



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

ESTABILIDAD DE DEFECTOS FRENKEL EN ESTRUCTURAS hcp Y bcc

Luis Barrios

Instituto de Tecnología “Profesor Jorge A. Sábato”

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN

**“Estabilidad de defectos Frenkel en
estructuras hcp y bcc.”[†]**

Lic. Luis A. Barrios

Directores: Dra. Ana María Monti, Dr. Roberto Pasianot.

[†] Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de los Materiales.

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento:

a Ana M. Monti y Roberto Pasianot, bajo cuya dirección he realizado esta tesis, por su permanente apoyo y dedicación.

al grupo de Teoría de Defectos (CNEA), por el adecuado clima de trabajo y camaradería que me han otorgado.

al Instituto de Tecnología “Jorge Sábato”, por la ayuda permanente.

al grupo de Dosimetría Física (ARN), por darme el tiempo necesario para la finalización de esta tesis.

a mis padres, por confiar en mí.

especialmente a *Ana Grinman*, sin cuya colaboración hubiese sido imposible terminar este trabajo.

... a Quío y a Patricio.

Contenido

1. Introducción.
 - 1.1 Configuraciones de intersticiales.
 - 1.2 Volumen de recombinación. Antecedentes.
2. Potenciales.
 - 2.1 Modelo de Potencial de Pares.
 - 2.2 Modelo de Potencial de Muchos Cuerpos.
 - 2.3 Esquema de ajuste de los potenciales.
- 3 Método de cálculo.
 - 3.1 Técnica de simulación por computadora.
 - 3.2 Formulación general del coeficiente de recombinación.
 - 3.3 Cálculo del volumen de recombinación en Fe- α y Zr- α
 - 3.4 Volumen de recombinación con la red sujeta a tensiones.
 - 3.4.1 Compresión hidrostática.
 - 3.4.2 Compresión uniaxial a lo largo de la dirección [0 0 1] en Fe- α .
 - 3.4.3 Compresión uniaxial a lo largo de la dirección [1 1 1] en Fe- α .
 - 3.4.4 Tensiones en vainas de combustibles y tubos de presión.

Tensión Tipo V: Vainas de combustible.

Tensión Tipo TP: Tubos de presión

4. Resultados en Fe- α .
 - 4.1 Volumen de recombinación en Fe- α .
 - 4.2 Coeficiente de recombinación en Fe- α .
 - 4.3 Efecto de tensiones sobre el volumen de recombinación.
 - 4.4 Análisis de modos de vibración y barrera de potencial.
5. Resultados en Zr- α .
 - 5.1 Volumen de recombinación en Zr- α .
 - 5.2 Coeficiente de recombinación en Zr- α .
 - 5.3 Efecto de tensiones sobre el volumen de recombinación.
6. Conclusiones y perspectivas.

1. Introducción.

El estudio y conocimiento de las propiedades básicas de los defectos microestructurales en cristales es de primordial importancia para la comprensión de los mecanismos que llevan a la difusión, fractura, daño por radiación, etc., procesos éstos que son responsables del comportamiento macroscópico del material sometido a diversas sollicitaciones.

Los métodos basados en primeros principios, que resuelven el problema cuántico, están limitados a estudiar sistemas de relativamente pocos átomos, ya que no permiten abordar satisfactoriamente sistemas compuestos por un gran número de átomos no equivalentes. Estos estudios, entre los cuales el presente se incluye, se realizan entonces con modelos semiempíricos de interacción atómica, como los clásicos potenciales de pares [1] y ciertos potenciales de muchos cuerpos de generación reciente [2]. Los mismos consisten generalmente en expresiones analíticas que contienen algunos parámetros ajustables a datos experimentales, y que son relativamente fáciles de implementar en códigos de Simulación por Computadora (SC).

Entre los problemas mencionados de la Ciencia de Materiales está el del crecimiento (esto es, variaciones dimensionales) bajo irradiación, de particular interés tecnológico en el área nuclear. La descripción cuantitativa de este fenómeno inducido en metales, utiliza las ecuaciones de la teoría de velocidades de reacción (*rate theory*), las cuales gobiernan la dependencia temporal del exceso de concentración de vacancias e intersticiales producidos por la radiación [3, 4, 5].

La mayoría de los pares intersticial-vacancia (defectos Frenkel) formados por irradiación con partículas masivas, se aniquilan dentro de la cascada de colisiones en ausencia de activación térmica [6]. Esta recombinación se debe a la inestabilidad mecánica del par cuando sus componentes están relativamente cercanos, siendo la simetría de la red un factor relevante, tal como se ha mostrado para simulaciones realizadas con potenciales interatómicos de pares, en redes de estructuras fcc [7], bcc [8] y hcp [9, 10, 11]. Dicha inestabilidad se describe mediante la así llamada *zona o volumen de recombinación*, que puede visualizarse como el volumen alrededor de un intersticial dentro del cual se produce recombinación con una vacancia, sin activación térmica.

En la interpretación corriente, los defectos Frenkel que sobreviven a este proceso son los principales responsables del crecimiento observado, mediante migración hacia los diversos sumideros de la red y absorción preferencial por parte de éstos.

Desde el punto de vista de la teoría de velocidades de reacción, hay varios factores que afectan al crecimiento bajo irradiación [12]:

- i) velocidad de producción de defectos
- ii) velocidad de aniquilación mutua de vacancias e intersticiales, a través de difusión y recombinación del par
- iii) velocidad de migración de defectos a los sumideros
- iv) velocidad de absorción por los diversos sumideros de la red.

En particular, (ii) se describe en términos de pares recombinados por unidad de volumen, R , mediante

$$R = C_i C_v \alpha^*,$$

donde α^* es el coeficiente de recombinación y C_i , C_v son las concentraciones de intersticiales y vacancias en exceso respecto de los valores de equilibrio térmico. Este coeficiente α^* depende principalmente de las propiedades del intersticial, esto es de su configuración y frecuencia de salto, así como del volumen de recombinación.

Brevemente, en este trabajo se determina, mediante la técnica de simulación por computadora descrita en el Capítulo 3, el volumen de recombinación de pares Frenkel para modelos de materiales Zr- α y Fe- α , de estructuras hcp y bcc respectivamente. Para ello se utilizan potenciales de muchos cuerpos del tipo átomo embebido (EAM), cuya descripción se realiza en el Capítulo 2. A partir de estos volúmenes y la migración propuesta para los defectos puntuales involucrados, se evalúan los coeficientes de recombinación α^* . La forma y dimensión del volumen de recombinación pueden ser afectadas por variaciones de las condiciones ambientales a las que están expuestos los materiales en servicio, por ejemplo las tensiones. Para estimar cualitativamente este efecto, se simulan también cristales sometidos a diferentes tensiones hasta valores correspondientes a deformaciones del 1%, y se observa el comportamiento de la zona de recombinación.

1.1 Configuraciones de intersticiales.

Para una red dada, las posibles configuraciones de intersticiales se infieren generalmente de consideraciones puramente geométricas. Si bien tradicionalmente las configuraciones estudiadas se restringieron a los sitios tetraedrales y octaedrales, tanto en redes cúbicas como en hexagonales, estudios posteriores de estática de defectos predijeron la posible existencia de otras configuraciones. Tales son el *dummbell*!! o *split*, que consiste en un par de átomos que comparten un sitio de red vacante orientados en una determinada dirección, y el *crowdion*, que corresponde a un átomo intersticial cuya distorsión se extiende a lo largo de una fila atómica compacta.

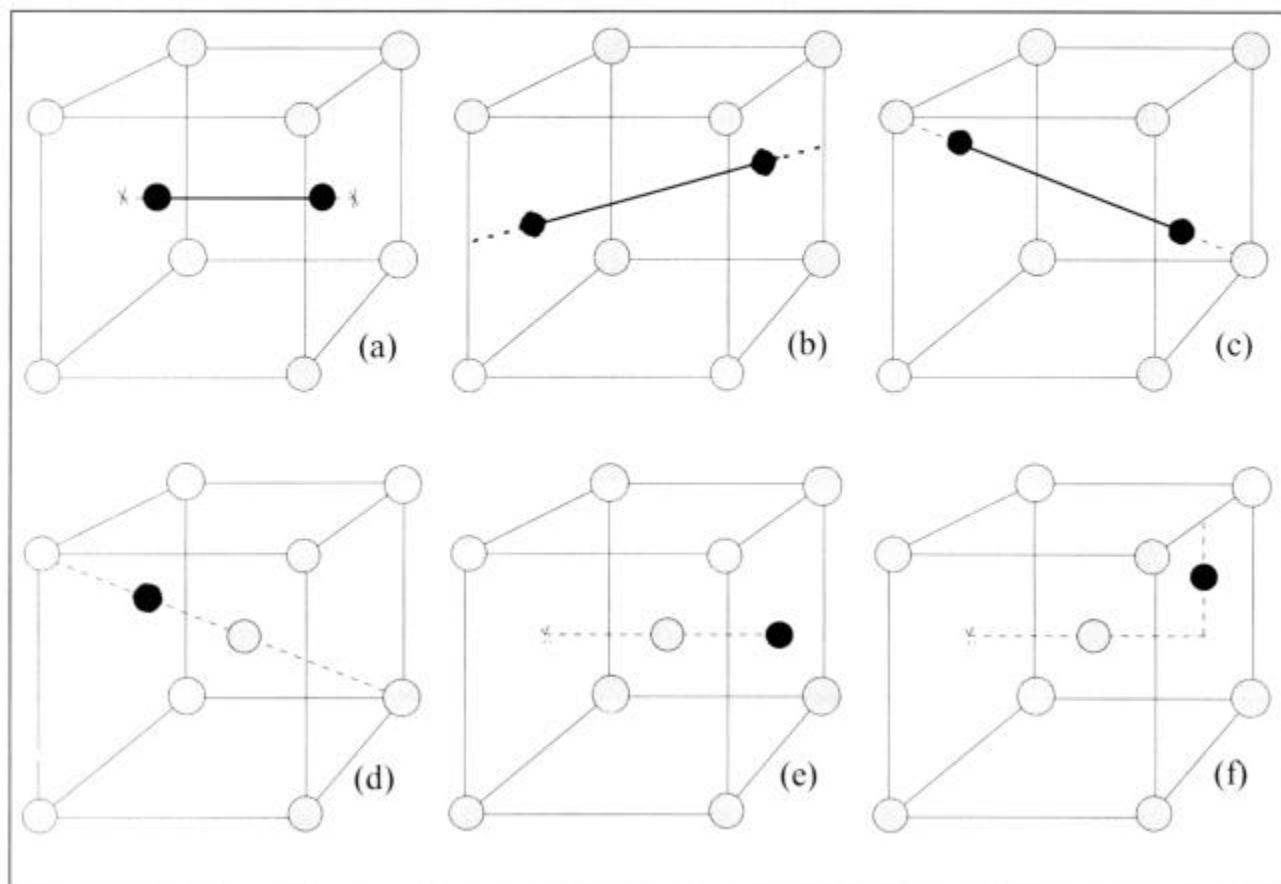
Dada su importancia a los efectos de este trabajo, se describen a continuación las configuraciones de autointersticiales normalmente consideradas en la literatura para las estructuras bcc y hcp,.

Autointersticiales en bcc

Johnson [13] considera las siguientes configuraciones aplicables a Fe- α

- Tetraedral T (Fig. 1-1f): Corresponde a posiciones del tipo $(\frac{1}{2} \frac{1}{4} 0)$, en el centro de un tetraedro irregular definido por dos átomos de los vértices y dos átomos de los centros de celdas adyacentes.
- Octaedral O (Fig. 1-1e): Se encuentra en los centros de inversión del tipo $(\frac{1}{2} 0 0)$, esto es, en el centro de las caras y en la mitad de las aristas de la celda cúbica.
- Dummbell $\langle 1 1 1 \rangle$ (Fig. 1-1c): par de átomos orientados en direcciones $\langle 1 1 1 \rangle$ compartiendo un sitio vacante.
- Dummbell $\langle 1 1 0 \rangle$ (Fig. 1-1b): ídem para direcciones $\langle 1 1 0 \rangle$.
- Dummbell $\langle 1 0 0 \rangle$ (Fig. 1-1a): ídem para direcciones $\langle 1 0 0 \rangle$.
- Crowdion C (Fig. 1-1d): Se ubica en el centro de inversión $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$, desarrollando su distorsión a lo largo de direcciones $\langle 1 1 1 \rangle$.

Fig. 1-1: Configuraciones intersticiales en una red bcc: (a) Split $\langle 100 \rangle$, (b) Split $\langle 110 \rangle$, (c) Split $\langle 111 \rangle$, (d) Crowdion $\langle 111 \rangle$, (e) Octaedral, (f) Tetradral.



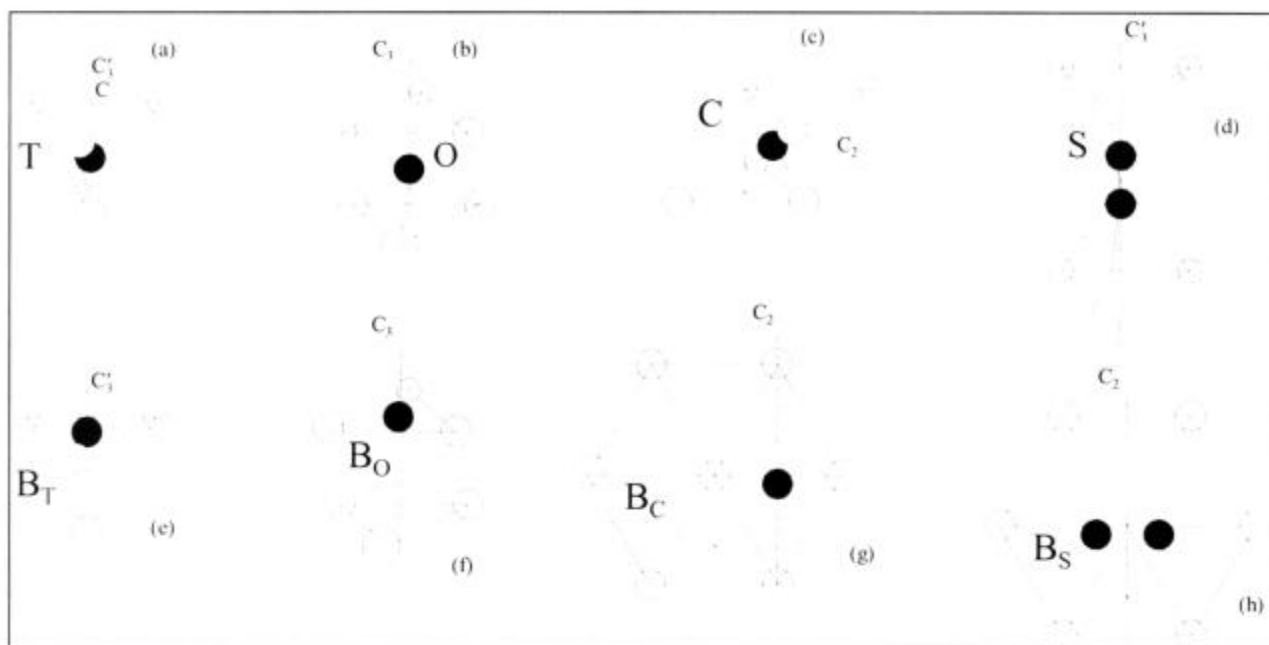
Autointersticiales en hcp

Se hace aquí referencia a algunos elementos de simetría por ser éstos menos corrientes que los de la red cúbica. Característico de todos los intersticiales es un eje de simetría C_n (rotación de $2\pi/n$). En la revisión de Frank [14] se muestran las siguientes configuraciones aplicables al Zr- α :

- T (Tetraedral) (Fig. 1-2a): El intersticio está ubicado sobre un eje C_3' en el centro del tetraedro formado por tres átomos de un plano basal y un átomo de un plano vecino.
- O (Octaedral) (Fig. 1-2b): Estos sitios están ubicados en centros de inversión sobre ejes C_3 . Nótese que C_3' pasa por nodos de la red en tanto que C_3 se ubica en los denominados *túneles abiertos* en el centro de un octaedro definido por tres átomos de un plano basal y tres de un plano basal vecino.

- C (Crowdion $\langle 2 \ 2 \ 0 \ 3 \rangle$) (Fig. 1-2c): El átomo intersticial está localizado en un centro de inversión entre dos átomos vecinos pertenecientes a planos basales adyacentes.
- S (Split o dumbbell, en la dirección del eje c) (Fig. 1-2d): Se trata de dos átomos en sitios intersticiales a lo largo de la dirección axial, en posiciones simétricas respecto de un nodo (vacante).
- B_T , B_O (Figs. 1-2e, 1-2f): Corresponden a proyecciones sobre el plano basal de los sitios T y O, respectivamente.
- B_C (Fig. 1-2g): Crowdion extendido a lo largo de direcciones compactas $\langle 1 \ 1 \ 2 \ 0 \rangle$
- B_S (Fig. 1-2h): Split o dumbbell, en direcciones $\langle 1 \ 1 \ 2 \ 0 \rangle$

Fig. 1-2: Configuraciones intersticiales en una red hcp: (a) T (Tetraedral), (b) O (Octaedral), (c) C (Crowdion $\langle 2 \ 2 \ 0 \ 3 \rangle$), (d) S (Split o dumbbell, en la dirección del eje c), (e) B_T , (f) B_O , (g) B_C , (h) B_S .



El estudio de las características de estos autointersticiales, en particular su estabilidad y energías y volúmenes de formación, E_i^f y V_i^f respectivamente, fue realizado por diversos autores y sus resultados evolucionaron conforme lo hacían los potenciales de interacción utilizados.

En la **Tabla 1.1** se reportan las E_i^f del Fe- α evaluadas con el potencial de pares de Johnson [13] ampliamente utilizado en la literatura, y con un potencial de muchos cuerpos tipo EAM [15].

Tabla 1.1: Energía de formación de intersticiales para Fe- α en eV.

Ref.	Octaedral O	Tetraedral T	Split <111>	Split <110>
[13] Pares	4.26	3.98	3.37	3.10
[15] EAM	inestable	inestable	4.34	4.15

Estos resultados predicen a las configuraciones Split <1 1 0> y <1 1 1> como las de menor energía, mientras que T y O son o bien de alta energía o inestables. Eventualmente T y O son sitios transitorios ocupados por los átomos intersticiales formados en una cascada de desplazamiento que luego decaen a los sitios estables mencionados [16]. Cabe destacar que existen resultados experimentales para Fe [17] y Mo [18] que señalan al dumbbell <110> como el más estable, en concordancia con los cálculos.

En lo concerniente a metales de estructura hcp hay una mayor dispersión de resultados, debido principalmente al tipo de potencial interatómico utilizado y en menor medida a los detalles del ajuste. En la **Tabla 1.2** se reportan los valores de E_i^f para los autointersticiales de mínima energía en Zr- α obtenidos en simulaciones hechas con potenciales de pares [19] y potenciales de muchos cuerpos [20]

Tabla 1.2: Energías de formación de intersticiales para Zr- α en eV.

