

# CALCULO DE PROPIEDADES DE LA VACANCIA EN U PURO

## CALCULATION OF VACANCY PROPERTIES IN PURE U

M.I. Pascuet<sup>†§</sup>, A.M.Monti<sup>1,2</sup>, J.R.Fernández<sup>1,2†\*</sup>

<sup>(1)</sup> Dpto. Materiales, CAC, CNEA

<sup>(2)</sup> Instituto Sabato, Univ. Nac. de San Martín/CNEA  
Av. General Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina

<sup>†</sup> CONICET

<sup>§</sup> CBC – Univ. de Buenos Aires

e-mail: julrfern@cnea.gov.ar

Se estudian las propiedades estáticas y dinámicas de la vacancia en U puro a partir de técnicas computacionales a nivel atómico. El potencial de muchos cuerpos utilizado reproduce la estabilidad de la fase  $\alpha$  (ortorrómbica) a bajas temperaturas y una transformación a la fase  $\gamma$  (bcc) a temperaturas más altas. Se calcula la energía de formación de la vacancia y la contribución migratoria atómica al coeficiente de autodifusión, en ambas fases, mediante Dinámica Molecular. Se analizan los resultados obtenidos y se comparan con resultados de cálculos anteriores y valores experimentales disponibles en la literatura.

Palabras clave: Vacancia, Uranio, Difusión, Potencial EAM

Vacancy static and dynamic properties are studied by computational techniques in pure uranium. The many-body potential reproduces the stability of the  $\alpha$ -phase (orthorhombic) at low temperatures and the transformation to the  $\gamma$ -phase (bcc) at higher temperatures. The vacancy formation energy and the atomic migration contribution to the diffusion coefficient are calculated in both phases by Molecular Dynamics. The results reached are analysed and compared with previous calculations and experimental results available in the literature.

Keywords: Vacancy, Uranium, Diffusion, EAM Potential

### I. INTRODUCCIÓN

La literatura existente sobre autodifusión en U no es muy extensa ni reciente<sup>(1)</sup>. Los primeros trabajos experimentales fueron realizados por Bochvar y col.<sup>(2)</sup> y Adda y Kirianenko<sup>(3,4)</sup> en policristales hace ya medio siglo. Con respecto a la autodifusión en la fase  $U\alpha$  de bajas temperaturas ( $T < 941\text{K}$ ), existe alguna controversia sobre la anisotropía de la difusión. Dicha estructura (ver Figura 1) está compuesta de planos corrugados del tipo (010). El carácter covalente de las uniones interatómicas entre vecinos de un mismo plano (010) produce distancias menores que las involucradas entre planos (010) adyacentes. Seigle y Opinsky<sup>(5)</sup> propusieron que la autodifusión por mecanismo de vacancias en la fase  $U\alpha$  debía ser muy anisotrópica, puesto que las frecuencias de salto serían mayores allí donde las uniones son más fuertes. Así, debería esperarse que el coeficiente de difusión en la dirección [010] fuera mucho menor que en las otras dos direcciones principales. Resnick y Seigle<sup>(6)</sup> no hallaron una gran anisotropía en la difusión a 640C medida en monocristales, aunque reconocieron que la técnica radiográfica utilizada poseía poca precisión. Por otro lado, Rothman y col.<sup>(7,8)</sup> encontraron que  $D_{[110]} \approx D_{[001]} \gg D_{[010]}$  utilizando el método de seccionamiento. En cuanto a la autodifusión en la fase

$U\gamma$  de altas temperaturas ( $1048\text{K} < T < 1405\text{K}$ ), se conoce que ésta es anómala pues resulta muy alta, igualmente a lo observado en las fases bcc de Ti, Zr y Hf<sup>(1)</sup>.

