

**DEFECTOS PUNTUALES EN EL SISTEMA Zr-Nb****POINT DEFECTS IN THE Zr-Nb SYSTEM****J. R. Fernández<sup>1,2,†\*</sup>, A. M. Monti<sup>1,2</sup> y G. Simonelli<sup>3</sup>**<sup>(1)</sup> Dpto. Materiales, CAC, CNEA<sup>(2)</sup> Instituto Sábató, Univ. Nac. de San Martín / CNEA  
Av. General Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina<sup>(3)</sup> Lab. Física del Sólido, Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas y Tec., UNT  
Av. Independencia 1800, T4002BLR, S.M. de Tucumán, Tucumán, Argentina

† CONICET

*e-mail: julrfern@cnea.gov.ar*

En este trabajo se estudian las propiedades de defectos puntuales y el transporte de masa en el sistema Zr-Nb utilizando potenciales interatómicos recientemente ajustados y técnicas de simulación por computadora. En primer lugar, se estudia la creación de la vacancia en las cercanías de una impureza sustitucional de Nb en la matriz hcp del Zr. A partir de estos resultados, se calculan las concentraciones de equilibrio de vacancias libres y complejos vacancia-impureza en función de la temperatura y la composición. Posteriormente, se estudia la migración de la vacancia en presencia de una impureza de Nb. Se extraen conclusiones acerca de la influencia del Nb sobre la difusión en la aleación y se compara con resultados experimentales.

Palabras Claves: defectos puntuales, Zr-Nb, simulación por computadora, EAM

In this work the properties of point defects and mass transport are studied in the Zr-Nb system, using recently obtained interatomic potentials and computer simulation techniques. First, the creation of the vacancy close to a Nb substitutional impurity is studied in the hcp Zr matrix. From these results, the equilibrium concentrations of free vacancies and vacancy-impurity complexes are calculated as a function of temperature and composition. Then, the vacancy migration in the neighborhood of a Nb impurity is studied. Conclusions are withdrawn about the influence of Nb on the diffusion in the alloy and compared with experimental results.

Key Word: point defects, Zr-Nb, computer simulation, EAM

**I. INTRODUCCIÓN**

Las aleaciones de Zr con bajo contenido de Nb son utilizadas en varios de los componentes estructurales de reactores nucleares. Durante el servicio, dichos componentes sufren cambios en sus dimensiones y propiedades mecánicas por efecto de la radiación neutrónica. La razón fundamental de estos cambios se encuentra en los procesos que ocurren a nivel atómico, cuya observación a través del experimento puede ser indirecta o imposible. Un efecto de la radiación es incrementar el contenido de defectos microestructurales en el material, particularmente de vacancias y autointerstitiales, cuya dinámica está íntimamente relacionada con las simetrías de la red y, en el caso de estructuras hexagonales, con su anisotropía inherente. Mediante técnicas de simulación por computadora pueden realizarse estudios atomísticos que permiten obtener un conocimiento aproximado de las propiedades de dichos defectos microestructurales. En este trabajo se utilizan la técnica de estática molecular, junto a potenciales interatómicos de muchos cuerpos recientemente generados<sup>(1)</sup>, para el estudio de algunas

propiedades de vacancias e impurezas sustitucionales de Nb en el sistema Zr-Nb. En la siguiente sección se analizan las concentraciones de equilibrio de vacancias libres y complejos vacancia-impureza a partir de valores de energía obtenidos mediante los potenciales mencionados. Luego, se estudia la influencia de una impureza cercana en la migración de la vacancia. En la última sección se extraen algunas conclusiones en base a los resultados obtenidos y se comparan éstos con algunos datos experimentales en este sistema.

**II. RESULTADOS****Concentración de equilibrio de vacancias**

El cálculo de la concentración de equilibrio de vacancias en la red hcp del Zr, descrito en esta sección, es análogo al seguido en trabajos anteriores<sup>(2)</sup>.