Ref.	Configuración	E_i^f
[19] Pares	B _O	4.55
	T	4.70
[20] EAM	B _C	2.50
	B _S	2.51

Las configuraciones reportadas para potenciales de pares coinciden con las obtenidas por la mayoría de los autores, por ejemplo Fuse en Zr- α [11], Johnson-Beeler en Ti [21], Bacon

[22] con potenciales modelo para la estructura hcp. Cálculos más recientes obtenidos con EAM cuidadosamente ajustados para reproducir las cinco constantes elásticas en Zr y Ti [23, 24, 25] coinciden también con los reportados en la Tabla 1.2. Por otro lado, Oh y Johnson [26] con potenciales EAM ajustados a promedios de Voigt de constantes elásticas, obtienen como configuración estable el intersticial C en Mg, Zr y Ti; el mismo resultado obtienen Igarashi Khantha y Vitek [27] para una serie de metales hcp, pero con potenciales que tienen inconvenientes en la zona repulsiva de cortas distancias.

1.2 Volumen de recombinación. Antecedentes.

Las zonas de recombinación en Fe- α y Zr- α reportadas hasta la fecha, han sido evaluadas utilizando SC y potenciales interatómicos de pares. Se muestran a continuación los resultados obtenidos por Mikhlin - Nelaev [8] y J. R Beeler [16] en Fe- α , M. Fuse [11] en Zr- α y De Diego - Bacon [10] en materiales hcp modelos.

Las Figuras 1-3 y 1-4 representan la zona de recombinación mediante los sitios vacantes inestables (■) en el entorno de un intersticial fijo en el centro (●), en tanto que la Figura 1-5 representa la zona de recombinación desde el punto de vista inverso al anterior, es decir con sitios de intersticiales inestables en el entorno de una vacancia en el centro.

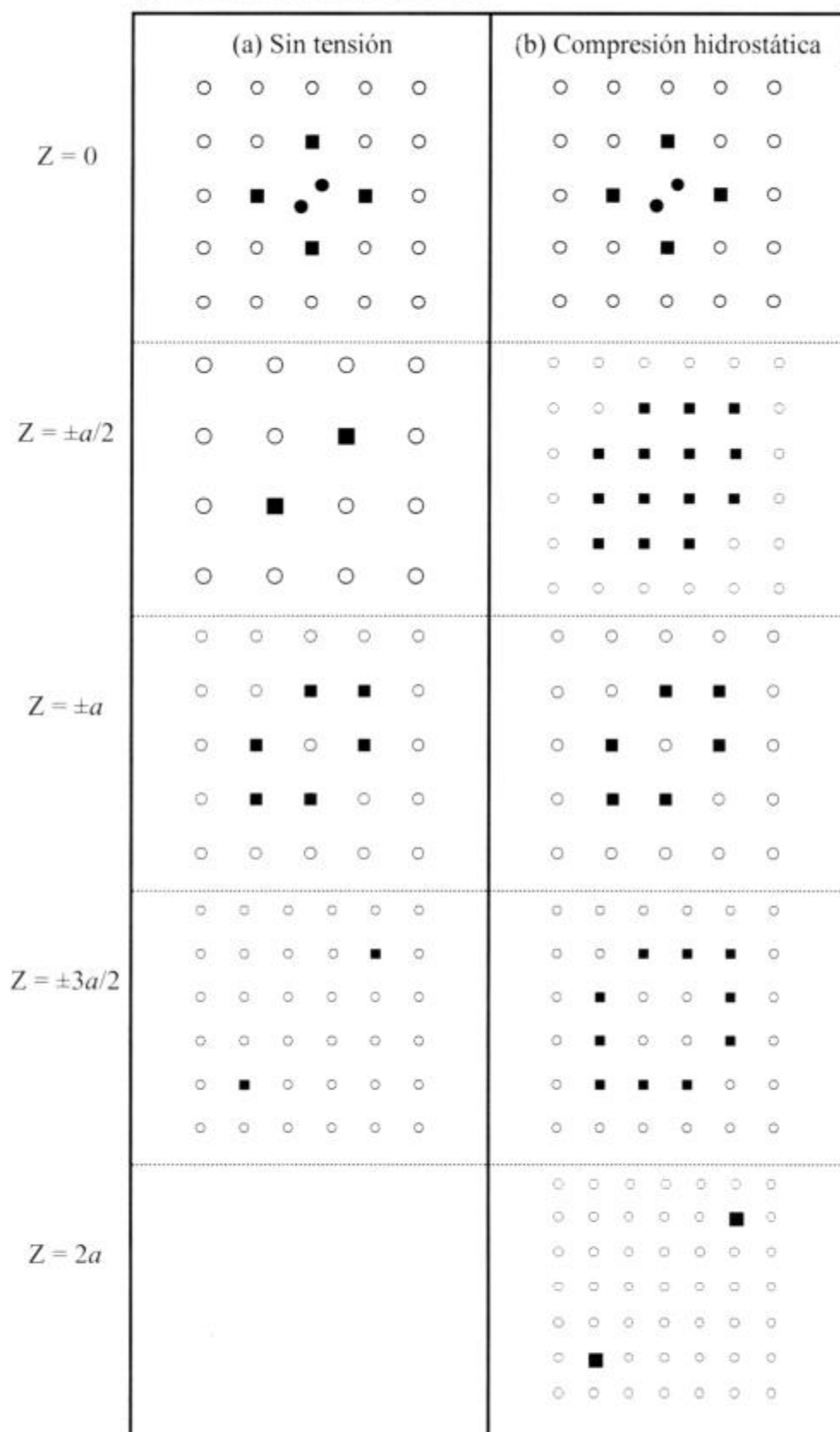
Mikhlin - Nelaev [8]:

Utilizaron un modelo de potenciales de pares, de Erginsoy - Vineyard [28], el cual como se ha visto, predice como más estable a la configuración de intersticial Split $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$. La zona de recombinación se muestra en la Figura 1-3 (a).

Estos autores han simulado además bajo las siguientes condiciones mecánicas

- compresión hidrostática (correspondiente a una deformación del 0.1%) de aproximadamente 4.7 Kbar (470 MPa), observando un incremento en la zona de recombinación que pasó a abarcar 68 sitios (Fig. 1-3 (b)) sobre 24 iniciales,
- compresión uniaxial en las direcciones $[0\ 0\ 1]$ y $[1\ 1\ 1]$. En ambos casos se observó un pequeño incremento de sólo 4 sitios, preferentemente ubicados en las direcciones perpendiculares a la dirección de aplicación de las tensiones.

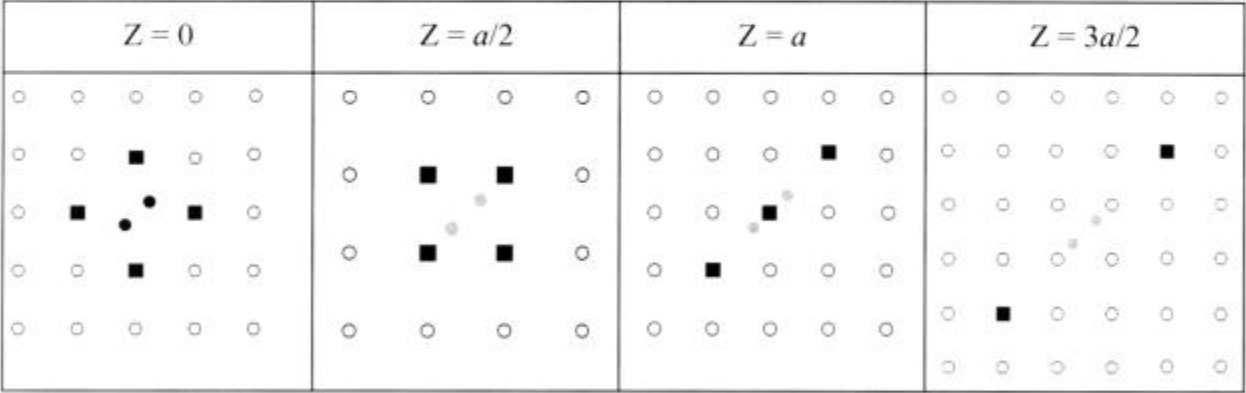
Fig. 1-3: (Mikhlin - Nelaev) Split [110], potencial de Erginsoy et al. (a) Sin tensión, 24 sitios. (b) Compresión hidrostática, 68 sitios.



J. R. Beeler Jr. [16]:

Utiliza un modelo de potenciales de pares basado en los potenciales de Erginsoy et al. [28] y Johnson [13], que también predice al Split [110] como el intersticial más estable. La zona de recombinación se muestra en la Figura 1.4.

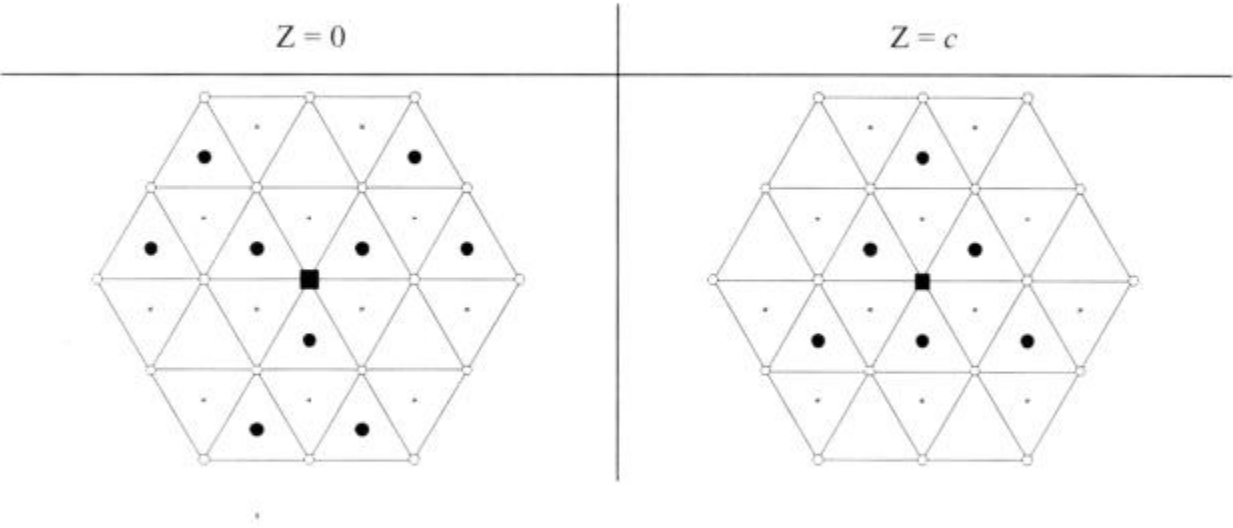
Figura 1.4: Zona de recombinación con potencial m2, para el Split [110]



M. Fuse [11]:

Desarrolla un potencial de Zr que predice los intersticiales B_0 y C como los más estables. La zona de recombinación para el intersticial B_0 se muestra en la Figuras 1.5.

Figura 1.5: Zona de recombinación con el intersticial B_0 .



De Diego - Bacon [10]: {De Diego - Bacon con los tres modelos de potenciales ti12, lj56 [29] y na56 [30]}.

En este caso se utilizaron tres modelos de potenciales; uno de corto rango (ti12) [21], un potencial de Lennard - Jones [29] llamado lj56, y el na56 reportado por Basinski et al. [30]. Estos potenciales predicen una estabilidad relativa de autointersticiales diferente: para el ti12 y na56 es el Bo el más estable en tanto que para el lj56 es el C el más estable. Asimismo, el número de sitios inestables (volumen de recombinación) en torno al B_O es de 3 y 48 para los modelos ti12 y na56 respectivamente, donde se observa una forma esencialmente bidimensional en este último caso (sólo el plano que contiene al intersticial y los dos planos vecinos más próximos), mientras que para el intersticial C (potencial lj56) el número de sitios es también 48 pero con una marcada distribución tridimensional.

Del análisis de los resultados obtenidos para el volumen de recombinación utilizando potenciales de pares, se tiene que dicha zona depende principalmente de dos factores: del sitio y la configuración del autointersticial estable, y de los detalles del potencial.

2. Potenciales.

La parte esencial del diseño de los modelos matemáticos para la SC de defectos, consiste en definir a la energía de la red como una función de las posiciones de los átomos de la misma. Durante las décadas del 60' y 70' la aproximación de pares se usó casi con exclusividad para tal fin [1]; ello debido principalmente a las limitaciones de la capacidad de cálculo de la época y a la complejidad del problema. A principio de los 80', acompañando el desarrollo tecnológico (hardware), se desarrollaron potenciales que incluyen algunos aspectos de la interacción de muchos cuerpos, siendo aún suficientemente económicos para implementar en SC [32, 33]. Una breve reseña de ambos modelos se presenta a continuación.

2.1 Modelo de potencial de pares.

Los primeros modelos de interacción atómica consideraron que los átomos interactúan unos con otros mediante fuerzas entre dos cuerpos, es decir, mediante potenciales de pares. La energía total de un sistema se escribe entonces como

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(R_{ij}), \quad (2.1)$$

donde los índices i, j indican posiciones atómicas, y $R_{ij} = |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|$ es la distancia entre ellos. La forma funcional de V , que puede o no tener un basamento teórico, contiene parámetros libres que se ajustan de manera tal que el modelo sea capaz de reproducir algunas propiedades físicas conocidas del material, tales como las constantes elásticas, parámetros de red, etc.

Un potencial de la forma (2.1) que mantenga la red cristalina libre de tensiones (potencial de equilibrio) verifica las relaciones de Cauchy entre sus constantes elásticas. Para redes cúbicas las mismas se reducen a $C_{12} = C_{44}$ y para hcp $C_{13} = C_{44}$ [33]. Experimentalmente estas relaciones casi nunca se cumplen, por lo cual la red cristalina estará tensionada (presión de Cauchy) bajo la acción de V si se han de satisfacer simultáneamente los valores

experimentales del parámetro de red y constantes elásticas. En este caso se dice que V es un *potencial de no-equilibrio*.

Para subsanar este inconveniente, se agrega a la expresión de la energía un término $E(\Omega)$ que depende del volumen macroscópico Ω [34]. De esta manera las constantes elásticas pueden ser ajustadas, ya que el término $E(\Omega)$ suministra la presión necesaria para balancear la presión de Cauchy. Subsisten sin embargo dos problemas :

- a) Por construcción, los potenciales de pares predicen valores aproximadamente iguales para las energías de cohesión E_{coh} y de formación de vacancia E_f^V , lo cual no concuerda con las observaciones experimentales para las cuales $E_f^V \approx \frac{E_{coh}^V}{3}$ [32].
- b) Dado el término adicional $E(\Omega)$ dependiente del volumen Ω , cualquier ambigüedad en la definición de dicho volumen puede invalidar los resultados de simulaciones que involucren variaciones importantes de la densidad atómica, por ejemplo en cálculos de fractura donde deben considerarse superficies internas.

2.2 Modelo de potencial de muchos cuerpos.

El modelo de interacción de muchos cuerpos de los potenciales utilizados en este trabajo es el llamado *método de átomo embebido* (EAM, siglas de Embedded Atom Method) desarrollado por Daw y Baskes (DB) [31]. Se basa en las teorías anteriores del *cuasiátomo* [35] y del *medio efectivo* [36], las cuales fueron desarrolladas para tratar impurezas químicamente activas e.g. H en metales. En este esquema, se supone que una impureza experimenta el efecto de un medio ambiente localmente uniforme. Stott y Zaremba [35] demostraron que la energía de una impureza en un medio dado es un funcional de la densidad electrónica de dicho medio no perturbado (i.e. sin la impureza):

$$E = \mathfrak{F}_{Z,R}[\rho_h], \quad (2.1)$$

donde ρ_h es la densidad electrónica del medio (*host*) no perturbado, Z y R son el tipo y la posición de la impureza respectivamente.

Como $\mathfrak{J}$ es un funcional universal independiente del medio y de forma desconocida, se propuso la aproximación según la cual la energía depende sólo del entorno inmediato de la impureza [36], o equivalentemente, que la impureza experimenta una densidad localmente uniforme [35]. A este nivel de aproximación, la energía de la impureza depende sólo de la densidad del gas de electrones donde está inmersa.

Basados en este concepto, DB consideran a cada átomo de un sistema como una impureza embebida en un medio formado por todos los demás átomos, e indican que la energía total podría expresarse como:

$$E_{tot} = \sum_i F(\rho_i) , \quad (2.2)$$

donde F es la *energía de embebido* y ρ_i es la densidad del medio en la posición R_i (sin el átomo i correspondiente).

Sin embargo la suposición de extrema localidad o completa uniformidad del medio, conduce a que la ecuación (2.2) genere propiedades irreales del sólido (ver Apéndice A). Como además la ec. (2.2) desprecia la repulsión entre carozos iónicos DB agregan a manera de corrección, un término de interacción de pares que dé cuenta de dicha repulsión:

$$E_{tot} = \sum_i F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V(R_{ij}) \quad (2.3)$$

donde V es un potencial de pares (standard) y ρ_i se evalúa como la superposición de contribuciones radiales de los átomos individuales:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \phi(R_{ij}) \quad (2.4)$$

Un punto de vista diferente ofrece el modelo de Finnis y Sinclair (FS) [32], quienes incorporan el carácter esencial de banda de la cohesión metálica. En este modelo, la energía total de un conjunto de átomos en las posiciones $\{\mathbf{R}_i\}$ se escribe como en (2.3) pero tomando $F(\rho) = -A\sqrt{\rho}$ con $A > 0$, por analogía con los resultados de la teoría de enlaces fuertes (tight-binding). Según esta teoría la energía cohesiva por átomo varía como $\sqrt{z}$, siendo z la

coordinación atómica; $\phi(R)$ puede entonces interpretarse como la suma de cuadrados de las integrales de solapamiento [37].

Puede verse que las formas funcionales de los esquemas de DB y FS son esencialmente equivalentes.

Es necesario destacar una ventaja de estos potenciales de muchos cuerpos respecto del modelo de pares y es que, al depender de una densidad ρ_i siempre posible de definir, sortean el problema de la ambigüedad en la definición del volumen. También permiten ajustar E_{coh} y E_f^I de manera independiente.

2.3 Esquema de ajuste de los potenciales.

Para los potenciales utilizados en el presente trabajo [20, 15] $\phi(R)$ en la ecuación (2.4) es una función de apantallamiento del tipo Thomas-Fermi, con rango de interacción hasta un cierto valor r_c (radio de corte).

$$\phi(x) = \phi_0 f(x) \quad (2.5)$$

con

$$f(x) = \begin{cases} \frac{\exp(-5x)}{x}, & x \leq r_m \\ (x - r_c)^3 (a_1 x^2 + a_2 x + a_3), & r_m < x < r_c \\ 0, & r_c \leq x \end{cases} \quad (2.6)$$

donde ϕ_0 es una constante elegida tal que la densidad de red perfecta $\rho_0 = 1$, x es la distancia medida respecto a la separación entre primeros vecinos en el equilibrio r_{1e} ($x = \frac{r}{r_{1e}}$), y $f(x)$ es una función continua hasta su derivada segunda, de manera que fijando el punto de empalme r_m e imponiendo continuidad de la función y de sus derivadas primera y segunda en ese punto, se calculan los coeficientes a_1 , a_2 y a_3 .

