



**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**

**METALES DE TRANSICIÓN DE
ESTRUCTURA HEXAGONAL.
AUTODIFUSIÓN Y ESTABILIDAD
DE FASES COMPUESTAS**

Diego Hernán Ruiz

A mis queridos padres, Hugo y Susana.

AGRADECIMIENTOS

A mis directores, la Dra. Ana María Monti y el Dr. Luis María Gribaudo por transmitirme sus conocimientos y por haber dirigido la presente tesis.

Al Departamento de materiales de la CNEA por facilitarme las instalaciones y equipamiento necesario para la realización de los trabajos.

A los proyectos CNEA-P5-PID-35-2-01, SECyT-PICT-12-06164-99 y CONICET-PIP-1064-98, que dieron marco al presente trabajo.

A mis compañeros de grupo, Inés, Viviana y Julián y a las siguientes personas por su colaboración en los respectivos temas:

Gastón Aguilera García: uso del sistema Fenix, Paula Alonso: uso del programa WIEN, Sergio Aricó: orientación general en la parte experimental, Roberto Bevilaqua: uso del sistema Fenix, Ramón Castillo Guerra: metalografía, Claudio Di Grillo: realización de difractogramas, Rubén González: microsonda electrónica, Marta Granovsky: fabricación de polvos para rayos X, Andrés Kutrán: fundición y preparación general de las muestras, Irene Laiker: sellado de tubos de cuarzo, Marcela Mirandou: colaboración en los tratamientos térmicos, Ricardo Montero: metalografía, María Ortiz Albuixech: análisis de difractogramas, Julio Papalia: sellado de tubos de cuarzo, Cinthia Ramos: análisis de difractogramas, Víctor Vanzulli: microsonda electrónica.

INDICE GENERAL

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
CAPITULO 1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS	4
1.1 Introducción	4
1.2 Objetivos	5
CAPITULO 2. ESTUDIO DE FASES EN EQUILIBRIO EN EL SISTEMA HAFNIO-CIRCONIO-ESTAÑO MEDIANTE TECNICAS EXPERIMENTALES	6
2.1 Antecedentes y generalidades	6
2.1.1 Elementos puros y compuestos característicos	7
2.1.1.1 Hafnio	7
2.1.1.2 Circonio	7
2.1.1.3 Estaño	8
2.1.1.4 Principales propiedades de los elementos	8
2.1.2 Sistemas binarios	9
2.1.2.1 Sistema Hf-Zr	9
2.1.2.2 Sistema Hf-Sn	11
2.1.2.3 Sistema Zr-Sn	13
2.2 Desarrollo experimental	15
2.2.1 Introducción	15
2.2.2 Material utilizado	15
2.2.3 Cálculo de componentes y elaboración de las aleaciones.....	15
2.2.4 Fundición	17
2.2.5 Tratamientos isotérmicos	18
2.2.6 Preparación de muestras para observación metalográfica	19
2.2.7 Técnicas de caracterización	19
2.2.7.1 Análisis metalográfico	19
2.2.7.2 Determinación de la composición por microsonda electrónica	20
2.2.7.3 Difracción de rayos-X	20

2.2.7.3.1 Análisis de los difractogramas	20
2.3 Resultados	21
2.3.1 Resultados del análisis metalográfico	21
2.3.2 Resultados del microanálisis cuantitativo	22
2.3.3 Resultados mediante análisis por rayos X	25
2.4 Discusión de los resultados	31
2.5 Conclusiones	36

CAPITULO 3. ESTUDIO DE AUTODIFUSION EN LA ESTRUCTURA HEXAGONAL COMPACTA MEDIANTE TECNICAS DE SIMULACION POR COMPUTADORA	38
3.1 Introducción	38
3.2 Difusión por vacancias	38
3.2.1 Teoría atómica de la difusión aplicada a redes hcp	39
3.3 Técnicas de simulación	41
3.3.1 Características de la Estática Molecular	42
3.3.2 Características de la Dinámica Molecular	42
3.4 Potenciales interatómicos	45
3.4.1 Potencial utilizado para αZr	47
3.4.2 Potencial utilizado para αHf	49
3.5 Cálculos desarrollados empleando Estática Molecular	50
3.6 Resultados obtenidos con Estática Molecular	51
3.7 Cálculos desarrollados empleando Dinámica Molecular y red perfecta	52
3.8 Resultados obtenidos con Dinámica Molecular y red perfecta	54
3.9 Cálculo de la energía de migración de la vacancia empleando Dinámica Molecular	60
3.9.1 Estudio de la autodifusión mediante desplazamiento cuadrático medio	60
3.9.2 Resultados	61
3.9.3 Estudio de la autodifusión mediante frecuencias de salto	63
3.9.4 Resultados	64
3.10 Conclusiones	70

CAPITULO 4. ESTUDIO DE FASES HEXAGONALES MEDIANTE TECNICAS DE PRIMEROS PRINCIPIOS	73
4.1 Introducción	73
4.2 Estados electrónicos de sistemas de muchas partículas	73
4.3 El método FLAPW	74
4.4 Resultados obtenidos mediante "primeros principios"	75
4.4.1 Hafnio	77
4.4.2 Circonio	78
4.4.3 Compuesto intermetálico Zr_5Sn_3	79
4.5 Conclusiones	82
TRABAJOS FUTUROS	83
REFERENCIAS	84

RESUMEN

Diversas fases de estructura hexagonal se presentan en los sistemas binarios que forman los metales hafnio y circonio con el estaño; entre ellas, las compactas correspondientes a las soluciones sólidas terminales estables a bajas temperaturas, ricas en hafnio y/o circonio, y las de los intermetálicos Hf_5Sn_3 y Zr_5Sn_3 de los cuales el prototipo cristalográfico es el Mn_5Si_3 .

La misma estructura hexagonal de las soluciones sólidas terminales en los binarios con estaño, $\alpha(\text{Hf},\text{Sn})$ y $\alpha(\text{Zr},\text{Sn})$, se presenta en el sistema hafnio – circonio en donde se establece solubilidad total entre ambos elementos de transición $\alpha(\text{Hf},\text{Zr})$. En el sistema ternario resultante, lo anterior significa que existe la fase estable $\alpha(\text{Hf},\text{Zr},\text{Sn})$ en un determinado dominio de concentraciones de estaño.

El sistema ternario titanio-circonio-estaño presenta la formación del compuesto intermetálico hexagonal $(\text{Ti},\text{Zr})_5\text{Sn}_3$. En esta estructura el titanio y el circonio son intercambiables totalmente. Hipótesis inicial del presente estudio es que la misma intercambiabilidad existe entre el hafnio y el circonio en el intermetálico tipo Mn_5Si_3 en el sistema ternario hafnio-circonio-estaño.

Desde el punto de vista experimental se caracterizaron las fases en equilibrio de tres aleaciones de composición global de alrededor 20 % atómico de estaño y variable en la relación hafnio / circonio. Para esto se elaboraron las aleaciones ternarias en un horno de arco, se trataron térmicamente a 900 y 1100 °C, se observaron en el microscopio óptico, se realizaron microanálisis por sonda electrónica y se obtuvieron difractogramas en el equipo de rayos X. Como resultado se ha logrado caracterizar las fases y determinar los parámetros de red de las estructuras.

Por otra parte se modelaron los elementos puros hafnio y circonio, ambos de estructura hcp, αHf y αZr , mediante un potencial interatómico de muchos cuerpos de tipo átomo embebido y técnicas de simulación por computadora, tales como estática molecular (EM) y dinámica molecular (DM). En particular, se estudió la autodifusión por mecanismo de vacancias en un amplio rango de temperaturas utilizando DM.

Además, mediante técnicas de simulación que utilizan primeros principios, se determinaron los volúmenes de las celdas unitarias, correspondientes a la mínima energía total, para diversas fases hexagonales que se presentan en el sistema

ternario. Dichos valores se compararon con valores experimentales o calculados por otros autores.

ABSTRACT

Phases of hexagonal structure are present in the binary systems which are components of the ternary hafnium – zirconium – tin, i.e. the compact alpha phases with tin, rich in hafnium and / or zirconium which correspond to the stable terminal solid solutions at low temperatures, and the Mn_5Si_3 type intermetallics. The same hexagonal structure of the terminal solid solutions of hafnium and zirconium with tin, $\alpha(Hf,Sn)$ and $\alpha(Zr,Sn)$, is in the binary hafnium - zirconium, where there is total solubility between both transition metals $\alpha(Hf,Zr)$. In the consequent ternary system this phase is identified as $\alpha(Hf,Zr,Sn)$.

The ternary titanium – zirconium - tin system has a stable hexagonal intermetallic compound $(Ti,Zr)_5Sn_3$ where titanium and zirconium are mutually interchanged. An initial hypothesis of this work is that a similar compound $(Hf,Zr)_5Sn_3$ is formed in the ternary hafnium – zirconium - tin system.

From the experimental point of view, the equilibrium phases of three alloys of nominal compositions of about 20 at.% of tin and variable in the relation hafnium / zirconium have been characterized. For this purpose the elements were melted in an arc furnace and thermally treated at 900 and 1100 °C. Optical microscopy techniques, microanalysis and X – ray analysis were applied for the phase characterizations and the lattice parameter determinations.

On the other hand, the alpha phases of pure hafnium and zirconium were studied by computer simulation techniques, like molecular static (EM) and molecular dynamic (DM). Many-body interatomic potentials of the embedded atom type were used to represent the atomic interactions.

In particular, self diffusion via vacancy mechanism has been studied in a wide temperature range.

Finally, ab - initio calculations were carried out to determine theoretically the lattice parameters of different stable hexagonal phases. Results are compared with experimental and other calculated values.

CAPITULO 1

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

La estructura cristalina estable de los elementos de transición del grupo IV-b hafnio (Hf) y circonio (Zr) a bajas temperaturas, es la hexagonal compacta (hcp). Se las denomina α Hf y α Zr.

A alta temperatura ambos metales presentan estructuras cúbicas centradas en el cuerpo (bcc). Se las identifica como β Hf y β Zr.

Estos dos elementos son totalmente solubles entre sí en el estado líquido y también en las fases sólidas correspondientes a las dos estructuras. Una escritura abreviada conveniente es α (Hf,Zr) y β (Hf,Zr) para las fases hcp y bcc respectivamente.

Tanto el Hf como el Zr son capaces de alearse con el estaño (Sn) formando sistemas binarios en donde es posible encontrar, además de las soluciones sólidas terminales α (Hf,Sn), β (Hf,Sn), α (Zr,Sn), β (Zr,Sn), α (Hf,Zr), β (Hf,Zr), compuestos de variadas estequiometrías. Varios de estos intermetálicos presentan estructuras hexagonales (h), entre ellas, el Hf_5Sn_3 y el Zr_5Sn_3 , cuyo prototipo es el compuesto Mn_5Si_3 (hP16).

Acorde a lo dicho anteriormente, en el sistema ternario correspondiente constituido por hafnio, circonio y estaño (Hf-Zr-Sn) aparecerán como fases estables, al menos, las soluciones sólidas α (Hf, Zr, Sn) y β (Hf,Zr,Sn) extendidas en un determinado dominio de concentraciones de estaño y un cierto rango de temperaturas, y los compuestos intermetálicos de los sistemas binarios límites. Encontrar la relación existente entre los compuestos intermetálicos binarios Hf_5Sn_3 y Zr_5Sn_3 en el sistema ternario, es un objetivo de este estudio. Entre ellos podría existir incompatibilidad total o parcial para el intercambio completo de los elementos de transición. La hipótesis inicial adoptada en este trabajo es que, similarmente a lo que sucede en el ternario Ti-Zr-Sn, existe intercambiabilidad total entre los elementos de transición, formándose un compuesto cuya estequiometría puede escribirse $(\text{Hf}_x, \text{Zr}_{(1-x)})_5\text{Sn}_3$.

En consecuencia, aquí se aborda el estudio mediante varias técnicas, experimentales y teóricas, de las siguientes fases hexagonales encontrables en el sistema ternario Hf-Zr-Sn:

- Elementos puros α Hf y α Zr.
- Solución sólida α (Hf,Zr,Sn).
- Compuestos intermetálicos Hf_5Sn_3 , Zr_5Sn_3 y $(\text{Hf}_x, \text{Zr}_{(1-x)})_5\text{Sn}_3$.

Las técnicas experimentales se emplean para determinar los estados de equilibrio estables entre fases, y las técnicas de simulación por computadora se utilizan para analizar propiedades de algunas de estas fases de estructura hexagonal.

1.2 Objetivos

Los objetivos buscados en el desarrollo de la presente tesis son los siguientes:

- Caracterizar y determinar las concentraciones de las fases en equilibrio del sistema ternario Hf-Zr-Sn, en el dominio de concentraciones de estaño menor a 37,5% atómico, a las temperaturas de 900 y 1100 °C.
- Conocer la relación que se establece entre los intermetálicos binarios Hf_5Sn_3 y Zr_5Sn_3 en el sistema ternario.
- Proponer secciones isotérmicas parciales a 900 y 1100 °C del diagrama de equilibrio de fases del sistema ternario.
- Estudiar la autodifusión por mecanismo de vacancias, en hafnio y en circonio de estructura hexagonal compacta, mediante simulación por computadora, utilizando estática molecular y dinámica molecular.
- Establecer, mediante cálculos de "primeros principios", las energías de formación y los parámetros de red de algunas fases hexagonales del sistema en el estado de equilibrio estable.

CAPITULO 2

ESTUDIO DE FASES EN EQUILIBRIO EN EL SISTEMA HAFNIO-CIRCONIO-ESTAÑO MEDIANTE TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1 Antecedentes y generalidades

Diversas fases de estructura hexagonal se presentan en los sistemas binarios hafnio-estaño y circonio-estaño, entre ellas, las compactas hP2 (grupo espacial $P6_3/mmc$) correspondientes a las soluciones sólidas terminales estables a bajas temperaturas ricas en hafnio o circonio y las de los intermetálicos hP16 (grupo espacial $P6_3/mcm$) Hf_5Sn_3 y Zr_5Sn_3 cuyo prototipo es el Mn_5Si_3 .

La misma estructura hexagonal compacta de las soluciones sólidas terminales con estaño denominadas $\alpha(Hf,Sn)$ y $\alpha(Zr,Sn)$ se presenta en el sistema binario de los elementos de transición hafnio-circonio recíprocamente intercambiables, $\alpha(Hf,Zr)$.

En el sistema ternario hafnio-circonio-estaño, lo dicho anteriormente significa que, para un cierto rango de temperaturas, existe la fase $\alpha(Hf,Zr,Sn)$ estable en un determinado dominio de concentraciones de estaño.

En un sistema ternario similar al del presente estudio, tal el constituido por titanio, circonio y estaño, se presenta el intermetálico hexagonal de estequiometría $(Ti_x,Zr_{1-x})_5Sn_3$. En esta estructura los elementos de transición titanio y circonio son intercambiables totalmente. La hipótesis inicial de este estudio es que la misma intercambiabilidad total existe entre el hafnio y el circonio en el intermetálico tipo Mn_5Si_3 , resultando el compuesto de estequiometría $(Hf_x,Zr_{(1-x)})_5Sn_3$.

No se ha encontrado ninguna información bibliográfica relacionada con este tema ni con los equilibrios que dicho compuesto formaría con las fases soluciones sólidas. Aquí interesan especialmente los que se establecen con la fase hexagonal $\alpha(Hf,Zr,Sn)$.

Desde el punto de vista experimental, en este trabajo se examinan tres aleaciones de composición global de alrededor de 20 % atómico de estaño y variable en la relación hafnio/circonio. Sometidas a tratamientos térmicos para conseguir el equilibrio de fases, la caracterización de ellas en estructura y

composición, permitirá comprobar la validez de la hipótesis inicial y determinar las concentraciones de los elementos en las fases conjugadas.

Se mencionan brevemente algunas de las principales características y propiedades conocidas de los metales puros y algunos de sus compuestos, y de las fases en equilibrio de los sistemas binarios que constituyen el ternario en estudio.

2.1.1 Elementos puros y compuestos característicos

2.1.1.1 Hafnio

El hafnio es un material usado en la confección de barras de control en reactores nucleares debido a la capacidad de absorción de neutrones, a su resistencia a la corrosión en agua caliente y sus propiedades mecánicas [1].

Es muy efectivo cuando se lo usa sólo o aleado con titanio [1], como 'getter' en tubos de vacío para eliminar trazas de oxígeno y nitrógeno. Se denominan 'getters' a los materiales que quitan gases activos contaminantes del interior de dispositivos sellados [2].

Debido a su alta emisión luminosa, el hafnio se utiliza en filamentos para 'flashes' fotográficos. Debido al alto costo, sólo se lo usa en 'flashes' especiales [2].

El óxido HfO_2 es un importante constituyente en la fabricación de vidrios para dispositivos de alta temperatura [1].

2.1.1.2 Circonio

El circonio se usa en la fabricación de vainas de elementos combustibles de reactores nucleares. La propiedad que lo hace adecuado para dicho uso es su transparencia al pasaje de neutrones que provocan la fisión de átomos de uranio con generación de calor [2]. Muchos reactores nucleares usan pastillas de dióxido de uranio encapsuladas en tubos de aleación de circonio [2].

El circonio también se usa como 'getter' y en 'flashes' [2].

El óxido ZrO_2 es un compuesto muy utilizado en la fabricación de refractarios.

Las aleaciones de circonio de uso nuclear más conocidas son: Zircaloy-2, Zircaloy-4 y Zr-2.5Nb [3].

2.1.1.3 Estaño

Una de las mayores aplicaciones del estaño corresponde a la fabricación de hojalata para envases. Otra es en electroplateado, al ser utilizado en ánodos y en la formulación de ciertos electrolitos [3]. También se emplea como material de aporte (puro o aleado) en soldaduras de bajo punto de fusión en la industria electrónica [3].

Fundamentalmente hay dos aleaciones ternarias que se utilizan en la industria en el proceso de electrodeposición. La aleación estaño-cobre-plomo, usada para recubrir superficies, y la aleación estaño-cobre-zinc usada para revestimiento en aplicaciones electrónicas [3].

Por otra parte, en el proceso 'Float' de fabricación de vidrio, el material fundido apoya sobre un baño de estaño líquido, lo cual permite que las caras de la lámina de vidrio fabricadas sean planas [3].

2.1.1.4 Principales propiedades de los elementos

Se presentan algunas propiedades de interés de los tres metales que componen el sistema en estudio, comparativamente, en la tabla 2.1.

	Hafnio	Circonio	Estaño
Número atómico	72	40	50
Peso atómico	178,5	91,22	118,69
Temperatura de fusión (°C)	2231	1855	232
Temperatura de ebullición (°C)	3100	3577	2770
Temp.transformación alotrópica (°C)	1743	863	13
Tipo de transformación alotrópica	hcp ↔ bcc	hcp ↔ bcc	bct ↔ c (diamond)

Tabla 2.1: Comparación de las principales propiedades del hafnio, circonio y estaño.

Se resalta la gran diferencia existente entre las temperaturas de fusión y de transformación alotrópica de los elementos de transición y el estaño.

2.1.2 Sistemas binarios

2.1.2.1 Sistema Hf-Zr

El diagrama de equilibrio del sistema binario Hf-Zr se presenta en la figura 2.1, corresponde al propuesto en la referencia [4].

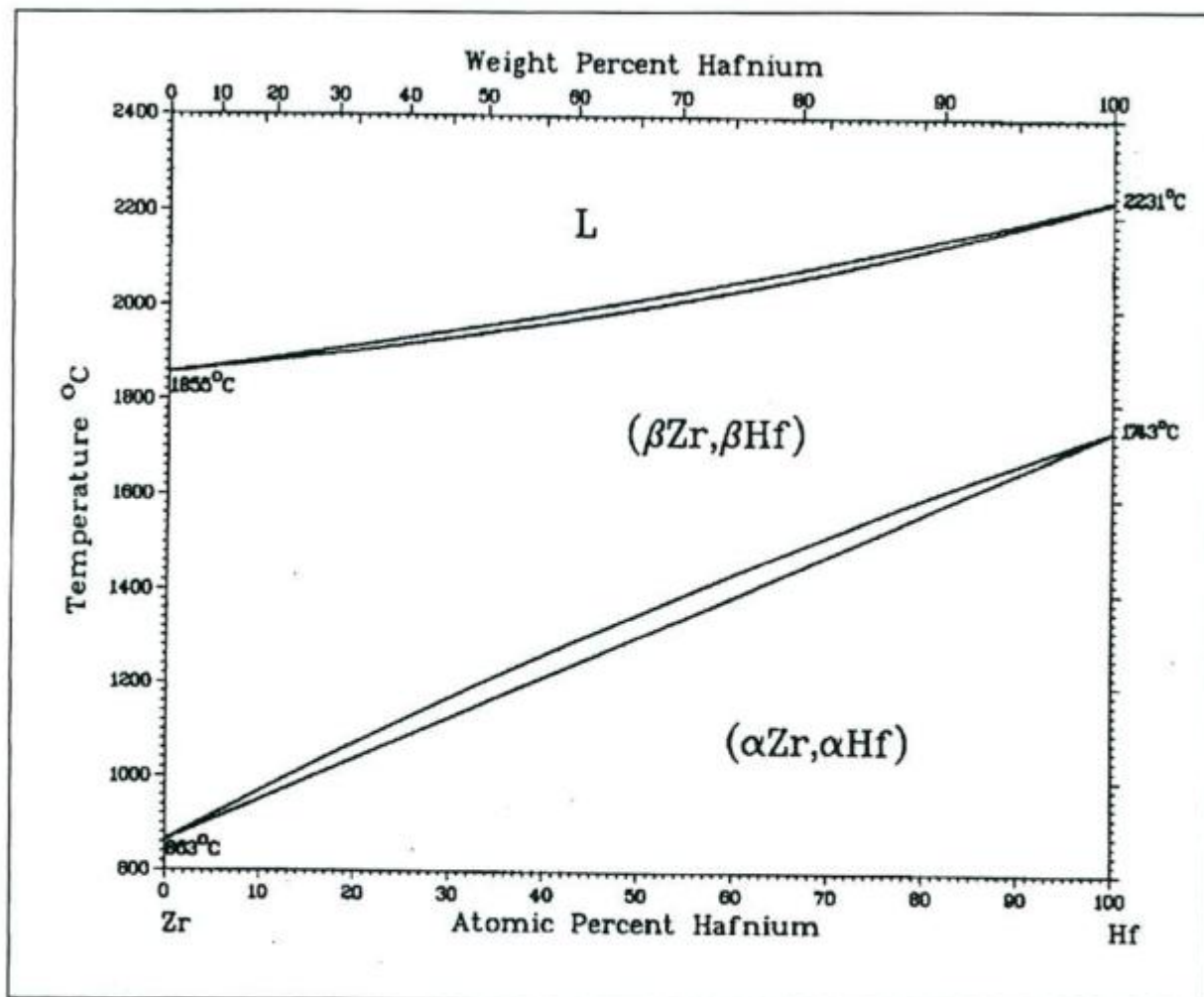


Fig.2.1: Diagrama de equilibrio de fases del sistema Hf-Zr.

Las fases en equilibrio presentes son las siguientes (utilizando la nomenclatura de la figura propuesta):

- L : líquido.
- (β Zr, β Hf) : solución sólida de estructura bcc. Se extiende desde 0 hasta 100% at. de Zr, marcando la mutua sustitución de Hf y Zr.
- (α Zr, α Hf) : solución sólida de estructura hcp. Se extiende desde 0 hasta 100% at. de Zr, mostrando solubilidad total de los dos elementos.

Las reacciones invariantes presentes en el diagrama son las que se detallan en la tabla 2.2 (se indica con X el porcentaje atómico del elemento mencionado en el subíndice).

Reacción	Temp. (°C)	Tipo de Reacción
$L (X_{\text{Hf}} = 0) \leftrightarrow \beta\text{Zr} (X_{\text{Hf}} = 0)$	1855	Fusión
$\beta\text{Zr} (X_{\text{Hf}} = 0) \leftrightarrow \alpha\text{Zr} (X_{\text{Hf}} = 0)$	863	Alotrópica
$L (X_{\text{Hf}} = 100) \leftrightarrow \beta\text{Hf} (X_{\text{Hf}} = 100)$	2231	Fusión
$\beta\text{Hf} (X_{\text{Hf}} = 100) \leftrightarrow \alpha\text{Hf} (X_{\text{Hf}} = 100)$	1743	Alotrópica

Tabla 2.2: Reacciones invariantes del sistema Hf-Zr.

2.1.2.2 Sistema Hf-Sn

El diagrama de equilibrio del sistema binario Hf-Sn se presenta en la figura 2.2, corresponde al propuesto en la referencia [5].

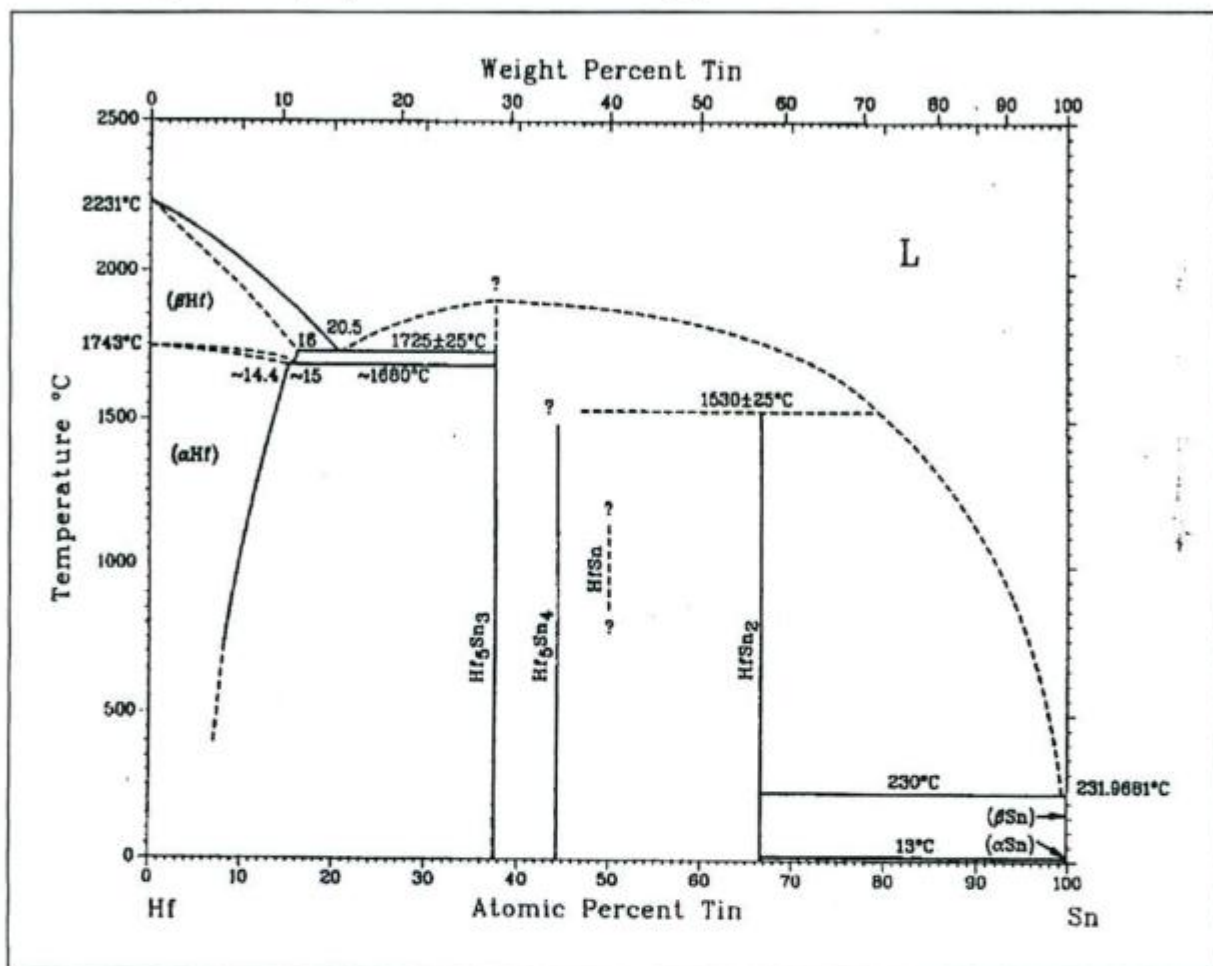


Fig. 2.2: Diagrama de equilibrio de fases del sistema Hf-Sn.