El desorden en el sistema depende no solo de la cantidad de vacancias sino también de la cantidad de átomos de Nb presentes. Así, puede esperarse que la concentración de equilibrio de vacancias dependa tanto de la temperatura como de la composición. Las energías

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

asociadas a la creación de vacancias e impurezas de Nb substitucional se calculan empleando potenciales de muchos cuerpos obtenidos previamente<sup>(1)</sup>. El cristal en donde se realiza el cálculo consta de una región esférica de varios miles de átomos centrada en el defecto, rodeada de una zona externa rígida. Dadas estas condiciones, la energía total del sistema se minimiza con respecto a las coordenadas atómicas. El cambio de energía del cristal al generarse el defecto P respecto del valor correspondiente a la red perfecta (sin tener en cuenta la igualdad en el número y especie de átomos en el sistema antes y después de la generación) se reporta como  $\epsilon_P$  en la Tabla 1. Se muestran valores correspondientes a la vacancia y la impureza aisladas y para algunos complejos de defectos vacancia-impureza a diferentes distancias.

Tabla 1: Valor de la energía  $\epsilon_P$  y energías efectivas de formación  $E^f(P)$  (en eV). El significado de  $E^f(P)$  se encuentra más adelante en el texto, al final de esta sección. El símbolo V-Nb (*n*) indica un complejo vacancia-impureza en el que la distancia entre defectos corresponde a la de *n*-ésimos vecinos en la matriz hcp del Zr.

P	$\epsilon_P$	$E^f(P)$
V	8.26	2.01
Nb	7.15	0.71
V-Nb (1)	7.74	2.81
V-Nb (2)	7.72	2.79
V-Nb (3)	7.53	2.60
V-Nb (4)	7.62	2.69
V-Nb (5)	7.65	2.72
V-Nb (6)	7.64	2.71
V-Nb (7)	7.65	2.72

La concentración de equilibrio de vacancias se calcula utilizando el formalismo del ensamble gran canónico<sup>(3)</sup>, en el que la temperatura *T*, el volumen *V* y los potenciales químicos  $\mu_i$  de cada componente *i* son las variables independientes. Pueden considerarse dos casos:

a) No hay interacción entre vacancias e impurezas de Nb

En esta aproximación, la energía por sitio de red puede expresarse al primer orden en las concentraciones como

$$E = \epsilon_0 + c_{Nb}\epsilon_{Nb} + c_V\epsilon_V \quad (1)$$

donde  $\epsilon_0$  es la energía de la red perfecta por átomo y  $c_P$  la concentración de defectos P, definida como número de defectos por sitio de red.

La entropía configuracional por sitio está dada por

$$S = \frac{k}{N} \ln \left[ \frac{N!}{N_{Zr}! N_{Nb}! N_V!} \right] \quad (2)$$

$$\approx -k[c_{Zr} \ln(c_{Zr}) + c_{Nb} \ln(c_{Nb}) + c_V \ln(c_V)]$$

donde *N* es el número total de sitios y  $N_P$  el número de vacancias o impurezas. En la última igualdad se ha

utilizado la aproximación de Stirling,  $\ln(N!) \approx N \ln N - N$ , y la identidad  $N = N_{Zr} + N_{Nb} + N_V$ .

El gran potencial del sistema por sitio de red es

$$\Omega = E - TS - \mu_{Zr}c_{Zr} - \mu_{Nb}c_{Nb} \quad (3)$$

donde  $\mu_M$  es el potencial químico de la especie química *M*. Nótese que la fracción atómica  $X_{Nb}$  y la concentración  $c_{Nb} = N_{Nb}/N$  no son estrictamente iguales

$$X_{Nb} = N_{Nb}/(N_{Zr} + N_{Nb}) = c_{Nb}/(1 - c_V) \quad (4)$$

Las concentraciones  $c_P$  de equilibrio minimizan el gran potencial  $\Omega$  para *T*, *V* y  $\mu_M$  fijos. Las expresiones de las concentraciones de defectos en términos de *T* y  $\mu_M$  resultan

$$c_V = \frac{e^{-(\epsilon_V + \mu_{Zr})/kT}}{1 + e^{-(\epsilon_V + \mu_{Zr})/kT} + e^{-(\epsilon_{Nb} + \mu_{Zr} - \mu_{Nb})/kT}} \quad (5)$$

$$c_{Nb} = \frac{e^{-(\epsilon_{Nb} + \mu_{Zr} - \mu_{Nb})/kT}}{1 + e^{-(\epsilon_V + \mu_{Zr})/kT} + e^{-(\epsilon_{Nb} + \mu_{Zr} - \mu_{Nb})/kT}} \approx X_{Nb}$$