Para el potencial de pares se elige una función polinómica cúbica por tramos de la forma

$$V(x) = \sum_{k=1}^n A_k (x_k - x)^3 H(x_k - x), \quad x_k < x_{k+1} \quad (2.7)$$

donde $H(x)$ es la función de Heaviside, x_k los puntos de empalme, y A_k los parámetros libres que se determinan por medio de ecuaciones a datos experimentales. Esta forma asegura continuidad hasta las derivadas segundas y flexibilidad para el ajuste. En el caso del Zr- α [20] $n = 7$, y en el caso del Fe- α [15] $n = 4$. Suele agregarse un nodo ($k = 0$) a la (2.7) para distancias menores que primeros vecinos a fin de tener control adecuado de la zona repulsiva del potencial.

En la red hcp se ajustan los valores del parámetro de red a , la relación c/a , la energía de cohesión E_{coh} , un valor aproximado de la energía de formación de vacancia E_f^v y las cinco constantes elásticas independientes C_{ij} . En la red bcc se ajustan los valores experimentales de a , E_{coh} , E_f^v y las tres constantes elásticas independientes. Los datos experimentales utilizados se reportan en las Tablas 2.1 y 2.2, y los coeficientes que definen los potenciales en las Tablas 2.3 y 2.4, para Zr- α y Fe- α respectivamente.

Para la situación de red perfecta el esquema de ajuste empleado permite separar los términos $V(R)$ de $F(\rho)$. De este modo $V(R)$ queda determinada completamente, pero $F(\rho)$ sólo para densidades cercanas a la de equilibrio ρ_0 . Para densidades distintas de ρ_0 , los valores de $F(\rho)$ se determinan numéricamente restando la contribución de pares V a la energía total del cristal. Esta se calcula por medio de la ecuación universal de estado de Rose et al.[38], que expresa la energía de una red cristalina para variaciones uniformes del parámetro de red a según,

$$E(a) = E_{\text{Coh}} (1 + a^*) \exp(-a^*), \quad (2.8)$$

donde $a^* = \beta \left(\frac{a}{a_0} - 1 \right)$, con a_0 el parámetro de red en equilibrio, y $\beta^2 = \frac{9\Omega B}{E_{\text{Coh}}}$, siendo Ω el volumen atómico y B el módulo de volumen.

Entonces para $F(\rho)$ se tiene

$$F(\rho_i) = E(a^*) - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V(R_{ij}), \quad (2.9)$$

siendo R_{ij} función de a . Este parámetro determina simultáneamente un valor de ρ , de acuerdo a la ecuación (2.4), con lo cual se obtienen los valores de ρ y $F(\rho)$ que se tabulan.

Tabla 2.1: Zr- α . Valores experimentales utilizados en el ajuste; a (Å), E_{coh} y E_f^v (eV) y C_{ij} (eV/Å³)[†]

a	c/a	E_f^v	E_{coh}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
3.232	1.593	1.6	6.24	0.8951	0.4544	0.4076	1.0281	0.1997

Tabla 2.2: Fe- α . Valores experimentales utilizados en el ajuste. C_{ij} (eV/Å³)

a [Å]	E_f^v [eV]	E_{coh} [eV]	C_{11}	C_{12}	C_{44}
2.866	1.79	4.28	1.5103	0.9143	0.699

Tabla 2.3: Parámetros del potencial ajustado a las propiedades del Zr- α . Las distancias están en unidades de separación entre primeros vecinos en el equilibrio. (a) $f(x)$. (b) $V(x)$ (eV)

(a) $f(x)$		(b) $V(x)$		
		k	x_k	A_k
r_c	1.65	0	0.9837	0.0
r_m	1.3	1	1.0	-38.4084159
a_f	-0.44417136	2	1.05	36.9240324
a_2	1.07926027	3	1.55	-6.0670690
a_3	-0.67936231	4	1.60	8.4563250
		5	1.65	-4.6893208
		6	1.70	7.9557179
		7	1.75	-5.6449389

Tabla 2.4: Parámetros del potencial ajustado a las propiedades del Fe- α . Las distancias están en unidades de separación entre primeros vecinos en el equilibrio. (a) $f(x)$. (b) $V(x)$ (eV)

(a) $f(x)$		(b) $V(x)$		
		k	x_k	A_k
r_c	1.40	0	0.999	-60.00000
r_m	1.10	1	1.020	94.41605
a_f	-49.93530	2	1.030	-45.22689
a_2	101.83017	3	1.380	-139.68602
a_3	-53.55374	4	1.400	124.05856

[†] $1 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^3} = 160.2 \text{ GPa}$.

3. Método de cálculo.

La mecánica del continuo no es en general aplicable en zonas del material cercanas al núcleo de un defecto, dado que la magnitud de la distorsión de la red en esas zonas impide la aplicación de la elasticidad lineal. Por este motivo se han desarrollado métodos de análisis basados en modelos atómicos, que describen la configuración de la red en equilibrio con el defecto. Dos de los métodos más importantes son el método de la función de Green discreta, que consiste en representar al defecto mediante un conjunto de fuerza efectivas actuantes sobre sus átomos vecinos, y el de Simulación por Computadora que se describe a continuación.

3.1 Técnica de simulación por computadora.

En términos generales, esta técnica consiste en minimizar numéricamente la energía de un arreglo atómico para hallar la configuración de equilibrio. Este arreglo atómico consiste en un pequeño volumen del material al que frecuentemente se denomina *cristalito*, cuyo tamaño es del orden de algunos miles de átomos en el cálculo presente, y al cual se aplican condiciones de contorno apropiadas de manera tal de simular el resto del material.

El código de cálculo utilizado en este trabajo es una versión del DEVIL [39], cuyo esquema básico de funcionamiento es como sigue:

- El programa genera la estructura cristalina que se desea simular, a partir del suministro de los vectores de la base y del motivo. El número de nodos de la red estará limitado por la capacidad de almacenamiento de la máquina.
- Es posible indicar la forma geométrica del bloque de simulación que debe generar. Para cálculos con defectos puntuales es conveniente trabajar con un cristalito de forma esférica, en tanto que para dislocaciones, por ejemplo, se puede considerar un cilindro en cuyo eje se ubica la línea de la dislocación.

- Los átomos se vinculan entre sí por medio de algún potencial interatómico como los descritos en el Capítulo 2. Estos potenciales son los encargados de mantener cohesionada la red y de reproducir el comportamiento elástico del material.
- Se simula entonces el defecto microestructural: si es una vacancia se indica de cuál nodo de la red debe quitarse un átomo; si se trata de un intersticial se dan las coordenadas donde habrá de ubicarse el átomo extra.
- La introducción del defecto eleva la energía del sistema, que modificará las posiciones atómicas de manera tal de disminuirla (relajación de la red). La minimización de la energía configuracional se realiza por el método de los gradientes conjugados [40]. El mismo consiste básicamente en aplicar a los átomos ciertos desplazamientos a lo largo de direcciones conjugadas (ver Apéndice II) y calcular la energía configuracional correspondiente a las nuevas posiciones atómicas. Este proceso se repite tantas veces como sea necesario hasta hallar la configuración de equilibrio correspondiente a la red con el defecto, de manera tal que la fuerza sobre cada átomo sea nula y la energía configuracional un extremo (en general un mínimo).

La Figura 3.1 esquematiza la estructura del cristalito de simulación, que se divide en dos regiones:

Zona I: una región interior que contiene el defecto, y cuyos N_I átomos pueden variar sus coordenadas libremente por lo cual se llama también *zona libre*. El tamaño de esta zona debe ser tal que incluya la anarmonicidad del defecto [41].

Zona II: una región exterior que rodea a la zona I, donde se aplican las condiciones de contorno. En este caso, los átomos de la región externa se fijan a sus posiciones de red perfecta. El tamaño de esta zona se determina de acuerdo al alcance del potencial de interacción.

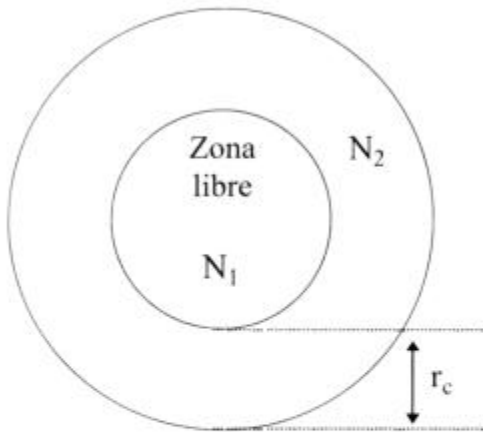


Figura 3.1:

División en regiones del cristalito simulado. N_1 es el número de átomos en la Zona I. N_2 incluye los átomos de la Zona I más aquellos hasta una distancia r_c igual al alcance de los potenciales V y ϕ .

Para los potenciales de muchos cuerpos como los utilizados en este trabajo, la energía configuracional a minimizar es, de acuerdo a las ecuaciones (2.3, 2.4):

$$E = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=i+1}^{N_2} V(R_{ij}) + \sum_{i=1}^{N_2} F(\rho_i) \quad ; \quad (3.1)$$

con

$$\rho_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_2} \phi(R_{ij}) \quad (3.2)$$

donde N_2 incluye los N_1 átomos de la zona I y todos los de la zona II.

3.2 Formulación general del coeficiente de recombinación.

Se supone que ocurre recombinación espontánea siempre y cuando un intersticial salta hacia alguno de los miembros de Z_{vi} sitios de intersticial inestables que rodean una vacancia ó, inversamente, cuando una vacancia salta hacia un miembro de un conjunto de Z_{iv} sitios de vacancia inestables que rodean un intersticial.

Sea n_i^j el número de sitios de intersticial que no son a la vez miembros del conjunto Z_{vi} , y que son vecinos próximos al miembro j -ésimo de dicho conjunto; sea v_i^{jk} la frecuencia de salto hacia el sitio j -ésimo de un intersticial situado en el sitio k -ésimo (del conjunto de n_i^j sitios). Entonces si C_i y C_v son las fracciones de sitios ocupados por vacancias e intersticiales respectivamente, la velocidad de recombinación R_{vi} debida a saltos de intersticiales es:

$$R_{vi} = C_i \left[\sum_{j=1}^{Z_{vi}} \left(\sum_{k=1}^{n_i^j} v_i^{jk} \right) \right] C_v. \quad (3.3a)$$

La contribución correspondiente asociada con el salto de vacancias es:

$$R_{iv} = C_v \left[\sum_{j=1}^{Z_{iv}} \left(\sum_{k=1}^{n_v^j} v_v^{jk} \right) \right] C_i. \quad (3.3b)$$

de manera que la velocidad de recombinación total R es:

$$R = (\alpha_{vi} + \alpha_{iv}) C_i C_v = \alpha^* C_i C_v, \quad (3.4)$$

donde

$$\alpha_{vi} = \sum_{j=1}^{Z_{vi}} \left(\sum_{k=1}^{n_i^j} v_i^{jk} \right); \quad \alpha_{iv} = \sum_{j=1}^{Z_{iv}} \left(\sum_{k=1}^{n_v^j} v_v^{jk} \right) \quad (3.5)$$

Si se establece que $v_i^{jk} = v_i$ y $v_v^{jk} = v_v$ para todos los saltos $k \rightarrow j$, el coeficiente de recombinación total $\alpha^* = \alpha_{vi} + \alpha_{iv}$, puede escribirse como:

$$\alpha^* = A_{vi} v_i + A_{iv} v_v \quad (3.6)$$

donde

$$A_{vi} = \sum_{j=1}^{Z_{vi}} n_i^j \quad y \quad A_{iv} = \sum_{j=1}^{Z_{iv}} n_v^j .$$

Como en general $v_i \gg v_v$, y $A_{vi} \approx A_{iv}$, se tiene entonces:

$$\alpha^* \cong A_{vi} v_i \tag{3.7}$$

En un ejemplo sencillo de cómo deben computarse estas cantidades, se supone la red hipotética mostrada en la Fig. 3.2 en la cual Z_{vi} sitios de intersticial (○,●), vecinos próximos de una vacancia (■), forman una subred cúbica simple con la vacancia en el centro del cubo. El miembro j -ésimo de Z_{vi} (●) tiene 6 sitios vecinos próximos, de los cuales $n^j = 3$ (▲) no pertenecen a Z_{vi}

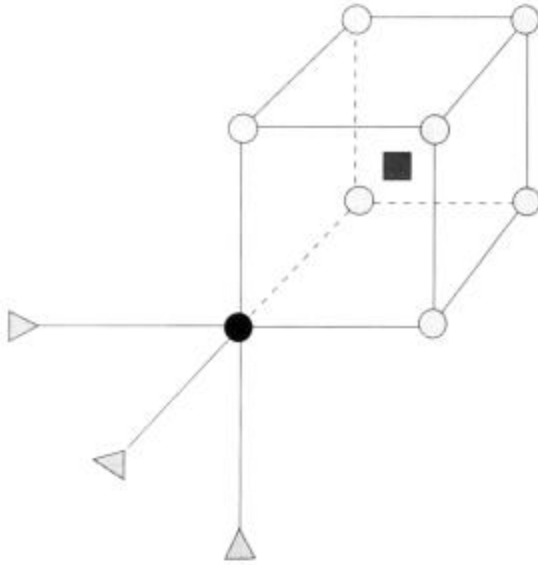


Figura 3.2: Los círculos (○,●) indican los $Z_{vi} = 8$ sitios de intersticiales vecinos próximos de una vacancia (■). $n^j = 3$ (▲), para $j = 1, \dots, 8$

Hechas las simplificaciones que conducen a la ec. (3.6), el valor que resulta para el α^* de este ejemplo es:

$$\alpha^* \cong A_{vi} v_i = \left(\sum_{j=1}^{Z_{vi}=8} n_i^j \right) v_i = 24 v_i$$

3.3 Cálculo del volumen de recombinación.

El volumen de recombinación se evaluó siguiendo los lineamientos generales de la Sección 3.1, adaptados al caso particular de interés de la siguiente manera:

1º Las redes bcc y hcp del Fe- α y Zr- α respectivamente, se generaron a partir de los vectores base y motivo de la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Vectores generatrices de las redes simuladas, en unidades del parámetro de red a :

	Fe- α	Zr- α
Vectores fundamentales	(1 0 0), (0 1 0), (0 0 1)	(1 0 0), ($\frac{1}{2}$ $\sqrt{3}/2$ 0), (0 0 c/a)
Motivo	(0 0 0), ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)	(0 0 0), ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}\sqrt{3}$ $c/2a$)

2º Como se ha mencionado en 3.1, dado que se simularon defectos puntuales se trabajó con cristalitos de forma esférica cuyas dimensiones, junto con los valores de los parámetros de red se indican en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Dimensiones de las zonas de simulación y parámetros de red.

	a [Å]	c/a	N_1 (zona I)	N_2 (zona II)
Fe- α	2.866	1	4300	18500
Zr- α	3.232	1.593	4000	24000

3º Los potenciales interatómicos (EAM) suministrados como datos de entrada al código de cálculo fueron tomados de las Ref. [15] para el Fe- α y Ref. [20] para el Zr- α .

4º Los intersticiales se ubicaron en las posiciones correspondientes a las configuraciones más estables (Capítulo 1) predichas por los potenciales EAM referidos:

- Split<110> en la red del Fe- α : una vacancia en el origen de coordenadas (0 0 0) y dos átomos en las posiciones ($-\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$ 0) y ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0).
- B_C en la red del Zr- α : un átomo extra en la posición ($\frac{1}{2}$ 0 0).

5º Con los intersticiales correspondientes en cada una de las redes, ubicados conforme a lo expuesto en (IVº), el volumen de recombinación se determinó simulando vacancias (de a una) en las proximidades de dichos intersticiales. Por cada par Frenkel así generado se ejecutó el programa DEVIL [39], al cabo del cual se constataba si la minimización de la energía del sistema conducía o no a la recombinación del par. Esta operación se llevó a cabo explorando todos los sitios vacantes, comenzando por los vecinos más próximos al intersticial, y luego aquellos a distancias mayores hasta verificar que la recombinación del par ya no es posible. La colección de todos aquellos sitios donde se ha comprobado la recombinación del par, constituye la zona de recombinación.

La aplicación de estos pasos da como resultado el volumen de recombinación desde el punto de vista del intersticial. Sin embargo, como se ha mencionado en la Sección 3.2, la frecuencia de saltos de vacancias es mucho menor (varios ordenes de magnitud) que la de saltos de intersticiales, que es entre las dos la *especie rápida*. Sigue de aquí que la contribución al coeficiente de recombinación de los saltos de vacancias es despreciable frente a la de los saltos de intersticiales (ec. 3.7) y, a los efectos del cálculo de dicho coeficiente, es entonces preciso determinar el volumen de recombinación desde el punto de vista de la vacancia. La confección de la zona de recombinación formada por todos los sitios de intersticiales inestables que recombinan con una vacancia fija en un sitio de la red se explicará detalladamente en el Capítulo 4.

3.4 Volumen de recombinación con la red sujeta a tensiones.

Como se mencionó en la Introducción, se ha estudiado el efecto sobre el volumen de recombinación de determinados estados de tensiones aplicadas al cristalito, que representen aquellas a las cuales pueden estar sometidos algunos componentes en servicio. La manera de implementar dichos estados de tensión es a través de las deformaciones asociadas.

Dentro de la Teoría de la Elasticidad se tiene:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3, \quad (3.8)$$

donde σ_{ij} y ε_{kl} son los tensores de tensión y deformación respectivamente y C_{ijkl} es el tensor de constantes elásticas que en notación de Voigt, para las estructuras bcc y hcp, asume las formas siguiente:

$$\begin{array}{cc}
 \text{Fe-}\alpha & \text{Zr-}\alpha \\
 C_{ij}^{Fe} = \left[\begin{array}{ccc|ccc} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{array} \right] & C_{ij}^{Zr} = \left[\begin{array}{ccc|ccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \end{array} \right]
 \end{array}$$

Los valores de las constantes elásticas C_{ij} del Fe- α y Zr- α utilizados son los de las **Tablas 2.2 y 2.1** respectivamente.