Las fases en equilibrio presentes son las siguientes: (utilizando la nomenclatura de la figura propuesta):

- L : líquido.
- (βHf) : solución sólida terminal de estructura bcc, con una solubilidad máxima de Sn de 16% at..
- (αHf) : solución sólida terminal de estructura hcp, con una solubilidad máxima de Sn de 14,4% at..
- Hf₅Sn₃ : compuesto intermetálico con 37,5% at. de Sn. La estructura es hexagonal primitiva con 16 átomos por celda.

- Hf_5Sn_4 : compuesto intermetálico con 44,4% at. de Sn. La estructura es hexagonal primitiva con 18 átomos por celda. La temperatura de fusión de este intermetálico no se conoce.
- HfSn : compuesto que se forma por sinterizado a aproximadamente 1000 °C. Tiene 50% at. de Sn, la estructura es cúbica primitiva con 8 átomos por celda y la temperatura de fusión tampoco se conoce.
- HfSn_2 : compuesto intermetálico con 66,7% at. de Sn. La estructura es hexagonal primitiva con 9 átomos por celda.
- (βSn) : solución sólida terminal de estructura tetragonal centrada en el cuerpo con 4 átomos por celda. La solubilidad del Hf en esta solución es despreciable.
- (αSn) : solución sólida terminal de estructura cúbica centrada en las caras con 8 átomos por celda. La solubilidad del Hf en esta solución es prácticamente nula.

Por otra parte, las reacciones invariantes presentes en el diagrama son las indicadas en la tabla 2.3 (se indica con X el porcentaje atómico del elemento mencionado en el subíndice).

Reacción	Temp. (°C)	Tipo de Reacción
$L (X_{\text{Sn}} = 0) \leftrightarrow \beta\text{Hf} (X_{\text{Sn}} = 0)$	2231	Fusión
$\beta\text{Hf} (X_{\text{Sn}} = 0) \leftrightarrow \alpha\text{Hf} (X_{\text{Sn}} = 0)$	1743	Alotrópica
$L (X_{\text{Sn}} = 20,5) \leftrightarrow \beta\text{Hf} (X_{\text{Sn}} = 16) + \text{Hf}_5\text{Sn}_3 (X_{\text{Sn}} = 37,5)$	1725	Eutéctica
$\beta\text{Hf} (X_{\text{Sn}} = 15) \leftrightarrow \alpha\text{Hf} (X_{\text{Sn}} = 14,4) + \text{Hf}_5\text{Sn}_3 (X_{\text{Sn}} = 37,5)$	1680	Eutectoide
$L (X_{\text{Sn}} = 37,5) \leftrightarrow \text{Hf}_5\text{Sn}_3 (X_{\text{Sn}} = 37,5)$	>1900	Congruente
$\text{Hf}_5\text{Sn}_3 (X_{\text{Sn}} = 37,5) + L (X_{\text{Sn}} = 79) \leftrightarrow \text{HfSn}_2 (X_{\text{Sn}} = 66,6)$	1530	Peritética
$L (X_{\text{Sn}} > 99) \leftrightarrow \text{HfSn}_2 (X_{\text{Sn}} = 66,6) + \beta\text{Sn} (X_{\text{Sn}} = 100)$	230 ± 5	Eutéctica
$L (X_{\text{Sn}} = 100) \leftrightarrow \beta\text{Sn} (X_{\text{Sn}} = 100)$	232	Fusión
$\beta\text{Sn} (X_{\text{Sn}} = 100) \leftrightarrow \alpha\text{Sn} (X_{\text{Sn}} = 100)$	13	Alotrópica

Tabla 2.3: Reacciones invariantes del sistema Hf-Sn.

2.1.2.3 Sistema Zr-Sn

El diagrama de equilibrio del sistema binario Zr-Sn se presenta en la figura 2.3, corresponde al propuesto en la referencia [6].

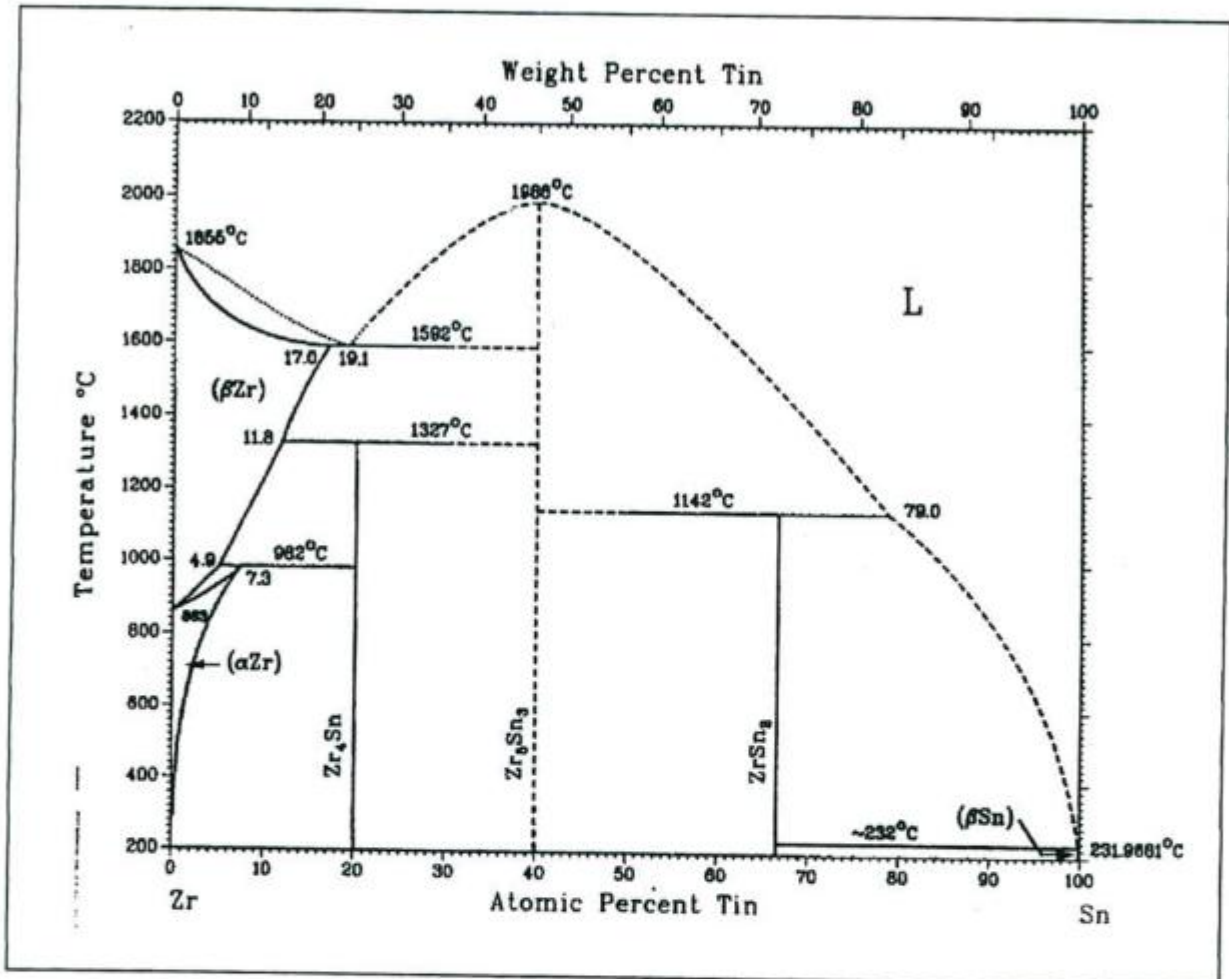


Fig. 2.3: Diagrama de equilibrio de fases del sistema Zr-Sn.

Las fases en equilibrio presentes son las siguientes (utilizando la nomenclatura de la figura propuesta):

- L : líquido.
- (βZr) : solución sólida terminal de estructura bcc, con una solubilidad máxima de Sn de 17% at..
- (αZr) : solución sólida terminal de estructura hcp, con una solubilidad máxima de Sn de 7,3% at..
- Zr₄Sn : compuesto intermetálico con 20% at. de Sn. La estructura es cúbica primitiva con 8 átomos por celda.

- Zr_5Sn_3 : compuesto intermetálico con un % at. de Sn variable entre 33 y 40%. La estructura es hexagonal primitiva con 16 átomos por celda.
- $ZrSn_2$: compuesto intermetálico con 66,6% at. de Sn. La estructura es ortorrómbica centrada en las caras con 24 átomos por celda.
- (β Sn) : solución sólida terminal de estructura tetragonal centrada en el cuerpo con 4 átomos por celda. La solubilidad del Zr en esta solución es despreciable.
- (α Sn) : solución sólida terminal de estructura cúbica centrada en las caras (fcc) con 8 átomos por celda. La solubilidad del Zr en esta solución es prácticamente nula.

Por otra parte, las reacciones invariantes presentes en el diagrama se detallan en la tabla 2.4 (se indica con X el porcentaje atómico del elemento mencionado en el subíndice).

Reacción	Temp. (°C)	Tipo de Reacción
$L (X_{Sn} = 0) \leftrightarrow \beta Zr (X_{Sn} = 0)$	1855	Fusión
$\beta Zr (X_{Sn} = 0) \leftrightarrow \alpha Zr (X_{Sn} = 0)$	863	Alotrópica
$L (X_{Sn} = 19,1) \leftrightarrow \beta Zr (X_{Sn} = 17) + Zr_5Sn_3 (X_{Sn} = 40)$	1592	Eutéctica
$\beta Zr (X_{Sn} = 11,8) + Zr_5Sn_3 (X_{Sn} = 40) \leftrightarrow Zr_4Sn (X_{Sn} = 20)$	1327	Peritectoide
$Zr_5Sn_3 (X_{Sn} = 40) + L (X_{Sn} = 79) \leftrightarrow ZrSn_2 (X_{Sn} = 66,6)$	1142	Peritética
$\beta Zr (X_{Sn} = 4,9) + Zr_4Sn (X_{Sn} = 20) \leftrightarrow \alpha Zr (X_{Sn} = 7,3)$	982	Peritectoide
$L (X_{Sn} = 40) \leftrightarrow Zr_5Sn_3 (X_{Sn} = 40)$	1988	Congruente
$L (X_{Sn} = 100) \leftrightarrow \beta Sn (X_{Sn} = 100)$	232	Fusión
$\beta Sn (X_{Sn} = 100) \leftrightarrow \alpha Sn (X_{Sn} = 100)$	13	Alotrópica

Tabla 2.4: Reacciones invariantes del sistema Zr-Sn.

Cabe aclarar que en [6], se asigna al intermetálico Zr_5Sn_3 un 40% at. de Sn. Sin embargo, la estequiometría correcta para el mencionado intermetálico es 37,5% at. de Sn, tal como ha quedado comprobado posteriormente [7].

Últimamente se ha podido comprobar fehacientemente además, la existencia del intermetálico Zr_5Sn_4 [7].

2.2 Desarrollo experimental

2.2.1 Introducción

Un objetivo de este trabajo fue estudiar experimentalmente los cortes isotérmicos a 900 y 1100°C del sistema Hf-Zr-Sn en el dominio de composiciones determinado por Zr-puro, Hf-puro, Hf₅Sn₃ y Zr₅Sn₃. Las aleaciones fabricadas contienen 20% at. de estaño.

El desarrollo experimental consistió en la fabricación de tres aleaciones ternarias Hf-Zr-Sn, de composiciones diferentes. Dichas aleaciones fueron fabricadas por fundición en horno de arco. Luego se realizaron los tratamientos isotérmicos a 900 y 1100 °C.

Posteriormente se efectuó la caracterización de las fases mediante tres técnicas: observación de la estructura por microscopía óptica, análisis de difractogramas provenientes de espectros de difracción de rayos X y medición de composición por microanálisis cuantitativo.

2.2.2 Material utilizado

Para preparar las aleaciones se utilizaron metales puros y una aleación rica en hafnio (con circonio), cuyas composiciones en peso fueron:

- Aleación rica en hafnio: 96,5 % de hafnio, 3,5 % de circonio.
- Circonio: 99,85 %.
- Estaño: 99,999 %.

2.2.3 Cálculo de componentes y elaboración de las aleaciones

Todas las aleaciones se obtuvieron por fundición en horno de arco. Las composiciones nominales elegidas para realizar el estudio fueron las indicadas en la tabla 2.5 y representadas en la figura 2.4.

	% atómico de Hf	% atómico de Zr	% atómico de Sn
Aleación A	67,5	12,5	20
Aleación B	40	40	20
Aleación C	12,5	67,5	20

Tabla 2.5: Composiciones nominales de las aleaciones fabricadas.

- Aleación A
- Aleación B
- ★ Aleación C

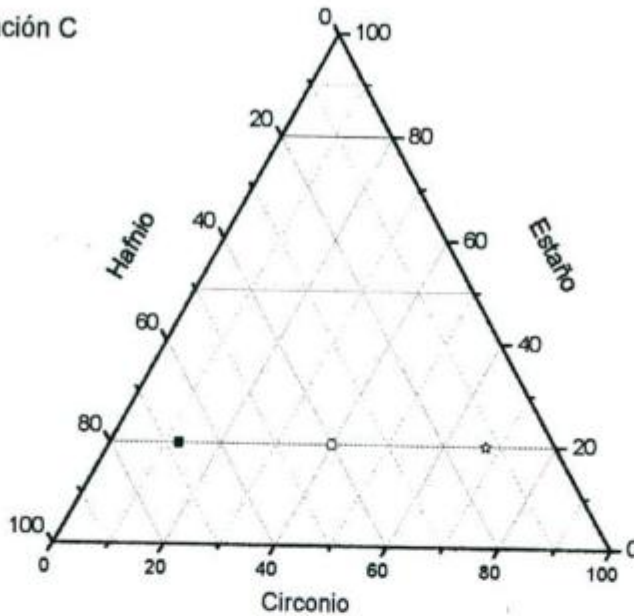


Fig. 2.4: Representación de las composiciones teóricas de las aleaciones fabricadas.

De acuerdo a los cálculos realizados, para fabricar 1 g de las aleaciones anteriores debimos contar con las cantidades (en gramos) de cada elemento indicadas en la tabla 2.6.

	Hf	Zr	Sn
Aleación A	0,77419	0,07327	0,15253
Aleación B	0,54243	0,27721	0,18035
Aleación C	0,20730	0,57212	0,22056

Tabla 2.6: Cantidad de constituyente (en peso), necesaria para fabricar 1 gramo de cada aleación.

Con los valores de la tabla 2.6 y teniendo en cuenta la composición de las materias primas, se calcularon mediante un ajuste las cantidades (en peso) de cada una de las materias primas, para luego fabricar las aleaciones deseadas.

Cada una de las aleaciones fabricadas en forma de botón, tenía un peso total de alrededor de 15 gramos.

A fin de preparar las distintas aleaciones se cortaron mecánicamente las materias primas en trozos pequeños. Para eliminar la posible contaminación superficial producida durante el corte, los trozos fueron lavados en alcohol con agitado de ultrasonido y posteriormente desengrasados en baño de éter caliente durante 2 min.

2.2.4 Fundición

En los sistemas binarios Hf-Sn y Zr-Sn se forman compuestos intermetálicos que funden a temperaturas muy elevadas (el Zr_5Sn_3 funde a 1988 °C, el Hf_5Sn_3 a alrededor de 1900 °C). Estas fases o mezcla de ellas estarían presentes en el sistema durante la fundición. Es necesario, por lo tanto, alcanzar temperaturas por arriba de los 2000 °C para lograr que todo el material esté en estado líquido y forme una mezcla homogénea. A temperaturas superiores a los 600 °C tanto el hafnio como el circonio toman con facilidad oxígeno y nitrógeno del aire. Dados estos condicionamientos fue entonces necesario trabajar bajo atmósfera de gas inerte para minimizar la contaminación de las aleaciones elaboradas. Éstas se fundieron en el horno de arco con un electrodo no consumible de tungsteno usando crisol de cobre, bajo atmósfera de argón de alta pureza.

El proceso para lograr la minimización del oxígeno presente en la cámara del horno durante la fundición involucró los siguientes pasos:

- a) Obtener vacío por bomba mecánica dentro de la cámara.
- b) Purgar varias veces con argón.
- c) Establecer flujo de argón constante mediante regulación conveniente de la válvula de escape.
- d) Fundir una pequeña cantidad de "getter", para absorber el oxígeno y/o nitrógeno residuales.

Cada botón se refundió 4 veces sin cambiar las condiciones dentro de la cámara, invirtiendo cada vez la posición de la base del botón formado, para lograr homogeneización.

La tabla 2.7 indica la pérdida de peso durante las distintas etapas.

	Peso luego del lavado (g)			Cálculo de pérdida (g)		
	aleac.Hf	Zr	Sn	antes de fundir	botón fundido	pérdida
Aleación A	12,0328	1,096	2,2838	15,4126	15,4070	0,0056
Aleación B	8,4237	4,1553	2,6984	15,2907	15,2722	0,0052
Aleación C	3,2206	8,5800	3,3068	15,1074	15,1030	0,0044

Tabla 2.7: Pérdidas de peso durante la fusión.

Si se calcula la pérdida en peso para el caso más desfavorable, es decir para el elemento de menor peso atómico (Zr) cuando se elabora la aleación de menor concentración en ese elemento (aleación A), y considerando que toda la pérdida (0,0056 g) corresponda a que durante la fundición se volatilizó solamente ese elemento, se obtendría la aleación de composición 64,5 % en Hf, 16,4 en Zr y 19,1 en Sn. De aquí, el error máximo para la composición de cada elemento en las aleaciones fabricadas se estima en 0,1% at.

De acuerdo a la cantidad de cada elemento utilizada en la fabricación, la composición de cada aleación es la de la tabla 2.8 (en % at.).

	Hf	Zr	Sn
Aleación A	64,4	16,5	19,1
Aleación B	38,9	41,7	19,4
Aleación C	12,4	67,8	19,8

Tabla 2.8: Composiciones (% at.) reales de las aleaciones fabricadas.

2.2.5 Tratamientos isotérmicos

Para realizar los tratamientos térmicos de homogeneización y de equilibrio se usaron hornos con resistencia bobinada de Kanthal, fijando la temperatura por medio de un controlador marca Honeywell modelo UDC-2000.

Las aleaciones fueron encapsuladas en un tubo de cuarzo bajo atmósfera de argón. Previamente, el tubo del encapsulado se limpió cuidadosamente con agua y detergente y luego se enjuagó con agua destilada. Para evitar posibles reacciones con la sílice del tubo, las aleaciones se recubrieron con láminas de tantalio previamente decapadas y desengrasadas. Tres muestras correspondientes a las aleaciones fabricadas se colocaron dentro de un tubo destinado al tratamiento de

900 °C. Otras tres muestras fueron colocadas en otro tubo de cuarzo, destinado al tratamiento en horno a 1100 °C. El trabajo se realizó con guantes y pinza.

Luego de hacer vacío dentro del tubo, se realizaron purgas con argón de alta pureza y se selló a una presión de argón tal que, a la temperatura del tratamiento, la presión fuera levemente superior a la atmosférica.

Para medir la temperatura del horno durante los tratamientos se usaron termocuplas de Pt-Pt 10%Rh.

Una vez finalizados los tratamientos térmicos las muestras se templaron, sacando los tubos rápidamente del horno y sumergiéndolos en un recipiente con agua, sin rotura del encapsulado.

Las muestras de 1100 °C se trataron durante 1440 h, mientras que las de 900 °C se trataron durante dos períodos de tiempo, 1440 h en la primera etapa y luego 850 h en la siguiente (total 2290 h).

2.2.6 Preparación de muestras para observación metalográfica

Para estudiar la homogeneidad de las aleaciones fundidas y caracterizarlas en microscopio óptico, cada botón se cortó con disco diamantado y luego se pulió con la siguiente secuencia abrasiva de papel esmeril: 220 – 320 – 400 – 600 – 1000 – 2500 y pasta de diamante de 1 micrón en paños.

2.2.7 Técnicas de caracterización

Las estructuras resultantes del tratamiento térmico fueron estudiadas mediante microscopía óptica, microsonda electrónica y rayos X.

2.2.7.1 Análisis metalográfico

Esta técnica permite identificar visualmente las fases. Se realizaron observaciones en un microscopio óptico marca Olympus con dispositivo para polarizar la luz.

Se tomaron micrografías con distintos aumentos en muestras sin ataque químico. Estas micrografías fueron además utilizadas para el análisis de microsonda, ya que ayudaron a localizar las distintas fases donde debía incidir el haz.

2.2.7.2 Determinación de la composición por microsonda electrónica

El microanálisis cuantitativo se realizó con una Microsonda Electrónica CAMECA SX50, operando con un potencial acelerador de 20 KV. La microsonda electrónica utiliza un haz de electrones acelerados focalizado sobre el punto de la muestra a analizar. Allí se produce la emisión de radiación X característica de todos los elementos presentes en el microvolumen estudiado. Esta radiación se analiza mediante espectrómetros con cristales monocromadores.

2.2.7.3 Difracción de rayos-X

Para obtener los espectros de difracción de rayos X se empleó un difractómetro PW3710 BASED PHILLIPS. Se utilizó radiación $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del Cu con monocromador. Los datos fueron procesados mediante el programa PC-APD que contiene el sistema de análisis que acompaña al difractómetro.

Los difractogramas fueron realizados a partir de muestras masivas (en volumen). Con el propósito de corroborar el resultado de la aleación C sometida a 1100 °C, se realizó además un difractograma de una muestra de polvo.

2.2.7.3.1 Análisis de los difractogramas

Se obtuvieron espectros complejos debido a que las muestras analizadas eran polifásicas.

Se identificaron los picos característicos de cada fase a fin de calcular los parámetros de red utilizando los métodos propuestos en [8] y [9].

Se realizaron estimaciones cuantitativas de las cantidades relativas de cada fase, a posteriori del refinado del cálculo de los parámetros de red.

2.3 Resultados

2.3.1 Resultados del análisis metalográfico

Las micrografías obtenidas en los análisis metalográficos se presentan en las figuras 2.5 a 2.13.

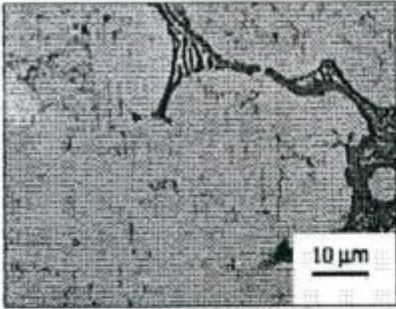


Fig. 2.5: Aleación A.

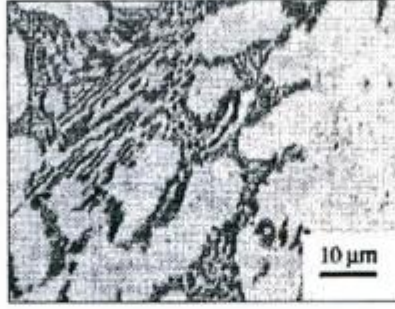


Fig. 2.6: Aleación B.

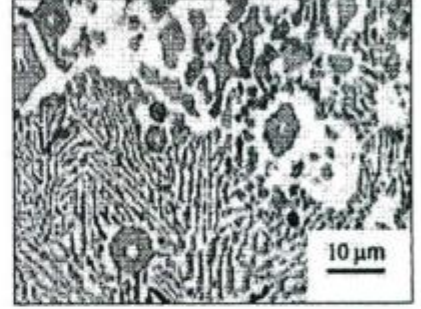


Fig. 2.7: Aleación C.

Micrografías de estructuras de fundición.

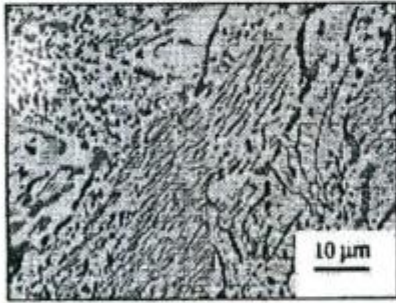


Fig. 2.8: Aleación A.

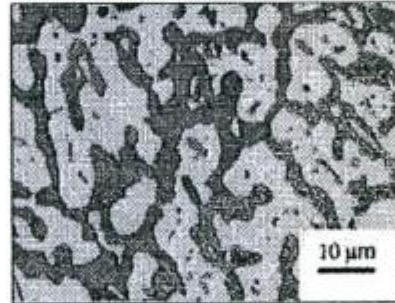


Fig. 2.9: Aleación B.

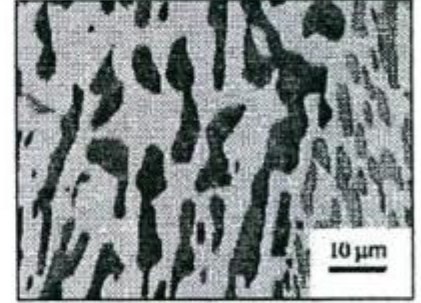


Fig. 2.10: Aleación C.

Micrografías de estructuras resultantes del tratamiento a 1100 °C.

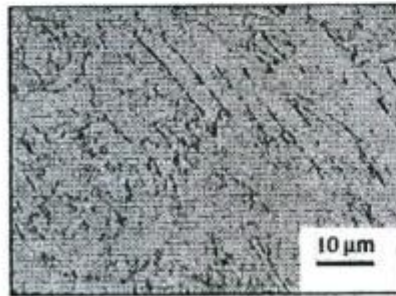


Fig. 2.11: Aleación A.

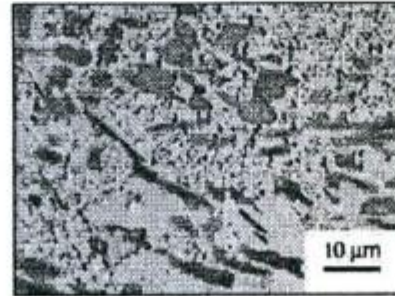


Fig. 2.12: Aleación B.

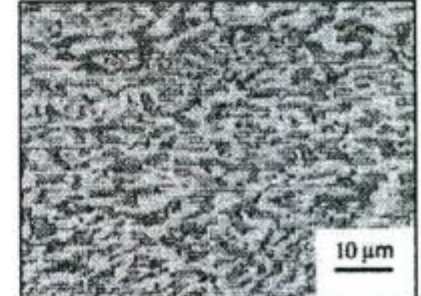


Fig. 2.13: Aleación C.

Micrografías de estructuras resultantes del tratamiento a 900 °C.

En todas las micrografías, la fase clara y la fase oscura corresponden a la solución sólida y al compuesto intermetálico $(\text{Hf,Zr})_5\text{Sn}_3$ respectivamente, tal como se confirmó posteriormente al realizar el microanálisis cuantitativo.

La aleación A, correspondiente al mayor contenido relativo global de hafnio, es la que presenta la microestructura más fina en todos los estados, de fundición y de tratamientos térmicos.

La microestructura de fundición de las aleaciones A, B y C, es típicamente eutéctica. En todos los casos este eutéctico estaría formado por la fase intermetálica hexagonal y la fase cúbica $\beta(\text{Hf,Zr,Sn})$. Esta última es metaestable a temperaturas relativamente bajas, y por lo tanto transforma a la hexagonal α . Normalmente se denomina β^t (beta transformada) porque el templado impuesto por el enfriamiento de solidificación, congela determinadas composiciones de equilibrio de la estructura cúbica.

Para tratamientos térmicos de igual duración en tiempo, las micrografías muestran que a 900 °C, la estructura es más fina que a 1100 °C, lo que indicaría cierto alejamiento del equilibrio. Por el contrario, las muestras tratadas a 1100 °C, se presentan más desarrolladas.