Los potenciales químicos se vinculan a través de la ecuación

$$\mu_{Zr}X_{Zr} + \mu_{Nb}X_{Nb} = E - TS \quad (6)$$

válida a presión nula. La resolución numérica de las ec. (4) a (6) permite hallar las concentraciones  $c_P$  y los potenciales químicos  $\mu_M$  en función de *T* y  $X_{Nb}$ . Los resultados demuestran que  $c_V$  disminuye ligeramente con el aumento de  $X_{Nb}$ , pero la dependencia es tan débil que su valor puede considerarse constante en el rango de composiciones analizado,  $X_{Nb} \leq 0.03$  (figura 1-a). En cuanto a la dependencia con la temperatura, el gráfico de Arrhenius  $\ln(c_V)$  vs  $1/kT$  (no mostrado), cuya pendiente define la energía efectiva de formación  $E^f$ , es prácticamente recto en el rango analizado ( $350K < T < 700K$ ). A altas temperaturas  $E^f$  coincide con el valor que se obtiene para Zr puro (ver Tabla 1), mientras que para bajas temperaturas este valor crece aproximadamente en un 4%. Este comportamiento es independiente de la composición elegida, con lo cual la curvatura se debe a un efecto netamente térmico.

b) Existe interacción entre vacancias e impurezas de Nb

En realidad, la energía necesaria para crear una vacancia depende de su posición con respecto a una impureza de Nb. Como ya se ha indicado arriba, la Tabla 1 reporta las energías  $\epsilon_P$  obtenidas correspondientes a distintas posiciones relativas entre la vacancia y un átomo de Nb en la matriz de Zr. A partir de estos valores, se observa que el par V-Nb posee una energía de ligadura que es máxima a una distancia de terceros vecinos.

Para una composición genérica  $X_{Nb}$ , el número de átomos de impurezas de Nb en la matriz de Zr será mucho mayor que el de vacancias. Si existe atracción entre ambos defectos, se formarán complejos V-*i*Nb en los que cada vacancia estará rodeada por *i* átomos de Nb y *Z-i* átomos de Zr, siendo *Z* el número de átomos en un entorno cercano de la vacancia (no necesariamente igual al número de coordinación). En este caso, las ecuaciones anteriores (1) y (2) de *E* y *S* se modifican de la siguiente forma

$$E = \varepsilon_0 + c_{\text{Nb}} \varepsilon_{\text{Nb}} + \sum_{i=0}^Z c_i \varepsilon_P^i \quad (7)$$

$$S = \frac{k}{N} \ln(W_1 W_2 W_3) \quad (8)$$

donde  $c_i = N_i/N$  es la concentración de complejos V- $i$ Nb y  $\varepsilon_P^i$  la diferencia de energía necesaria para su generación. Tal energía depende de la configuración particular de los  $i$  átomos de Nb alrededor de la vacancia. Existen estudios que consideran en detalle esta multiplicidad configuracional.<sup>(4)</sup> En este trabajo simplificaremos el análisis, suponiendo que cada energía  $\varepsilon_P^i$  es un promedio de todas las configuraciones posibles con  $i$  átomos. Las cantidades  $W_j$  corresponden a las siguientes contribuciones:

i) El número de configuraciones diferentes que resultan de distribuir un conjunto de defectos  $\{N_i\}$  (complejos V- $i$ Nb), con  $i=0,1,\dots,Z$ , en  $N$  sitios de red es

$$W_1 = \frac{N!}{(N - N_V)! \prod_{i=0}^Z N_i!} \quad (9)$$

donde  $N_V = \sum_{i=0}^Z N_i$  es el número total de vacancias.

ii) Dado un complejo V- $i$ Nb, el número de formas diferentes de disponer  $i$  átomos de Nb en  $Z$  sitios alrededor de la vacancia es  $Z!/(Z-i)!i!$ . Para  $N_i$  complejos el número de configuraciones es