Determinando el estado de tensiones σ que se quiere simular, se tiene a partir de (3.8) el estado de deformaciones asociado

$$\varepsilon = \mathbf{C}^{-1} \sigma \quad (3.9)$$

con $\mathbf{C}^{-1}$ para el Fe- α dado por

$$C_{Fe}^{-1} = \left[\begin{array}{ccc|ccc} f_1 & f_2 & f_2 & 0 & 0 & 0 \\ f_2 & f_1 & f_2 & 0 & 0 & 0 \\ f_2 & f_2 & f_1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & f_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & f_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & f_3 \end{array} \right], \quad \text{con} \quad \begin{cases} f_1 = 2.92483390 \\ f_2 = -1.2945754, \\ f_3 = 1.43061520 \end{cases} \quad [f_i] = \frac{\text{\AA}^3}{\text{eV}} \quad (3.10)$$

Por su parte, C^{-1} para el Zr- α está dado por

$$C_{Zr}^{-1} = \left[\begin{array}{ccc|ccc} z_1 & z_2 & z_3 & 0 & 0 & 0 \\ z_2 & z_1 & z_3 & 0 & 0 & 0 \\ z_3 & z_3 & z_4 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & z_5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & z_5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & z_6 \end{array} \right], \quad \text{con} \quad \begin{cases} z_1 = 1.621742784 \\ z_2 = -0.64737463 \\ z_3 = -0.38629746 \\ z_4 = 1.278970615 \\ z_5 = 5.007511027 \\ z_6 = 4.538234627 \end{cases}, \quad [z_i] = \frac{\text{\AA}^3}{eV} \quad (3.11)$$

De esta manera, en la red sujeta a un determinado σ los vectores se deforman según ε , y pueden obtenerse como:

$$\overline{R'} = (\mathbf{I} + \varepsilon) \overline{R} \quad (3.12)$$

donde $\mathbf{I}$ es la matriz unitaria, ε el tensor deformación, $\overline{R}$ es un vector de la red sin deformaciones (tensiones) y $\overline{R'}$ el vector correspondiente en la red deformada (tensionada). En particular, se aplicó la ecuación (3.12) a los vectores base y motivo que generan la red así como a las coordenadas del defecto, en el paso (1°) de la sección 3.2.

Los estados de tensión simulados fueron los siguientes:

3.4.1. Compresión hidrostática

$$\sigma = \sigma_0 \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Fe- α :

De (3.9) y (3.10) se tiene para el Fe- α que

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(f_1 + 2f_2) \\ -(f_1 + 2f_2) \\ -(f_1 + 2f_2) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \sigma_0 = \begin{bmatrix} -0.335683 \\ -0.335683 \\ -0.335683 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \sigma_0$$

Se han considerado los dos casos siguientes

- $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = -10^{-3}$, de manera que el valor de σ_0 es

$$\sigma_0 = \frac{10^{-3}}{f_1 + 2f} = 2.979 \cdot 10^{-3} \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^3} = 477.236 \text{ MPa.}$$

- $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = -10^{-2}$, con lo cual $\sigma_0 = 4.77 \text{ GPa.}$

Zr- α :

Análogamente, de (3.9) y (3.11) se tiene para el Zr- α que

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(z_1 + z_2 + z_3) \\ -(z_1 + z_2 + z_3) \\ -(z_3 + z_3 + z_4) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \sigma_0 = \begin{bmatrix} -0.5880706 \\ -0.5880706 \\ -0.5063757 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \sigma_0$$

Como en el caso del Fe- α , se simularon también dos magnitudes de tensión-deformación:

- $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -10^{-3}$, de donde

$$\sigma_0 = \frac{10^{-3}}{z_1 + z_2 + z_3} = 1.7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^3} = 272.416 \text{ MPa, y } \varepsilon_3 = -0.86108 \cdot 10^{-3}.$$

- $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -10^{-2}$, con lo cual $\sigma_0 = 1.7 \cdot 10^{-2} \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^3} = 2.724 \text{ GPa, y } \varepsilon_3 = -0.86108 \cdot 10^{-2}.$

3.4.2. Compresión uniaxial a lo largo de la dirección [0 0 1] en Fe- α

$$\sigma = \sigma_0 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\text{De (3.9) y (3.10) resulta } \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -f_2 \\ -f_2 \\ -f_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \sigma_0 = \begin{bmatrix} 1.2945754 \\ 1.2945754 \\ -2.9248339 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \sigma_0$$

Se consideraron dos valores de ε_3

- $\varepsilon_3 = -0.001$, con lo cual

$$\sigma_0 = \frac{10^{-3}}{f_1} = 3.419 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^3} = 54.772 \text{ MPa, y } \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 4.4261510^{-4}$$

- $\varepsilon_3 = -0.01$, entonces $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 4.4261510^{-3}$, correspondientes a $\sigma_0 = 547.7 \text{ MPa}$.

3.4.3. Compresión uniaxial a lo largo de la dirección [1 1 1] en Fe- α

Una tensión compresiva en la dirección [1 1 1] de magnitud σ_0 corresponde a un estado de tensiones como el siguiente:

$$\sigma = \left(-\frac{\sigma_0}{3} \right) \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

De (3.9) y (3.10) se tiene en este caso que:

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (f_1 + 2f_2) \\ (f_1 + 2f_2) \\ (f_1 + 2f_2) \\ f_3 \\ f_3 \\ f_3 \end{bmatrix} \left(-\frac{\sigma_0}{3} \right) = \begin{bmatrix} 0.11189437 \\ 0.11189437 \\ 0.11189437 \\ 0.47687172 \\ 0.47687172 \\ 0.47687172 \end{bmatrix} (-\sigma_0)$$

En notación de Voigt $\varepsilon_4 = 2\varepsilon_{23}$, $\varepsilon_5 = 2\varepsilon_{13}$ y $\varepsilon_6 = 2\varepsilon_{12}$, entonces

$$\varepsilon_{23} = \varepsilon_{13} = \varepsilon_{12} = \varepsilon_\gamma = 0.238436 (-\sigma_0)$$

Se ha considerado el caso $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_0 = -0.001$, que corresponde a

$$\sigma_0 = 8.937 \cdot 10^{-3} \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^3} = 1.431707 \text{ GPa, y consecuentemente } \varepsilon_\gamma = -2.1309 \cdot 10^{-3}.$$

3.4.4. Tensiones en vainas de combustibles y tubos de presión.

De acuerdo a la Ref. [42], las figuras de polos experimentales indican que la textura de vainas de combustible y tubos de presión de Zircaloy es tal que los ejes c del cristal hcp están mayoritariamente ubicados en el plano radial - tangencial en el sistema de referencia de la probeta. El análisis de las tensiones en función de la dosis neutrónica indica que hacia el fin de la vida útil de dichas componentes, el estado de tensiones en una vaina de combustible es aproximadamente σ_v , y el de los tubos de presión σ_{TP} indicados más adelante. Los estados de tensiones Tipo V y TP se han implementado con el objeto de simular el efecto cualitativo, sobre el volumen de recombinación, de las tensiones a la que está sujeto el Zr en la aleación de Zircaloy en vainas de combustible y tubos de presión de una central nuclear.

Tensión Tipo V. Vainas de combustible:

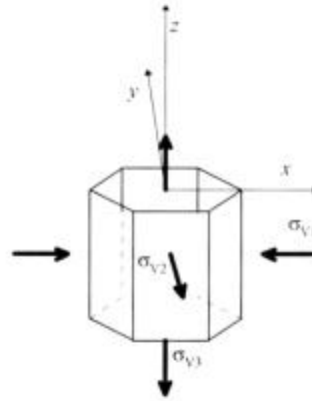
$$\sigma_v = \begin{bmatrix} \sigma_{v1} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{v2} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{v3} \end{bmatrix}$$

con

$$\sigma_{v1} = -339.14 \cdot 10^{-6} \frac{eV}{\text{\AA}^3} = -54.3 \text{ MPa.}$$

$$\sigma_{v2} = 86.33 \cdot 10^{-6} \frac{eV}{\text{\AA}^3} = 13.8 \text{ MPa.}$$

$$\sigma_{v3} = 320.57 \cdot 10^{-6} \frac{eV}{\text{\AA}^3} = 51.4 \text{ MPa.}$$



El estado de deformaciones correspondiente ϵ_v es, de acuerdo con (3.9) y (3.11):

$$\epsilon_v = \begin{bmatrix} \epsilon_{v1} \\ \epsilon_{v2} \\ \epsilon_{v3} \\ \epsilon_{v4} \\ \epsilon_{v5} \\ \epsilon_{v6} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} z_1 \sigma_{v1} + z_2 \sigma_{v2} + z_3 \sigma_{v3} \\ z_2 \sigma_{v1} + z_1 \sigma_{v2} + z_3 \sigma_{v3} \\ z_3 \sigma_{v1} + z_3 \sigma_{v2} + z_4 \sigma_{v3} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -7.2972126 \\ 2.3571630 \\ 5.0766114 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} 10^{-4}$$

Tensión Tipo TP. Tubos de presión:

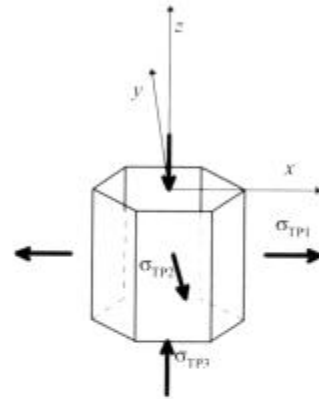
$$\sigma_{TP} = \begin{bmatrix} \sigma_{TP1} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{TP2} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{TP3} \end{bmatrix}$$

con

$$\sigma_{TP1} = 4.32 \cdot 10^{-3} \frac{eV}{\text{\AA}^3} = 691.5 \text{ MPa.}$$

$$\sigma_{TP2} = 986.6 \cdot 10^{-6} \frac{eV}{\text{\AA}^3} = 158 \text{ MPa.}$$

$$\sigma_{TP3} = 7.04 \cdot 10^{-3} \frac{eV}{\text{\AA}^3} = -1.13 \text{ GPa.}$$



El estado de deformaciones es en este caso:

$$\varepsilon_{TP} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{TP1} \\ \varepsilon_{TP2} \\ \varepsilon_{TP3} \\ \varepsilon_{TP4} \\ \varepsilon_{TP5} \\ \varepsilon_{TP6} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} z_1 \sigma_{TP1} + z_2 \sigma_{TP2} + z_3 \sigma_{TP3} \\ z_2 \sigma_{TP1} + z_1 \sigma_{TP2} + z_3 \sigma_{TP3} \\ z_3 \sigma_{TP1} + z_3 \sigma_{TP2} + z_4 \sigma_{TP3} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 9.079117 \\ 1.524318 \\ -11.0485 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} 10^{-3}$$

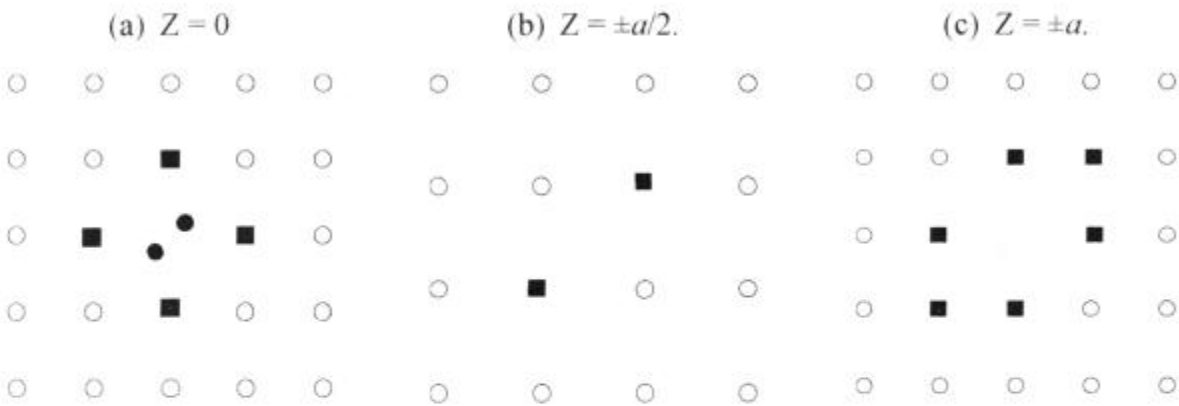
4. Resultados en Fe- α .

Se muestran en este Capítulo los resultados de las simulaciones efectuadas de acuerdo al procedimiento detallado en las Secciones 3.3 y 3.4. Por razones de claridad y como es usual en la literatura, se presenta al volumen de recombinación en cortes formados por planos atómicos (0 0 1).

4.1. Volumen de recombinación en Fe- α .

Se presenta en la Figura 4-1 el volumen de recombinación desde el punto de vista del intersticial Split[1 1 0] ubicado en el origen. La parte (a) muestra los sitios de vacancias inestables (indicados en el dibujo con ■) en el plano $Z = 0$, (b) los sitios del plano $Z = \pm a/2$, y (c) las vacancias inestables en $Z = \pm a$. El intersticial se indica con dos círculos (●) en el plano $Z = 0$ y con dos círculos (○) en los planos $Z = \pm a/2$ y $Z = \pm a$.

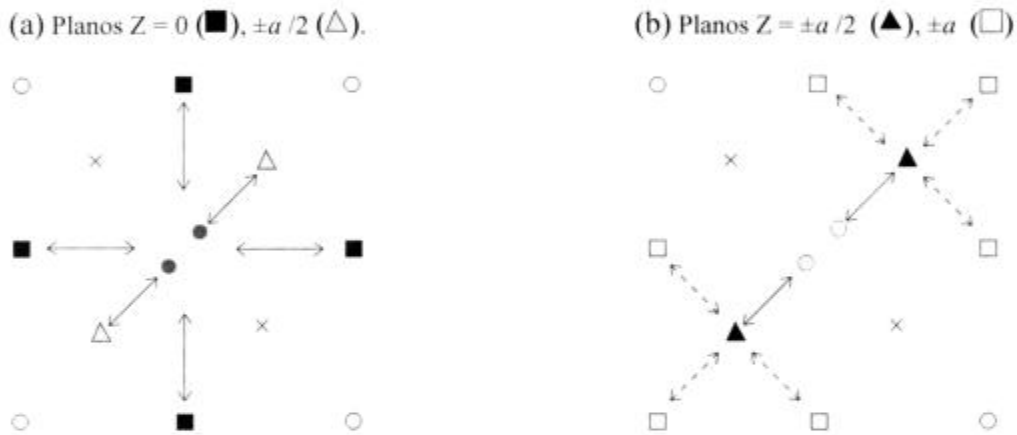
Figura 4-1: Zona de recombinación según el punto de vista del intersticial. Planos $Z = 0, \pm a/2$ y $\pm a$. 20 sitios.



A partir del examen de las posiciones atómicas al comienzo y al final de cada simulación, es decir previas a la relajación de la red y posteriores a ella, se observó que los caminos de recombinación de las vacancias inestables tienen las siguientes características:

- En los planos $Z = 0$ y $Z = \pm a/2$ la recombinación intersticial-vacancia se produce sólo con los primeros vecinos de dicho plano en forma directa, como se señala con líneas llenas en la Figura 4-2 (a) donde los cuadros (■) indican vacancias en el plano $Z = 0$, y los triángulos (Δ) vacancias en el plano $Z = \pm a/2$.
- Las vacancias ($\square$) en los planos $Z = \pm a$ recombinan con el intersticial en el origen ($\circ$) a través del sitio vecino más próximo perteneciente al volumen de recombinación en el plano $Z = \pm a/2$, como se indica en líneas de trazos en la Figura 4-2 (b).

Figura 4-2: Trayectorias de recombinación de vacancias en Fe- α .



No obstante debe tenerse presente que el método de minimización de la energía empleado en la simulación (gradientes conjugados) consiste en una relajación estática y no en la resolución de las ecuaciones de movimiento (dinámica molecular), que pondría de manifiesto la trayectoria real de las partículas y podría aseverarse en forma más rigurosa cuál es la secuencia de reemplazos. Aún así, como el método de los gradientes conjugados explora direcciones en las cuales las fuerzas sobre los átomos son máximas y dada la alta simetría de la red bcc, se puede considerar a los caminos de recombinación presentados como representativos de lo que ocurre en realidad.

Se observa además, a partir de la Figura 4-1, que el volumen de recombinación de vacancias asociado al dumbbell[1 1 0] tiene la forma de dos lóbulos que se extienden a lo largo de la dirección [1 1 1]. Naturalmente, esta forma se repite para todas las orientaciones equivalentes del dumbbell.

Como se ha mencionado al final de la Sección 3.3, a los efectos del cálculo del coeficiente de recombinación, es necesario hallar la representación del volumen de recombinación tomando como referencia a la vacancia. Para ello se aplicó el razonamiento que se explica a continuación.

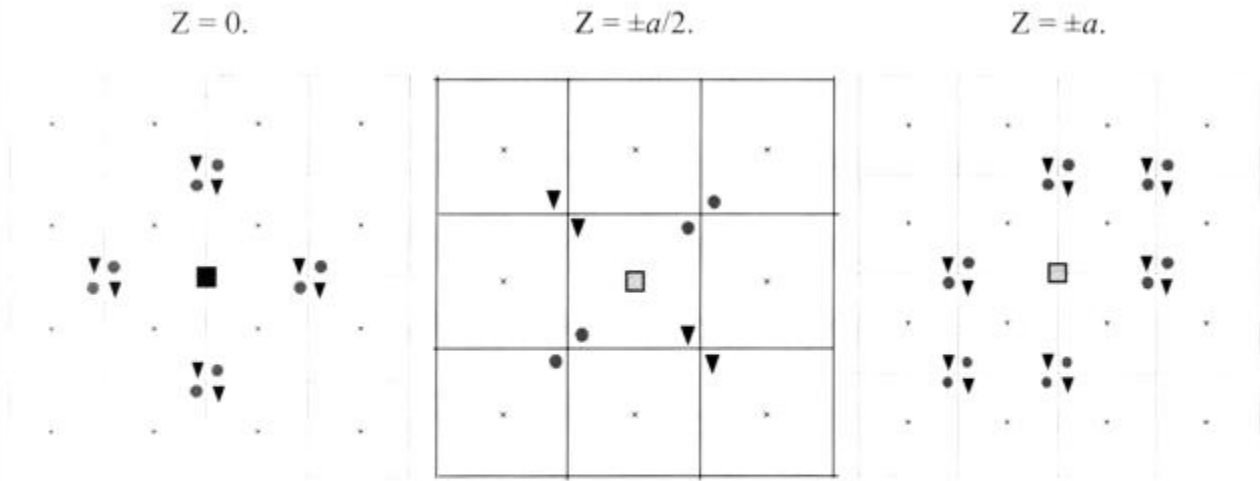
En primer lugar se ubica una vacancia en el origen de coordenadas de una red cristalina bcc. Se toma entonces la representación de la zona de recombinación con referencia en el intersticial (Figura 4-1) y, desde el punto de vista de los sitios de vacancias inestables se determina la posición relativa del intersticial.

Por ejemplo, considerando el plano $Z = 0$ (Figura 4-1 (a)), la vacancia en la posición $(1\ 0\ 0)$ tiene al intersticial en la posición $(-1\ 0\ 0)$ respecto de ella. Análogamente la vacancia inestable en $(0\ 1\ 0)$ tiene al intersticial en la posición $(0\ -1\ 0)$ respecto de ella. Continuando de esta manera con todos los sitios inestables que conforman dicha zona de recombinación, se obtienen las coordenadas y las orientaciones de todos los intersticiales inestables que rodean a la vacancia que inicialmente se ubicó en el origen.