2.3.2 Resultados del microanálisis cuantitativo

Dado que la microestructura de la aleación A era muy fina, se efectuaron mediciones puntuales sobre 100 ó 200 puntos alineados consecutivamente, separados entre sí a 1 μm [10]. Esta forma de proceder es útil para describir cualitativa y semicuantitativamente la presencia de fases finas o en pequeñas cantidades, que dificultan hacer mediciones en cada fase en forma independiente.

En las aleaciones B y C, las composiciones de cada fase fueron determinadas a partir de mediciones sobre cada una de ellas.

Los resultados del microanálisis de los puntos obtenidos en la microsonda electrónica para las muestras tratadas a 1100 °C, se representan en la figura 2.14.

- Aleación A
- Aleación B
- ☆ Aleación C

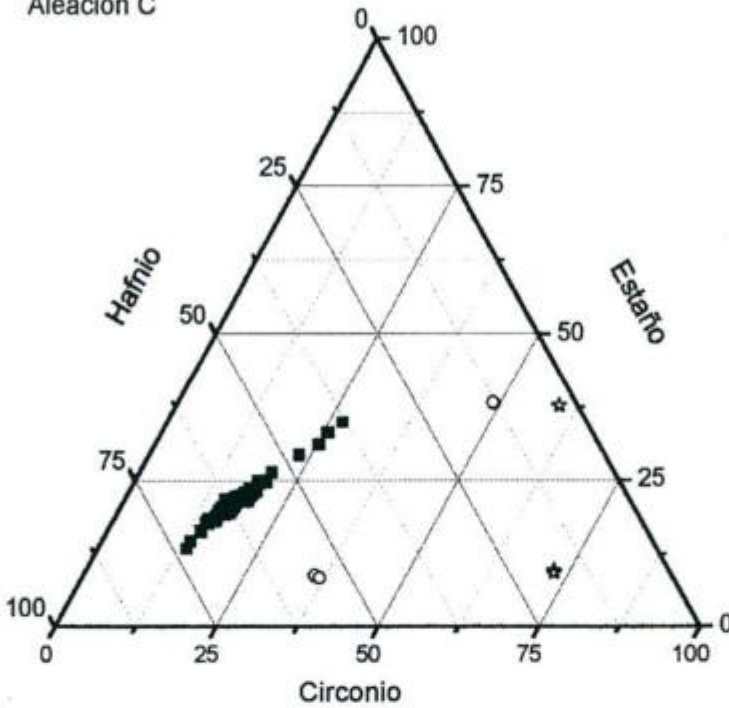


Fig. 2.14: Mediciones realizadas con microsonda, en las muestras tratadas a 1100 °C.

Los resultados obtenidos en la microsonda electrónica para 900°C, se representan en la figura 2.15.

- Aleación A
- Aleación B
- ☆ Aleación C

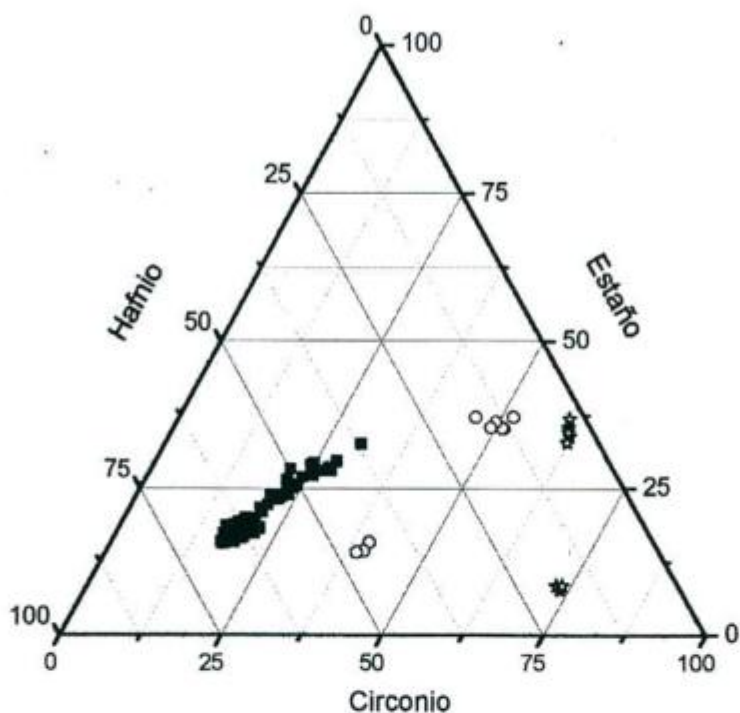


Fig. 2.15: Mediciones realizadas con microsonda, en las muestras tratadas a 900 °C.

En las tablas 2.9 y 2.10 se presentan valores elegidos críticamente a partir de las concentraciones medidas de las fases.

Aleación	Solución sólida			Intermetálico (Hf,Zr) ₅ Sn ₃		
	Hf	Zr	Sn	Hf	Zr	Sn
A	72	14	14	42	25	33
B	55	36	9	13	49	38
C	18	73	9	3	60	37

Tabla 2.9: Composiciones obtenidas por microsonda para las muestras tratadas a 1100 °C (% at.). Los valores corresponden a los medidos más cercanos a las respectivas fases en equilibrio.

Aleación	Solución sólida			Intermetálico (Hf,Zr) ₅ Sn ₃		
	Hf	Zr	Sn	Hf	Zr	Sn
A	63	19	18	53	21	26
B	45	40	15	14	50	36
C	18	74	8	4	61	35

Tabla 2.10: Composiciones obtenidas por microsonda para las muestras tratadas a 900 °C (% at.). Los valores corresponden a los medidos más cercanos a las respectivas fases en equilibrio.

2.3.3 Resultados mediante análisis por rayos X

Los espectros se tomaron con barridos extendidos entre los ángulos $2\theta = 20^\circ$ y $2\theta = 80^\circ$, con un paso de 0,02 grados y una duración de 2 segundos por paso. Se presentan a continuación los resultados obtenidos aplicando los programas Rietveld Structure Refinement [11] y PCw [12].

Solución Sólida
Intermetálico (Hf,Zr)₅Sn₃
Fundición Aleación A

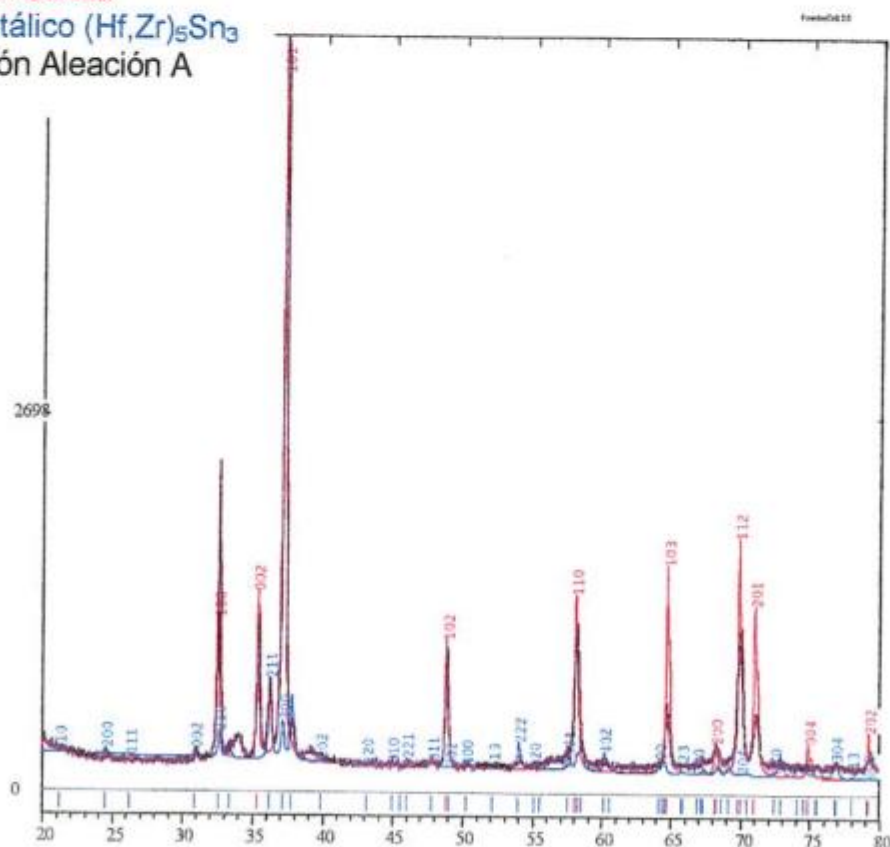


Fig. 2.16: Difractograma de la muestra de fundición, correspondiente a la aleación A.

Solución Sólida
 Intermetálico $(\text{Hf,Zr})_5\text{Sn}_3$
 Fundición Aleación B

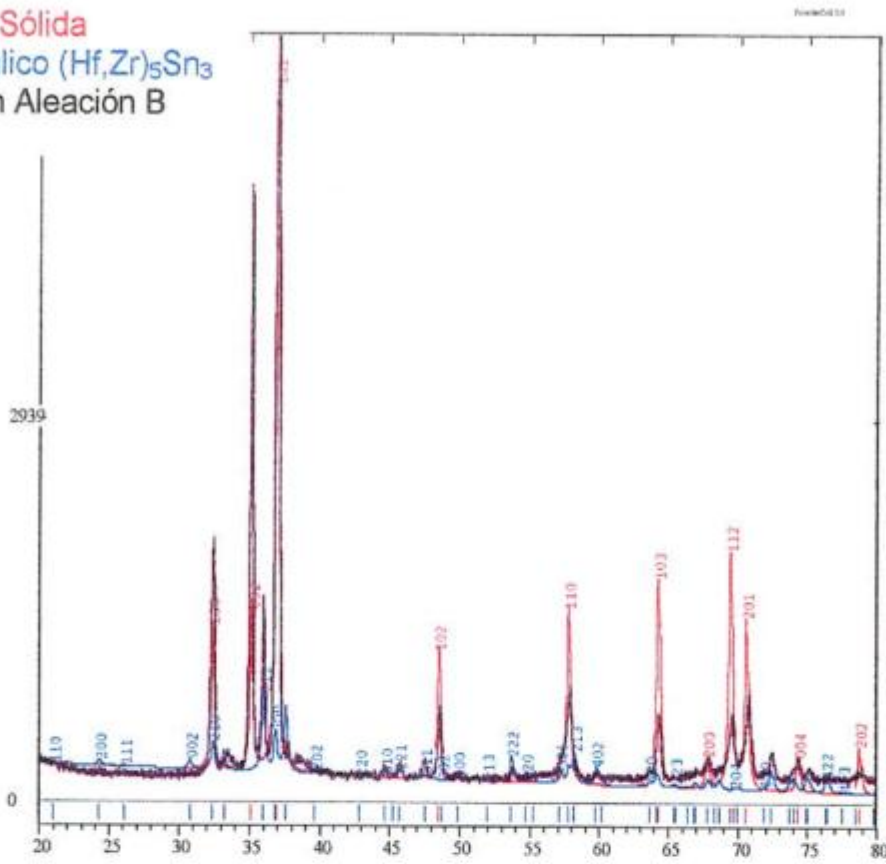


Fig. 2.17: Difractograma de la muestra de fundición, correspondiente a la aleación B.

Solución Sólida
 Intermetálico $(\text{Hf,Zr})_5\text{Sn}_3$
 Fundición Aleación C

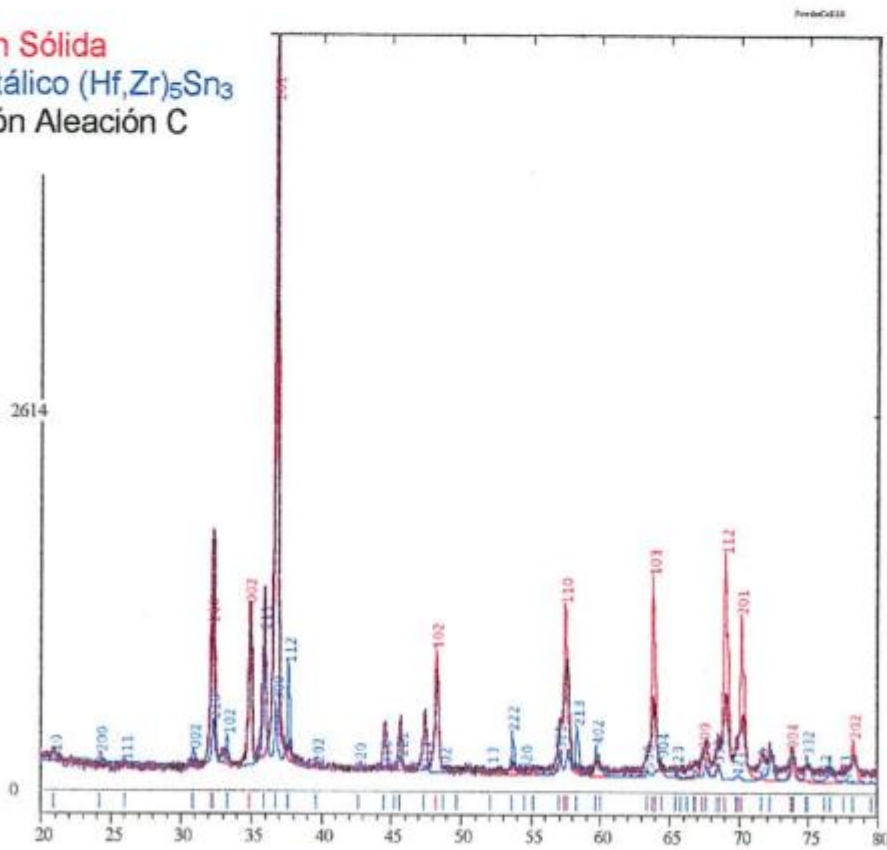


Fig. 2.18: Difractograma de la muestra de fundición, correspondiente a la aleación C.

Solución Sólida
 Intermetálico $(\text{Hf,Zr})_5\text{Sn}_3$
 Aleación A, tratada a
 1100 °C

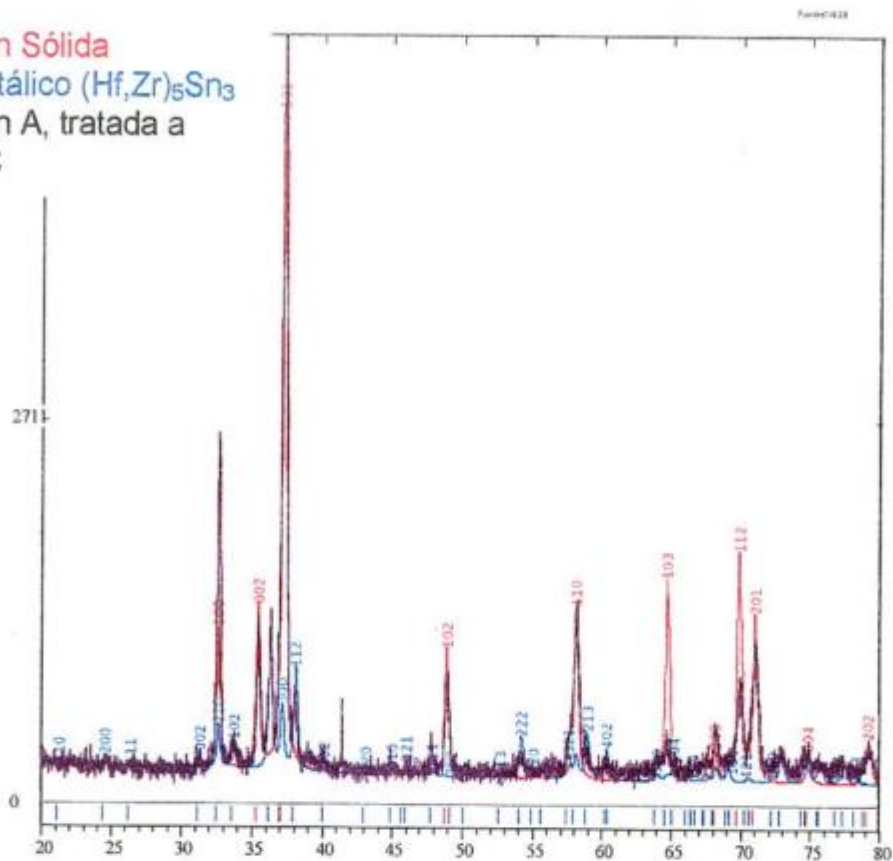


Fig. 2.19: Difractograma de la muestra tratada a 1100 °C, correspondiente a la aleación A.

Solución Sólida
 Intermetálico $(\text{Hf,Zr})_5\text{Sn}_3$
 Aleación B, tratada a
 1100 °C

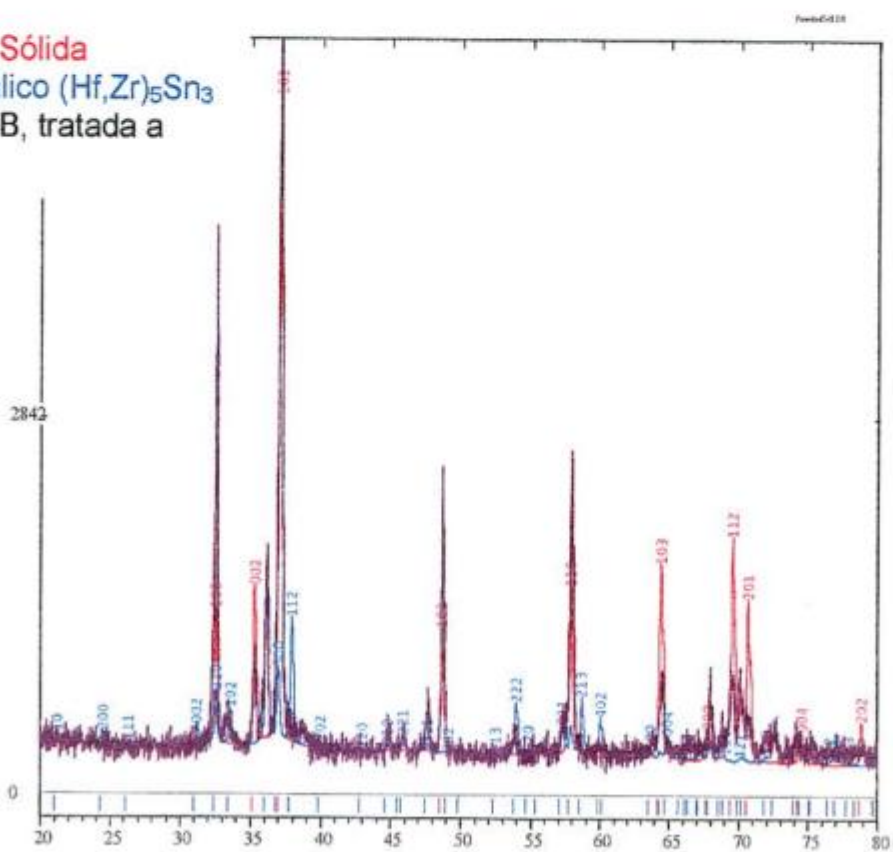


Fig. 2.20: Difractograma de la muestra tratada a 1100 °C, correspondiente a la aleación B.

Solución Sólida
 Intermetálico $(\text{Hf,Zr})_5\text{Sn}_3$
 Intermetálico Zr_4Sn
 Aleación C, tratada a
 1100 °C

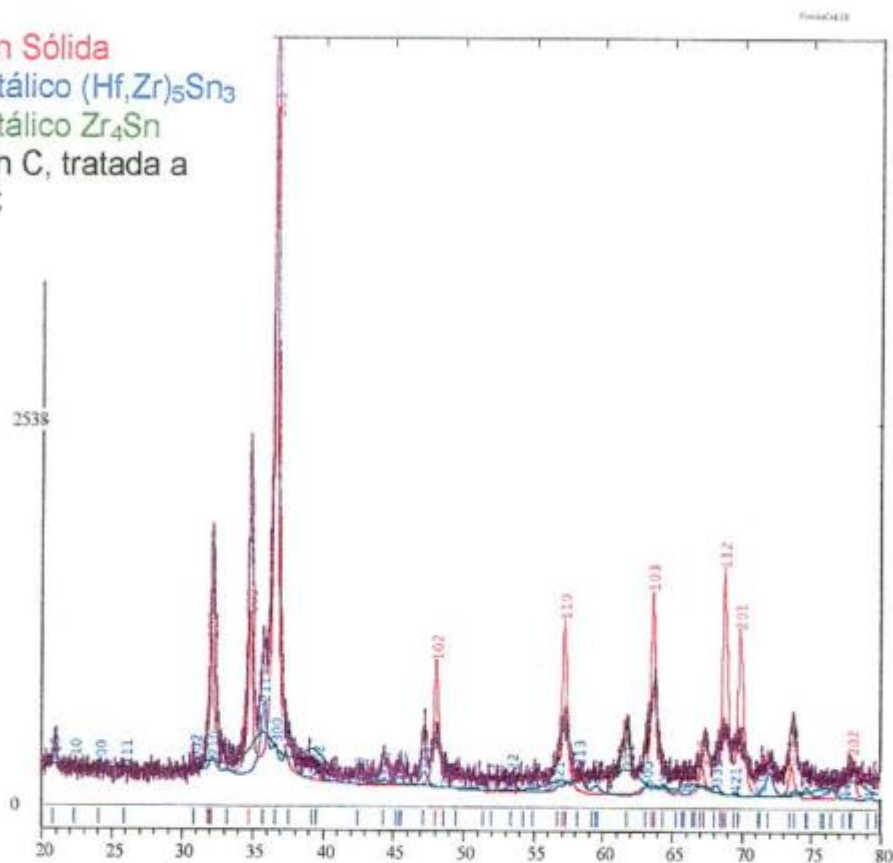


Fig. 2.21: Difractograma de la muestra tratada a 1100 °C, correspondiente a la aleación C (Muestra masiva).

Solución Sólida
 Intermetálico
 $(\text{Hf,Zr})_5\text{Sn}_3$
 Intermetálico Zr_4Sn
 Aleación C, tratada a
 1100 °C

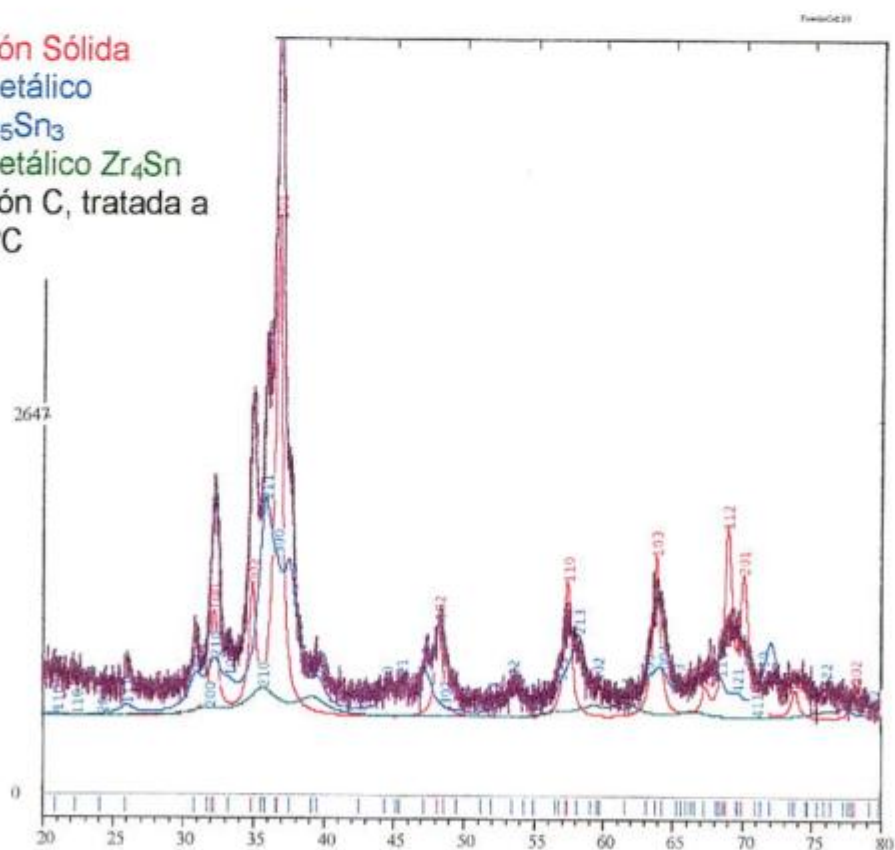


Fig. 2.22: Difractograma de la muestra tratada a 1100 °C, correspondiente a la aleación C (Muestra de polvo).

Solución Sólida
Intermetálico $(\text{Hf,Zr})_5\text{Sn}_3$
Aleación A, tratada a
900 °C

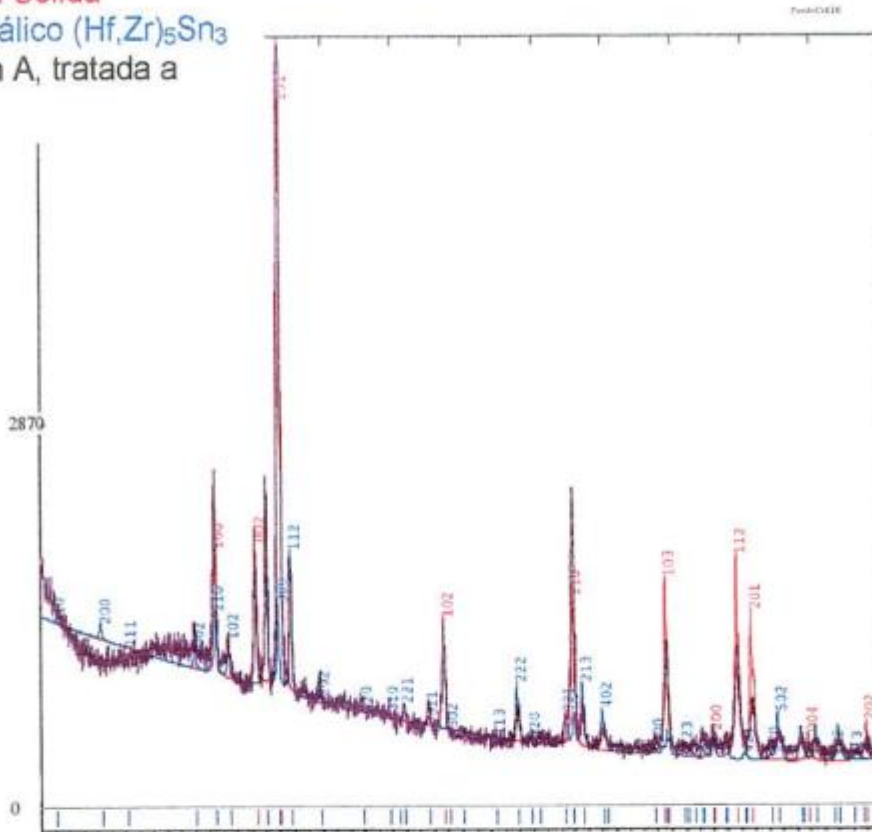


Fig. 2.23: Difractograma de la muestra tratada a 900 °C, correspondiente a la aleación A.