El propósito del presente trabajo es estudiar la difusión en las dos fases alotrópicas  $U\alpha$  y  $U\gamma$  mediante Dinámica Molecular. Los resultados aquí obtenidos

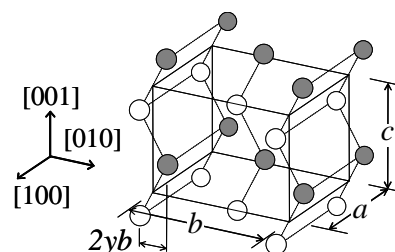


Figura 1: Estructura cristalina A20 del  $U\alpha$ . Las líneas punteadas destacan los planos corrugados en donde las distancias atómicas son menores.

complementan resultados de cálculos ya publicados en un trabajo anterior<sup>(9)</sup> utilizando la técnica de Monte Carlo (MC) cinético. En la sección siguiente se describen los métodos de simulación utilizados y se reportan los resultados obtenidos y en la sección final se extraen las conclusiones.

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

## II. TÉCNICA DE CÁLCULO

El cálculo de las propiedades de la vacancia en las fases mencionadas del U se realiza mediante la técnica de Dinámica Molecular (DM) implementada en el código DYNAMO<sup>(10)</sup>. Las fuerzas que intervienen en las ecuaciones de Newton que determinan el movimiento de cada átomo se obtienen a partir de un potencial de U de tipo EAM, ajustado en un trabajo anterior<sup>(9)</sup>. El potencial EAM usado reproduce la estabilidad de la fase U $\alpha$  frente a otras estructuras de mayor simetría (hcp, hexagonal simple, bcc, fcc) a  $T=0\text{K}$  y una transformación a U $\gamma$  a alta temperatura. Las simulaciones se efectúan en un sistema relativamente pequeño, de algunos cientos de átomos. En el caso del U $\gamma$  el sistema se compone de  $6 \times 6 \times 6$  celdas cúbicas ( $N=432$  átomos) mientras que en el caso del U $\alpha$  se tomaron  $8 \times 4 \times 4$  celdas ortorrómbicas ( $N=512$  átomos). La elección de estas longitudes de arista da como resultado celdas de simulación de tamaños comparables y aproximadamente cúbicas. El rango de temperaturas estudiado es  $0 < T < 1400\text{K}$  y la presión  $P=0$ . Los tiempos totales de simulación variaron entre  $2 \times 10^3$  y  $2 \times 10^4$  ps (correspondientes a  $10^6$  y  $10^7$  pasos de  $2 \times 10^{-15}\text{s}$ ). En cada simulación se imponen condiciones periódicas de contorno.

Inicialmente, se estudió la dependencia de la energía de formación de la vacancia con la temperatura. Para ello, se realizan simulaciones de un sistema en red perfecta y con una vacancia a distintas temperaturas. La energía de formación  $E^f$  se calcula mediante

$$E^f(T) = E_{\text{RD}}(T) - (N-1)E_{\text{RP}}(T)/N \quad (1)$$

donde  $E_{\text{RD}}$  y  $E_{\text{RP}}$  son las energías totales de la red con y sin el defecto, respectivamente, en equilibrio a temperatura  $T$  y conteniendo  $N$  átomos. Para la fase U $\alpha$  se observa que  $E^f$  aumenta ligeramente de 1,39 a 1,50 eV al incrementarse la temperatura ( $500\text{K} < T < 600\text{K}$ ), mientras que en la fase U $\gamma$  resulta un valor  $E^f=1,75\text{eV}$ , prácticamente independiente de  $T$  ( $800\text{K} < T < 900\text{K}$ ). La energía de formación calculada mediante Estática Molecular (EM) en la fase U $\alpha$  a  $T=0$  es  $1,36\text{eV}$ <sup>(9)</sup>. Por otro lado, Xian y col.<sup>(11)</sup> encuentran  $E^f=1,08\text{eV}$  para U $\gamma$  utilizando cálculos ab-initio. El incremento en la energía de formación  $E^f$  ( $=H^f$ , entalpía de formación, puesto que  $P=0$ ) con el aumento de  $T$  en la fase U $\alpha$  implica un decrecimiento de la energía libre de formación  $G^f$  mediante la relación termodinámica  $\partial(G^f/T)/\partial(1/T)|_P = -H^f = E^f$ . Este mismo resultado se obtiene en otros metales<sup>(12)</sup>.