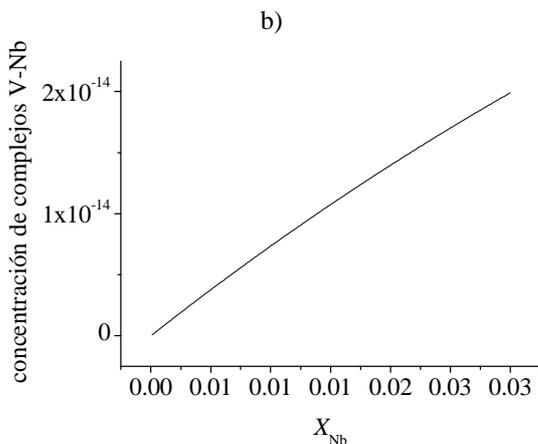
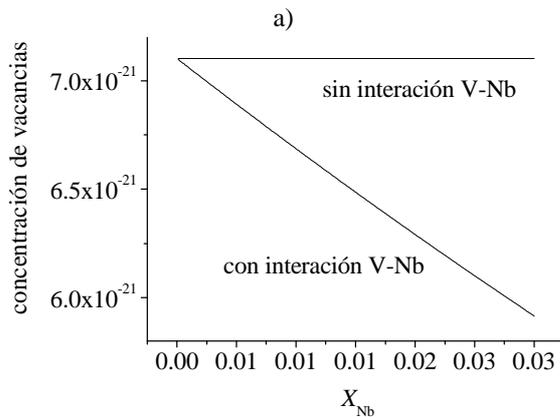


Figura 1: Concentraciones de equilibrio de a) vacancias libres (considerando o no la interacción vacancia-impureza) y b) complejos V-Nb a terceros vecinos en función de la composición  $X_{\text{Nb}}$  (a  $T=500\text{K}$ ).

$(Z!/(Z-i)!i!)^{N_i}$  y para todo el conjunto  $\{N_i\}$

$$W_2 = \prod_{i=0}^Z \left[ \frac{Z!}{(Z-i)!i!} \right]^{N_i} \quad (10)$$

iii) Para cada configuración generada por i) y ii), el número de configuraciones diferentes que se forman al disponer el resto de los átomos de Nb y Zr en los sitios de red restantes es

$$W_3 = \frac{(N_{\text{Zr}} + N_{\text{Nb}} - ZN_V)!}{[N_{\text{Zr}} - \sum_{i=0}^Z (Z-i)N_i]! [N_{\text{Nb}} - \sum_{i=0}^Z iN_i]!} \quad (11)$$

Al igual que en el caso a), las concentraciones de equilibrio para  $c_i$  y  $c_{\text{Nb}}$  son aquellas que minimizan el gran potencial  $\Omega$  (ec. 3), bajo las condiciones impuestas por las ecs. (4) y (6), manteniendo  $V$ ,  $T$  y  $\mu_M$  constantes. Debido a que el número de átomos de Nb es mucho mayor que el número de vacancias, la concentración del complejo V- $i$ Nb está dada, con muy buena aproximación, por la siguiente expresión<sup>(5)</sup>:

$$c_{\text{V-}i\text{Nb}} = \frac{Z!}{(Z-i)!i!} X_{\text{Zr}}^{Z-i} X_{\text{Nb}}^i \exp\left(-\frac{E^f}{kT}\right) \quad (12)$$

donde  $E^f = \varepsilon_P^i + \mu_{\text{Zr}}$  define la energía efectiva de formación del complejo de tipo  $i$ .

El análisis realizado y las expresiones halladas son válidos para todo el rango de concentraciones. En particular, para bajas concentraciones como las que conciernen a este trabajo ( $X_{\text{Nb}} \sim 10^{-2}$ ), puede suponerse que solamente existirán vacancias libres ( $i=0$ ) y complejos V-Nb ( $i=1$ ). Además, tales complejos corresponderán a aquellos que poseen menor energía  $\varepsilon_P^i$ , por lo que  $Z=6$  (número de coordinación a terceros vecinos en la estructura hcp). La figura 1 muestra el resultado de la resolución numérica de las concentraciones de defectos teniendo en cuenta las aproximaciones realizadas, en comparación al resultado hallado en el caso a), para  $T=500\text{K}$ . Se observa que la concentración de complejos  $c_{\text{V-Nb}}$  aumenta en forma prácticamente lineal con  $X_{\text{Nb}}$  y que ésta es varios órdenes de magnitud superior a  $c_V$ . La disminución de  $c_V$  con el aumento de  $X_{\text{Nb}}$  resulta mucho más marcada que en el caso anterior, donde no se considera la interacción vacancia-impureza.