Solución Sólida
Intermetálico $(\text{Hf,Zr})_5\text{Sn}_3$
Aleación B, tratada a
900 °C

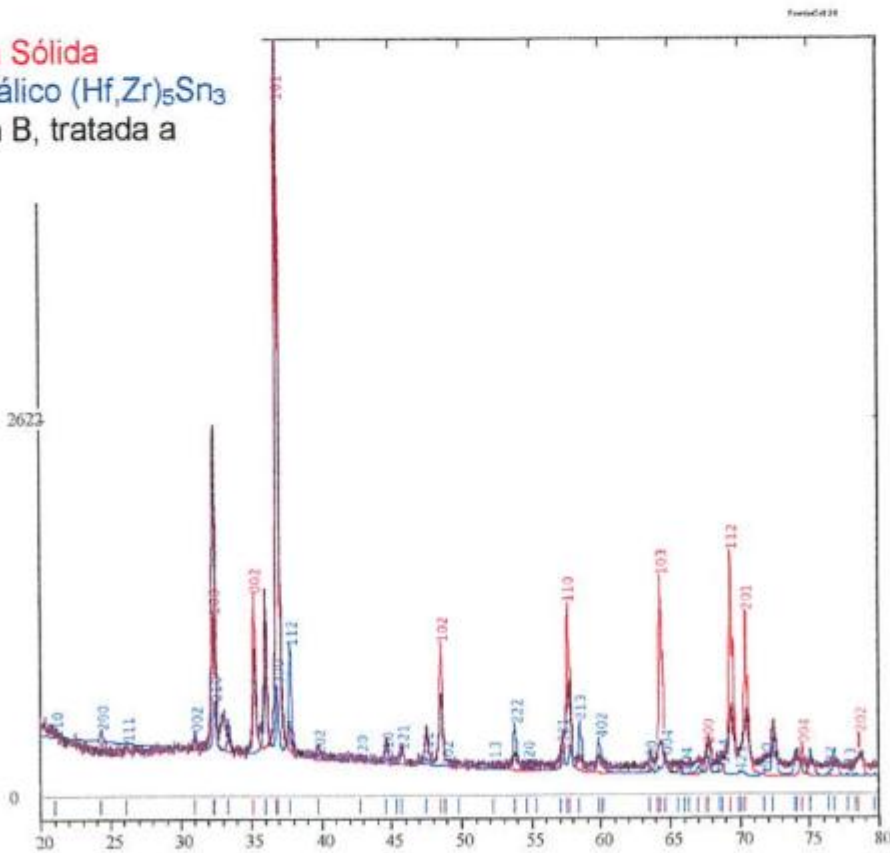


Fig. 2.24: Difractograma de la muestra tratada a 900 °C, correspondiente a la aleación B.

Solución Sólida
 Intermetálico $(\text{Hf,Zr})_5\text{Sn}_3$
 Aleación C, tratada a
 900 °C

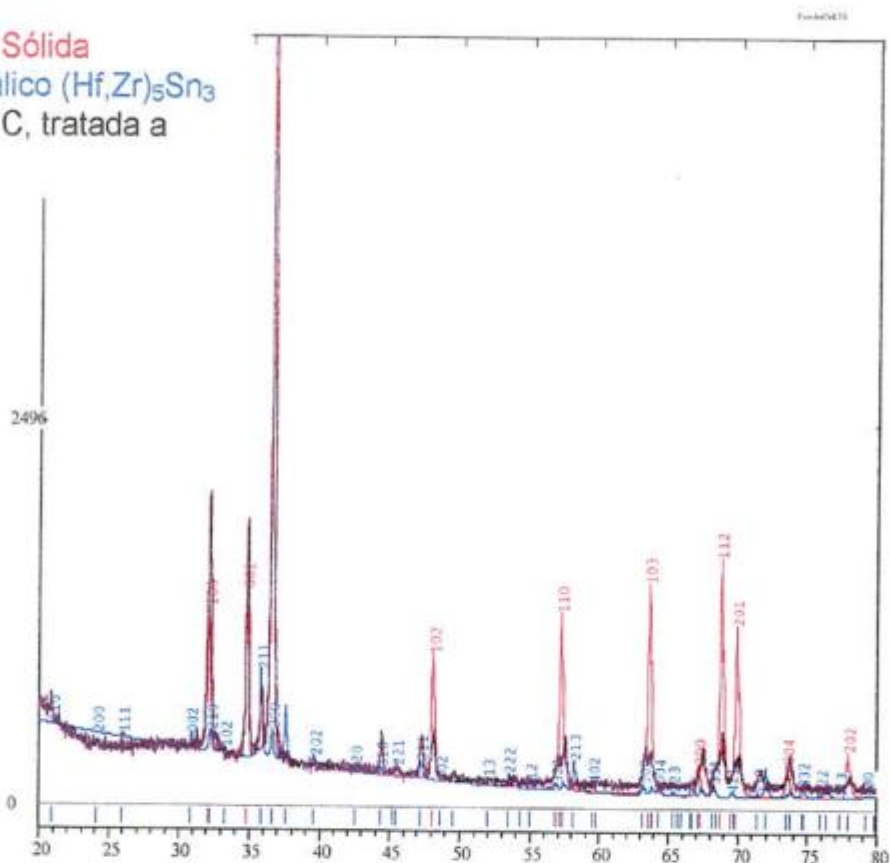


Fig. 2.25: Difractograma de la muestra tratada a 900 °C, correspondiente a la aleación C.

Se identificaron las fases $(\text{Hf}_x\text{Zr}_{(1-x)})_5\text{Sn}_3$ y solución sólida α (Hf,Zr,Sn) en todas las muestras. Además, en la muestra C tratada a 1100 °C, se identificó la fase Zr_4Sn . En la tabla 2.11 , se presentan los porcentajes máxicos para cada una de las fases, obtenidos a partir de los difractogramas.

	Fundición Aleación A	Fundición Aleación B	Fundición Aleación C	Aleación A Trat. a 1100 °C	Aleación B Trat. a 1100 °C	Aleación C Trat. a 1100 °C*	Aleación C Trat. a 1100 °C**	Aleación A Trat. a 900 °C	Aleación B Trat. a 900 °C	Aleación C Trat. a 900 °C
Solución Sólida α (Hf,Zr,Sn)	76,5	75,9	68,5	68,3	62,2	56,2	51,7	60,1	65,3	70,9
Intermetálico $(\text{Hf}_x\text{Zr}_{(1-x)})_5\text{Sn}_3$	23,5	24,1	31,5	31,7	37,8	35,5	41,3	39,9	34,7	29,1
Intermetálico Zr_4Sn						8,3	7			

Tabla 2.11: Porcentajes máxicos correspondientes a cada fase, obtenidos a partir del análisis de los difractogramas. * En muestra masiva. **En muestra de polvo.

Los valores de los parámetros de red obtenidos para las aleaciones tratadas 1440 h a 1100 °C fueron los de la tabla 2.12.

1100 °C	Aleación A*	Aleación B*	Aleación C*	Aleación C**
Solución sólida α (Hf,Zr,Sn)	a: 3,1817 ± 0,0003 c: 5,082 ± 0,001	a: 3,1932 ± 0,0002 c: 5,0987 ± 0,0006	a: 3,2082 ± 0,0001 c: 5,1385 ± 0,0003	a: 3,21 ± 0,02 c: 5,14 ± 0,02
Intermetálico (Hf,Zr) ₅ Sn ₃	a: 8,418 ± 0,002 c: 5,745 ± 0,002	a: 8,439 ± 0,001 c: 5,791 ± 0,003	a: 8,467 ± 0,001 c: 5,812 ± 0,003	a: 8,4859 ± 0,02 c: 5,79 ± 0,02
Intermetálico Zr ₄ Sn			a: 5,62 ± 0,02	a: 5,63 ± 0,02

Tabla 2.12: Parámetros de red obtenidos por rayos X, para muestras tratadas a 1100 °C.

* Valores obtenidos en muestras masivas, aplicando el método Rietveld.

** Valores obtenidos en muestras de polvo, aplicando el programa Pcw.

Los valores de los parámetros de red obtenidos para las aleaciones tratadas 2290 h a 900 °C fueron los de la tabla 2.13.

900 °C	Aleación A	Aleación B	Aleación C
Solución sólida α (Hf,Zr,Sn)	a: 3,18 ± 0,02 c: 5,07 ± 0,02	a: 3,20 ± 0,02 c: 5,09 ± 0,02	a: 3,22 ± 0,02 c: 5,15 ± 0,02
Intermetálico (Hf,Zr) ₅ Sn ₃	a: 8,41 ± 0,02 c: 5,75 ± 0,02	a: 8,45 ± 0,02 c: 5,77 ± 0,02	a: 8,49 ± 0,02 c: 5,79 ± 0,02

Tabla 2.13: Parámetros de red obtenidos por rayos X, para muestras tratadas a 900 °C.

2.4 Discusión de los resultados

Los resultados obtenidos con la microsonda electrónica en cada una de las tres diferentes aleaciones y representados en los diagramas ternarios (figuras 2.14 y 2.15) presentan diferentes cantidades de los elementos hafnio y circonio para igual composición de estaño en la fase intermetálica, mostrando la total intercambiabilidad de los elementos de transición. De este modo se confirma la hipótesis de intercambiabilidad de los elementos de transición y por lo tanto es posible escribir la estequiometría $(\text{Hf}_x\text{Zr}_{(1-x)})_5\text{Sn}_3$.

La primera observación obtenida a partir del análisis de los difractogramas de rayos X, es que a medida que aumenta el porcentaje de circonio en las aleaciones, se verifica un aumento de los valores de los parámetros de red, tanto de la solución sólida $\alpha(\text{Hf,Zr,Sn})$ como del compuesto intermetálico $(\text{Hf,Zr})_5\text{Sn}_3$. Este

comportamiento se explica teniendo en cuenta que el radio atómico del circonio es mayor que el del hafnio.

Por otra parte, los parámetros de red de cada fase en equilibrio a 900 y 1100 °C, son muy similares, dado que no difieren sustancialmente en composición entre ellas.

En la aleación C tratada térmicamente a 1100 °C, se observa la aparición de la fase Zr_4Sn en equilibrio con $(Hf,Zr)_5Sn_3$ y solución sólida α (Hf,Zr,Sn). Muy probablemente el compuesto Zr_4Sn se forma en el sistema ternario a partir de una transformación de tipo quasiperitectoide. Esto supone una cinética de la reacción regida por la lenta difusión de los elementos formando la nueva fase. El intermetálico Zr_4Sn no fue identificado mediante microanálisis cuantitativo en la microsonda, ya que el mismo se presentaría en pocos granos muy diminutos. Además, el mencionado compuesto Zr_4Sn no fue identificado en la muestra tratada a 900 °C, ya que la temperatura y el tiempo del tratamiento, aparentemente no fueron suficientes para la necesaria difusión de los elementos, a pesar de que se incrementó en un 60% la duración del tratamiento. Lo dicho explica la diferencia del valor del coeficiente de difusión en ambas temperaturas. La diferencia en los coeficientes de difusión de Sn en Zr entre ambas temperaturas de tratamiento, es de un orden de magnitud [13]; dicha diferencia también se verifica para la difusión de Zr en Zr. Por lo tanto, el tratamiento a la temperatura más baja debería hacerse triplicando el tiempo, por lo menos, para lograr la precipitación del Zr_4Sn (esto significa tratar los especímenes durante aproximadamente 4500 h).

En los siguientes gráficos (figuras 2.26 a 2.33) se muestran los parámetros de red obtenidos por análisis y refinamiento de los difractogramas (línea de puntos) y su comparación con valores experimentales (línea continua), considerando linealidad funcional entre el parámetro y la concentración relativa de los elementos de transición en la fase correspondiente.

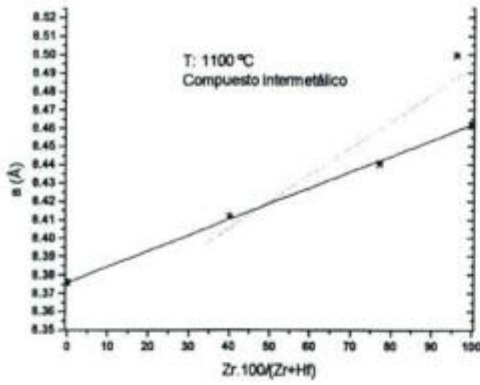


Fig 2.26: Variación del parámetro a del compuesto intermetálico, a 1100 °C.

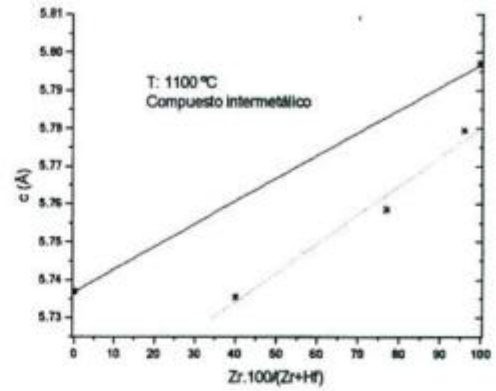


Fig 2.27: Variación del parámetro c del compuesto intermetálico, a 1100 °C.

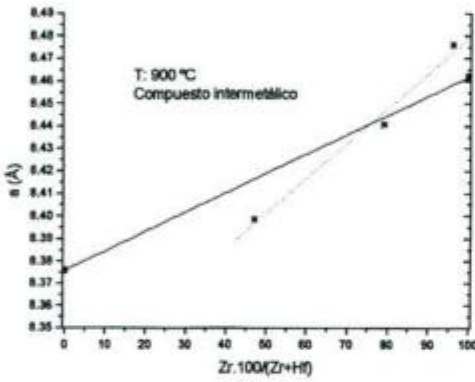


Fig 2.28: Variación del parámetro a del compuesto intermetálico, a 900 °C.

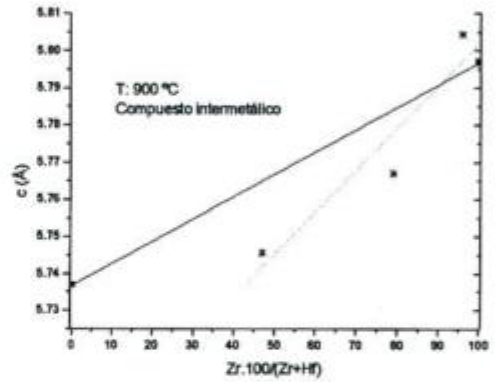


Fig 2.29: Variación del parámetro c del compuesto intermetálico, a 900 °C.

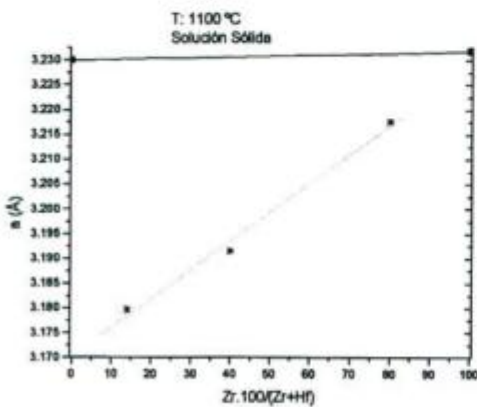


Fig 2.30: Variación del parámetro a de la solución sólida, a 1100 °C.

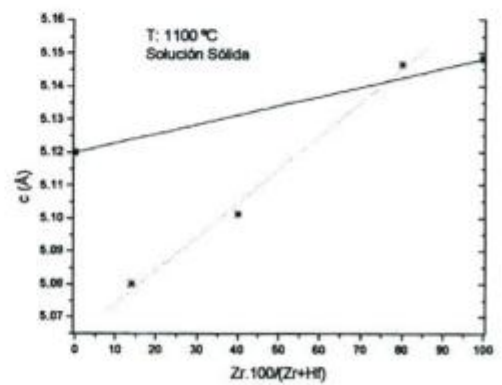


Fig 2.31: Variación del parámetro c de la solución sólida, a 1100 °C.

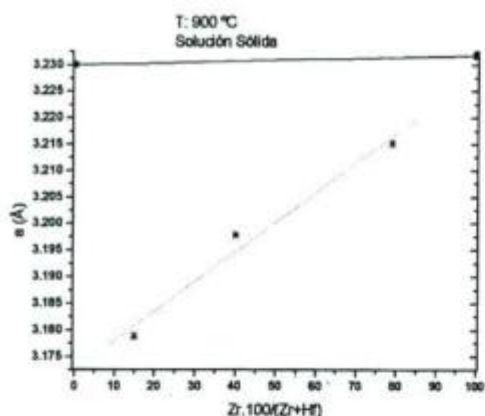


Fig 2.32: Variación del parámetro α de la solución sólida, a 900 °C.

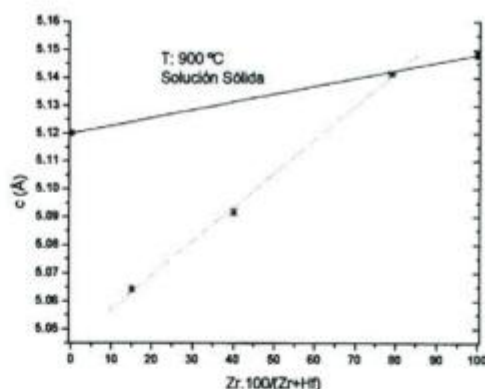


Fig 2.33: Variación del parámetro c de la solución sólida, a 900 °C.

De los gráficos anteriores se desprende que en la situación más desfavorable (figuras 2.30 y 2.32), el máximo error cometido respecto de la medición de otros autores, es inferior al 2%.

Con la información conseguida a través de las técnicas experimentales usadas, se proponen finalmente las secciones isotérmicas parciales del diagrama de equilibrio de fases, indicadas en las figuras 2.34, 2.35 y 2.36, en donde las líneas llenas significan equilibrios comprobados y las líneas de trazos indican bordes hipotéticos de los dominios de estabilidad, deducidos de los resultados presentes. Por otra parte, las tablas 2.14 a 2.18, indican las composiciones propuestas, para las fases conjugadas resultantes del presente estudio.

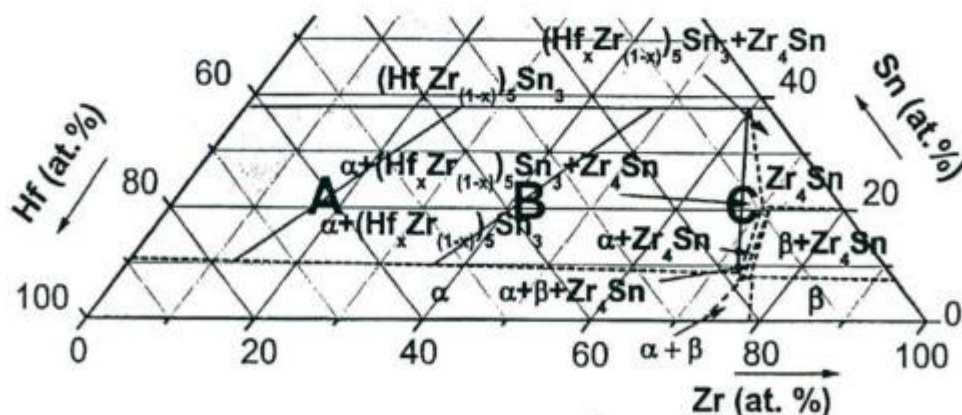


Fig. 2.34: Corte isotérmico parcial, propuesto a 1100 °C.

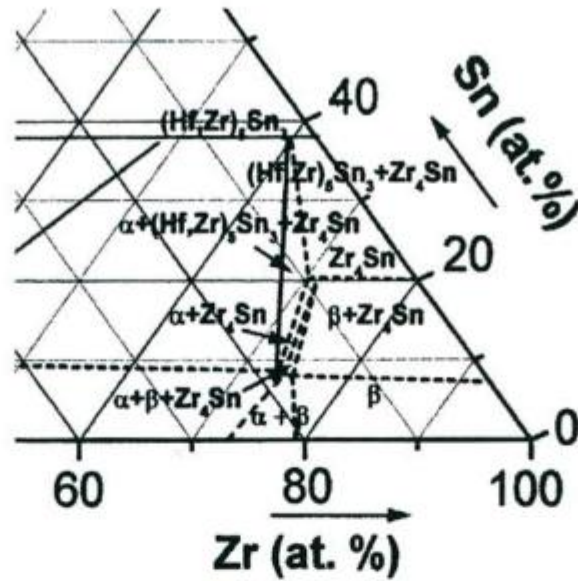


Fig. 2.35: Zona ampliada del corte isotérmico parcial, propuesto a 1100 °C.

		Hf	Zr	Sn
Aleación A	$(\text{Hf}_x, \text{Zr}_{(1-x)})_5\text{Sn}_3$	38,1	24,4	37,5
	$\alpha (\text{Hf}, \text{Zr}, \text{Sn})$	77,8	11,3	10,9
Aleación B	$(\text{Hf}_x, \text{Zr}_{(1-x)})_5\text{Sn}_3$	14,4	48,1	37,5
	$\alpha (\text{Hf}, \text{Zr}, \text{Sn})$	54,9	35	10,1

Tabla 2.14: Fases conjugadas (% at.) a 1100 °C en equilibrios bivariantes.

		Hf	Zr	Sn
Aleación C	$(\text{Hf}_x, \text{Zr}_{(1-x)})_5\text{Sn}_3$	2,3	60,2	37,5
	$\alpha (\text{Hf}, \text{Zr}, \text{Sn})$	18,5	72,3	9,2
	Zr_4Sn^*	10	70	20

Tabla 2.15: Fases conjugadas (% at.) a 1100 °C en equilibrio monovariante (* propuesta).

	Hf	Zr	Sn
α^*	17,2	74,9	7,9
β^*	15,6	76,6	7,8
Zr_4Sn^*	9	71	20

Tabla 2.16: Fases conjugadas (% at.) propuestas a 1100 °C en equilibrio monovariante (* propuesta).

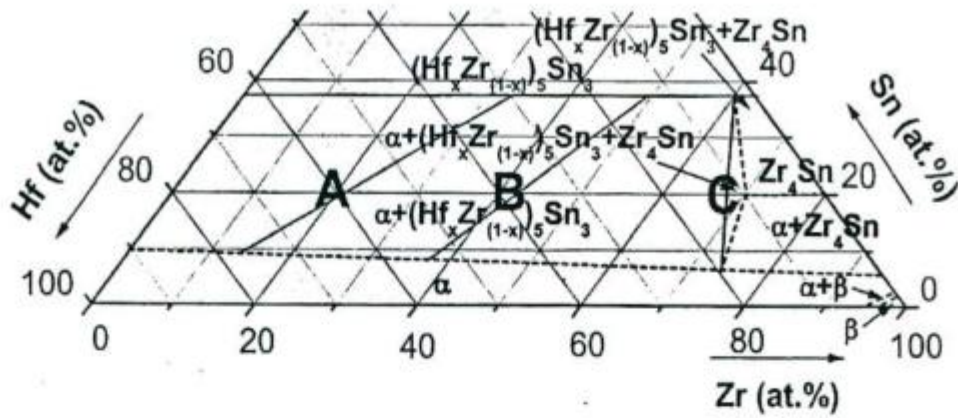


Fig. 2.36: Corte isotérmico parcial, propuesto a 900 °C.

		Hf	Zr	Sn
Aleación A	$(\text{Hf}_x\text{Zr}_{(1-x)})_5\text{Sn}_3$	32,6	29,9	37,5
	α (Hf, Zr, Sn)	76,9	14,3	8,8
Aleación B	$(\text{Hf}_x\text{Zr}_{(1-x)})_5\text{Sn}_3$	13,2	49,3	37,5
	α (Hf, Zr, Sn)	55,6	36,5	7,9

Tabla 2.17: Fases conjugadas (% at.) a 900 °C en equilibrios bivariantes.

		Hf	Zr	Sn
Aleación C	$(\text{Hf}_x\text{Zr}_{(1-x)})_5\text{Sn}_3$	2,2	60,3	37,5
	α (Hf, Zr, Sn)	18,9	74,7	6,4
	Zr_4Sn^*	9,8	70,2	20

Tabla 2.18: Fases conjugadas (% at.) a 900 °C en equilibrio monovariante (* propuesta).

2.5 Conclusiones

Se destacan las siguientes conclusiones:

- Se confirmó experimentalmente la hipótesis de intercambiabilidad completa de los elementos de transición hafnio y circonio en el compuesto intermetálico hexagonal hP16 tipo Mn_5Si_3 en todo el rango de composiciones. Su estequiometría es $(\text{Hf,Zr})_5\text{Sn}_3$.

- Se caracterizaron las fases en equilibrio de tres aleaciones del sistema ternario Hf-Zr-Sn a las temperaturas estudiadas, y hasta una composición máxima de 37,5% atómico de Sn.
- Se presentaron las composiciones propuestas de las fases conjugadas en equilibrio a las temperaturas de estudio.
- Se calcularon los parámetros de red de las fases en equilibrio.
- Se propusieron secciones isotérmicas parciales del diagrama de fases para el sistema Hf-Zr-Sn a 900 y 1100 °C, en base a la información experimental obtenida.

CAPITULO 3

ESTUDIO DE AUTODIFUSION EN LA ESTRUCTURA HEXAGONAL COMPACTA MEDIANTE TECNICAS DE SIMULACION POR COMPUTADORA

3.1 Introducción

La difusión atómica es uno de los procesos más comunes en los cuerpos sólidos. Se produce en los metales puros, aleaciones metálicas, óxidos, compuestos intermetálicos, dieléctricos y semiconductores, en una amplia gama de temperaturas y condiciones externas.

Desempeña un papel rector en muchos procesos que determinan la estructura y las propiedades de los materiales, tales como la cristalización, las transformaciones de fase, el sinterizado, etc.

Cuando el material base y el difundente son de la misma especie química, la difusión se llama autodifusión.

La comprensión del modo de traslación de los átomos en las redes cristalinas es debida esencialmente a las ideas de Frenkel [14] sobre el papel de los defectos de la red, particularmente de las vacancias, en el proceso de difusión de los átomos. Como en esta tesis se estudia la autodifusión por mecanismo de vacancias, tanto en hafnio hcp como en circonio hcp, es necesario profundizar en las particularidades de dicho mecanismo.

3.2 Difusión por vacancias

En el mecanismo de difusión por vacancias, para que el átomo realice un salto es necesario que en uno de los sitios vecinos se encuentre una vacancia y que el átomo acumule, mediante fluctuaciones térmicas, suficiente energía para intercambiarse con ella. De esta manera, las frecuencias de salto de la vacancia Γ^v y del átomo trazador Γ^t satisfacen la siguiente relación: $\Gamma^t = \Gamma^v C^v$, donde C^v es la concentración de equilibrio termodinámico de vacancias.

Dicha concentración está dada por:

$$C^v = \exp(\Delta S_f^v / k_B) \exp(-\Delta E_f^v / k_B T) \quad (3.1)$$

donde ΔS_f^v y ΔE_f^v son la entropía y energía de formación de la vacancia, respectivamente, T es la temperatura y k_B la constante de Boltzmann. Cabe notar que ΔS_f^v es mayoritariamente de origen vibracional, y da cuenta de la alteración de los modos de vibración de la red debido a la presencia del defecto [15]. La ecuación (3.2) indica que la concentración de vacancias en equilibrio crece exponencialmente con la temperatura. En particular, cerca de la temperatura de fusión puede llegar a ser del orden de 10^{-3} - 10^{-4} en metales y aleaciones.

Desde el punto de vista de la teoría atómica, el proceso difusivo es el resultado de saltos atómicos que ocurren al azar. Este proceso lleva a la siguiente relación, debida a Einstein, entre el coeficiente de difusión macroscópico D_x en la dirección x y el correspondiente camino cuadrático medio de las partículas difundentes $\langle X^2 \rangle$

$$D_x = \langle X^2 \rangle / 2\tau \quad (3.3)$$

donde τ es el tiempo de la experiencia.

3.2.1 Teoría atómica de la difusión aplicada a redes hcp

En las redes hcp, la simetría de la estructura es tal que $D_x = D_y \neq D_z$, considerando x e y en el plano basal y z en la dirección del eje c de la red.

Resultan entonces dos tipos de saltos de la vacancia a los sitios más próximos: uno tiene lugar en el mismo plano basal (figura 3.1-a) y otro ocurre entre planos basales (figura 3.1-b). Las frecuencias de salto correspondientes se indicarán como Γ_b^v y Γ_{nb}^v respectivamente.