Esto da lugar a la zona de recombinación en la representación buscada, cuyos planos $Z = 0, \pm a/2$ y $\pm a$ se muestran en la Figura 4-3. Por razones de claridad, se grafican allí sólo los intersticiales de la zona de recombinación que yacen en los diferentes planos Z $(0\ 0\ 1)$, es decir aquellos orientados en las direcciones $[1\ 1\ 0]$ y $[-1\ 1\ 0]$, ya que en cortes similares de los planos X $(1\ 0\ 0)$ e Y $(0\ 1\ 0)$ se tiene exactamente la misma configuración.

Es conveniente destacar que en cada nodo donde se ubican los dumbbell inestables no están presentes todas las orientaciones posibles (6 en total), lo cual indica que el volumen de recombinación tiene una cierta *estructura*, en el sentido que cada nodo del mismo será recombinante para alguna orientaciones del dumbbell y no para otras.

Figura 4-3: Zona de recombinación con referencia a la vacancia. Split $[1\ 1\ 0]$ ●, Split $[-1\ 1\ 0]$ ▼



4.2. Coeficiente de recombinación en Fe- α .

El cálculo del coeficiente de recombinación α^* se llevó a cabo siguiendo los lineamientos generales de la Sección 3.2. La expresión a evaluar es en general $\alpha^* = \alpha_{vi} + \alpha_{iv}$, pero con las simplificaciones consideradas en las secciones anteriores, se reduce a la expresión (3.5) que se transcribe aquí:

$$\alpha_{vi} = \sum_{j=1}^{Z_{vi}} \left(\sum_{k=1}^{n_i^j} v_i^{jk} \right)$$

Los estudios sobre migración de intersticiales en Fe- α con potenciales EAM [43], muestran que hay tres tipos de saltos del dumbbell $[1\ 1\ 0]$, todos con aproximadamente la misma energía de migración:

- R** ó rotación sobre el mismo sitio: un dumbbell en la dirección $[1\ 1\ 0]$ en un dado sitio, puede rotar sobre su centro de masa y quedar orientado en las direcciones $[0\ 1\ 1]$ ó $[1\ 0\ 1]$.

- b) **TP** ó traslación paralela a primeros vecinos: un dumbbell en una dada posición y orientación, por ejemplo (0 0 0) y [1 1 0] respectivamente, puede trasladarse a cualquier nodo vecino más próximo {(1 1 1), (1 1 -1), (-1 -1 -1), (-1 -1 1)} permaneciendo en la dirección [1 1 0].
- c) **TR** ó rotación con traslación a primeros vecinos: se trata de una combinación de los dos modos de salto anteriores, donde un dumbbell tiene la posibilidad de trasladarse a un sitio primer vecino y a la vez rotar en el sentido indicado en (a). Estas rotaciones tienen la característica de no cambiar la *paridad espacial* del dumbbell, es decir que se trata de rotaciones propias.

Se propone como modelo de saltos posibles del dumbbell [1 1 0] a aquellos en las direcciones <1 1 1> sin tener en cuenta las orientaciones del intersticial previas y posteriores al salto, con una frecuencia única de salto v_i^D . En tal caso α_{vi} puede escribirse como

$$\alpha_{vi} = A_{vi} v_i^D,$$

donde

$$A_{vi} = \sum_{j=1}^{Z_{vi}} n_i^j.$$

Cada sitio j perteneciente al volumen de recombinación tiene ocho sitios primeros vecinos desde donde un intersticial puede acceder a él con una frecuencia de salto v_i^D . El número n_i^j estará dado por la cantidad de aquellos sitios, entre los ocho posibles, que no pertenezcan a la vez a la zona de recombinación.

El coeficiente α_{vi} resulta entonces de la contribución de los diversos planos Z (Figura 4-3) como sigue:

- $Z = 0$ contribuye con $4 (4 v_i^D + 6 v_i^D) = 40 v_i^D$. El primer sumando corresponde a las posiciones del tipo (1 0 0), y el segundo a las posiciones del tipo (1 1 0).

[†] A diferencia del modelo anterior en el cual tiene importancia la *estructura* de la zona de recombinación, sólo interesan en el modelo adoptado aquí los sitios de la misma en los cuales haya al menos un intersticial inestable.

- $Z = \pm a/2$ no tiene contribución debido a que los ocho sitios vecinos de cada uno de los ocho sitios de estos planos pertenecen simultáneamente al volumen de recombinación.
- $Z = \pm a$ contribuye con $2 [(4 v_i^D) + 4 (6 v_i^D) + 4 (7 v_i^D)] = 112 v_i^D$. Cada uno de los miembros corresponde a las posiciones del tipo (0 0 1), (1 1 0) y (1 1 1) respectivamente.

Sumando todas las contribuciones resulta

$$\alpha_{v,i} = 152 v_i^D.$$

Un cálculo más refinado que incluye todos los saltos posibles mencionados, actualmente en desarrollo, indicaría un incremento en el valor de $\alpha_{v,i}$ de aproximadamente 5%.

4.3. Efecto de las tensiones sobre el volumen de recombinación.

De acuerdo a lo descrito en la Sección 3.4, los estados de tensión simulados en Fe- α corresponden a compresiones hidrostáticas de 477 MPa y 4.77 GPa (Sección 3.4.1), compresiones uniaxiales en la dirección [0 0 1] de 54.77 MPa y 547.7 MPa (Sección 3.4.2), y compresión uniaxial en la dirección [1 1 1] de 1.43 GPa. (Sección 3.4.3). El resultado es que el volumen de recombinación no se ve modificado por la presencia de tensiones de las magnitudes y en las direcciones de aplicación señaladas.

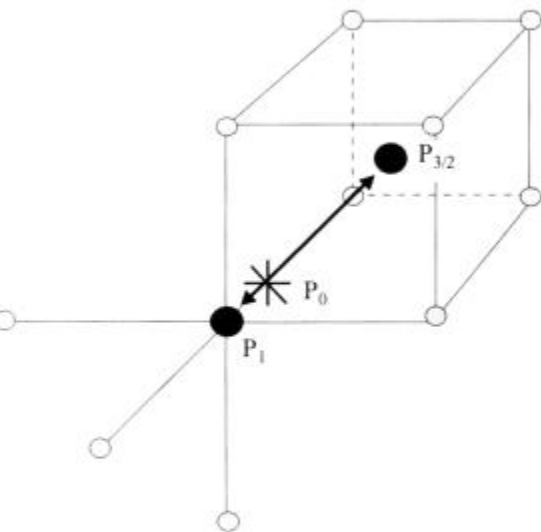
4.4. Análisis de modos de vibración y barrera de potencial.

En vista de la total similitud entre el volumen de recombinación presentado en la Figura 4-1 y el calculado por E. YA. Mikhlin y V. V. Nelaev [8] (Figura 1-3 a), excepto para las configuraciones $\pm(3/2 \ 3/2 \ 3/2)$, se investigó la estabilidad de estas configuraciones con un método de cálculo basado en el análisis de modos de vibraciones de la red. El código de cálculo utilizado para tal fin resuelve el problema de autovalores de la dinámica cristalina correspondiente a la red con el defecto (intersticial + vacancia en la configuración de interés) relajada. Se obtuvo como resultado que el cuadrado de las autofrecuencias del sistema son no

negativas, lo cuál indica que el sistema es efectivamente estable en dicha configuración, y no se produce recombinación.

Como una evidencia más de la estabilidad de las configuraciones $\pm(3/2 \ 3/2 \ 3/2)$ y para verificar la posición y altura de la barrera de potencial para el salto $P_{3/2} = (3/2 \ 3/2 \ 3/2)$ a $P_1 = (1 \ 1 \ 1)$, se hizo el estudio siguiente: con el dumbbell[1 1 0], una vacancia en $P_{3/2}$ se simuló la relajación de la red con el átomo originalmente en P_1 (Figura 4-5) ubicado en una serie de 15 puntos de la trayectoria que va desde P_1 a $P_{3/2}$. La condición singular impuesta a estas simulaciones consistió en anular la fuerza sobre el átomo en cuestión en la dirección $\langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$, y permitirle con ello sólo el movimiento en el plano perpendicular a dicha dirección (desplazamiento). Se exploraron primero 10 puntos equiespaciados de la trayectoria $\overline{P_1 P_{3/2}}$, y luego 5 más en la zona donde se observaron las anomalías buscadas. Se encontró así, en las proximidades del punto $P_0 = 1.285 \ (1 \ 1 \ 1)$, un cambio en la orientación de las fuerzas resultantes sobre el átomo: en el segmento $\overline{P_1 P_0}$ las fuerzas están orientadas hacia P_1 , y en $\overline{P_0 P_{3/2}}$ lo están hacia $P_{3/2}$. Esto indica la existencia de una barrera de potencial ubicada en la zona próxima a P_0 . Las variaciones energéticas de estas simulaciones sugieren que la altura de esta barrera es del orden de 0.05 eV.

Figura 4-5: Migración sostenida del átomo (1 1 1) en la trayectoria $\overline{P_1 P_{3/2}}$. P_0 es la posición aproximada de la barrera de potencial



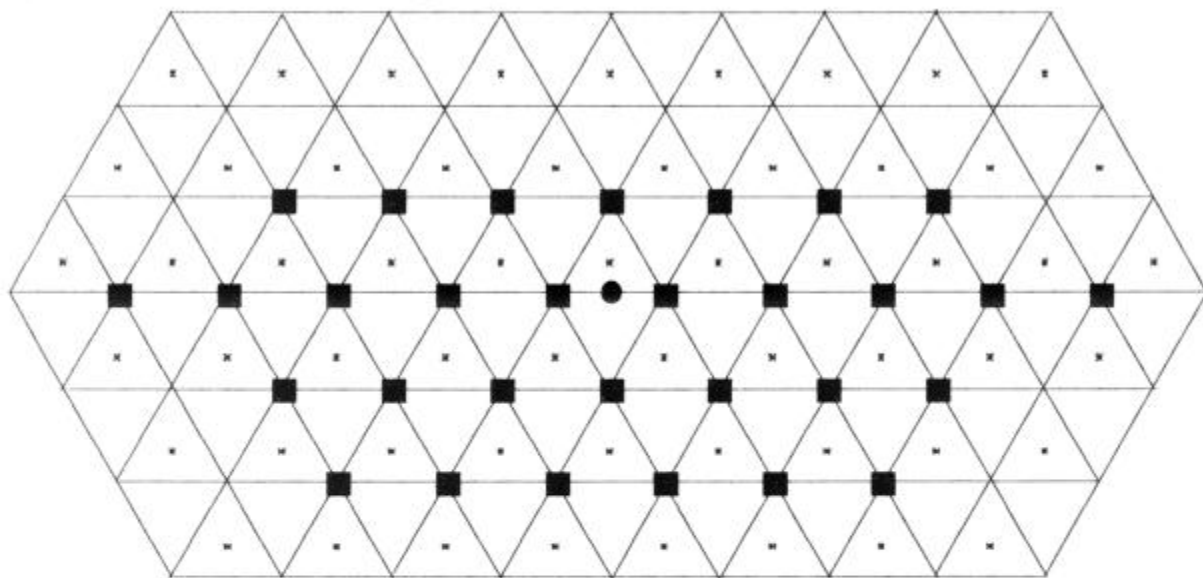
5. Resultados en Zr- α

Se muestran en este Capítulo los resultados de las simulaciones efectuadas de acuerdo al procedimiento detallado en las Secciones 3.3 y 3.4. En forma análoga al Capítulo 4, se presenta al volumen de recombinación en cortes formados por planos atómicos (0 0 1).

5.1. Volumen de recombinación en Zr- α .

Se presenta en las Figuras 5-1, 5-2 y 5-3 el volumen de recombinación desde el punto de vista del intersticial B_C ubicado en la posición $(\frac{1}{2} 0 0)$ (†). Los sitios de vacancias inestables se indican con (■) y el intersticial con (●) en el plano $Z = 0$, y con (○) en los planos $Z = \pm c/2$ y $\pm c$. La proyección de los sitios de los planos vecinos se señala con (*).

Figura 5-1: Zona de recombinación según el punto de vista del intersticial B_C (●). Plano $Z = 0$.



† En notación de cuatro índices, el eje X coincide con la dirección $\langle 1 \ 1 \ \bar{2} \ 0 \rangle$

Figura 5-2: Zona de recombinación según el punto de vista del intersticial B_C ($\bigcirc$). Plano $Z = \pm c/2$.

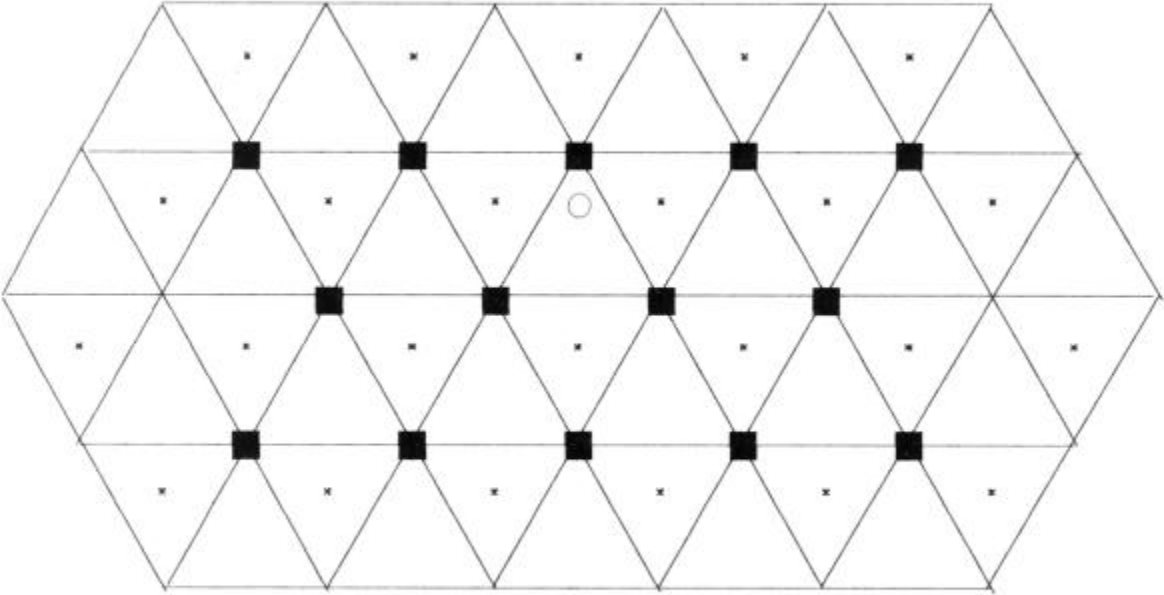
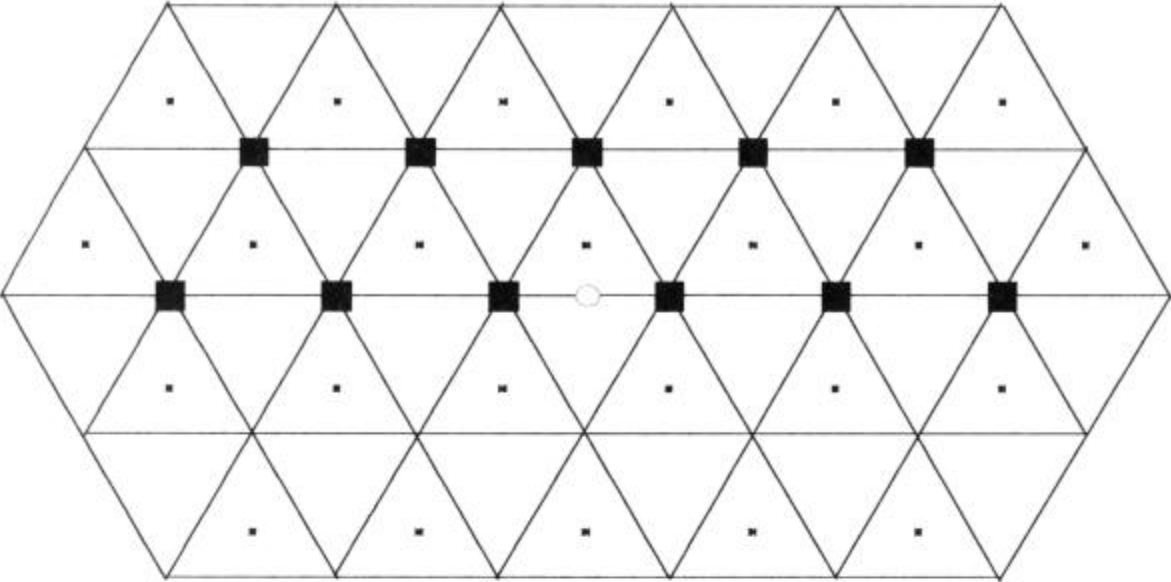


Figura 5-3: Zona de recombinación según el punto de vista del intersticial B_C ($\bigcirc$). Plano $Z = \pm c$.