Finalmente, la ec. (12) puede utilizarse para calcular las energías de formación  $E^f$  aproximando el potencial químico del Zr por la energía por átomo en red perfecta ( $\mu_{\text{Zr}} \approx -6.25\text{eV}$ ) y utilizando los valores calculados de  $\varepsilon_P^i$ . Las cantidades que resultan se reportan en la última columna de la Tabla 1.

### Migración de la vacancia

En la estructura hcp del Zr puro existen dos tipos de salto para la vacancia: el basal, en el que la vacancia no cambia de plano (0001), y el extra-basal, en el que la vacancia se mueve a una posición vecina en un plano (0001) contiguo. La energía de migración de la vacancia  $E^m$  en Zr puro es 0.591eV para el salto basal y 0.610eV

para el salto no-basal. Estas energías se verán modificadas ante la presencia de una impureza sustitucional de Nb. En la Tabla 2 se reportan las energías de migración calculadas para distintas posiciones relativas vacancia-impureza, indicadas en la figura 2. La configuración de saltos indica que la impureza tiende a atrapar la vacancia a su alrededor si ésta se halla a una distancia de primeros o segundos vecinos, mientras que la probabilidad de escapar es mayor si la distancia que separa a ambos defectos es superior. Por otro lado, cuando la vacancia se encuentra atrapada, el intercambio vacancia-impureza es muy improbable puesto que las energías  $E^m$  involucradas son notablemente mayores a las del resto de los saltos. Como consecuencia de estos resultados, se espera que tanto la autodifusión del Zr como la difusión del Nb resultan más lentas que la autodifusión en Zr puro.

No han podido hallarse en la literatura estudios experimentales del efecto del Nb sobre la difusión en Zr- $\alpha$  (hcp). Tampoco se han encontrado resultados experimentales de difusión en la fase  $\alpha$  de sistemas análogos como, por ejemplo, Ti-V o Hf-Ta. En cambio, existen varios trabajos que tratan la difusión de Nb y la autodifusión en Zr- $\beta$  (bcc), pero no hay coincidencia entre distintos autores<sup>(6)</sup>. Como medida indirecta del efecto del Nb, puede citarse que la difusión del Ni en la fase  $\alpha$  de la aleación Zr-2.5%Nb es dos órdenes de magnitud menor que en Zr puro<sup>(7)</sup>.

### III. CONCLUSIONES

El tamaño atómico del Nb es menor que el correspondiente al Zr. Si se aproximara la matriz de Zr por un medio elástico continuo, cabría esperar que el campo elástico de una impureza de Nb repeliera al campo de una vacancia, puesto que poseen el mismo signo. Domain<sup>(8)</sup> expone un argumento similar para interpretar en parte la atracción entre un Nb sustitucional y un autointersticial en Zr- $\alpha$  (hcp), predicha por cálculos ab-initio. Sin embargo, el cálculo atómico presentado en este trabajo indica que existe una atracción considerable entre la vacancia y un átomo de Nb a distancias de terceros vecinos. La configuración de saltos de la vacancia también favorece el atrape de este defecto alrededor de la impureza. Esta aparente inconsistencia entre la teoría elástica y la simulación atómica se explica al recordar que en ésta última el cálculo tiene en cuenta la anarmonicidad del campo de los defectos. Dicha anarmonicidad puede constituir un factor dominante en la interacción a distancias muy cercanas.

La concentración total de vacancias en equilibrio depende en gran medida de la interacción vacancia-impureza. La concentración de vacancias libres puede disminuir apreciablemente o bien ser independiente de la composición de Nb, según se considere o no esta interacción. La cantidad de vacancias en complejos V-Nb resulta varios órdenes de magnitud superior a la de vacancias libres. La concentración de dichos

Tabla 2: Energías de migración  $E^m$  (en eV) para el salto de la vacancia en presencia de un Nb sustitucional en la estructura hcp de Zr. El número  $n$  indica la posición de llegada de la vacancia, señalado en la figura 2. Las columnas segunda a quinta se refieren a la posición relativa vacancia-impureza.