En el curso de una simulación, la vacancia se mueve intercambiándose con distintos átomos de la red cristalina. La contribución migratoria  $D^*$  resultante de estos intercambios se puede obtener de dos formas. Una de ellas es evaluando el camino cuadrático medio de los átomos y utilizando la relación de Einstein:

$$D_{\alpha\alpha}^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r_{\alpha}^2(t) \rangle}{2t} \approx \frac{1}{N-1} \sum_i^{N-1} |r_{i\alpha}(t)|^2 / 2t \quad (2)$$

donde  $r_{i\alpha}$  es la componente  $\alpha$  del vector posición del átomo  $i$  al tiempo  $t$ . Las direcciones principales  $\alpha$  coinciden con las direcciones de las aristas de las celdas unidad en U $\alpha$  y U $\gamma$ . La otra forma es calculando la frecuencia de salto  $\Gamma$  de los átomos a cada temperatura:

$$D_{\alpha\alpha}^* = f a^2 \Gamma / 4N \quad (3)$$

donde  $f$  es el factor de correlación del mecanismo que interviene y  $a$  el parámetro de red. Esta última expresión se utilizó solamente para la fase de altas temperaturas, puesto que se desconoce  $f$  para la fase U $\alpha$ . Para calcular  $\Gamma$  en esta aproximación se contabilizan todos los saltos atómicos que ocurren en un dado tiempo de simulación. Los saltos se identifican analizando las ocupaciones en las celdas de Wigner-Seitz de una red bcc de referencia<sup>(13)</sup>.

La Figura 2 muestra en un gráfico de Arrhenius la dependencia de  $D^*$  con la temperatura para la fase U $\alpha$ . Se han agregado cálculos realizados en nuestro trabajo anterior utilizando la técnica de MC<sup>(9)</sup>. Los resultados de DM muestran que la difusión es más rápida en la dirección [100] que en las [010] y [001], mientras que los resultados de MC indican que también existe difusión rápida en la dirección [001]. Se observa que los resultados del cálculo están en buen acuerdo con la idea original de Seigle y Opinsky y algunos datos experimentales<sup>(7,8)</sup>. Tanto las curvas de la Fig. 2 para U $\alpha$  como la curva correspondiente para U $\gamma$ , pueden ajustarse a  $D^* = D_0^* \exp(-E^m / kT)$ . A partir de ésta se obtienen los valores de energías de migración efectivas  $E^m$  para cada dirección principal mostrados en la Tabla 1. También se reportan los correspondientes valores del cálculo de MC y la suma  $Q=E^f+E^m$ , suponiendo un valor promedio constante  $E^f=1.45\text{eV}$  para los cálculos de DM

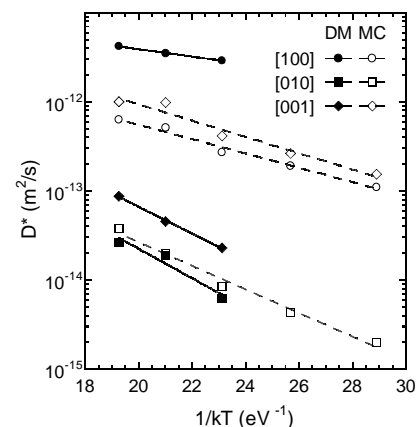


Figura 2: Dependencia de  $D^*$  con la temperatura en U $\alpha$ . Los símbolos vacíos indican resultados de MC realizados en un trabajo anterior [9]. Las rectas en línea llena y punteada representan el ajuste de los datos a una curva de Arrhenius  $D^* = D_0^* \exp(-E^m / kT)$ .

y  $E^f=1.36\text{eV}$  para los derivados de MC en la fase  $U\alpha$  y  $E^f=1.75\text{eV}$  calculado mediante DM para la fase  $U\gamma$ . En esta última fase, también puede calcularse la energía de migración de la vacancia a través del conteo de saltos escribiendo  $\Gamma=v\exp(-E^m/kT)$ . El valor obtenido de esta manera,  $E^m=0,56\text{ eV}$ , es algo inferior al correspondiente a DM.