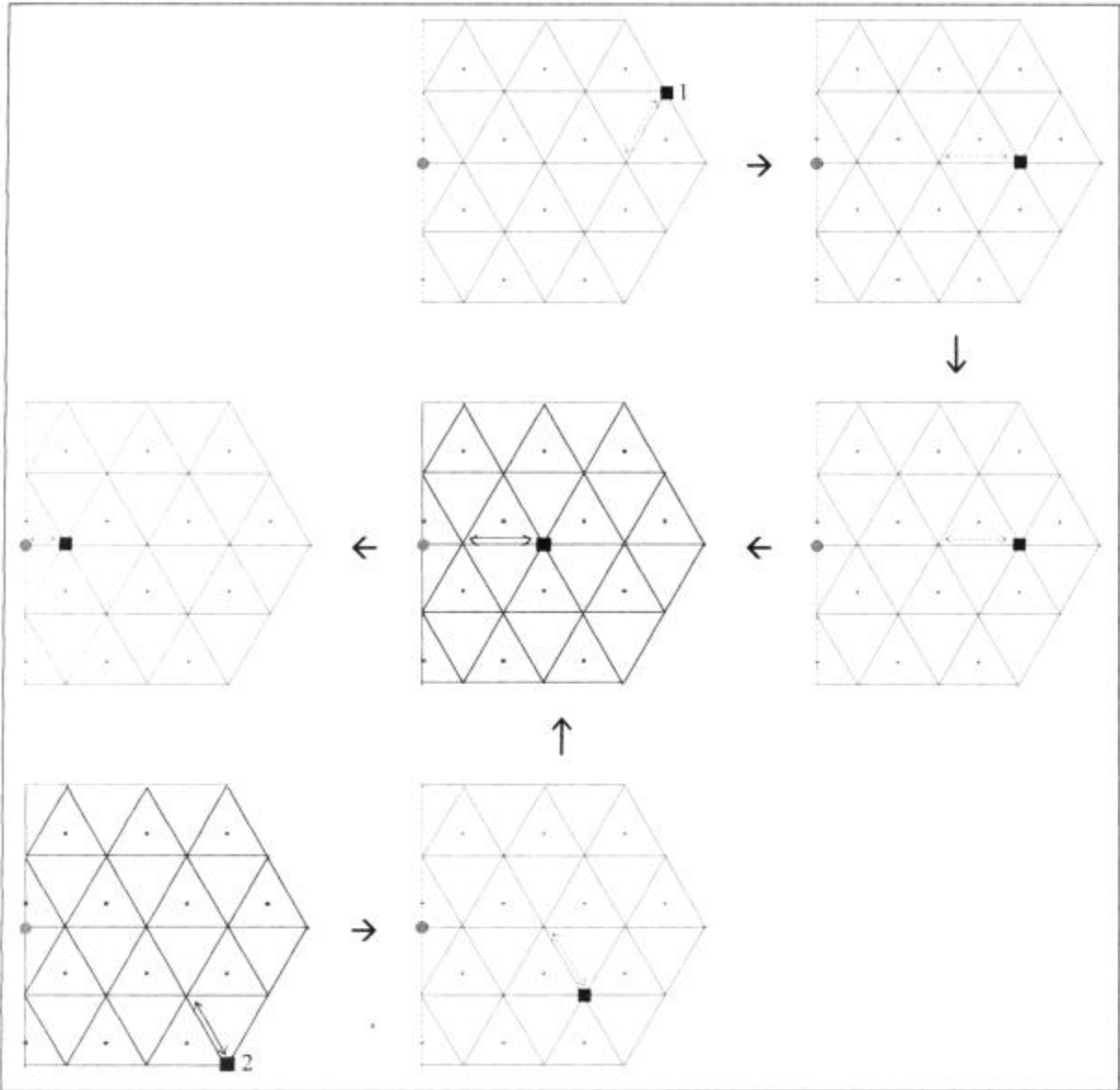


Con las objeciones hechas en el Capítulo 4 (a continuación de la Fig. 4-2), la secuencia de recombinación de vacancias calculada tiene las siguientes características:

Plano $Z = 0$.

En términos generales, los caminos de recombinación en este plano son las filas compactas, principalmente aquella en la cual se ubica el intersticial, donde además se produce la mayor distorsión local de la red. De esta manera una vacancia en un sitio dado migra en una dirección compacta, siguiendo el camino más corto, hacia la fila del intersticial. A manera de ejemplo se muestra en la Figura 5-4 la secuencia de reemplazos de dos vacancias inestables 1 y 2 en los sitios $\left(\frac{7}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} 0\right)$ y $(3 \sqrt{3} 0)$ respectivamente.

Figura 5-4: Secuencia de recombinación de vacancias en Zr- α . Plano $Z = 0$.



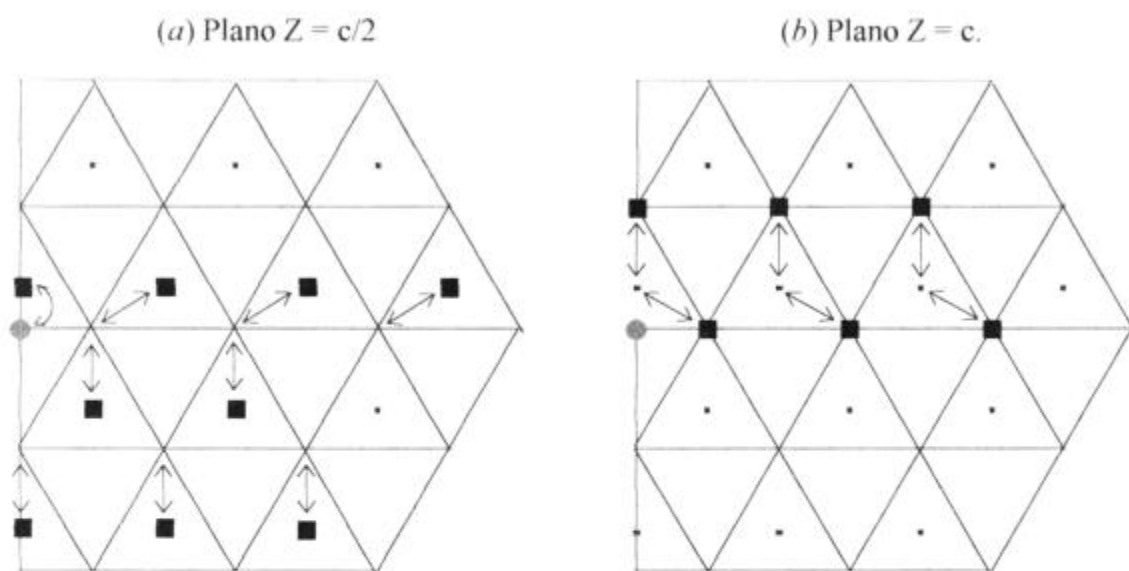
Plano $Z = c/2$.

Toda vacancia inestable en este plano recombina con el vecino más próximo del plano $Z = 0$ en la dirección que la lleve por el camino más corto hacia la fila del intersticial, ya sea directamente con los sitios de ésta o a través de una dirección compacta, desde donde sigue el comportamiento visto para el plano $Z = 0$. La Figura 5-5a, ilustra lo anterior indicando las recombinaciones de todas las vacancias inestables del plano $Z = c/2$ (semiplano $X \geq \frac{1}{2}$) con los sitios del plano $Z = 0$.

Plano $Z = c$.

Las vacancias inestables recombinan con el sitio vecino más próximo del plano $Z = c/2$ como se muestra en la Figura 5-5 b (semiplano $X \geq \frac{1}{2}$), desde donde sigue el comportamiento visto para ese plano.

Figura 5-5: Secuencia de recombinación de vacancias en $Zr-\alpha$. Planos $Z = \pm c/2, c$.



La representación del volumen de recombinación tomando como referencia a la vacancia (■ en planos $Z = 0$; □ en $Z \neq 0$) se determinó con un procedimiento análogo al utilizado en el Capítulo 4, adaptado convenientemente a la estructura hcp. En las Figuras 5-6, 5-7 y 5-8 se muestran los planos $Z = 0, \pm c/2$ y $\pm c$ de dicho volumen. En las mismas se distinguen las tres orientaciones equivalentes correspondientes a los intersiciales B_C en las posiciones $\left(\frac{1}{2} \ 0 \ 0\right)$, $\left(\frac{3}{4} \ \frac{\sqrt{3}}{4} \ 0\right)$ y $\left(\frac{1}{4} \ \frac{\sqrt{3}}{4} \ 0\right)$, con los símbolos ●, ✱ y ▲ respectivamente. Se indican además en todas las figuras, las proyecciones de los planos vecinos con (*) para mostrar la posición de los denominados túneles abiertos y cerrados del apilamiento según el eje c .

Figura 5-6: Zona de recombinación con referencia en la vacancia. Plano $Z = 0$; 90 sitios inestables

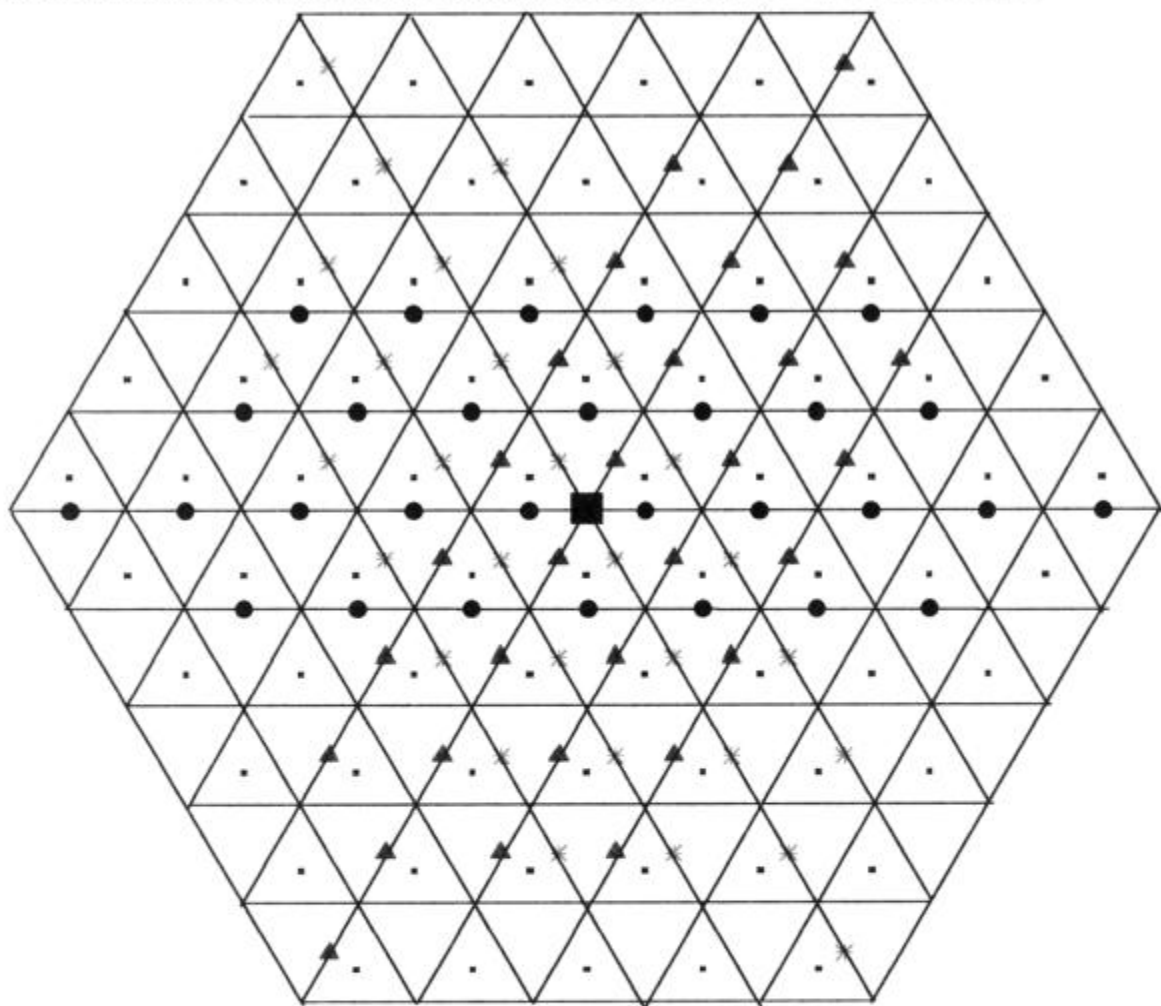


Figura 5-7: Zona de recombinación con referencia en la vacancia. Plano $Z = \pm c/2$; 84 sitios inestables

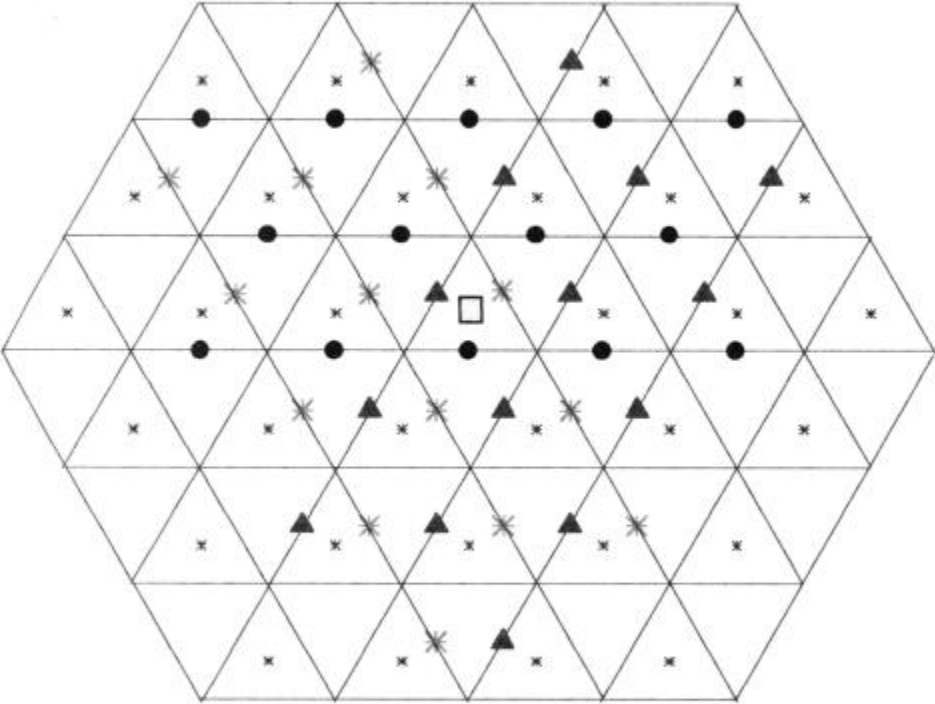
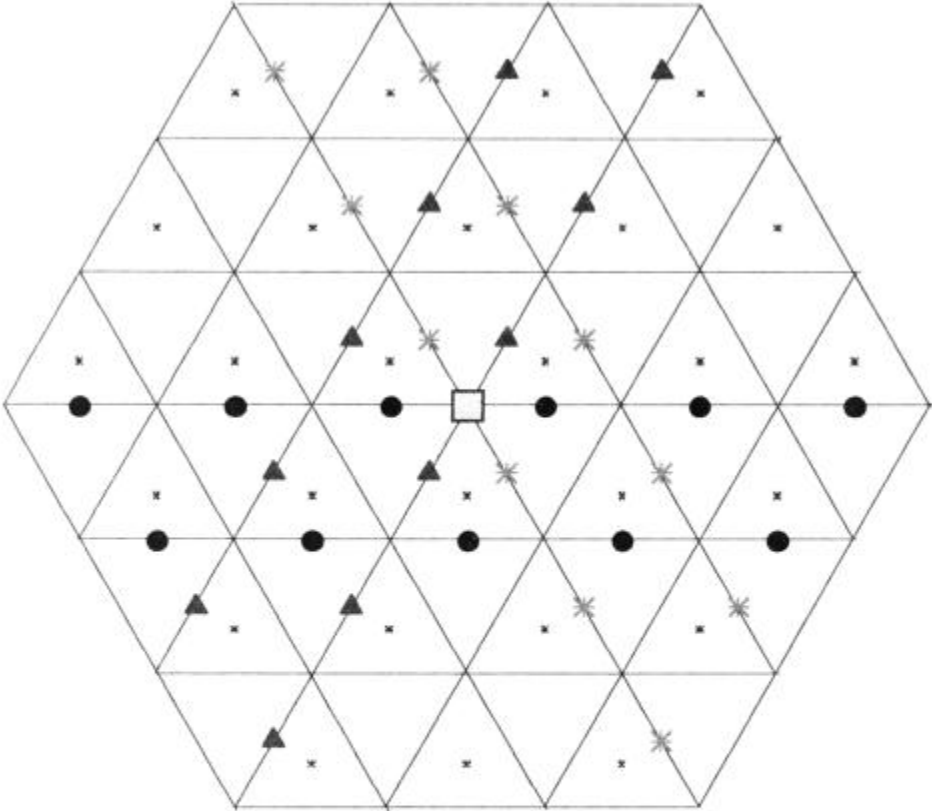


Figura 5-8: Zona de recombinación con referencia en la vacancia. Plano $Z = \pm c$; 66 sitios inestables



5.2. Coeficiente de recombinación en Zr- α .

El coeficiente de recombinación α^* se calculó de manera análoga al Capítulo 4, i. e., evaluando la expresión (3.5) con el modelo de saltos de intersticiales siguiente:

- T**, traslación o saltos hacia primeros vecinos en direcciones compactas, con una frecuencia de salto v_i^T (energía de migración del intersticial $E_m = 0.005$ eV)
- R**, rotaciones en túneles abiertos, con frecuencia de salto v_i^R ($E_m = 0.13$ eV)

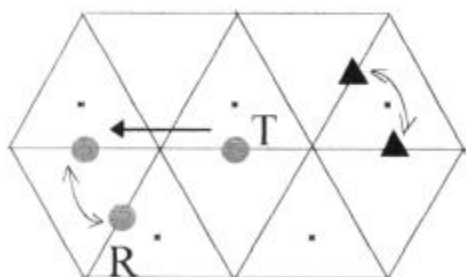


Figura 5-9: Modelo de saltos en Zr- α . Los círculos ● indican los saltos posibles **T** y **R** en triángulos abiertos, en tanto que los triángulos ▲ señalan las rotaciones no permitidas por el modelo adoptado.

A manera de ejemplo del cálculo de α^* se detalla a continuación el aporte del plano $Z = c/2$. En primer lugar, basta contar la contribución a α_{vi} de sólo una de las tres especies (●, ✱ y ▲) equivalentes y multiplicar por tres el resultado[†]; sin embargo este último factor se compensa al tener presente que la probabilidad de ocurrencia de una dada especie es 1/3 de la concentración total de intersticiales. Los saltos de cada tipo (**T** ó **R**) se cuentan según se indica en la Figura 5-10 (semiplano $X \geq 0$ de la Figura 5-8) para los intersticiales (●) ubicados en el eje X no pertenecientes a la zona de recombinación. Hay 2 saltos tipo **T** (flechas rectas) y 7 tipo **R** (flechas curvas), se tiene entonces que:

$$\alpha_{vi} = 2 [2 v_i^T + 7 v_i^R] = (4 v_i^T + 14 v_i^R), \text{ donde el factor 2 proviene de considerar la contribución del semiplano } X \leq 0.$$

[†] El mapa de saltos de intersticiales completo se obtiene luego de dos rotaciones C_3 de la Figura 5-10

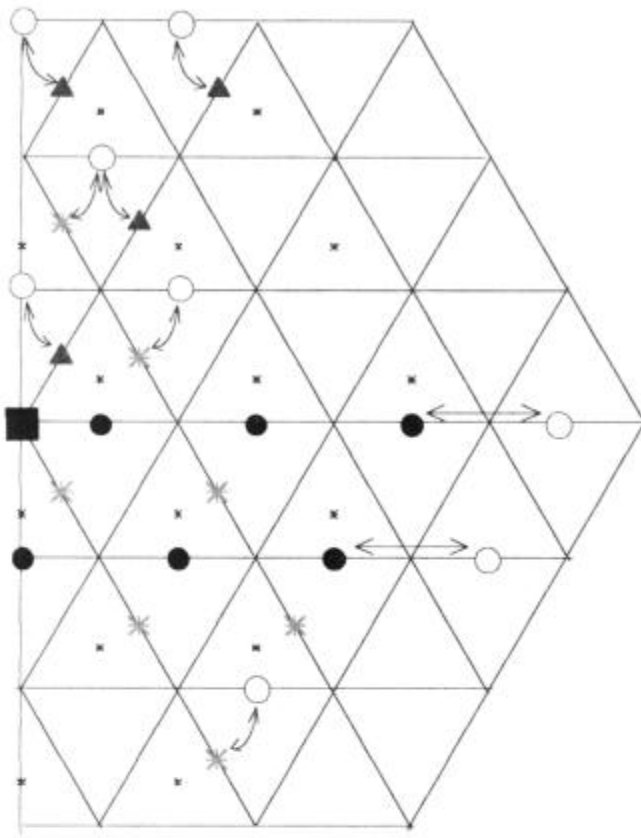


Figura 5-10: Semiplano $X \geq 0$ del plano $Z = c$ del volumen de recombinación. Los intersticiales orientados en X () tienen 7 saltos con rotación y 2 traslaciones posibles hacia sitios del volumen de recombinación.