$n$	1 <sup>os</sup> vec	2 <sup>os</sup> vec	3 <sup>os</sup> vec	4 <sup>os</sup> vec
1	0.283	0.210	0.501	0.573
2	0.294	0.317	0.591	0.619
3	0.504	0.483	0.610	0.788
4	0.626	0.510	0.627	—
5	0.665	0.681	0.694	—
6	0.677	0.687	0.711	—
7	1.250	0.688	—	—
8	—	0.698	—	—
9	—	1.060	—	—

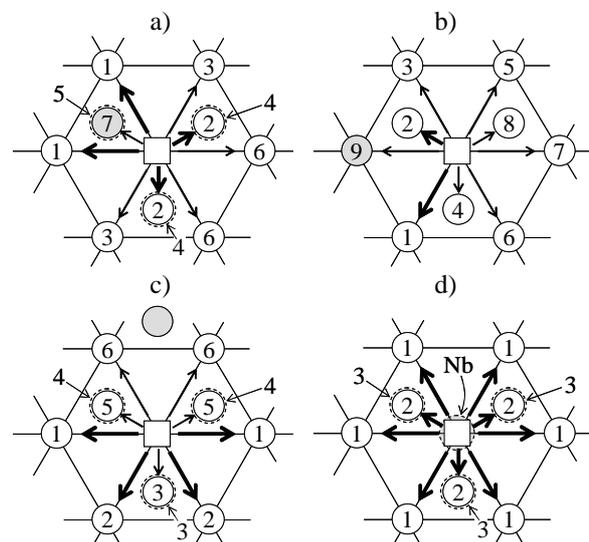


Figura 2: Proyección (0001) de la red hcp del Zr mostrando la posición relativa de la impureza de Nb (círculo gris) con respecto a la vacancia (cuadrado) antes del salto: a) primeros, b) segundos, c) terceros y d) cuartos vecinos. Los círculos blancos corresponden a posiciones atómicas de llegada de la vacancia y los números al índice  $n$  de la Tabla 2. Las flechas indican saltos posibles de la vacancia; las de mayor grosor corresponden a saltos más probables (menor energía). Los círculos en línea punteada corresponden a posiciones atómicas con  $z < 0$ .

complejos crece con la concentración de Nb y con la temperatura.

En un mecanismo de difusión por vacancias, el transporte de Nb en Zr- $\alpha$  dependerá de la interacción entre la vacancia y la impureza. La energía de ligadura existente y la dificultad de intercambio entre ambos defectos del complejo V-Nb conducirían a una movilidad muy reducida tanto del Nb como de la vacancia. Por otro lado, el transporte total del Zr depende tanto de las movilidades de las vacancias libres

y los complejos V-Nb como de la cantidad total de ambos tipos de defectos. Si bien los cálculos realizados no permiten aún la evaluación de las difusividades de Nb y Zr en Zr- $\alpha$ , se planea utilizar las cantidades obtenidas para efectuar dicho cálculo mediante el método de Monte Carlo cinético.

### Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por los proyectos 26/E337 (CIUNT), C047 (UNSAM), PIP 5062 (CONICET) y PME 117/2003 (ANPCyT).

### Referencias

- 1 - J. R. Fernández, A. M. Monti y G. Simonelli, "Potenciales interatómicos tipo EAM para la aleación Zr-Nb", a publicarse en los Anales del 7º Congreso SAM/CONAMET (2007).
- 2 - M. I. Pascuet, J. R. Fernández y A. M. Monti, "Difusión en compuestos ordenados de estructura A15", a publicarse en los Anales del 7º Congreso SAM/CONAMET (2007).
- 3 - R. Krachler y H. Ipser, "Application of the grand canonical ensemble to the study of equilibrium point defect concentrations in binary intermetallic phases with the B2-structure", *Intermet.* **7** (1999), 141-151.
- 4 - G. Bérces y I. Kovács, "Vacancies and vacancy complexes in binary alloys", *Philos. Mag. A* **48** (1983), 883-901.
- 5 - J. E. Dorn y J. B. Mitchell, "Vacancies in binary alloys", *Acta Met.* **14** (1966), 70-73.
- 6 - R. P. Agarwala, en "Diffusion and defect studies in Zirconium and some of its alloys" (Trans Tech, Suiza, 2004).
- 7 - G. M. Hood y R. J. Schultz, "Ni diffusion in Zr and Zr alloys", *Mater. Sci. Forum* **15-18** (1987), 475.
- 8 - C. Domain, "Ab initio modeling of defect properties with substitutional and interstitial elements in steels and Zr alloys", *J. Nucl. Mater.* **351** (2006), 1-19.