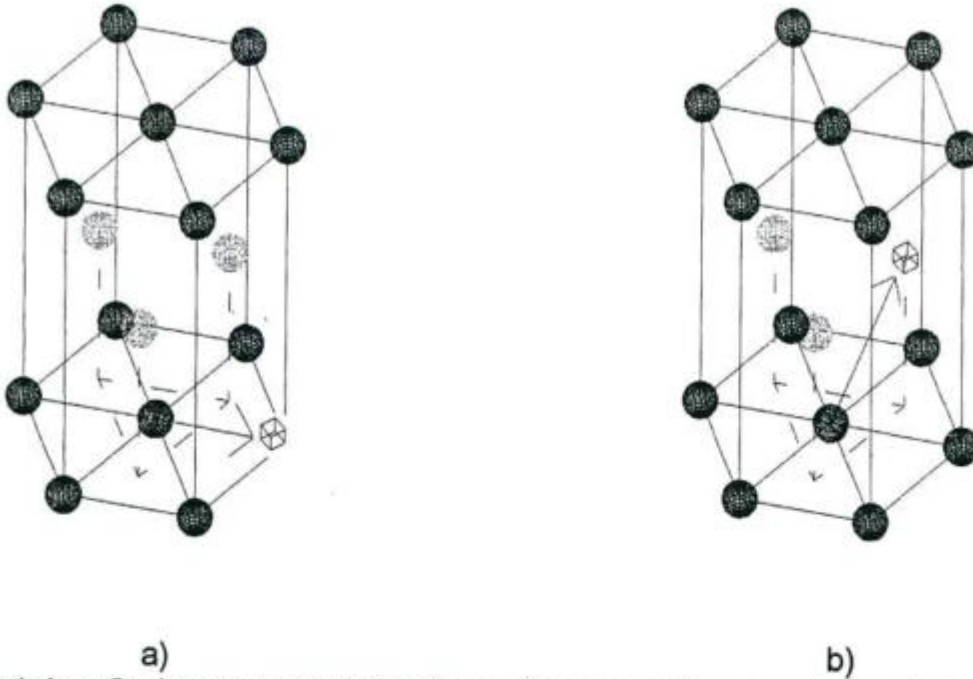


Fig. 3.1: Las flechas muestran el salto a primeros vecinos en el plano basal (a) y fuera del mismo (b).

La aplicación de la teoría atómica de la difusión a la estructura hcp permite expresar los coeficientes de difusión del átomo trazador, en dirección paralela al eje c y perpendicular al mismo [16] como:

$$D_{\parallel}^i = 3/4 c^2 f_{AZO} \Gamma_{nb}^i \quad (3.4a)$$

$$D_{\perp}^i = 3/2 a^2 f_{BXO} \Gamma_b^i + 1/2 a^2 f_{AXO} \Gamma_{nb}^i \quad (3.4b)$$

respectivamente. En las ecuaciones (3.4), a y c son los parámetros de red de la estructura, f_{AZO} , f_{BXO} y f_{AXO} son factores de correlación y Γ_b^i y Γ_{nb}^i indican las frecuencias de salto basal y no basal del átomo trazador, respectivamente.

Se ha mostrado en [17] que los factores de correlación dependen de la relación de frecuencias $r = \Gamma_b / \Gamma_{nb}$, del siguiente modo :

$$\begin{aligned} f_{AZO} &= (4,208 + 2,944r) / (6,208 + 2,944r) \\ f_{AXO} &= (15,478r^2 + 22,651r + 8,902) / h \\ f_{BXO} &= (9,534r^2 + 24,651r + 12,846) / h \end{aligned} \quad (3.5)$$

donde $h = 15,478r^2 + 30,859r + 13,846$.

Cabe notar que r depende explícitamente de la temperatura a través de las frecuencias de salto, ya que

$$\Gamma^v = \nu \exp(\Delta S_m^v / k_B) \exp(-\Delta E_m^v / k_B T) \quad (3.6)$$

donde ν es la frecuencia de intentos y ΔS_m^v y ΔE_m^v corresponden a la entropía y energía de migración, respectivamente.

Para una estructura hcp ideal, con una relación $c/a = 1,633$, se verifica que ambas frecuencias de salto son iguales y por lo tanto $D_x = D_z$ [16]. Este no es el presente caso ya que c/a del αHf es 1,585 y del αZr es 1,593 [18].

El objetivo de esta parte del trabajo es determinar las energías de migración de la vacancia asociadas a los saltos basales y no basales y comparar los valores obtenidos por las técnicas de cálculo utilizadas, Estática y Dinámica Molecular. La cantidad conocida como frecuencia de migración, dada por:

$$\nu^* = \nu \exp(\Delta S_m^v / k_B) \quad (3.7)$$

también puede ser evaluada para cada tipo de salto. En la ecuación (3.7), ν es la frecuencia de intentos y ΔS_m^v es la entropía de migración.

3.3 Técnicas de simulación

Los métodos de simulación por computadora son una herramienta muy utilizada en las más diversas disciplinas. Entre sus ventajas figura la posibilidad de estudiar sistemas complejos no tratables con métodos analíticos. Además, estos métodos complementan a las técnicas experimentales ya que algunas cantidades difíciles de medir en laboratorio pueden ser predichas mediante el empleo de técnicas computacionales.

En particular, este capítulo trata sobre la aplicación de tales técnicas al estudio de la autodifusión por mecanismo de vacancias en hafnio y en circonio hexagonales.

Los métodos de simulación empleados aquí son Estática Molecular (EM) y Dinámica Molecular (DM). En ambas técnicas se utilizaron potenciales de tipo átomo embebido (EAM).

3.3.1 Características de la Estática Molecular

EM es una técnica que permite hallar la configuración de mínima energía de una red cristalina en el cero absoluto. Para ello se minimiza la energía del sistema, que es una función de $3N$ variables para una red de N átomos. Dicho proceso se realiza, en este caso, utilizando el método de los gradientes conjugados. Éste consiste en minimizaciones lineales sucesivas de la energía configuracional a lo largo de las llamadas direcciones conjugadas, las cuales están determinadas por el vector fuerza [19]. Dado que, una vez que el gradiente ha sido puesto a valor cero en una dirección particular, no es alterado por la minimización del gradiente en otra dirección conjugada de la anterior, el método permite obtener el mínimo de la función. Si la energía fuera una forma cuadrática de dimensión N , bastarían N iteraciones para hallar el mínimo.

El programa utilizado es una versión adaptada del código Devil [20]. Para realizar la simulación, se genera la red cristalina apropiada y los átomos se vinculan entre sí mediante un potencial de interacción, que en este caso es del tipo EAM. El cristal consta de dos zonas, la zona interna que contiene al defecto y donde se permiten las relajaciones, y la zona rígida externa. La zona interna debe ser lo suficientemente grande como para contener al campo de desplazamientos inducido por el defecto. El tamaño de dicha zona se adopta en función del tipo de defecto estudiado.

Una vez minimizada la energía a expensas de la reubicación de los átomos, de modo de lograr fuerza resultante nula sobre cada uno de ellos, se obtiene la configuración de equilibrio.

3.3.2 Características de la Dinámica Molecular

DM es una técnica que permite calcular propiedades de equilibrio y de transporte de un sistema de partículas a temperaturas finitas. El punto de partida para DM es una descripción microscópica bien definida del sistema físico, el cual puede ser de pocos o muchos cuerpos. La descripción puede ser hecha mediante un Hamiltoniano, un Lagrangiano o a través de las ecuaciones de movimiento de Newton [21] y [22].

En DM se calculan las trayectorias, en el espacio de fases, de una colección de partículas las cuales obedecen individualmente las leyes de movimiento de la mecánica clásica. De esta manera, pueden obtenerse valores promedios de cantidades termodinámicas tales como presión, temperatura, energía cinética y potencial, etc. Cabe destacar la validez de la hipótesis ergódica según la cual, para tiempos suficientemente largos, los promedios sobre las trayectorias en el espacio de fases son iguales a los promedios temporales sobre una trayectoria.

En un sistema clásico de muchos cuerpos, la temperatura puede definirse mediante el teorema de equipartición de la energía sobre los grados de libertad cuadráticos en el hamiltoniano. La energía cinética media es, entonces:

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_{\alpha}^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (3.8)$$

Por lo tanto, las fluctuaciones en la energía cinética total del sistema determinan fluctuaciones en la temperatura.

La simulación consta de tres etapas a saber: inicialización, equilibración y producción. En la inicialización, se asignan las posiciones y velocidades a cada una de las partículas. Las condiciones iniciales asignadas carecen de importancia, ya que el sistema perderá la memoria de estos datos. En este trabajo, las posiciones asignadas a las partículas corresponden a una red hcp y las velocidades siguen una distribución de Maxwell–Boltzmann. El sistema así logrado enfrenta dos problemas: no tendrá la energía deseada y además seguramente no será un estado de equilibrio. En la etapa de equilibración se agrega o quita energía cinética hasta que la temperatura alcanza el valor deseado. La modificación de la energía se realiza mediante el ajuste de las velocidades. Una vez alcanzado el equilibrio, las energías potencial y cinética permanecen aproximadamente constantes. En la etapa de producción se calculan las cantidades de interés. Para ello se integran las ecuaciones de movimiento para un dado número de pasos, y se evalúan y promedian las magnitudes o propiedades del sistema a lo largo de la trayectoria seguida en el espacio de fases.

Las simulaciones de DM se realizan comúnmente en los ensembles canónico y microcanónico. En el primero se mantienen constantes la temperatura T , el número de partículas N y el volumen V o la presión P , mientras que en el segundo son constantes N , V y la energía total E . En este trabajo se ha utilizado

el ensemble canónico a presión constante nula para la etapa de equilibración y el microcanónico para la etapa de producción.

Las ecuaciones a resolver son de la siguiente forma:

$$\frac{du(t)}{dt} = K(u(t), t) \quad (3.9)$$

donde u es una variable desconocida (por ejemplo las posiciones y velocidades), K es un operador conocido y t es el tiempo.

Se debe mencionar que los sistemas reales evolucionan en forma continua, pero en la simulación los valores de las variables se calculan en forma discreta, es decir en determinados lapsos de tiempo. Resulta entonces que se cometerán errores al pasar de una descripción de variables continuas a una descripción con variables discretas. El grado de error depende de la aproximación deseada y en principio puede ser tan pequeño como se quiera. La restricción se establece, en principio, por la velocidad y la memoria de la computadora. A fin de eliminar efectos de borde no deseados en la celda de simulación, se imponen las llamadas condiciones periódicas de contorno, lo que equivale a decir que la celda básica se repite un número infinito de veces en las tres direcciones espaciales. Debido a dichas condiciones de contorno, si una partícula cruza la superficie de la celda básica, reingresa a través de la pared opuesta con igual velocidad.

Cabe señalar la importancia del algoritmo de integración elegido. Es conveniente que requiera la menor cantidad posible de cálculos de las fuerzas, por constituir ésta la parte más laboriosa del cálculo, que sea estable y preciso, que conserve la energía, etc. Los algoritmos pueden ser de tipo predictor o predictor-corrector. Los primeros calculan u_{n+1} exclusivamente en términos de cantidades de pasos previos, y los segundos calculan primero un valor intermedio m_{n+1} y luego $f(m_{n+1})$ para corregirlo y obtener u_{n+1} .

El algoritmo utilizado en este trabajo es de tipo predictor-corrector, conocido como algoritmo de Nordsieck [23], con un paso temporal de 0,001 ps. Para mantener la temperatura constante, y reproducir las condiciones experimentales reales, se utilizó el termostato de Berendsen [24]. Éste propone que la temperatura T , definida por la equipartición, decae hacia un valor de referencia externo T_0 ,

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau_T} \quad (3.10)$$

donde τ_T es una constante de tiempo elegida de forma conveniente. Este concepto se introduce como fuerza adicional en la ecuación de las velocidades:

$$\dot{v}_i = \frac{f_i}{m_i} + \left\{ \frac{T_0}{T} - 1 \right\} \frac{v_i}{2\tau_T} \quad (3.11)$$

a fin de acelerar o retardar a las partículas según que la energía cinética global esté por debajo o por encima del valor de referencia.

3.4 Potenciales interatómicos

Un potencial interatómico es una representación matemática de la energía potencial de un sistema en función de las coordenadas de las partículas, por ejemplo:

$$V(r_1, \dots, r_n) = \sum_{i>j} \phi_{ij}(r_i, r_j) + \sum_{i>j,k} \phi_{ijk}(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (3.12)$$

donde $\phi_{i\dots n}$ son funciones analíticas o expresiones numéricas que corresponden a potenciales de dos o más partículas identificadas mediante subíndices. Distintos tipos de potenciales se usan en ciencia de los materiales. Si sólo se retiene el primer sumando a la derecha en la expresión (3.12), se tienen los potenciales de pares. Éstos fueron usados hasta la década del 80. Su aplicación práctica se fue reduciendo con el tiempo, por presentar varios inconvenientes. Por ejemplo, no tienen fundamento teórico [25]. Vale recordar que en una unión metálica los núcleos atómicos están sumergidos en una nube electrónica. Por lo tanto hay interacciones: a) núcleo-núcleo, b) núcleo-electrón, c) electrón-electrón. Sucede que al aplicar un potencial de pares solamente consideramos la interacción a). Como consecuencia, los resultados obtenidos a través de la aplicación de potencial de pares, no coincidirán con los resultados obtenidos experimentalmente en laboratorio. En particular, si dichos potenciales cumplen las condiciones de equilibrio [26], se imponen ciertas condiciones sobre las constantes elásticas (conocidas como condiciones de Cauchy) que no se satisfacen experimentalmente. Además, la energía de formación de la vacancia coincide con la energía de cohesión, en tanto que típicamente, la primera es aproximadamente un tercio de la segunda [25].

Dichas diferencias dificultan el estudio de propiedades de defectos asociados a cambios de volumen significativos.

Los potenciales de muchos cuerpos se crearon con el fin de resolver los inconvenientes presentados por los potenciales de pares. Los primeros desarrollos fueron realizados por Finnis y Sinclair [25] para redes bcc y por Daw y Baskes [27] para redes fcc. En general, la energía de interacción entre los átomos se describe a partir de un término de atracción, debido a la densidad electrónica del medio, y un término de repulsión, debido a la interacción nuclear:

$$E = \sum_j F_j(\rho_j) + \frac{1}{2} \sum_{j,i} V_{j,i}(R_{j,i}) \quad (3.13)$$

En (3.13), $F(\rho)$ da cuenta de la contribución de los átomos vecinos a través de la interacción electrónica representada por la densidad ρ y es de carácter atractivo, mientras que $V(R)$ representa la interacción nuclear de pares, de carácter repulsivo. Las sumatorias, sobre todos los átomos del sistema, corresponden a la energía total.

Para lograr una descripción realista de las propiedades del material a estudiar, las funciones en la ecuación (3.13) se ajustan a propiedades físicas, tales como constantes elásticas, energía de cohesión, energía de formación de la vacancia y parámetros de red.

Existen varias formas de representar las funciones en (3.13). La forma funcional depende del tipo de aproximación teórica supuesta para las interacciones, la cual se elige con base en las propiedades de los elementos a representar.

Los elementos de estructura fcc y sus aleaciones son adecuadamente representados por los potenciales de tipo "embebido", originalmente propuestos por Daw y Baskes [27]. Estos autores consideran que la densidad electrónica en un punto del sistema es una superposición lineal de las contribuciones de los átomos que lo conforman. La densidad electrónica debida a los átomos del sistema, en el sitio j , se calcula en base a:

$$\rho_j = \sum_{i \neq j} \Phi_i(R_{j,i}) \quad (3.14)$$

En (3.14), Φ_i representa la contribución del átomo i a la densidad electrónica en la posición j . De esta manera, $F(\rho)$ en (3.13) sólo depende de la

especie atómica presente en la posición j y se conoce como energía de embebido. $F(\rho)$ se interpreta como la energía necesaria para ubicar un átomo en la densidad electrónica del medio.

En el modelo empírico de Finnis y Sinclair [25], aplicable a metales de transición, el término atractivo en (3.13) reproduce los resultados de la teoría del enlace firme (tight-binding) y se interpreta como la suma de integrales de solapamiento [28]. Dicho término se calcula como

$$F_j(\rho_j) = - \left(\sum_{k \neq j} \Phi_k(R_{j,k}) \right)^{1/2} \quad (3.15)$$

En la aproximación de Finnis y Sinclair, las formas funcionales son splines cúbicas, ajustadas a datos experimentales.

3.4.1 Potencial utilizado para αZr

Para las simulaciones en αZr llevadas a cabo en este trabajo, se utilizó un potencial interatómico tipo EAM desarrollado por Pasianot y Monti [29]. Dicho potencial reproduce el comportamiento elástico del material a temperatura ambiente ya que está ajustado a los correspondientes valores experimentales de las cinco constantes elásticas, a ambos valores de parámetros de red a y c , a la energía de cohesión y a un valor aproximado de la energía de formación de vacancia.

El potencial cohesivo $\Phi(R_y)$ utilizado en [29], es una función continua hasta su derivada segunda, suavemente ajustada a cero a la distancia de corte, y tiene la forma de la función de apantallamiento de Thomas-Fermi :

$$\Phi(x) = \Phi_0 f(x) \quad (3.16)$$

$$f(x) = \begin{cases} \exp(-5x)/x, & x \leq R_m \\ (x - Rc)^3 (a_1 x^2 + a_2 x + a_3), & R_m < x \leq R_c \\ 0, & R_c \leq x \end{cases} \quad (3.17)$$

donde: $R_c = 1,65$ es el radio de corte, $R_m = 1,3$ es el punto de empalme de las funciones $f(x)$, $\Phi_0 = 11,28516908$ es una constante elegida de modo tal que la

densidad de la red perfecta ρ_0 , verifique: $\rho_0 = 1$, la distancia x está dada en unidades del parámetro de red basal, a_0 , y a_1, a_2, a_3 en unidades convenientes:

$$a_1 = -0,44417136, a_2 = 1,07926027, a_3 = -0,67936231.$$

El potencial de pares $V(x)$ consiste en una función polinómica cúbica de siete tramos, continua hasta la segunda derivada.

$$V(x) = \sum_{k=1}^7 A_k (x_k - x)^3 H(x_k - x) \quad (3.18)$$

donde: $H(x)$ es la función escalón de Heaviside y x_k son los puntos de empalme, adecuadamente elegidos. Los siete coeficientes A_k (tabla 3.1), más la función de embebido y su segunda derivada evaluadas para la densidad de red perfecta, constituyen nueve incógnitas que pueden ser exactamente resueltas a través del sistema de ecuaciones para las nueve cantidades experimentales arriba mencionadas.

	k	x_k	A_k
$V(x)$	1	1	-38,4084159
	2	1,05	36,9240324
	3	1,55	-6,0670690
	4	1,60	8,4563250
	5	1,65	-4,6893208
	6	1,70	7,9557179
	7	1,75	-5,6449389

Tabla 3.1: Parámetros del potencial. $V(x)$ está dado en eV y x_k en unidades del parámetro de red basal.

Los valores experimentales utilizados en el ajuste se presentan en tabla 3.2, siendo a y c los parámetros de red, E_c la energía de cohesión del material, E_f^v la energía de formación de la vacancia y C_{ij} las constantes elásticas.

a	c/a	E_c	E_f^v	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
0,3232	1,593	6,25	1,74	895,1	454,4	407,6	1028,1	199,7

Tabla 3.2: Cantidades utilizadas en el ajuste de los potenciales para αZr . Los valores de a , en nm y c/a han sido tomados de [30], E_c , en eV, de [31], las constantes elásticas, en eV/mm³ de [32], y E_f^v , en eV de [33].

Para hallar la función de embebido $F(\rho)$ se parte de la siguiente expresión:

$$F(\rho_i) = E_i - 1/2 \sum_{i \neq j} V(R_{ij}) \quad (3.19)$$

donde E_i es la energía en el sitio i y puede escribirse en términos de la ecuación de estado universal propuesta por Rose y col. [34] para variaciones uniformes del parámetro de red:

$$E(a) = -E_c(1+a)\exp(-a) \quad (3.20)$$

con

$$a = 3[\Omega B / E_c]^{1/2}(a/a_0 - 1) \quad (3.21)$$

donde Ω es el volumen atómico y B es el módulo de volumen. Sin pérdida de generalidad, puede imponerse que $F(\rho)$ tenga derivada primera nula a la densidad de red perfecta, lo cual convierte a $V(R)$ en un potencial de "pares efectivo".

3.4.2 Potencial utilizado para αHf

El potencial para αHf ha sido desarrollado acorde al mismo procedimiento utilizado para αZr . Debe notarse que los potenciales de pares presentes son de menor alcance que los reportados en [35]. Los coeficientes A_k correspondientes a la función $V(x)$ se indican en la tabla 3.3 y los valores experimentales utilizados en el ajuste de dicha función se indican en la tabla 3.4.

$V(x)$	k	x_k	A_k
	1	1	-33,0011430
	2	1,05	46,2517934
	3	1,55	-13,1186081
	4	1,60	16,1087793
	5	1,65	0,1722513
	6	1,70	0,3503380
	7	1,75	-3,8273967

Tabla 3.3: Parámetros del potencial. $V(x)$ está dado en eV y x_k en unidades del parámetro de red basal.

a	c/a	E_c	E_f^y	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
0,3194	1,581	6,44	2,15	1186,6	465	408,9	1275,9	374,5

Tabla 3.4: Cantidades utilizadas en el ajuste de los potenciales para αHf . Los valores de a , en nm, y c/a han sido tomados de [30], E_c , en eV, de [31], y las constantes elásticas, en eV/mm³ de [36]. E_f^y , en eV se tomó como $\frac{1}{3}E_c$.

3.5 Cálculos desarrollados empleando Estática Molecular.

Mediante EM, se calculó la barrera de energía a ser superada por la vacancia para efectuar el salto a sitios primeros vecinos basales y no basales. El cristal utilizado consta de aproximadamente 2000 átomos.

Para localizar el máximo de la barrera, esto es el punto de ensilladura asociado al salto, se minimiza la energía de un sistema compuesto por dos vacancias (correspondientes a su posición antes y después del salto) y un átomo que ocupa diferentes posiciones entre aquéllas. A fin de evitar la evolución de dicho átomo hacia el sitio vacante más próximo, se le impone la condición de fuerza nula en la dirección del salto (coordenada de reacción), por lo cual la minimización tiene lugar en una hipersuperficie de dimensión $(3N-1)$. Este método cuasiestático, descrito en [37], ha sido aplicado en el presente trabajo para evaluar las energías de migración de vacancias en αHf y αZr . Las mismas están dadas por la diferencia

entre la energía de la configuración relajada del punto de ensilladura y la energía de la configuración de equilibrio del defecto.

En la figura 3.2-a, se esquematiza la configuración previa al salto basal, en 3.2-b, se muestran dos vacancias ubicadas en sitios primeros vecinos y el átomo que migra localizado en la mitad del camino entre las posiciones inicial y final (configuración de ensilladura) y la figura 3.2-c corresponde a la configuración una vez completado el salto.

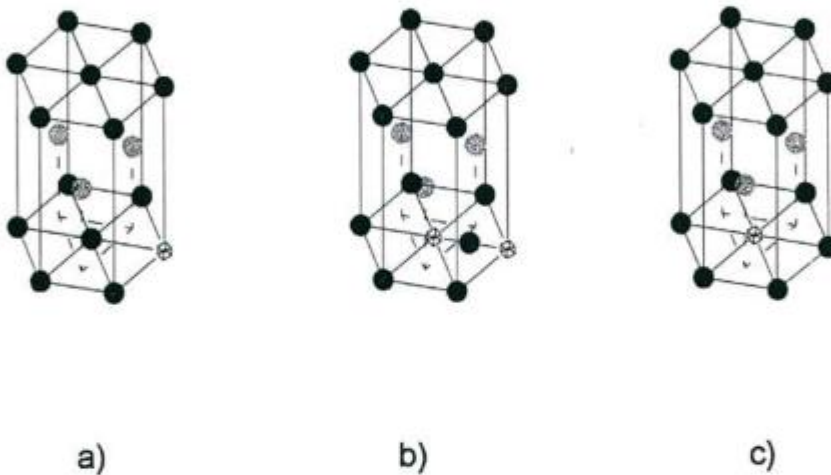


Fig. 3.2: Salto atómico mediante el mecanismo de intercambio con vacancias.

3.6 Resultados obtenidos con Estática Molecular

Mediante EM se caracterizaron los procesos difusivos de vacancias en αHf y αZr .

Respecto a la energía de formación de la vacancia E_f^v , los cálculos dieron un valor relajado de 2.11 eV para αHf y 1.74 eV para αZr . Nótese que la energía de formación de la vacancia en la configuración no relajada es uno de los datos a los que se ajustan los potenciales.

Los resultados hallados para la energía de migración basal y no basal E_m^b y E_m^{nb} , respectivamente empleando EM, se presentan en la tabla 3.5.

	αHf	αZr
E_m^b	0,83	0,57
E_m^{nb}	0,85	0,59

Tabla 3.5: Valores de energía de migración en eV, obtenidos mediante EM. Los valores para αZr , fueron obtenidos de [29].

Para ambos materiales las energías de migración para los saltos no basales resultan mayores que para los saltos basales.

3.7 Cálculos desarrollados empleando Dinámica Molecular y red perfecta

El objetivo buscado en esta etapa fue determinar el rango de temperaturas en el cual se conserva la estructura hcp, para estudiar posteriormente la difusión en el estado sólido. A fin de completar la caracterización de los potenciales interatómicos utilizados se calculó el coeficiente promedio de expansión térmica lineal en el plano basal y en dirección paralela al eje c , así como el cociente c/a , y la variación con la temperatura de la energía de cohesión o energía potencial por átomo predichos por dichos potenciales.

Se utilizó una versión modificada del código Dynamo -1984, el cual emplea el método estocástico para mantener constante la temperatura y tiene la opción de trabajar a volumen o presión constante. Para realizar la tarea se generó una red de 384 átomos y se trabajó en el ensemble canónico.

Para el hafnio las corridas fueron hechas entre 0 y 2000 K, en intervalos de 100 K. En el rango 1700-1800 K, en el cual se observó una significativa variación de la energía de cohesión, se utilizaron intervalos más pequeños. Para el circonio las corridas se realizaron entre 500 y 1500 K, en intervalos de 50 K.

La salida del programa suministra los valores promediados en el tiempo de: temperatura, presión, energías potencial y cinética, volumen y longitudes promedio de la celda.

Dichos datos permitieron calcular la expansión térmica lineal de dos maneras. La primera de ellas consistió en considerar el volumen de la celda, V_0 , a $T_0 = 0\text{K}$ (estado de referencia), tanto para el hafnio como para el circonio, y los volúmenes promedio V correspondientes a cada temperatura T , determinándose por diferencia

la variación de volumen ΔV . A continuación, se calculó el coeficiente de expansión térmica volumétrica de la siguiente forma:

$$\alpha_v = \frac{\Delta V}{V_0 \Delta T} \quad (3.22)$$

donde $\Delta T = T - T_0$, obteniéndose el coeficiente de expansión térmica lineal α_l como:

$$\alpha_l = \frac{\alpha_v}{3} \quad (3.23)$$

La expresión (3.23) no tiene en cuenta la anisotropía propia de las redes hcp, y representa una expansión térmica lineal promedio.

La segunda metodología usada fue calcular la expansión térmica lineal en dirección paralela al eje c , α_c , y en dirección perpendicular al mismo, α_a . Para ello se determinó la diferencia Δc entre el parámetro de red axial promedio c a la temperatura T , y el considerado a la temperatura de referencia c_0 , y posteriormente se calculó α_c según (3.24)

$$\alpha_c = \frac{\Delta c}{c_0 \Delta T} \quad (3.24)$$

Para calcular la expansión térmica lineal en el plano basal α_a , se determinó la variación del parámetro de red basal a con la temperatura en dos direcciones ortogonales de dicho plano. Utilizando una expresión similar a (3.24), se calculó α_a para cada una de las dos direcciones y luego se promediaron los valores obtenidos.

En el caso del hafnio, los valores de α_a en las direcciones ortogonales del plano basal son muy similares, observándose mayores dispersiones para el circonio.

Los parámetros de red promedio a cada temperatura se utilizaron para construir la red de referencia respecto de la cual se evaluó el camino cuadrático medio de los átomos en presencia de la vacancia.

Paralelamente al cálculo de la energía de cohesión, se registró la evolución temporal de las coordenadas atómicas en función de la temperatura, para ambos materiales simulados, con el objetivo de confirmar el rango de temperaturas en el cual se mantiene la estructura hcp.