El coeficiente $\alpha^* \approx \alpha_{vi}$ resulta de sumar la contribución de los diversos planos Z , como sigue:

- $Z = 0$ contribuye con $(8 v_i^T + 28 v_i^R)$.
- $Z = \pm c/2$ con $(12 v_i^T + 20 v_i^R)$.
- $Z = \pm c$ con $(8 v_i^T + 28 v_i^R)$.

En total:

$$\alpha^* = 28 v_i^T + 76 v_i^R.$$

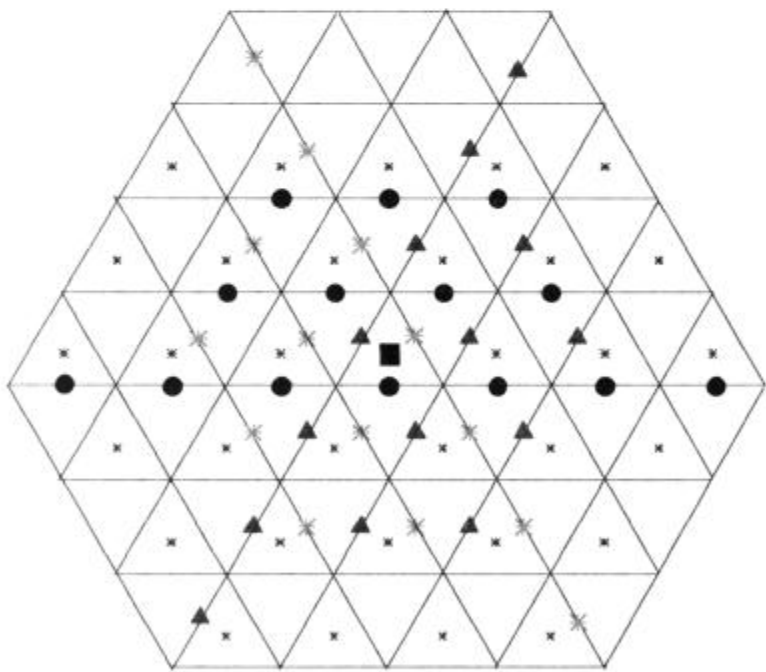
5.3. Efecto de las tensiones sobre el volumen de recombinación.

Conforme a lo expuesto en la Sección 3.4, los estados de tensión simulados en Zr- α corresponden a compresiones hidrostáticas de 272.4 MPa y 2.72 GPa. (Sección 3.4.1), y los estados de tensiones Tipo **V** y **TP** que simulan la sollicitación mecánica de las vainas de combustible y tubos de presión en una central nuclear, cuyos valores constan en la Sección 3.4.4.

En lo que sigue, se presentan las figuras correspondientes al volumen de recombinación referido a la vacancia que resulta de la simulación de cada una de estas tensiones. La notación de las figuras es la utilizada previamente, y se omiten aquellos planos Z que no se ven modificados respecto de los que resultan sin tensiones aplicadas. Se incluye asimismo el coeficiente de recombinación para cada caso.

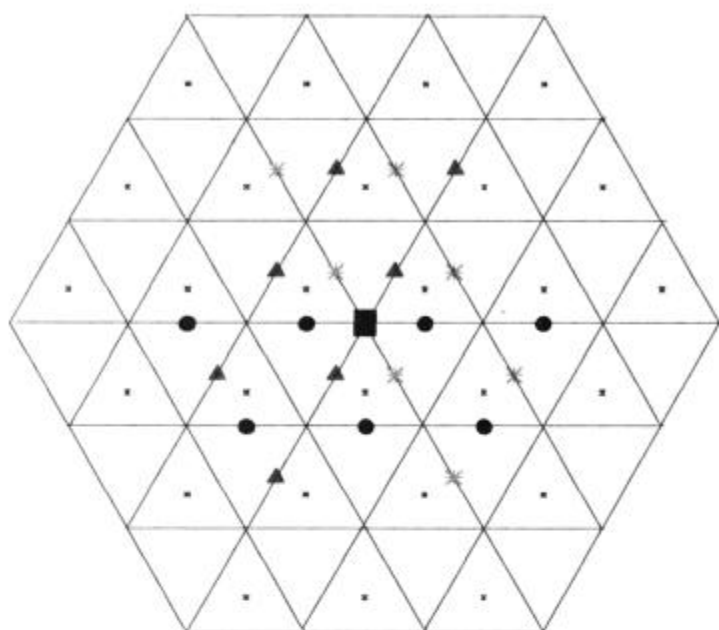
Tensión hidrostática $\sigma_0 = 272.4$ MPa.

Se modifican los planos $Z = \pm c/2$ y $\pm c$. Coeficiente de recombinación: $\alpha^* = (28 v_i^T + 68 v_i^R)$.



Plano $Z = \pm c/2$.

84 sitios.

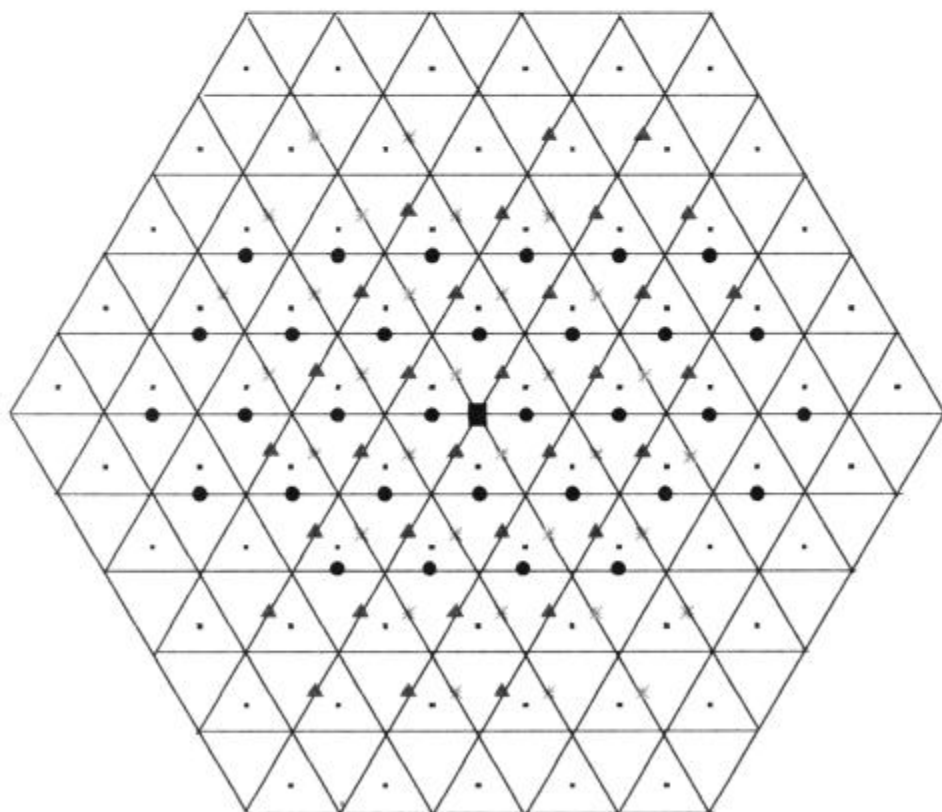


Plano $Z = \pm c$.

42 sitios.

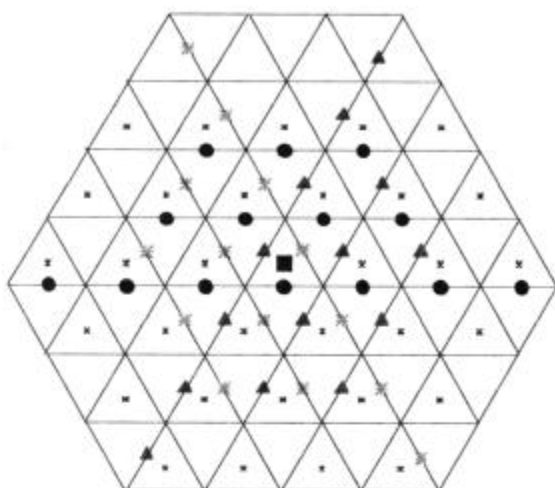
Tensión hidrostática $\sigma_0 = 2.72$ GPa.

Se modifican todos los planos Z . Coeficiente de recombinación: $\alpha^* = (30 v_i^T + 56 v_i^R)$.

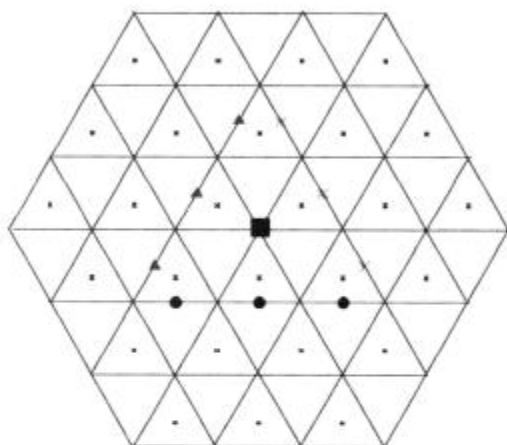


Plano $Z = 0$

96 sitios.



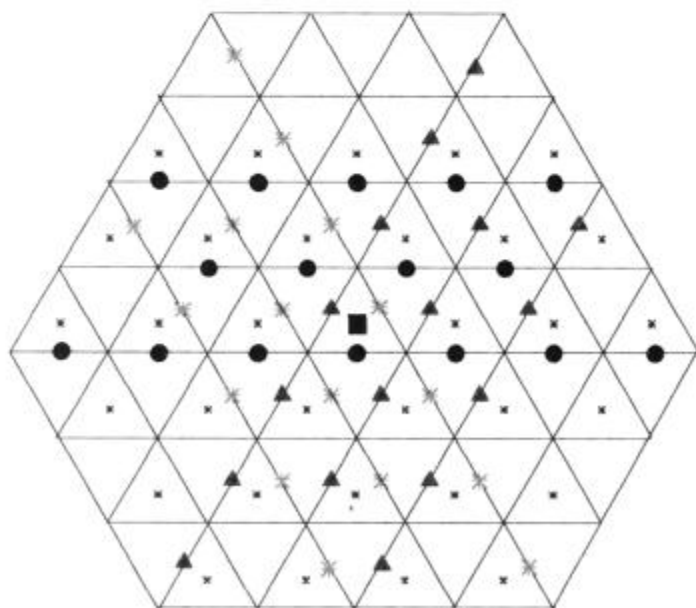
Plano $Z = \pm c/2$
84 sitios.



Plano $Z = \pm c$
18 sitios.

Tensión Tipo V. Vainas de Combustible.

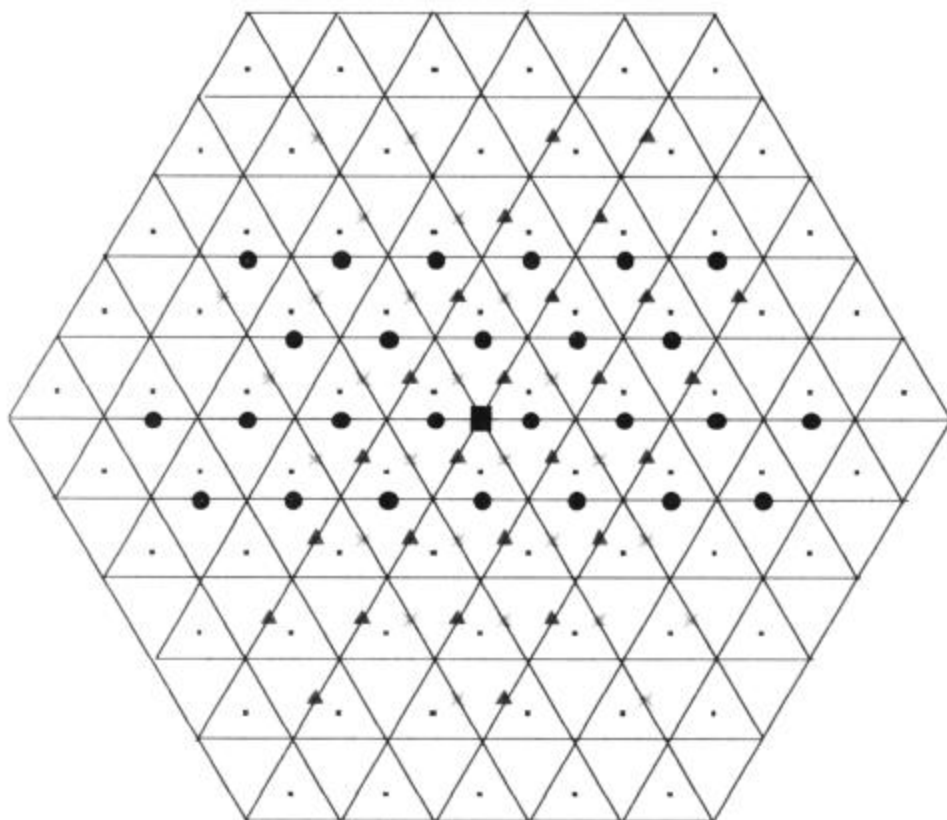
Sólo se modifica el plano $Z = \pm c/2$. Coeficiente de recombinación: $\alpha^* = (28 v_i^T + 84 v_i^R)$.



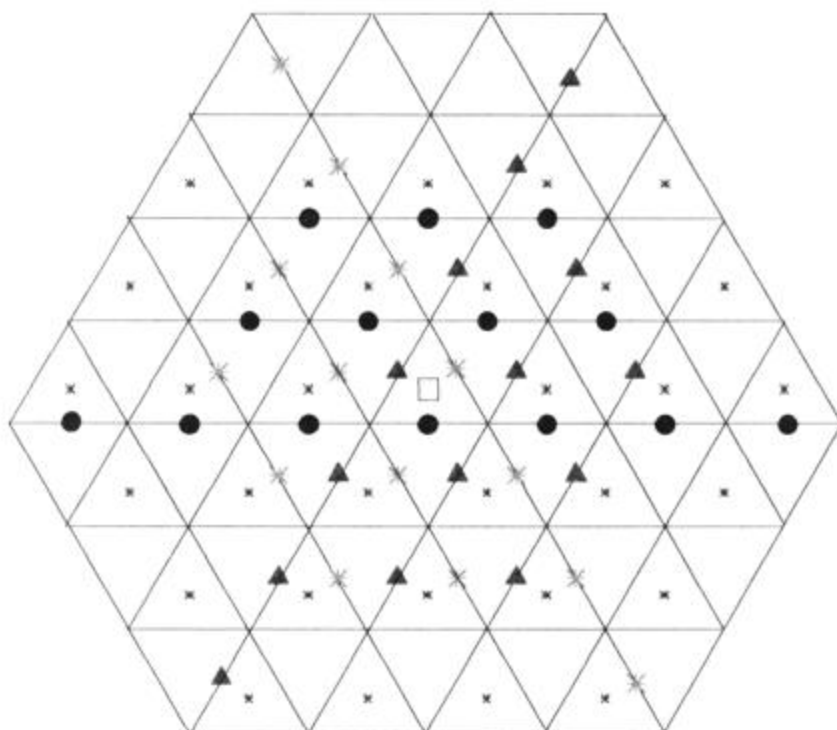
Plano $Z = \pm c/2$.
96 sitios

Tensión Tipo TP. Tubos de presión.

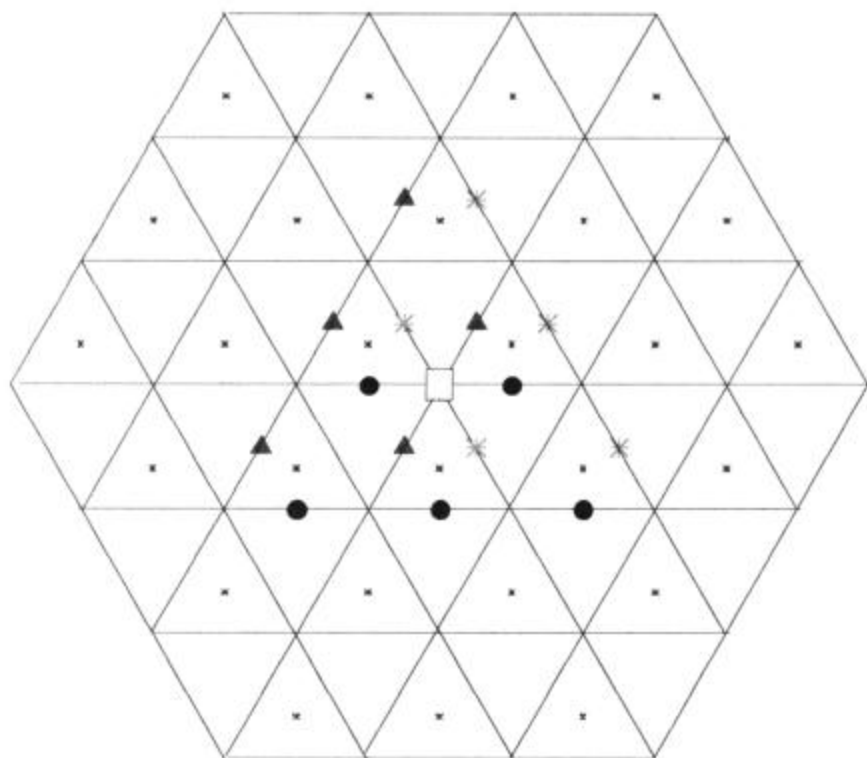
Se modifican todos los planos Z. Coeficiente de recombinación: $\alpha^* = (28 v_i^I + 60 v_i^R)$.



Plano $Z = 0$.
78 sitios.



Plano $Z = \pm c/2$.
84 sitios.



Plano $Z = \pm c$.

30 sitios.

6. Conclusiones y perspectivas.

Se estudió la recombinación espontánea de pares intersticial-vacancia Fe- α y Zr- α ., eventualmente formados en una cascada de desplazamientos. La técnica de simulación por computadora empleada consiste en una relajación estática de la red cristalina, cohesionada con potenciales del tipo EAM.

Las dimensiones y estructura del volumen de recombinación (VR), así como el modelo de saltos de intersticiales, son factores determinantes del coeficiente de recombinación (α^*) asociado a cada material.

