el CICs) en favor de las fases ajustadas.

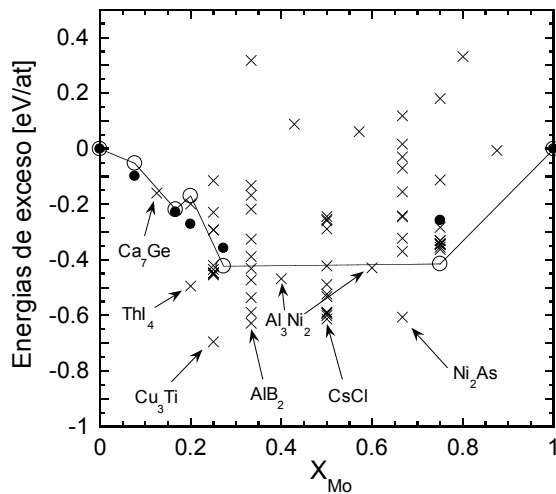


Figura 2: Estabilidad de otras estructuras cristalinas (cruces) respecto de las cinco fases ajustadas del sistema Al-Mo (círculos vacíos). Se incluyen valores de referencia [7] (círculos negros). Para cada composición, se indica la estructura de menor energía hallada.

IV- SUMARIO Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se realiza el ajuste de un potencial mezcla tipo EAM para el sistema Al-Mo, cuyo diagrama de fases de equilibrio presenta cinco compuestos intermetálicos [7]. Los parámetros libres del potencial se ajustan a las estructuras y energías de dichas fases. La calidad del potencial obtenido se prueba a través de su capacidad para reproducir datos no ajustados. Por ejemplo, el signo del calor de solución calculado coincide con lo hallado experimentalmente y con resultados de cálculos realizados con primeros principios. Sin embargo, aunque estos favorecen la solubilidad del Al en el Mo, el potencial predice el comportamiento inverso. Por otro lado, la estabilidad de las fases ajustadas se evalúa comparando sus energías de exceso calculadas con el potencial obtenido con las correspondientes a las de otras 70 estructuras. Se observa que el potencial muestra un comportamiento razonable en el extremo de bajas concentraciones de Mo. En el rango restante, el potencial predice la estabilidad de otras fases no indicadas por los resultados experimentales. Algunas de éstas, como la del CICs, no pueden desestabilizarse en favor de las fases de equilibrio ajustadas variando los parámetros de ajuste del potencial. Se estima que este comportamiento es característico de potenciales del tipo EAM. El presente procedimiento de ajuste para un potencial mezcla, que incluye estructuras y energías de las fases de bajas temperaturas predichas por el diagrama de equilibrio, constituye una mejora de los recursos tradicionales

basados en los valores medios de potenciales correspondientes a los elementos puros. Sin embargo el procedimiento no es aún completamente satisfactorio, al menos para el sistema Al-Mo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. R. C. Pasianot por facilitar una versión inicial del código de ajuste y por sus valiosos comentarios y discusiones. El presente trabajo se realizó en el marco de los siguientes proyectos: PIP 5062 (CONICET), PIA C0362 (UNSAM), PID-35-2-(CNEA).

REFERENCIAS

- [1] M. I. Mirandou, S. N. Balart, M. Ortiz, M. S. Granovsky, "Characterization of the reaction layer in U-7wt%Mo/Al diffusion couples", *J. Nucl. Mater.* **323**, 29 (2003).
- [2] D. B. Lee, K. H. Kim, C. K. Kim, "Thermal compatibility studies of unirradiated U-Mo alloys dispersed in aluminium", *J. Nucl. Mater.* **250**, 79 (1997).
- [3] R. J. Van Thyne, D. J. McPherson, "Transformation kinetics of uranium-niobium and ternary uranium-molybdenum-base alloys", *Trans. ASM* **49**, 576 (1957).
- [4] R. Zope y Y. Mishin, "Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti-Al systems", *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 24102.
- [5] G. Simonelli, R. C. Pasianot y E. Savino, "Self-Interstitial configuration in bcc metals. An analysis based on many-body potentials for Fe and Mo", *Phys. Stat. Sol. B*, 217 (2000) 747.
- [6] A. R. Miedema, "The formation enthalpy of monovacancies in metals and intermetallic compounds", *Z. Metallkde.* **70**, 345 (1979).
- [7] N. Saunders, "The Al-Mo system (aluminum-molybdenum)", *J. Phase Equil.* **18**, 370 (1997).
- [8] R. A. Swalin, "Thermodynamics of Solids", 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1972.
- [9] M. Born, K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal lattices, Clarendon Press, Oxford (1954).
- [10] R. Fletcher, C.M. Reeves, "Function minimization by conjugate gradients", *Comput. J.* 7, 149 (1964).
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, *Computer Code WIEN97* (Vienna University of Technology, Vienna, 1997). Versión actualizada y mejorada del código original publicado por P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin y S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).