3.8 Resultados obtenidos con Dinámica Molecular y red perfecta

A partir de las corridas realizadas, se calculó y graficó el valor del cociente c/a en función de la temperatura. Dichos resultados se muestran en las figuras 3.3 y 3.4.

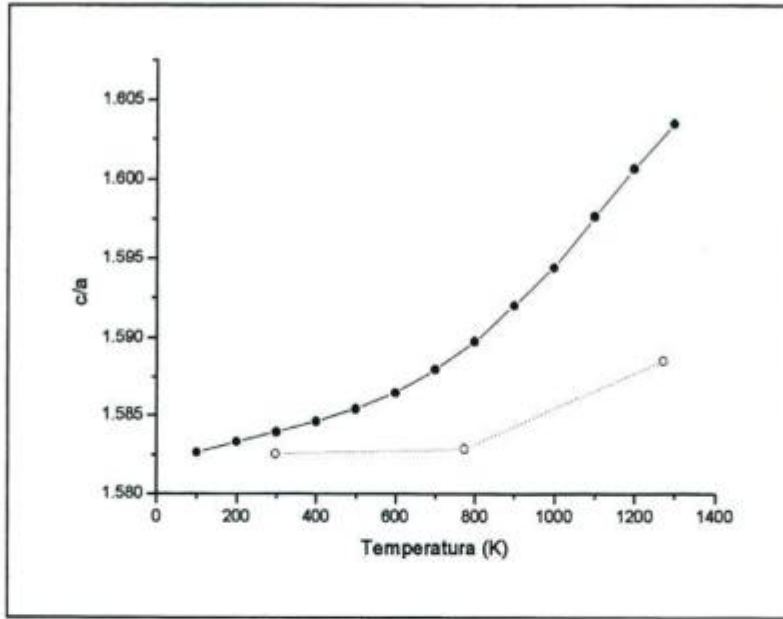


Fig. 3.3: Valores de c/a para αHf , en función de la temperatura. Los valores experimentales (línea punteada y círculos blancos) fueron tomados de [18]. Los círculos negros y línea continua corresponden a valores calculados.

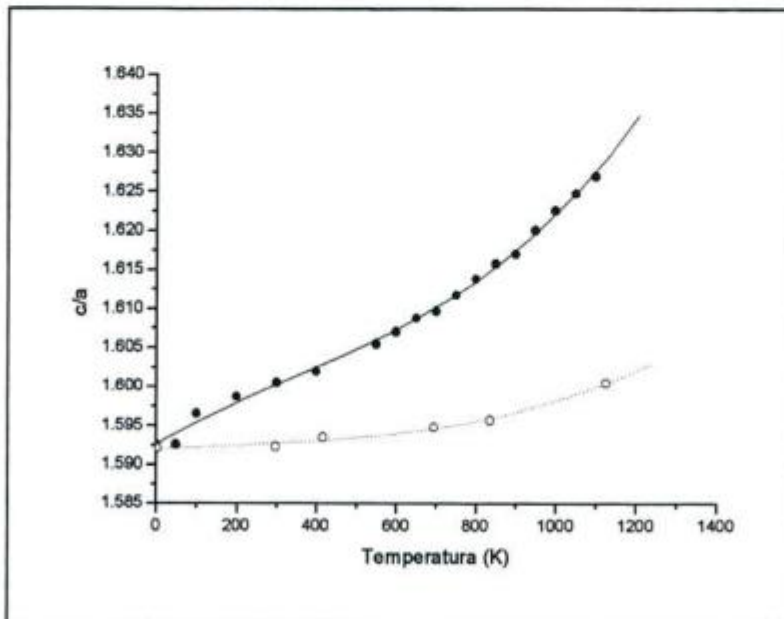


Fig. 3.4: Valores de c/a para αZr , en función de la temperatura. Los valores experimentales (línea punteada y círculos blancos) fueron tomados de [18]. Los círculos negros y línea continua corresponden a valores calculados.

Por otra parte se indica en las figuras 3.5 y 3.6 los coeficientes de expansión térmica lineal calculados según (3.23) y (3.24) en función de la temperatura y su comparación con valores experimentales.

La diferencia encontrada entre valores calculados y experimentales, tanto de la relación c/a como de los coeficientes de expansión térmica, se debe principalmente a que el potencial utilizado no ha sido ajustado de modo de incluir explícitamente efectos térmicos.

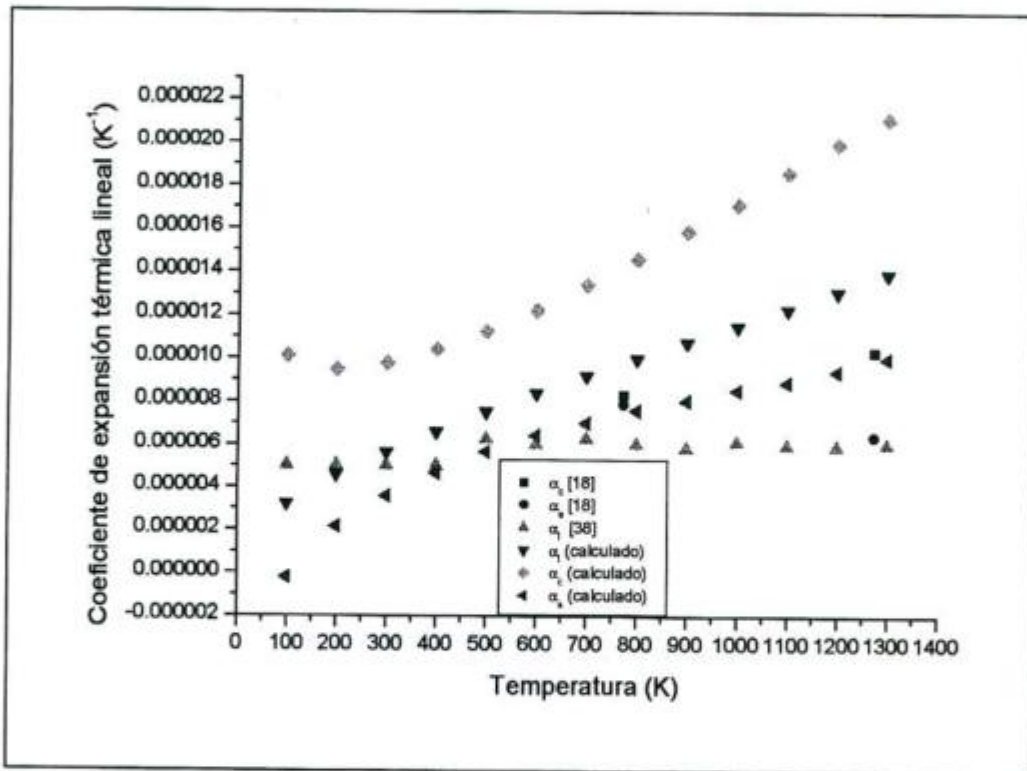


Fig. 3.5: Coeficientes de expansión térmica lineal para α Hf. Los valores experimentales fueron obtenidos de [18] y [38] y los calculados de (3.23) y (3.24).

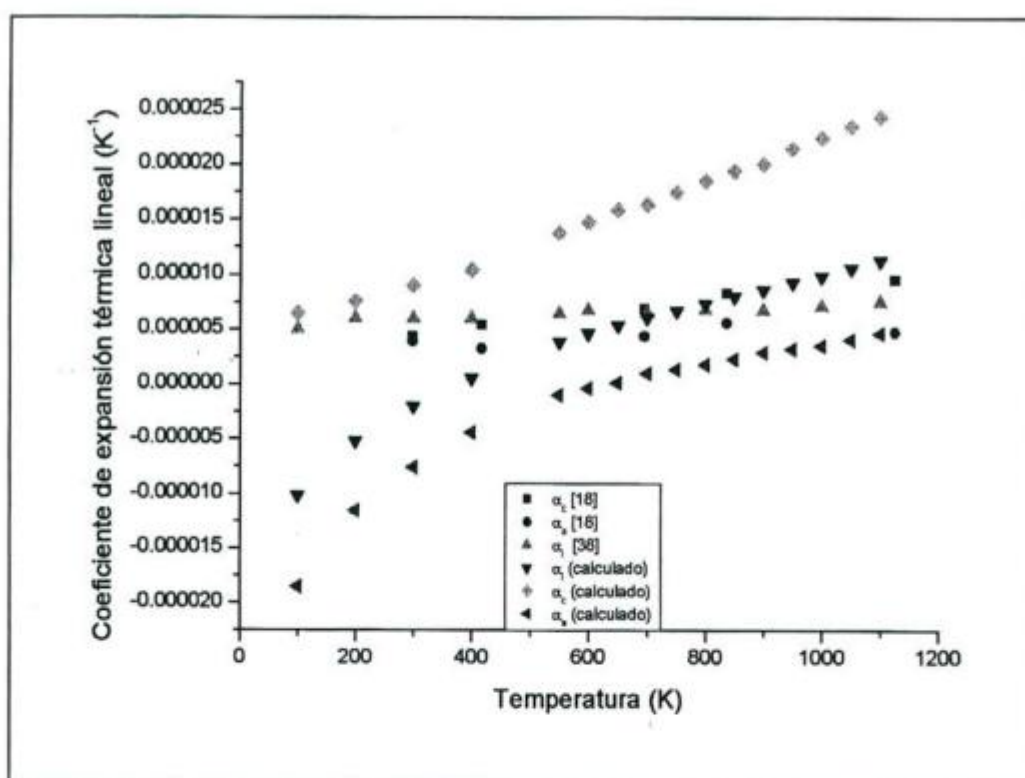


Fig. 3.6: Coeficientes de expansión térmica lineal para αZr . Los valores experimentales fueron obtenidos de [18] y [38] y los calculados de (3.23) y (3.24).

Como se mencionó anteriormente, para realizar los estudios de autodifusión en la fase hcp, previamente hay que conocer el rango de temperaturas dentro del cual se mantiene estable la estructura cristalina. Para ello se graficaron los valores de la energía potencial por átomo (energía de cohesión) en función de la temperatura, los que se muestran en las figuras 3.7 y 3.8. Se observa, para valores cercanos a 1750 K en αHf y 1350 K en αZr , un aumento abrupto de la energía de cohesión. Dichas temperaturas corresponden a la fusión de la estructura hcp del material predicha por el potencial, en ausencia de superficies libres u otro tipo de defectos microestructurales. Experimentalmente, la estructura que funde a la presión de una atmósfera, es la bcc para ambos elementos.

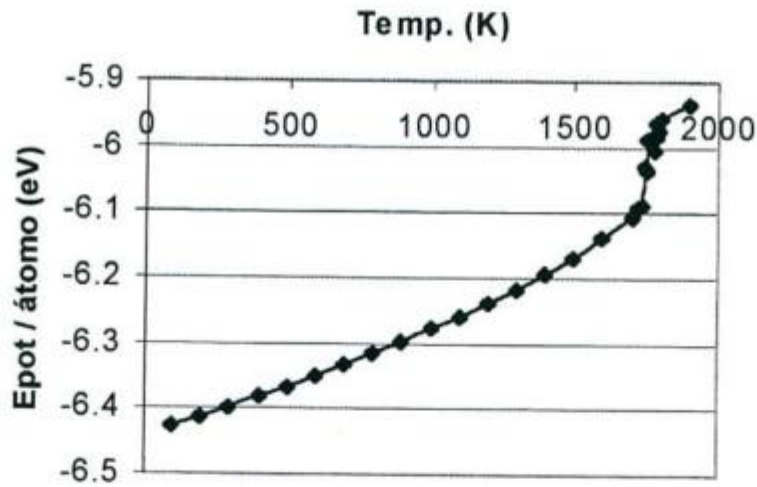


Fig. 3.7: Energía potencial por átomo de αHf en función de la temperatura. La temperatura de fusión aproximada es 1750 K.

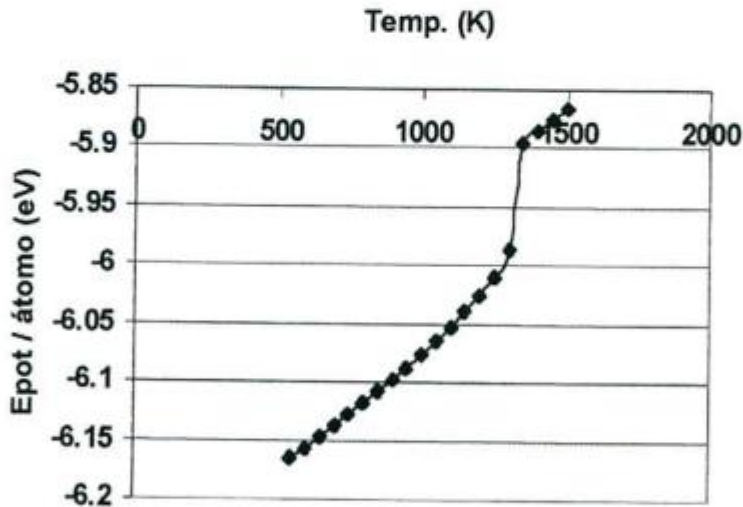


Fig. 3.8: Energía potencial por átomo de αZr en función de la temperatura. La temperatura de fusión aproximada es 1350 K.

Las figuras 3.9 a 3.12 muestran la proyección, en el plano basal, de la trayectoria descrita por 7 átomos de dicho plano. Por debajo de la temperatura de fusión calculada, la trayectoria se restringe al entorno de las posiciones de equilibrio, (figuras 3.9 y 3.11) mientras que, por encima de dichas temperaturas, se observa un

desplazamiento atómico de tal magnitud que corrobora la fusión de la estructura cristalina (figuras 3.10 y 3.12).

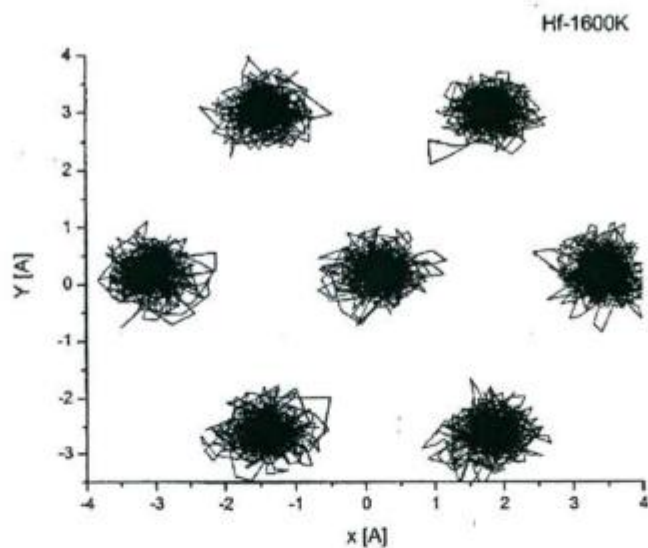


Fig. 3.9: Proyección, en el plano basal, de la trayectoria descrita por 7 átomos en α Hf, a 1600 K.

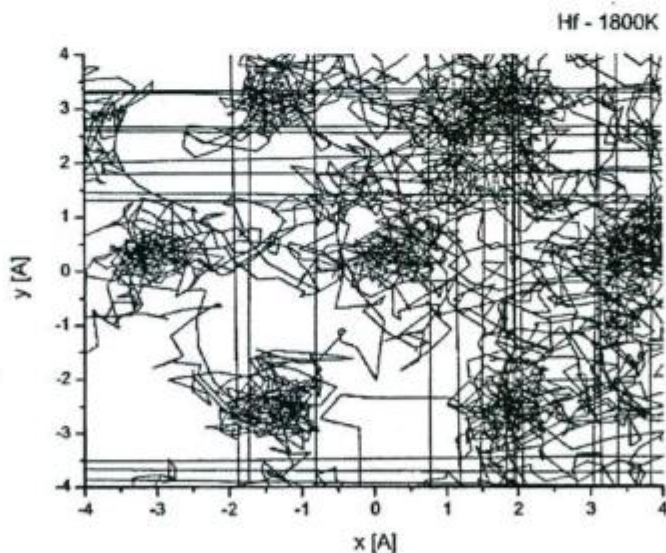


Fig. 3.10 : Proyección, en el plano basal, de la trayectoria descrita por 7 átomos en α Hf, a 1800 K.

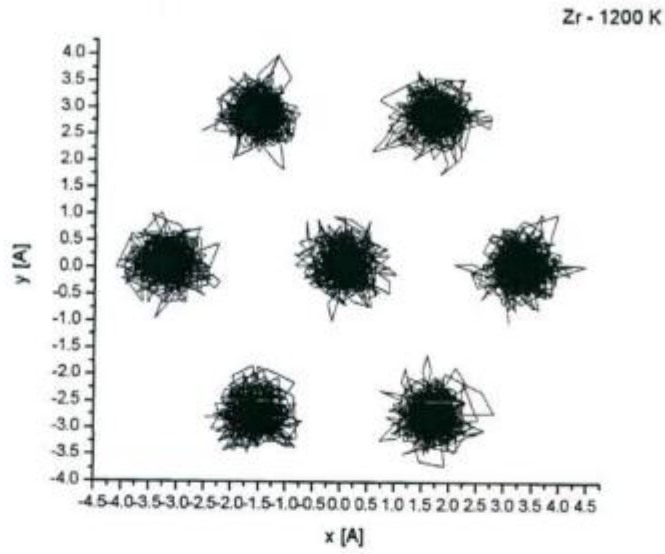


Fig. 3.11: Proyección, en el plano basal, de la trayectoria descrita por 7 átomos en αZr , a 1200 K.

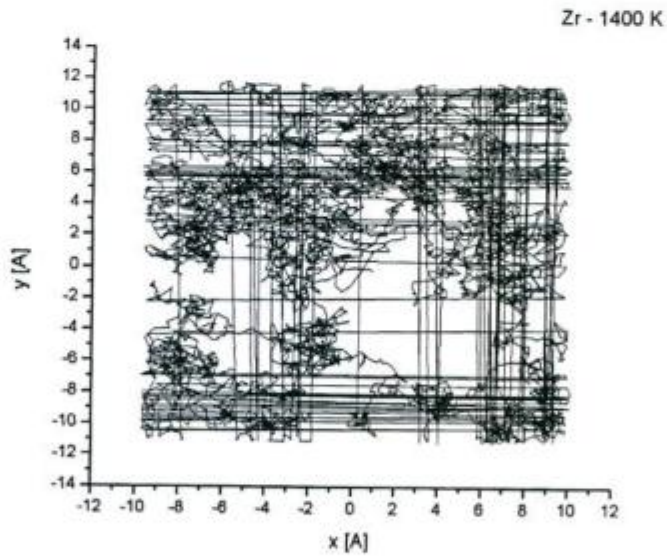


Fig. 3.12: Proyección, en el plano basal, de la trayectoria descrita por 7 átomos en αZr , a 1400 K.

3.9 Cálculo de la energía de migración de la vacancia empleando Dinámica Molecular

En esta etapa interesa calcular la contribución migratoria al coeficiente de difusión D^* para luego determinar la energía de migración de la vacancia, E_m . Para tal fin, se evaluó el camino cuadrático medio descrito por todos los átomos de la celda de simulación en presencia de una vacancia. Asimismo, se busca identificar los saltos basales y no basales y obtener las correspondientes frecuencias de salto.

Cabe aclarar que se estudió la difusión a partir de 800 K en el caso del hafnio, y a partir de 550 K para el circonio, ya que los tiempos requeridos para lograr una contribución apreciable a la difusión a temperaturas inferiores a las indicadas (esto es, una adecuada cantidad de saltos atómicos), son significativamente largos.

Para realizar este estudio se generó una red conteniendo 384 sitios, esto es, 383 átomos y 1 vacancia, y se aplicaron condiciones periódicas de contorno. Se trabajó primeramente en el ensemble canónico, hasta lograr la termalización del sistema, y posteriormente se continuó en el ensemble microcanónico.

3.9.1 Estudio de la autodifusión mediante desplazamiento cuadrático medio

Para realizar este estudio se registraron las posiciones de todas las partículas del sistema en función del tiempo, para intervalos de 0,01 ps, y se calcularon las proyecciones en las direcciones x e y (tomadas en el plano basal) y z (a lo largo del eje c) del desplazamiento cuadrático medio, luego de un tiempo t . De esta manera, la contribución migratoria atómica al coeficiente de difusión se calculó mediante la relación de Einstein la cual, por ejemplo para la dirección z , es:

$$D_{zz}^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle z^2(t) \rangle}{2t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{N-1} \sum_i^{N-1} \frac{|z_i(t) - z_i(0)|^2}{2t} \right) \quad (3.25)$$

donde $\langle z^2(t) \rangle$ es la proyección en la dirección z del desplazamiento cuadrático medio de los $N-1$ átomos al tiempo t . Con el propósito de separar las contribuciones de las vibraciones atómicas en torno a cada posición de equilibrio, de las contribuciones migratorias, se llevó a cabo un cálculo análogo al descrito por la ecuación (3.25) pero para la red perfecta. Los resultados así obtenidos son

numéricamente pequeños frente a la contribución migratoria, por lo que la ecuación (3.25) da cuenta, exclusivamente, de los eventos de salto.

De la pendiente del gráfico del desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo, para cada temperatura simulada, resultó el correspondiente coeficiente D_{zz}^* . A su vez, para este proceso térmicamente activado, el gráfico de $\ln D_{zz}^*$ vs $1/T$ permitió obtener la correspondiente energía de migración E_m^v mediante un ajuste lineal.

3.9.2 Resultados

La evolución temporal del desplazamiento cuadrático medio, calculado a diferentes temperaturas, se muestra en la figura 3.13 para hafnio y en la 3.14 para circonio. Si bien los gráficos se extienden hasta 1000 ps, los tiempos totales de cálculo se tomaron de modo de obtener una cantidad de eventos acorde con una estadística razonable (150 eventos promedio). Para ello se requirieron simulaciones aproximadamente cuatro veces más largas para las temperaturas más bajas. Cabe notar el incremento de la pendiente del desplazamiento cuadrático medio con el incremento de la temperatura.

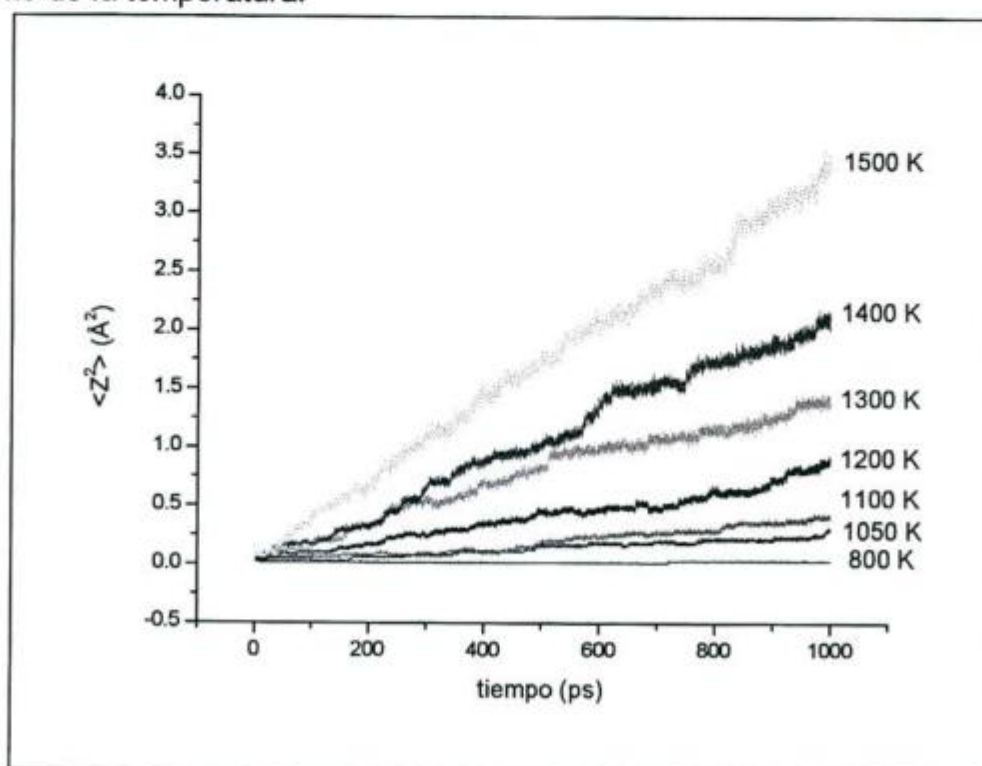


Fig. 3.13: Evolución de la proyección del desplazamiento cuadrático medio en la dirección axial, en función del tiempo y a distintas temperaturas, para αHf .

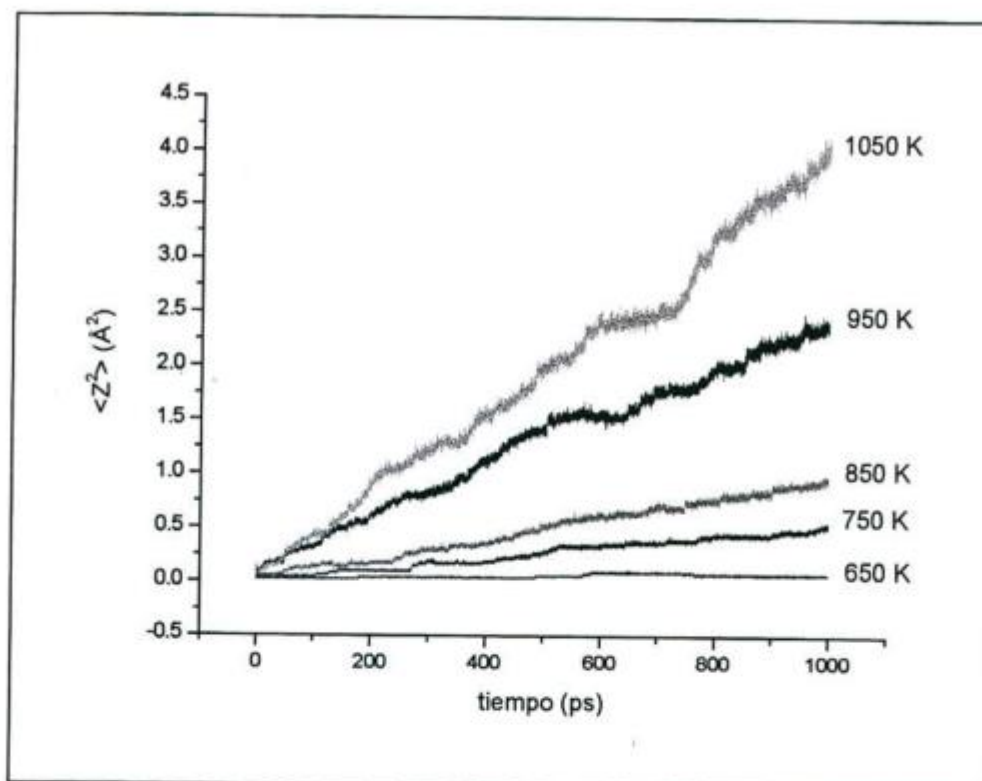


Fig. 3.14: Evolución de la proyección del desplazamiento cuadrático medio en la dirección axial, en función del tiempo y a distintas temperaturas, para αZr .

La figura 3.15 muestra, para ambos materiales, la dependencia de la contribución migratoria al coeficiente de difusión D_{zz}^* , en función de la temperatura.

Las correspondientes energías de migración, dadas por la pendiente de cada recta, son $E_m^{nb} = 0,79 \pm 0,03$ eV para αHf y $E_m^{nb} = 0,57 \pm 0,03$ eV para αZr . Dado que, en la dirección estudiada sólo contribuyen saltos no basales a la difusión, las energías de migración obtenidas corresponden a dicho tipo de saltos. Gráficos análogos para las direcciones x o y , permiten obtener energías de migración efectivas en dichas direcciones, las cuales resultan de la contribución de saltos basales y no basales.