El VR en Fe- α obtenido en este trabajo (Fig. 4-1) es muy similar a los calculados previamente por Mikhlin y Nelaev [8] (Fig. 1-3 (a)) y Beeler Jr. [16] (Fig. 1-4): la extensión en forma de lóbulos en la dirección $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ es común a todos los casos. Esta similitud estaría vinculada con el hecho de tomar como base común del cálculo al dumbbell $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ como intersticial estable, en acuerdo con resultados experimentales [18], y a los caminos de migración característicos del mismo. Se observa sin embargo una diferencia en el sitio inestable de vacancia ($3/2\ 3/2\ 3/2$). La consideración especial de este caso (Cap. 4) mostró que la barrera de potencial que impide la recombinación de tal sitio es muy baja (del orden de 0.05 eV). La altura de esta barrera puede ser despreciable para los potenciales de pares utilizados en [8] y [16] lo cual, sumado a la técnica de dinámica molecular empleada en los trabajos referenciados, explicaría el aumento considerable en el número de sitios inestables (44 en total; Fig. 1-3) en el caso de simulación de la red bajo tensiones, lo cual no se observa en el presente trabajo.

En lo que respecta al coeficiente de recombinación (α^*), el valor $\alpha^* = 152\ v_i^D$ calculado aquí coincide con el obtenido a partir de los resultados de Beeler Jr. aún cuando los volúmenes de recombinación son distintos. Dicho valor aumentaría a $160\ v_i^D$ en el caso de adicionar el sitio ($3/2\ 3/2\ 3/2$), en acuerdo con los resultados de Mikhlin y Nelaev (Fig. 1-3 (a)) y a $368\ v_i^D$ si se considera al volumen de recombinación de la Fig. 1-3 (b) correspondiente a la red bajo compresión hidrostática reportado en [8].

[†] En todos los casos, se supuso el modelo de saltos sólo en la dirección $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ para el cálculo de α^* .

En el caso del Zr- α , la comparación de los resultados presentes con los VR y α^* de trabajos anteriores debe hacerse muy cuidadosamente dada la alta sensibilidad de las configuraciones, migración y VR de autointersticiales estables, y por ende de α^* respecto del potencial interatómico utilizado. Dicha comparación podría realizarse para el caso de configuraciones B_O y migración planar [10, 11] pero no para la configuración C, que migra tridimensionalmente.

En el contexto de los potenciales tipo EAM (para el Zr y también Ti) se tiene que la migración de los autointersticiales más estables, B_C ó B_S, es esencialmente unidireccional en las direcciones compactas [43]. Sigue de aquí que en el modelo de saltos considerado para el cálculo de α^* , las rotaciones son mucho menos frecuentes que las traslaciones, con lo cual deberá tenerse presente que en las expresiones para α^* , v_i^D es mucho menor que v_i^T . Consecuencia de ello es también la forma del VR: como puede verse en las figuras (5-6 a 5-8, y las de la Sección 4.3) correspondientes a la representación con referencia en el intersticial, la forma de los VR se asemejan a elipsoides con su eje mayor en la dirección donde está ubicado el intersticial B_C, que es además donde se produce la mayor distorsión local de la red.

Los resultados de la simulación de tensiones en Zr- α (Sección 5.3) se resumen en la Tabla siguiente:

Tensión	Sitios del VR	Variación (%)	α^*
Sin tensión	240	-	$28 v_i^T + 76 v_i^R$
Hidrostática $\sigma_0 = -272.4$ MPa	216	10 (disminuye)	$28 v_i^T + 68 v_i^R$
Hidrostática $\sigma_0 = -272.4$ MPa	198	17.5 (disminuye)	$30 v_i^T + 56 v_i^R$
Tipo V	252	5 (aumenta)	$28 v_i^T + 84 v_i^R$
Tipo TP	192	20 (disminuye)	$28 v_i^T + 60 v_i^R$

Se concluye al respecto que aún cuando se observa una variación en el número de sitios del VR de hasta un 20% (**TP**), la modificación de α^* es sólo significativa en su componente vinculada a las rotaciones (v_i^R), y teniendo en cuenta lo expresado en el párrafo anterior, se

puede concluir que dicha variación en α^* es en conjunto poco relevante. Se observa además que el VR tiende a disminuir ante la aplicación de tensiones, excepto para el caso de tensión Tipo V.

A los efectos de adjudicar un valor numérico a α^* para su utilización en las ecuaciones descriptivas del crecimiento de materiales bajo irradiación (*rate theory*), sería necesario determinar los valores de las frecuencias de salto para cada uno de los modelos adoptados.

Una aproximación de dichas frecuencias para intersticiales es $v_i^{jk} = v_0 \exp\left(-\frac{E^{jk}}{K T}\right)$ [11],

donde v_0 se toma en general como una frecuencia de Debye, E^{jk} la energía de migración del intersticial desde el sitio k al j y T la temperatura absoluta.

Finalmente, debe enfatizarse que los resultados reportados aquí modelizan la situación a 0 K, y que la recombinación ocurre cuando no existen barreras de potencial que impidan el movimiento del autointersticial a un sitio vacante. A temperaturas mayores que 0 K (y tiempos mayores a 10^{-12} s), la recombinación ocurriría en un volumen mayor que el definido aquí, y sería particularmente interesante conocer la evolución termodinámica del VR, el eventual incremento de la proporción de rotaciones respecto de traslaciones, etc. Este estudio (actualmente en curso) puede llevarse a cabo con la herramienta de cálculo apropiada para tal fin, como lo es la Dinámica Molecular.

APENDICE A.

Potencial efectivo

Un punto interesante de notar en la expresión (2.3) para la energía es que cada término de su miembro derecho no está unívocamente determinado. La siguiente transformación que deja invariante la energía

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V^*(R_{ij}) + F^*(\rho_i) \quad (\text{A-1})$$

con

$$V^*(R) = V(R) + 2\kappa\phi(R)$$

y

$$F^*(\rho) = F(\rho) - \kappa\rho,$$

siendo κ una constante arbitraria y ρ dada por la ec.(2.4), define un nuevo potencial de pares V^* y una nueva función de embebido F^* . El ‘contenido físico’ de (2.3) y (A-1) es por lo tanto el mismo: se trata de una transformación de escala o *gauge*. En particular la *gauge* en la cual $\kappa = F'(\rho_0)$ (ρ_0 es la densidad de red perfecta), que implica $F'^*(\rho_0) = 0$, define al potencial de pares efectivo

$$V_{ef}(R) = V(R) + 2F'_0\phi(R) \quad (\text{A-2})$$

Todos los potenciales utilizados en este trabajo han sido ajustados en este *gauge*. Esto simplifica notablemente las expresiones de ajuste, según se verá en el apartado siguiente, y permite interpretar las configuraciones atómicas ‘cercanas’ a las de red perfecta en términos de un potencial de pares.

El mismo razonamiento también demuestra que si $F(\rho)$ es lineal en ρ : $F(\rho) = F_0 + F'_0\rho$, la ec. (2.3) no se diferencia de un potencial de pares.

Consideraciones sobre constantes elásticas

A partir de la ec. (2.3), la condición de equilibrio (ausencia de tensiones) de la red perfecta se puede escribir como

$$A_{ij} + F'(\rho_0)\zeta_{ij} = 0 \quad (\text{A-3})$$

donde

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \sum_m V'_m \frac{a_i^m a_j^m}{a^m} \quad (\text{A-4})$$

$$\zeta_{ij} = \sum_m \phi'_m \frac{a_i^m a_j^m}{a^m}, \quad (\text{A-5})$$

las sumas se extienden sobre m vecinos, a_i^m es la componente i -ésima del vector posición

al m -ésimo vecino, $V'_m = \left[\frac{dV(R)}{dR} \right]_{R=a^m}$ y $\phi'_m = \left[\frac{d\phi(R)}{d\phi} \right]_{R=a^m}$

Las constantes elásticas están dadas por [32]:

$$C_{ijkl} = \left(\frac{B_{ijkl} + F'(\rho_0)W_{ijkl} + F''(\rho_0)\zeta_{ij}\zeta_{kl}}{\Omega_0} \right) \quad (\text{A-6})$$

donde Ω_0 es el volumen atómico no deformado;

$$B_{ijkl} = \frac{1}{2} \sum_m \left(V''_m - \frac{V'_m}{a^m} \right) \frac{a_i^m a_j^m a_k^m a_l^m}{(a^m)^2} \quad (\text{A-7a})$$

$$W_{ijkl} = \frac{1}{2} \sum_m \left(\phi''_m - \frac{\phi'_m}{a^m} \right) \frac{a_i^m a_j^m a_k^m a_l^m}{(a^m)^2} \quad (\text{A-7b})$$

con

$$V''_m = \left[\frac{d^2 V(R)}{dR^2} \right]_{R=a^m}, \quad \phi''_m = \left[\frac{d^2 \phi(R)}{dR^2} \right]_{R=a^m}$$

Para cristales cúbicos las tres constantes elásticas independientes, en notación de Voigt, son:

$$C_{11} = \frac{B_{11} + F'(\rho_0)W_{11} + F''(\rho_0)(\zeta_{11})^2}{\Omega_0} \quad (\text{A-8a})$$

$$C_{12} = \frac{B_{12} + F'(\rho_0)W_{12} + F''(\rho_0)(\zeta_{11})^2}{\Omega_0} \quad (\text{A-8b})$$

$$C_{44} = \frac{B_{12} + F'(\rho_0)W_{12}}{\Omega_0} \quad (\text{A-8c})$$

A partir de (A-3) y (A-8) puede verse la interdependencia de la parte de pares y de embebido en la conformación del potencial de muchos cuerpos, ya que:

- Si se remueve el potencial de pares, la ecuación (A-8) establece que $F''(\rho_0) = 0$, y entonces de las ecuaciones (A-8) se tiene que $C_{11} = C_{12}$ y $C_{44} = 0$, lo cual no corresponde a un sólido real.
- Si se desprecia la energía de embebido, de las ecs. (A-8) resulta $C_{12} = C_{44}$ (relación de Cauchy), que en general tampoco es válida en materiales reales.

De las expresiones para el módulo de corte romboedral C_{44} (A-8c) y tetragonal C'

$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} = \frac{(B_{11} - B_{12}) + F'(\rho_0)(W_{11} - W_{12})}{\Omega_0}, \quad (\text{A-9})$$

el módulo de volumen B

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} = \frac{(B_{11} + 2B_{12}) + F'(\rho_0)(W_{11} + 2W_{12}) + 3F''(\rho_0)(\zeta_{11})^2}{\Omega_0}, \quad (\text{A-10})$$

y la presión de Cauchy

$$P_c = \frac{C_{12} - C_{44}}{2} = \frac{F''(\rho_0)(\zeta_{11})^2}{\Omega_0}, \quad (\text{A-11})$$

y teniendo en cuenta el resultado de la sección previa, se observa que a C_{44} y C' sólo contribuye un potencial de pares (efectivo), a B contribuyen la interacción de pares y la de embebido y a P_c sólo contribuye esta última.

También queda claro la economía que introduce la *gauge* del potencial efectivo para la cual las expresiones anteriores se reescriben reemplazando $F'(\rho_0) = 0$.

APENDICE B.

Método de los gradientes conjugados.

Dos vectores $\mathbf{d}_i$ y $\mathbf{d}_j$ se dicen conjugados respecto de una matriz $\underline{\underline{G}}$ simétrica definida positiva, si cumplen la condición:

$$\mathbf{d}_i^+ \underline{\underline{G}} \mathbf{d}_j = 0 \quad ; \quad i \neq j \quad (\text{B.1})$$

Si $\underline{\underline{G}}$ es la matriz de las derivadas segundas de una función cuadrática general de n variables, una secuencia de minimizaciones lineales en cada una de las n direcciones conjugadas, permitirá obtener el mínimo de la función, dado que, una vez que el gradiente ha sido puesto a cero en una dirección particular, no es alterado por la minimización del gradiente en otra dirección conjugada de la anterior.

Dada una función cuadrática, se cumple que:

$$\Delta \mathbf{g} = \underline{\underline{G}} \Delta \mathbf{x} \quad (\text{B.2})$$

donde $\Delta \mathbf{g}$ es la diferencia entre los valores que toma el gradiente en los puntos $\mathbf{x}_1$ y $\mathbf{x}_0$, cuya diferencia es $\Delta \mathbf{x}$, y $\underline{\underline{G}}$ es la matriz constante de derivadas segundas de dicha función cuadrática.

Según las ecuaciones (3.1, 3.2) cualquier vector $\mathbf{d}_i$ ortogonal a $\Delta \mathbf{g}$, será conjugado a $\Delta \mathbf{x}$ y de esta manera se pueden obtener direcciones conjugadas, sin necesidad de conocer la matriz $\underline{\underline{G}}$ explícitamente.

Si se parte de la dirección inicial $\mathbf{d}_0 = -\mathbf{g}_0$, donde $\mathbf{g}_0$ es el gradiente en algún punto inicial $\mathbf{x}_0$, las n direcciones conjugadas pueden generarse a partir de las direcciones anteriores a través de la relación de recurrencia:

$$\mathbf{d}_{i+1} = -\mathbf{g}_{i+1} + \frac{\mathbf{g}_{i+1}^+ \cdot \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i^+ \cdot \mathbf{g}_i} \mathbf{d}_i \quad (\text{B.3})$$

Si $\mathbf{x}_i$ es una aproximación a la configuración de equilibrio, la aproximación mejorada

$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + \alpha \mathbf{d}_i$ representa la búsqueda de un mínimo a lo largo de la dirección $\mathbf{d}_i$. El valor de α se aproxima de manera que satisfaga

$$\left| \frac{\mathbf{g}^{\dagger}(\mathbf{x}_i + \alpha \mathbf{d}_i) \cdot \mathbf{d}_i}{\mathbf{g}^{\dagger}(\mathbf{x}_i) \cdot \mathbf{d}_i} \right| < \rho < 1$$

donde ρ es una cantidad preestablecida arbitraria. Una vez satisfecha esta condición, se elige una nueva dirección de búsqueda $\mathbf{d}_{i+1}$ de acuerdo con la expresión (B.3). La estimación inicial de α , está basada en la suposición de que la reducción de energía correspondiente debe ser igual a la de la iteración previa.

REFERENCIAS

- [1] P. C. Ghelen, J. R. Beeler y R. I. Jaffe, *Interatomic Potentials and Simulations of Lattice Defect*. P. C. Ghelen, J. R. Beeler y R. I. Jaffe . Plenum New York (1972)
- [2] *Atomistic Simulation of Materials*, eds. V. Vitek, D. Srolovita
- [3] D. Fainstein-Pedraza, E. J. Savino y A. J. Pedraza, J. Nucl. Mater. 73, 151 (1978)
- [4] S. R. Mc Ewen y G. J. C. Carpenter, J. Nucl. Mater. 90, 108 (1980)
- [5] E. J. Savino y C. E. Laciana, J. Nucl. Mater. 90, 89 (1980)
- [6] M. W. Thompson, *Defects Radiation Damages in Metals*, Cambridge Univ. Press
- [7] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram y G. H. Vineyard, Phys. Rev. 120, 1229 (1960)
- [8] E. YA. Mikhlin y V. V. Nelaev, Phys. Stat. Sol. (a) 35, **K81** (1976); 43, **K23** (1977)
- [9] A. M. Monti y E. J. Savino, Phys. Stat. Sol. (b) 92, **K39** (1979)
- [10] N. De-Diego y D. J. Bacon, J. Nucl. Mater. 161, 117 (1989)
- [11] M. Fuse, J. Nucl. Mater. 136, 250 (1985)
- [12] G. V. Kidson, J. Nucl. Mater. 118, 115 (1983)
- [13] R. A. Johnson, Phys. Rev. **5A**, 134 (1964)
- [14] W. Frank, J. Nucl. Mater. 90, 108 (1980)
- [15] G. Simonelli, R. Pasianot y E. J. Savino, Phys. Rev. **B**, 50, 727 (1994)
- [16] J. R. Beeler Jr. *Radiation Effects Computer Experiment*. North Holland (1983).
- [17] W. Chambron, Verdone, P. Moser, *Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals*, eds. Robinson y Young, p. 261 (1975)
- [18] P. Ehrhart, K. H. Robrock y H. R. Schober, *Physics of Radiation Effects in Crystals*, eds. R. A. Johnson y A. N. Orlov, (Elsevier, Amsterdam), p3 (1986).
- [19] A. M. Monti, Phys. Stat. Solidi **B** 168, 49 (1991)
- [20] R. Pasianot, A. M. Monti, Anales **SAM** 96, 41.
- [21] R. A. Johnson y J. R. Beeler, *Interatomic Potentials and Crystalline Defects*, ed. J. K. Lee (AIME), New York, p. 165, (1981).

- [22] D. J. Bacon, J. Nucl. Mater. 159, 176 (1988)
- [23] Fernández et al. Journal of Nucl. Mat. 229, 1 (1996)
- [24] G. J. Ackland, Philos. Mag. **A66**, 917 (1992),
- [25] A. S. Goldstein y H. Jónsson, Philos. Mag. **B**, 71, 1041 (1995)
- [26] R. A. Johnson y D. J. Oh, J. Nucl. Mater. Res. **4**, 1195 (1989)
- [27] M. Igarashi, M. Kanta y V. Vitek; Phil. Mag. **B63**, 603 (1991)
- [28] C. Erginsoy, G. H. Vineyard y A. Englert, Phys. Rev. **A595**, 133 (1964).
- [29] D. J. Bacon y M. H. Liang, Phil. Mag. **A53** 163, (1986).
- [30] Z. S. Basinski, M. S. Duesberry y R. Taylor, Canad. J. Phys. **48**, 1480, (1970)
- [31] M. S. Daw, M. I. Baskes Phys. Rev **B** 29, 6443 (1984).
- [32] M. W. Finnis, J. E. Sinclair, Philos. Mag. **A** 50, 45 (1984)
- [33] Born, M. y Huang, K. *Dynamical Theory of Cristal Lattices*. Oxford: Clarendon Press. (1954).
- [34] K. Maeda, V. Vitek y A. P. Sutton, Acta Metall **30**, 2001 (1982),
- [35] M. J. Stott y E. Zaremba, Phys. Rev. **B** 22, 1564 (1980)
- [36] J. K. Nørskøv, Phys. Rev. **B** 26, 2875 (1982)
- [37] K. Masuda y A. Sato, Phil. Mag. **A** 44, 799 (1981)
- [38] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea y J. Ferrante, Phys. Rev. **B** 29 2963 (1984).
- [39] M. J. Norgett, R.C. Perrín and E. J. Savino, J. Phys. F. **L** .**73**, 2 (1972).
- [40] R. Fletcher y C..M.Reeves, Comput. **J** .**7**, 149 (1964).
- [41] H. R. Schöber y K. W. Ingle, J Phys. F: Metal Phys. **10**, 575 (1980).
- [42] N. Smetniansky, A. A. Pochettino, E. J. Savino, *Crecimiento y creep bajo irradiaciones de Zr. Análisis de su dependencia con la textura*. CNEA - NT, 6/83.
- [43] R. Pasianot y A. M. Monti, enviado a J. Nucl. Mater.