TABLA 1: ENERGÍAS DE MIGRACIÓN  $E^m$  Y DE ACTIVACIÓN  $Q=E^f+E^m$  OBTENIDOS CON DM (PRESENTE TRABAJO) Y MC [9]. TAMBIÉN SE MUESTRAN VALORES EXPERIMENTALES HALLADOS EN LA LITERATURA<sup>(1)</sup>.

fase	dirección	$E^m$ (eV)		$Q$ (eV)	
		MD	MC	MD	MC
$U\alpha$	[100]	0,10	0,19	1,55	1,55
	[010]	0,38	0,31	1,83	1,67
	[001]	0,35	0,21	1,80	1,57
Exp.				1,735-1,908	
$U\gamma$		0,68	—	2,43	—
Exp.				1,15	

### III. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los cálculos realizados tanto en el presente trabajo como en uno anterior<sup>(9)</sup> reafirman la idea original de Seigle y Opinsky<sup>(5)</sup> sobre una fuerte anisotropía de la difusión en  $U\alpha$  y están en acuerdo con resultados experimentales de la literatura<sup>(1)</sup>. Para los rangos de temperaturas estudiados, las simulaciones de DM predicen que la difusión en la dirección [100] es al menos un orden de magnitud mayor que en las otras direcciones. A excepción de la dirección [001], los cálculos de MC confirman este resultado<sup>(9)</sup>.

El acuerdo entre la energía de activación calculada y el valor experimental es razonablemente bueno para la fase de bajas temperaturas pero se encuentra muy sobreestimado para  $U\gamma$ . Este resultado es esperable puesto que el potencial para U puro utilizado ha sido ajustado sólo a propiedades de bajas temperaturas.

Las diferencias existentes entre los valores de energías de formación y migración de vacancias obtenidos mediante DM y los derivados de EM y MC pueden atribuirse a la influencia de la temperatura en el cálculo.

### Agradecimientos

El presente trabajo se llevó a cabo en el marco de los proyectos PIP 5062 (CONICET) y C047 (UnSaM).

### Referencias

- 1- "Self-Diffusion and Impurity Diffusion in Pure Metals: Handbook of Experimental Data", Vol. 14 (ed. G. Neumann y C. Tuijn, Pergamon, 2008), pp. 333-349.
- 2- A. A. Bochvar, V. B. Kuznetsova, V. S. Seergev, Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Génova, pág. 68 (1958).
- 3- Y. Adda y A. Kirianenko, J. Nucl. Mater. **1**, 120 (1959).
- 4- Y. Adda y A. Kirianenko, J. Nucl. Mater. **6**, 130 (1962).
- 5- L. L. Seigle y A. J. Opinsky, Nuclear Sci. Eng. **2**, 38 (1957).
- 6- R. Resnick, L. L. Seigle, J. Nucl. Mater. **5**, 5-11 (1962).
- 7- S. J. Rothman, J. J. Hines, J. Gray, A. L. Harkness, J. Appl. Phys. **33**, 2113-2116 (1962).
- 8- S. J. Rothman, B. Bastar, J. J. Hines, D. Rokop, Trans. AIME **236**, 897 (1966).
- 9- M. I. Pascuet, J. R. Fernández, A. M. Monti, Anales AFA **19**, 40-45 (2007).
- 10- 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).
- 11- S. Xiang, H. Huang, L. M. Hsiung, J. Nucl. Mater. **375**, 113 (2008).
- 12- A. M. Monti, phys. stat. sol. (b) **184**, 81-91 (1994).
- 13- M. García Ortega, A. M. Monti y S. Ramos de Debiaggi, Anales de la SAM, 207-214 (2000).