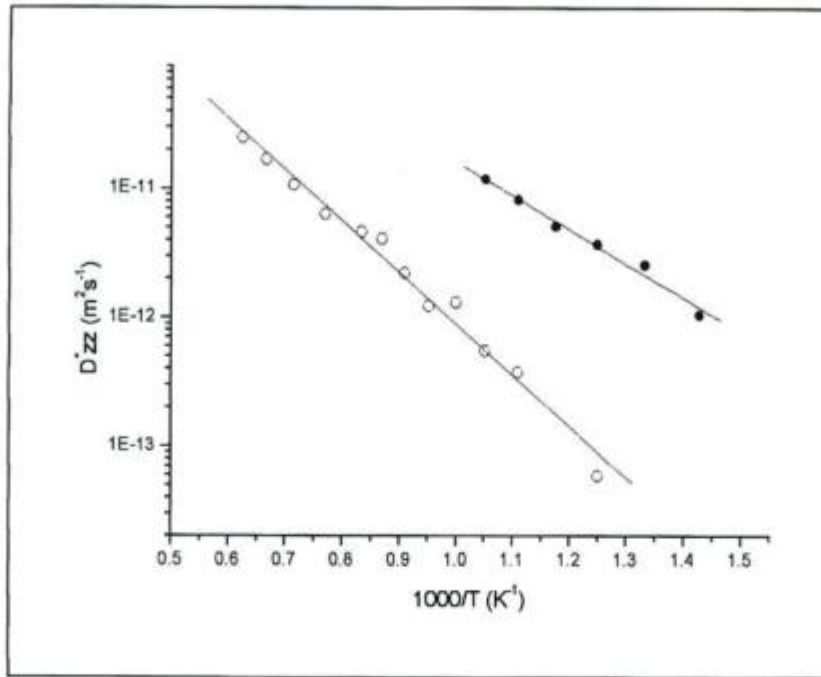


Fig. 3.15: Contribución migratoria al coeficiente de difusión D_{zz}^* para αHf (círculos blancos) y para αZr (círculos negros).

3.9.3 Estudio de la autodifusión mediante frecuencias de salto

Los resultados de esta sección fueron obtenidos a partir de la adaptación, a la estructura hcp, de una subrutina escrita para el cálculo de las frecuencias de salto atómico por mecanismo de vacancias para la estructura fcc [39].

En la estructura hcp, para evaluar las frecuencias de cada tipo de salto (basal y no basal) se requiere, previamente, identificar a los mismos. Para ello se procede de la siguiente forma: para cada nodo de la red perfecta (red de referencia cuyos parámetros de red son los de equilibrio a la temperatura de la simulación), se define una celda esférica cuyo radio corresponde a la mitad de la distancia a primeros vecinos. La permanencia del átomo en el tiempo dentro de dicha región, significa que no ha efectuado ningún salto. El cambio de celda durante la simulación significa que el átomo saltó. Al hacerlo, y con el propósito de facilitar el conteo e identificación del tipo de salto, al átomo se le adjudican las coordenadas del nodo de referencia correspondiente a la nueva celda. Simultáneamente con el cambio de coordenadas, se registra el tiempo en que éste se produjo. Como se indicará más adelante, las oscilaciones de los átomos, esto es, el cambio de celda con pronto retorno a la celda de partida, se descartan por no corresponder a saltos genuinos.

Los lapsos de tiempo utilizados para filtrar las oscilaciones corresponden al doble del período de Debye [40], esto es, 0,4 ps para αHf y 0,3 ps para αZr .

A fin de identificar el tipo de salto, y teniendo en cuenta la orientación elegida para la celda simulada, es claro que si la coordenada z de los nodos de referencia entre los cuales tiene lugar el evento no cambian antes y después del salto, el mismo es de tipo basal. En caso contrario se tiene un salto no basal. El cociente entre la cantidad de saltos basales (no basales) de la vacancia y el tiempo de simulación es la frecuencia del salto basal Γ_b^v (Γ_{nb}^v).

La pendiente del gráfico $\ln \Gamma_b^v$ vs. $1/T$ representa la energía de migración basal, tal como se deduce de la ecuación (3.6). En tanto que la energía de migración no basal se determina calculando la pendiente del gráfico $\ln \Gamma_{nb}^v$ vs. $1/T$.

Las frecuencias obtenidas mediante el procedimiento descrito pueden utilizarse para evaluar el coeficiente de difusión del trazador mediante las expresiones (3.4). En particular, la contribución migratoria al coeficiente de difusión en la dirección axial D_{zz}^* se relaciona con el coeficiente de difusión del trazador D_{ii}^t mediante la siguiente expresión:

$$D_{ii}^t = D_{zz}^* \left(\frac{C_v}{\frac{1}{N}} \right) \quad (3.26)$$

donde el paréntesis es la relación entre la concentración de vacancias en equilibrio termodinámico y la concentración en el sistema simulado.

3.9.4 Resultados

Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente se obtuvieron los resultados mostrados a continuación. La figura 3.16 muestra la dependencia con la temperatura de las frecuencias de salto basales y no basales de la vacancia, para αHf . El gráfico correspondiente a αZr , se muestra en la figura 3.17.

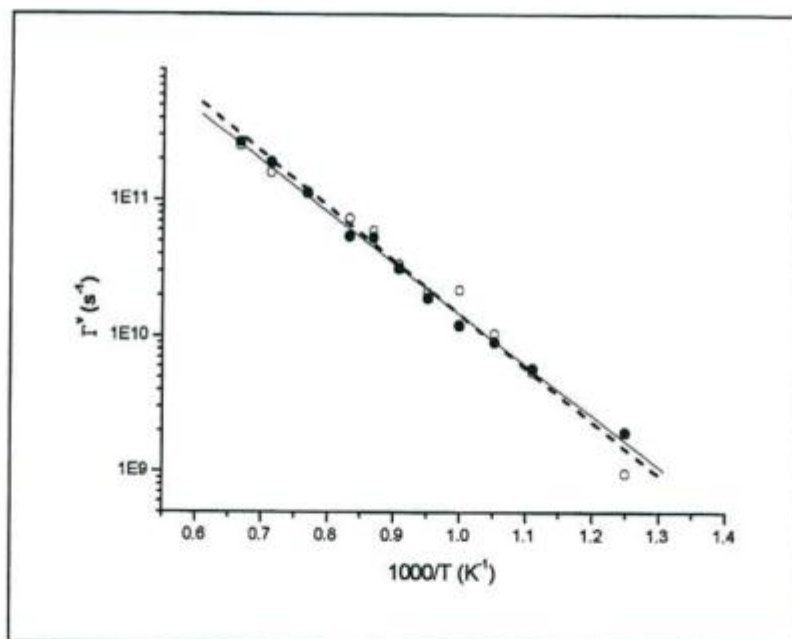


Fig. 3.16: Dependencia de las frecuencias de salto basales (línea continua y círculos negros) y no basales (línea de puntos y círculos blancos) con la temperatura, para la vacancia en αHf .

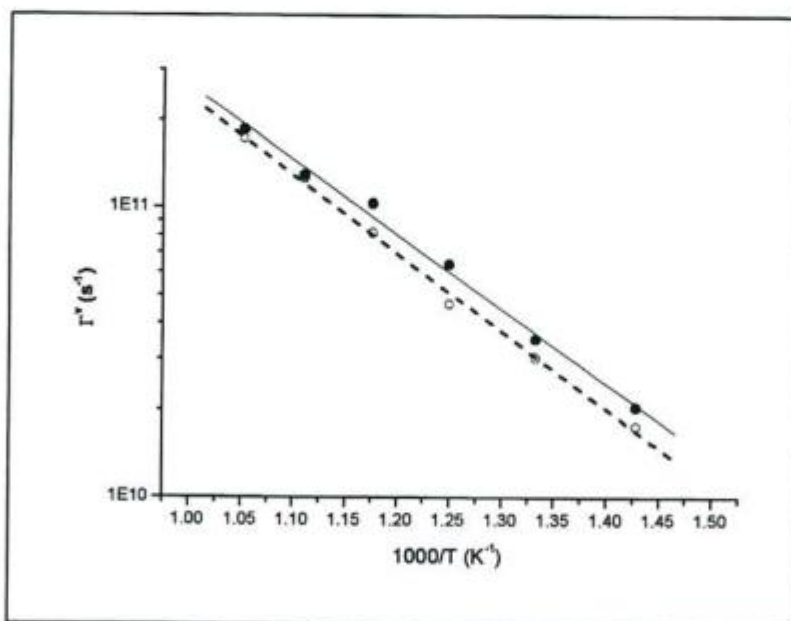


Fig. 3.17: Dependencia de las frecuencias de salto basales (línea continua y círculos negros) y no basales (línea de puntos y círculos blancos) con la temperatura, para la vacancia en αZr .

En la tabla 3.6 se indican los valores de energía de migración calculados a partir de las frecuencias de salto.

	E_m^b [eV]	E_m^{nb} [eV]
αHf	$0,76\pm 0,01$	$0,79\pm 0,03$
αZr	$0,51\pm 0,01$	$0,53\pm 0,01$

Tabla 3.6: Energías de migración obtenidas de las frecuencias de salto.

Análogamente a lo obtenido mediante Estática Molecular, la técnica de Dinámica Molecular también predijo energías de migración ligeramente mayores para los saltos no basales que para los basales.

Los resultados anteriores permitieron comparar la contribución migratoria al coeficiente de difusión D_{zz}^* calculada mediante el desplazamiento cuadrático medio, con el valor de D_{zz}^* obtenido a partir de la ecuación (3.26). En ésta, el coeficiente de difusión del trazador en la dirección paralela al eje c está dado por la ecuación (3.4a). Los resultados obtenidos corresponden a la figura 3.18 (hafnio) y 3.19 (circonio).

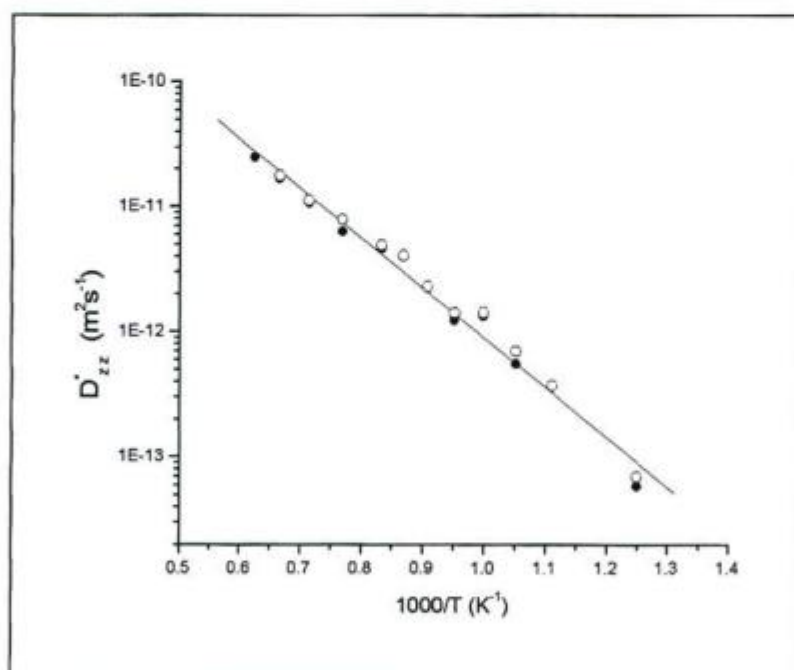


Fig. 3.18: Contribución migratoria al coeficiente de difusión D_{zz}^* calculada mediante el desplazamiento cuadrático medio (●) y mediante la frecuencia de saltos no basales (○), para αHf .

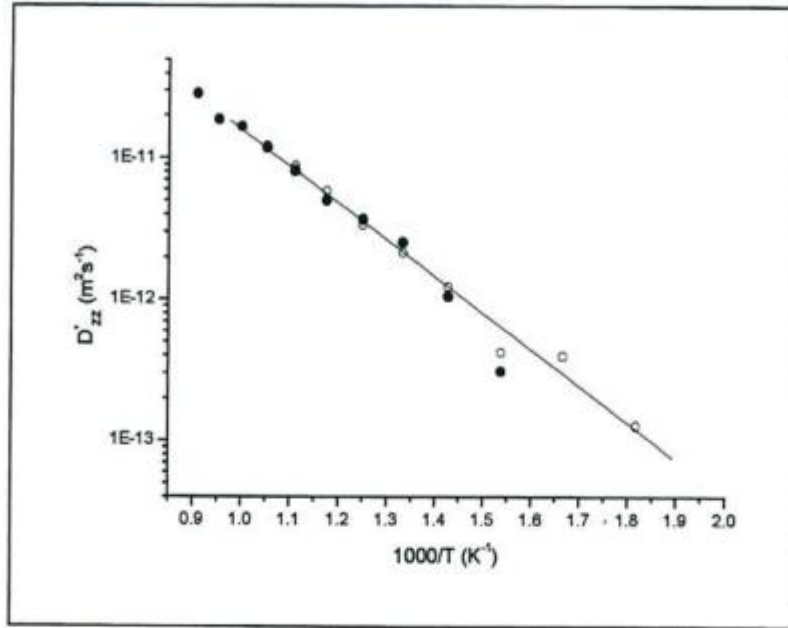


Fig. 3.19: Contribución migratoria al coeficiente de difusión D_z^* calculada mediante el desplazamiento cuadrático medio (•) y mediante la frecuencia de saltos no basales (o), para αZr .

Las figuras 3.18 y 3.19 muestran un buen acuerdo entre los valores de D_z^* calculados ya sea a partir del desplazamiento cuadrático medio o a partir de la evaluación de las frecuencias de salto.

Además, los resultados obtenidos para las frecuencias de migración ν^* de la vacancia, definida en la ecuación (3.7), se indican en la tabla 3.7. Los valores de ν^* , están dados por la ordenada al origen de los gráficos de Arrhenius de las figuras 3.16 y 3.17.

	$\nu^{*nb} [10^{13} \text{ s}^{-1}]$ (por camino cuadrático medio)	$\nu^{*nb} [10^{13} \text{ s}^{-1}]$ (por frecuencia de saltos)	$\nu^{*b} [10^{13} \text{ s}^{-1}]$ (por frecuencia de saltos)
αHf	$2,66 \pm 0,02$	$2,22 \pm 0,02$	$1,35 \pm 0,02$
αZr	$2,22 \pm 0,02$	$1,92 \pm 0,02$	$1,61 \pm 0,02$

Tabla 3.7: Frecuencias de migración de la vacancia.

Los valores de frecuencia de migración predichos a partir del cálculo del camino cuadrático medio son ligeramente más altos que los predichos a partir del cálculo de la frecuencia de salto. Por otro lado, los valores obtenidos para los saltos no basales son mayores que los correspondientes a los basales. Tomando los valores de la frecuencia de intentos como los de la frecuencia de Debye para cada

material, a partir de la ecuación (3.7) resultan entropías de migración de la vacancia en el rango 0,9 a 1,6 k_B . Dichos resultados están en acuerdo razonable con los valores deducidos de los experimentos, al menos para metales fcc [41].

Por otra parte en las figuras 3.20 y 3.21 se graficaron, para ambos materiales, los distintos factores de correlación obtenidos en función de la temperatura a partir de las expresiones (3.5). Nótese que en las mismas figura explícitamente el cociente de las frecuencias de ambos tipos de salto.

Además se evaluó el factor de correlación f_{az0} a partir de la combinación de las ecuaciones (3.4a) y (3.26), donde para D_{zz}^* se emplearon los valores predichos por el desplazamiento cuadrático medio. Los resultados así obtenidos, no graficados, están dentro del 5% de los graficados en las figuras 3.20 y 3.21 para altas temperaturas, disminuyendo el acuerdo al 15% para bajas temperaturas. La comparación efectuada para f_{az0} no puede aplicarse para los factores de correlación f_{az0} y f_{bz0} , ya que la ecuación (3.4b) mezcla la contribución de saltos basales y no basales (esto es, se cuenta con una ecuación y dos incógnitas).

Nótese que, si en la expresiones (3.5) se considera $r = 1$, esto es igualdad de frecuencias de saltos basales y no basales, todos los factores de correlación toman el valor 0,781, independientemente de la temperatura. Tal valor corresponde al factor de correlación para el mecanismo de vacancias en la estructura fcc y, en el caso presente, indica la pérdida de la anisotropía propia de la estructura hcp.

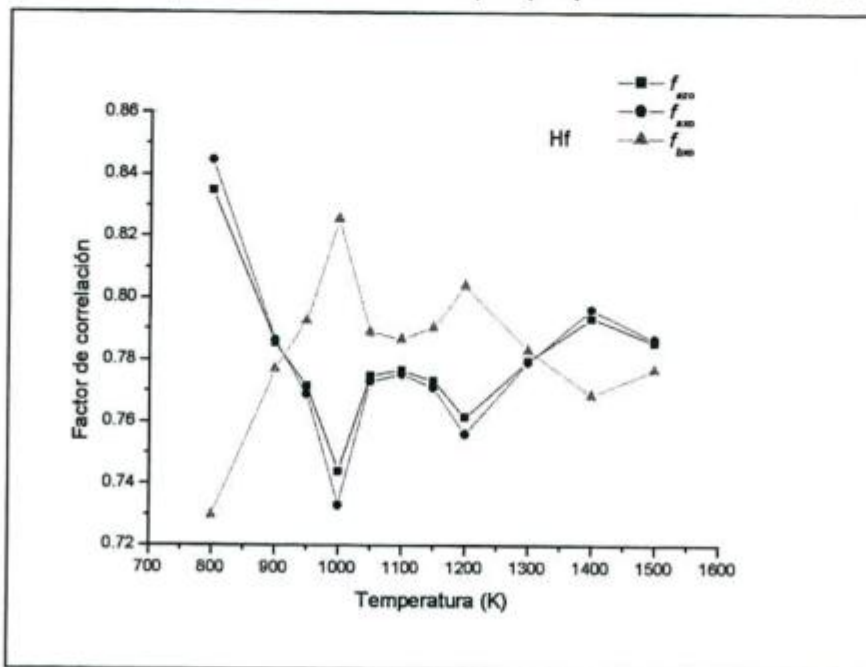


Fig. 3.20: Factores de correlación para α Hf en función de la temperatura.

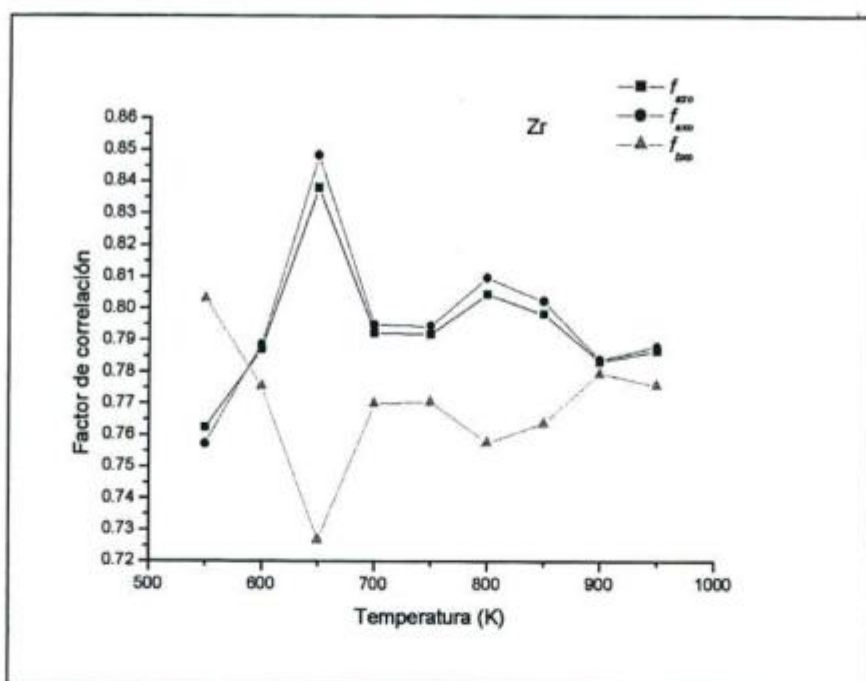


Fig. 3.21: Factores de correlación para α Zr en función de la temperatura.

Finalmente se analizó la anisotropía de la autodifusión por mecanismo de vacancias en el sistema simulado, $D_{||}^i / D_{\perp}^i$, de acuerdo a las ecuaciones (3.4a) y (3.4b). Debe notarse que todas las cantidades intervinientes en dichas ecuaciones han sido calculadas en el presente trabajo. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 3.22 y 3.23.

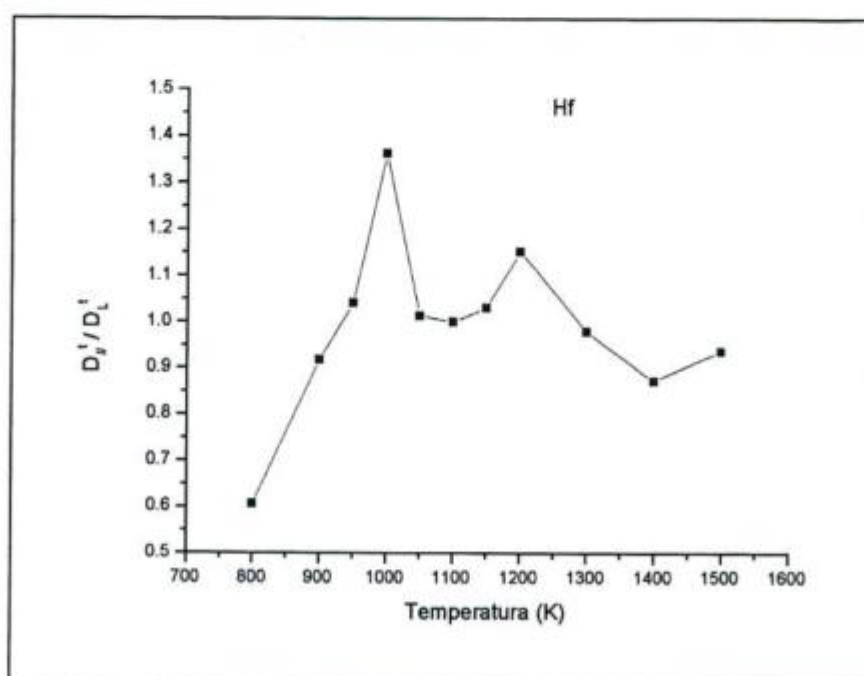


Fig. 3.22: Anisotropía de difusión para α Hf .

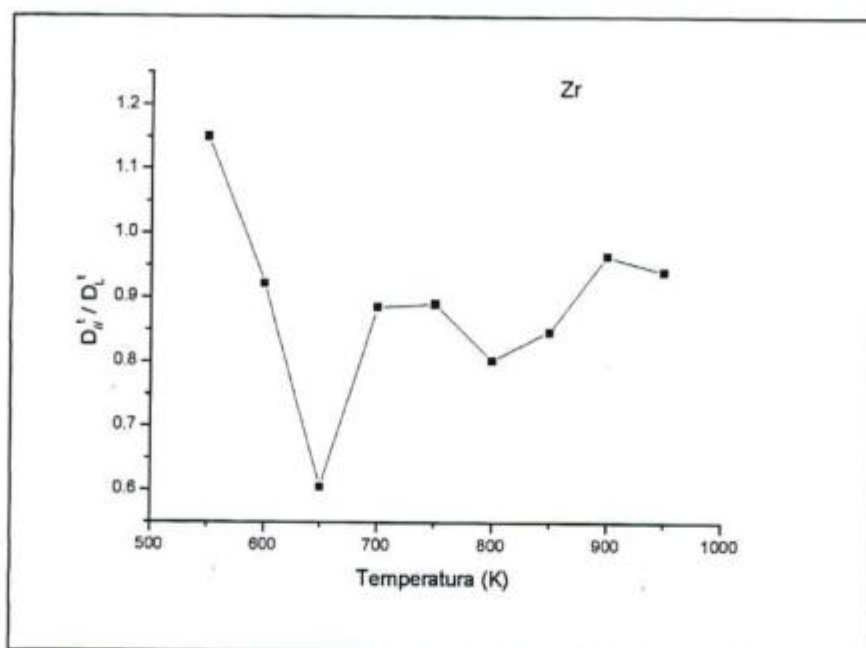


Fig. 3.23: Anisotropía de difusión para αZr .

Los valores calculados a altas temperaturas muestran acuerdo cualitativo con resultados experimentales, según los cuales la difusividad sería mayor en la dirección perpendicular al eje c.

3.10 Conclusiones

Las tareas realizadas involucraron el empleo de dos técnicas de simulación por computadora (Estática y Dinámica Molecular), con la finalidad de estudiar la migración de vacancias en dos materiales de estructura hcp (hafnio y circonio).

Dichos materiales fueron representados mediante potenciales interatómicos de muchos cuerpos del tipo de átomo embebido (EAM).

Los trabajos abarcaron la determinación, para ambos materiales, de:

- La temperatura simulada de fusión, a través de la variación de la energía de cohesión por átomo.
- Los parámetros de red y de la relación c/a , en función de la temperatura.
- La variación del coeficiente de expansión térmica lineal, en el plano basal y en dirección paralela al eje c, en función de la temperatura.
- La evolución del camino cuadrático medio en la dirección del eje c en función del tiempo y para distintas temperaturas, a fin de determinar la contribución migratoria al coeficiente de difusión.

- La dependencia de las frecuencias de saltos basales y no basales, en función de la temperatura.
- La contribución migratoria al coeficiente de difusión obtenida a partir del conteo de saltos no basales y su comparación con el resultado provisto por el desplazamiento cuadrático medio.
- Las frecuencias de migración de la vacancia.
- Los distintos factores de correlación en función de la temperatura.
- La anisotropía de la autodifusión por mecanismo de vacancias.

Los valores de energía de migración de vacancias obtenidos por DM, son ligeramente menores que los obtenidos por EM. Además, ambos métodos predicen menor valor de energía de migración para saltos basales que para saltos no basales, en acuerdo con la relación c/a de los materiales estudiados, la cual es menor que la ideal.

A partir de las energías de migración E_m^v calculadas, y de los valores de energía de formación de la vacancia E_f^v , se obtuvieron las correspondientes energías de activación Q . Para la difusión a lo largo del eje c, la energía de activación está dada por $Q_{||} = E_f^v + E_m^{nb}$.

En la tabla 3.8, se puede observar la comparación entre los resultados obtenidos por los distintos métodos de simulación y los valores experimentales.

	E_f^v	EM		DM (Camino cuadrático medio)		DM (Frecuencias de salto)		$Q_{ \text{ exp}}$ [42]
		E_m^{nb}	$Q_{ }$	E_m^{nb}	$Q_{ }$	E_m^{nb}	$Q_{ }$	
αHf	2,11	0,85	2,96	0,79	2,90	0,79	2,90	3,35
αZr	1,74	0,59	2,33	0,57	2,31	0,53	2,27	3,17

Tabla 3.8: Comparación entre valores calculados y experimentales (en eV).

En el caso de αHf , la energía de activación $Q_{||}$ resultó en el rango 2,90 – 2,96 eV; esto es, valores aproximadamente 10% inferiores al reportado experimentalmente. Para αHf no se ha encontrado información experimental sobre

las energías de formación y migración de la vacancia contra los cuales contrastar los valores obtenidos de la simulación.

En el caso de αZr , la energía de activación Q_{\parallel} resultó en el rango 2,27 – 2,33 eV; valores aproximadamente 25 % inferiores al reportado experimentalmente.

Esta última discrepancia ha sido atribuída a la energía de formación de la vacancia, cuyo valor se ajusta al construir el potencial. Sin embargo, los resultados calculados para la energía de migración de la vacancia son muy similares a los obtenidos experimentalmente (0,6 – 0,7 eV) mediante espectroscopía de aniquilación de positrones [43].

Finalmente, para ambos materiales y técnicas de simulación, las energías y entropías de migración para saltos basales resultan ligeramente más bajas que los correspondientes valores para los saltos no basales. Este resultado acuerda con la predicción de Zener [44] según la cual mayores energías de migración implican también mayores entropías de migración.

CAPITULO 4

ESTUDIO DE FASES HEXAGONALES MEDIANTE TECNICAS DE PRIMEROS PRINCIPIOS

4.1 Introducción

El estudio de los materiales utilizando "primeros principios" implica considerar un sistema de muchos átomos como un sistema de muchos cuerpos, compuesto por núcleos y electrones, y tratar a todos sobre la base de la mecánica cuántica, sin introducir parámetros empíricos [45].

Sin embargo, tratar rigurosamente los estados cuánticos de sistemas multielectrónicos no es fácil y se debe recurrir a aproximaciones teóricas.

En el pasado, los conceptos físicos básicos en ciencia de los materiales podían solamente aplicarse a cristales puros, y los materiales reales con defectos microestructurales tales como defectos puntuales, bordes de grano, superficies, etc, no podían tratarse teóricamente. Los recientes progresos tanto en las capacidades computacionales (esto es almacenamiento de datos, velocidad de procesamiento, etc) como en las técnicas de modelización, están abriendo una nueva era en la cual se puede estudiar los materiales como realmente son.

4.2 Estados electrónicos de sistemas de muchas partículas

Hay varias aproximaciones de primeros principios para determinar el estado fundamental de sistemas de muchos átomos. Por ejemplo:

- Aproximación de Hartree-Fock: ofrece una aproximación rigurosa al problema de un electrón.
- Aproximación basada en la Funcional Densidad (FD): ofrece un esquema exacto para el problema de muchos cuerpos, pero sólo puede ser resuelta aproximadamente.

Un esquema eficiente y preciso para resolver el problema de muchos electrones de un cristal, cuyos núcleos están en posiciones fijas, es la Aproximación de Densidad Local de Spin (LSDA) dentro de la teoría de la FD [46] y [47]. En ella, la

energía total consta de cinco términos: la repulsión coulombiana de los núcleos y las contribuciones electrónicas (energía cinética de las partículas no interactuantes, repulsión electrón-electrón, atracción núcleo-electrón, e intercambio-correlación).

Estos cuatro términos dependen de las densidades de spin, y se supone que el último de ellos puede escribirse en términos del producto de una densidad de energía de intercambio-correlación local y la densidad electrónica total. La energía total así construida puede ser minimizada por medio del principio variacional, introduciendo orbitales adecuados $\chi(r)$ para obtener las densidades de spin.

Precisamente, la variación de la energía total da lugar a las ecuaciones (4.1) de Kohn-Sham [47]

$$[-\nabla^2 + V_{Ne} + V_{ee} + V_{xc}] \chi(r) = \varepsilon(r) \chi(r) \quad (4.1)$$

las cuales deben resolverse auto-consistentemente en un proceso iterativo, puesto que encontrar los orbitales requiere conocer los potenciales V_{Ne} : núcleo-electrón, V_{ee} : electrón-electrón, V_{xc} : intercambio-correlación, los que a su vez dependen de la densidad de spin y éstas a su vez de los orbitales.

4.3 El método FLAPW

El método utilizado en la presente tesis para determinar la configuración de mínima energía de cada una de las fases estudiadas, es el FLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) [48]. Este método ha probado ser uno de los más precisos para calcular la estructura electrónica de sólidos dentro de la teoría de la FD para el tratamiento de intercambio y correlación y usa la aproximación de densidad local de spin (LSDA). FLAPW es un procedimiento para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para la densidad del estado fundamental, energía total y energía de bandas de un sistema multielectrónico en un cristal, introduciendo una base especialmente adaptada al problema. Para ello se divide la celda unidad en esferas no superpuestas centradas en los sitios atómicos y regiones intersticiales.

Se utilizan bases diferentes en cada tipo de región. Dentro de las esferas se emplea una combinación lineal de funciones radiales multiplicada por armónicos esféricos, mientras que en los intersticios se emplea una expansión en ondas planas. Los coeficientes de la combinación lineal se determinan requiriendo el ajuste de ambas bases de funciones, tanto en valor como en pendiente.

Dichos coeficientes, así como las ondas planas, son funciones de $kn = k + Kn$ donde k es el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin y Kn son vectores de la red recíproca.

Las soluciones a las ecuaciones de Kohn-Sham son expandidas en este conjunto de bases combinadas según el método de variación lineal. La convergencia de las bases es controlada por el parámetro de corte $R_{mt} K_{max}$, donde R_{mt} es el radio de la esfera atómica más chica en la celda unidad y K_{max} es la magnitud del vector K más grande. Normalmente se toma $R_{mt} K_{max}$ en el rango 6-9.

Para los cálculos de primeros principios llevados a cabo en este trabajo se emplea el programa WIEN 97 (escrito en FORTRAN 77) cuya primera versión (WIEN) data de 1990 [48]. Los valores adoptados para los cálculos se indican en la tabla 4.1, donde k mesh es el número de puntos k tomados para integrar en la zona irreducible de Brillouin y G_{max} es el vector de mayor magnitud en la expansión de Fourier de la densidad de carga.

	αHf	αZr	Zr_5Sn_3
R_{mt}	2	2	Zr: 2 - Sn: 1,94
Puntos de la red (k mesh)	500	1500	400
Error en energías	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
$R_{mt} K_{max}$	10	10	9
G_{max} (inicial)	12	12	12
Método de evaluación de energía	Gauss (0,002 Ry)	Gauss (0,002 Ry)	Gauss (0,002 Ry)

Tabla 4.1: Valores de los parámetros utilizados en el programa WIEN 97.

4.4 Resultados obtenidos mediante “primeros principios”

Como se mencionó anteriormente, se buscan los parámetros de red correspondientes a las configuraciones de mínima energía para cada una de las fases hexagonales estudiadas, a saber: αHf , αZr y Zr_5Sn_3 . Esta última estructura se representa esquemáticamente en las figuras 4.1 y 4.2.

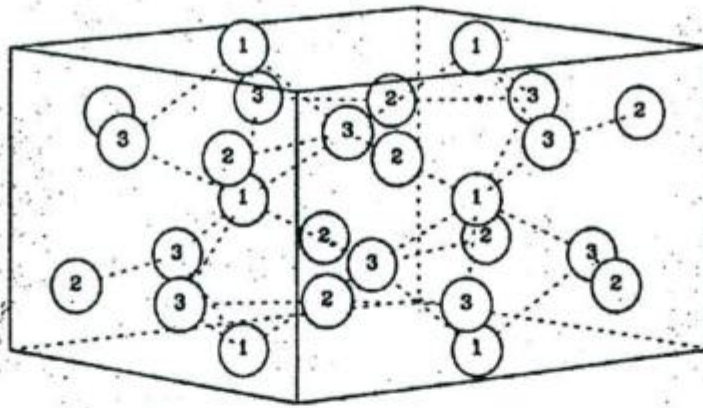


Fig. 4.1: Estructura cristalina correspondiente al compuesto Zr_5Sn_3 . Los átomos indicados con los números 1 y 2 son de Zr, y los átomos indicados con el número 3 son de Sn.

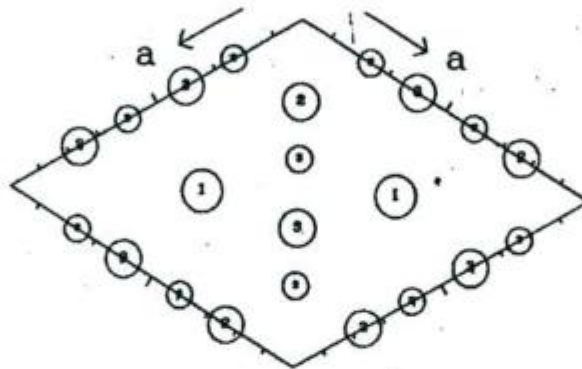


Fig. 4.2: Estructura cristalina correspondiente al compuesto Zr_5Sn_3 (vista en planta). Los átomos indicados con los números 1 y 2 son de Zr, y los átomos indicados con el número 3 son de Sn.

El método, aplicado iterativamente para la obtención de los resultados, fue el siguiente:

- 1) Manteniendo c/a constante, se varía a a fin de determinar a_{\min} , este es el valor de parámetro de red basal correspondiente al menor valor de la energía.
- 2) Manteniendo a_{\min} fijo, se busca c_{\min} , este es el valor de c para el cual la energía es mínima. Como el volumen de celda depende de ambos parámetros de red, el variar c para un valor de a fijo es equivalente a variar el volumen atómico. Los valores de la relación c/a inicial utilizada para el cálculo en los gráficos 4.3, 4.5 y 4.7, son tomados de [18]. El volumen de celda V , se obtuvo de acuerdo a la ecuación (4.2).

$$V = a^2 c \cos 30^\circ \quad (4.2)$$

Se debe aclarar que los mínimos de energía, se obtuvieron al representar los resultados puntuales obtenidos para cada fase hexagonal estudiada, realizándose posteriormente un ajuste polinómico.

Las curvas y configuraciones halladas para las distintas fases se muestran a continuación.

4.4.1 Hafnio

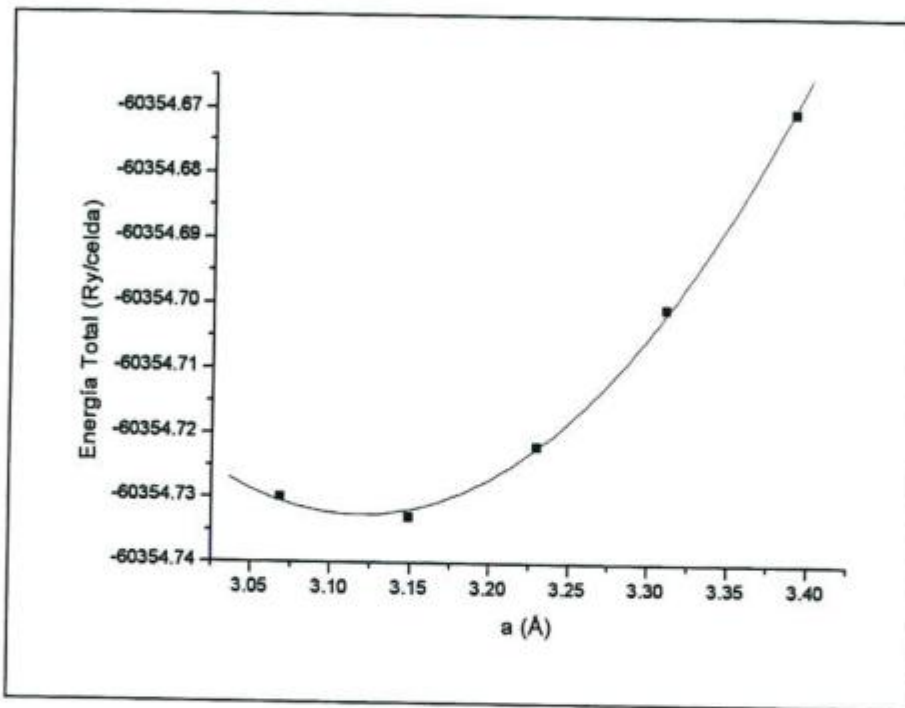


Fig. 4.3: Curva determinada para $c/a = 1,58$. A la mínima energía, le corresponde un parámetro de red $a_{\min} = 3,12$ Å.

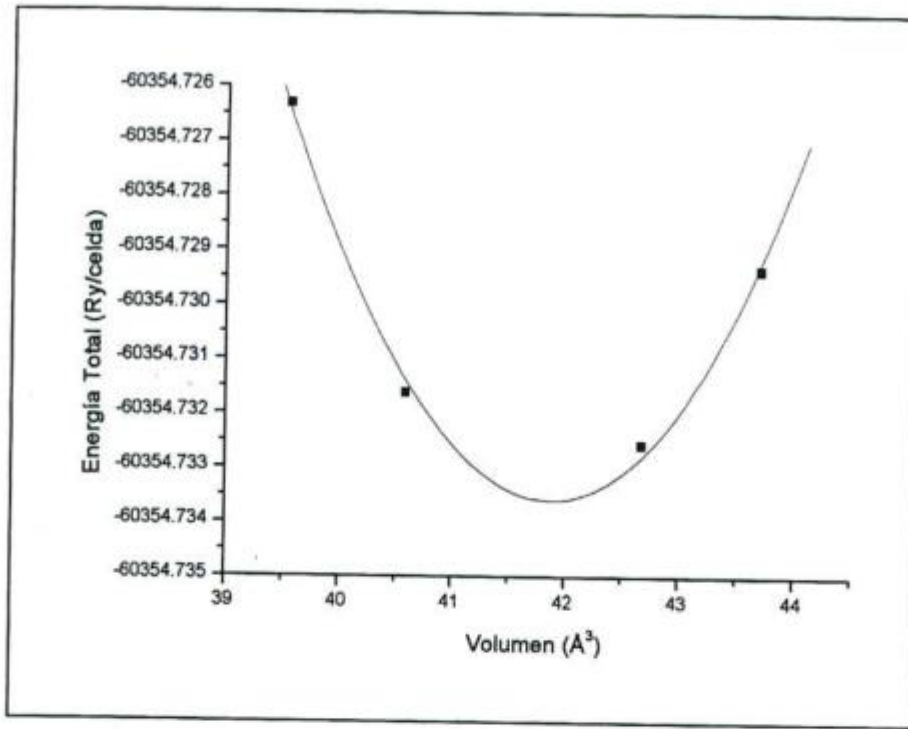


Fig. 4.4: El volumen de celda para la mínima energía total es $41,88 \text{ \AA}^3$. Los correspondientes parámetros de red, son $a_{\min} = 3,12 \text{ \AA}$ y $c_{\min} = 4,97 \text{ \AA}$.

4.4.2 Circonio

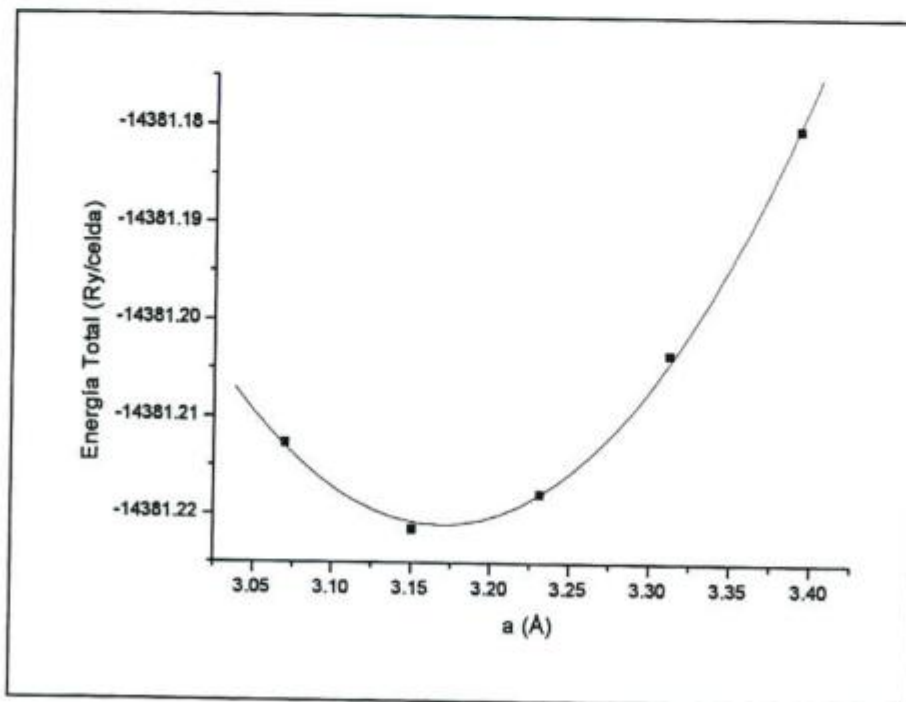


Fig. 4.5: Curva determinada para $c/a = 1,59$. A la mínima energía, le corresponde un parámetro de red $a_{\min} = 3,17 \text{ \AA}$.

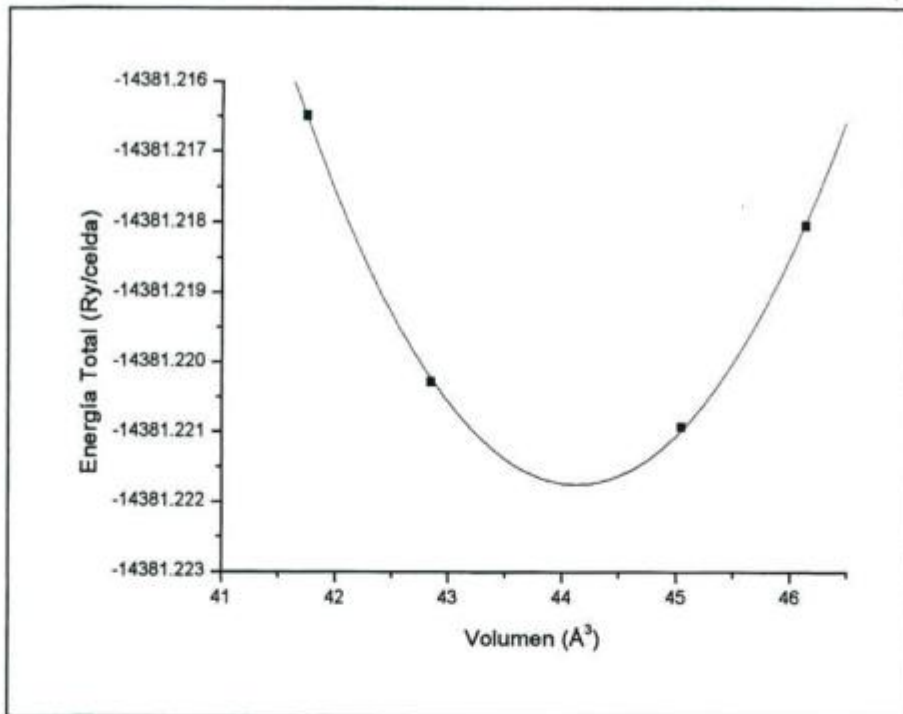


Fig. 4.6: El volumen de celda para la mínima energía total es $44,13 \text{ \AA}^3$. Los correspondientes parámetros de red, son $a_{\min} = 3,17 \text{ \AA}$ y $c_{\min} = 5,07 \text{ \AA}$.

4.4.3 Compuesto intermetálico Zr_5Sn_3

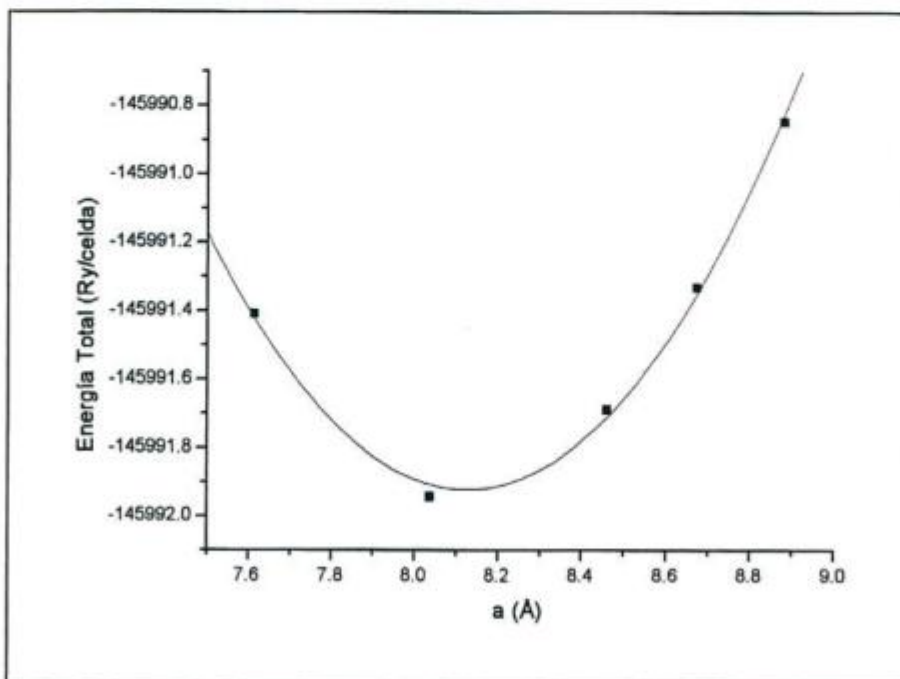


Fig. 4.7: Curva determinada para $c/a = 0,68$. A la mínima energía, le corresponde un parámetro de red $a_{\min} = 8,09 \text{ \AA}$.

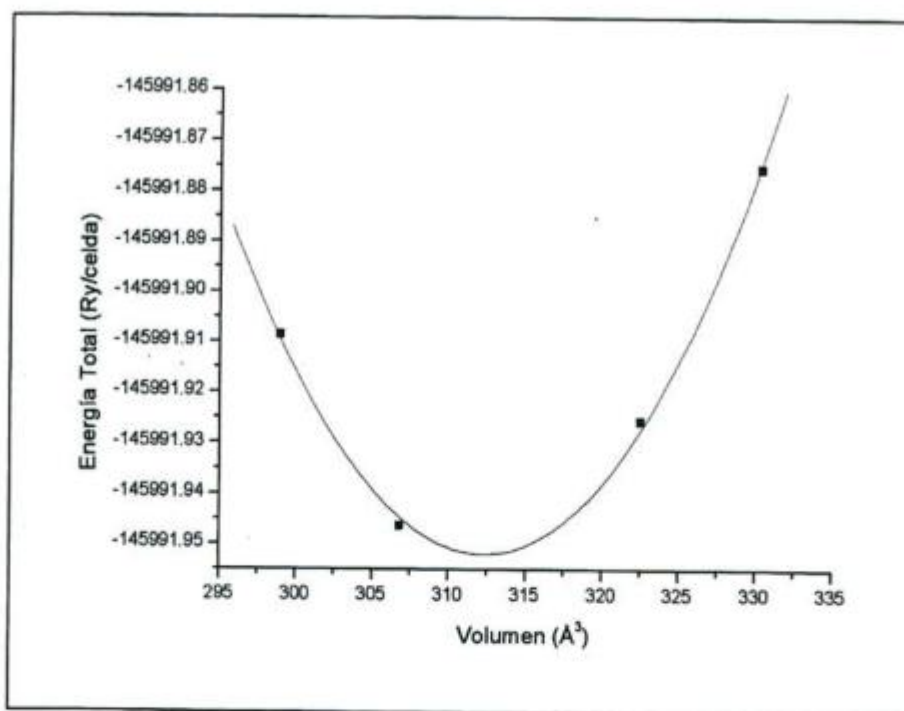


Fig. 4.8: El volumen de celda para la mínima energía total es $312,30 \text{ \AA}^3$. Los correspondientes parámetros de red, son $a_{\text{min}} = 8,09 \text{ \AA}$ y $c_{\text{min}} = 5,50 \text{ \AA}$.

En la tabla 4.2 se indican los parámetros de red obtenidos y su comparación con valores experimentales, para las distintas fases estudiadas.

Fase	Parámetros calculados			Parámetros experimentales		
	a (Å)	c (Å)	c/a	a (Å)	c (Å)	c/a
αHf	3,12	4,97	1,59	3,23	5,12	1,58
αZr	3,17	5,07	1,60	3,23	5,15	1,59
Zr_5Sn_3	8,09	5,50	0,68	8,46	5,80	0,68

Tabla 4.2: Comparación entre los parámetros de red calculados por primeros principios y valores experimentales [18].

En la tabla 4.3 se indican los volúmenes de celda obtenidos en el presente trabajo y su comparación con los valores obtenidos por otros autores mediante técnicas de primeros principios, para las distintas fases estudiadas.

Fase	Volumen de celda calculado en el presente trabajo (\AA^3)	Volumen de celda calculado por otros autores (\AA^3)
αHf	41,88	45,52 *
αZr	44,13	45,93 **
Zr_5Sn_3	312,29	352,95 **

Tabla 4.3: Comparación entre los volúmenes de celda calculados por primeros principios en el presente trabajo y valores de otros autores, *[49] y **[7].

En la tabla 4.4 se indican las energías totales por celda obtenidas en el presente trabajo y su comparación con los valores obtenidos por otros autores mediante técnicas de primeros principios, para las distintas fases estudiadas.

Fase	Presente trabajo	Otros autores
	Energía total (Ry/celda)	Energía total (Ry/celda)
αHf	- 60354,73	- 60391,36 *
αZr	-14381,22	- 14382,23 **
Zr_5Sn_3	- 145991,95	- 145985,98 **

Tabla 4.4: Comparación entre las energías de celda calculadas por primeros principios en el presente trabajo y valores de otros autores, *[49] y **[7].

4.5 Conclusiones

- Existe buena correspondencia entre los parámetros de red calculados y los experimentales. Los parámetros de red calculados para las fases estudiadas, presentan una diferencia menor al 5% respecto de los valores experimentales.

- Los volúmenes de celda obtenidos mediante el método FLAPW en el presente trabajo, están en acuerdo con los valores obtenidos mediante otros métodos como son el TB-LMTO-ASA en [7] y el FP-LMTO en [49]. Los volúmenes obtenidos en el presente trabajo, presentan una diferencia menor al 12% respecto de los valores obtenidos por otros autores.

- Las energías de celda obtenidas mediante el método FLAPW en el presente trabajo, están en acuerdo con los valores obtenidos mediante otros métodos como son el TB-LMTO-ASA en [7] y el FP-LMTO en [49]. Las energías obtenidas en el presente trabajo, presentan una diferencia menor al 1% respecto de los valores obtenidos por otros autores.

TRABAJOS FUTUROS

Como corolario del presente estudio se mencionan posibles trabajos futuros a ser encarados:

- Estudiar experimentalmente el sistema Hf-Zr-Sn fabricando aleaciones ricas en circonio, a fin de determinar las composiciones de las fases conjugadas en la zona de solubilidad del compuesto intermetálico Zr_4Sn .

- Caracterizar y determinar las concentraciones de las fases en equilibrio del sistema ternario Hf-Zr-Sn a 900 y 1100 °C, en el dominio de concentraciones de estaño superior a 37,5% atómico.

- Proponer secciones isotérmicas completas del sistema ternario Hf-Zr-Sn, a 900 y 1100 °C.

- Extender los estudios de autodifusión a otros materiales de estructura hexagonal compacta, tales como Ti, Mg, Co, mediante dinámica molecular (DM).

- Establecer, mediante cálculos de 'primeros principios', la energía de celda y los parámetros de red del intermetálico hexagonal Hf_5Sn_3 en el estado de equilibrio estable.

- Establecer, mediante cálculos de 'primeros principios', la energía de celda y los parámetros de red del intermetálico hexagonal $(Hf_xZr_{1-x})_5Sn_3$ en el estado de equilibrio estable y para composiciones distintas en los elementos de transición.

- Establecer, mediante cálculos de 'primeros principios', la ubicación de los átomos de los distintos componentes en el intermetálico hexagonal $(Hf_xZr_{1-x})_5Sn_3$ en el estado de equilibrio estable.

REFERENCIAS

- [1] D. E. Thomas, E. T. Hayes, "The Metallurgy of Hafnium", United States Atomic Energy Commission, Washington, (1960).
- [2] J. H. Schemel, "ASTM Manual on Zirconium and Hafnium", Philadelphia, (1977).
- [3] H. E. Boyer, T. L. Gall, "Metals Handbook – Desk Edition", Ohio, (1985).
- [4] J. P. Abriata, J. C. Bolcich y H. A. Peretti, "Binary Alloy Phase Diagrams"; Volumen 3, Editor: T. Massalski, Second Edition, ASM International, Materials Park, Ohio, (1996), 2129.
- [5] H. Okamoto, "Binary Alloy Phase Diagrams"; Volumen 3, Editor: T. Massalski, Second Edition, ASM International, Materials Park, Ohio, (1996), 2113.
- [6] J. P. Abriata, J. C. Bolcich y D. Arias, "Binary Alloy Phase Diagrams"; Volumen 3, Editor: T. Massalski, Second Edition, ASM International, Materials Park, Ohio, (1996), 3418.
- [7] S. F. Aricó, "Estudio del sistema circonio-titanio-estaño (Zr-Ti-Sn)", Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales, UNSAM, (2000).
- [8] H.M. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", Journal of Applied Crystallography, 2, (1969), 65.
- [9] L. Lutterotti, P. Scardi, "LS1- a computer program for simultaneous refinement of material structure and microestructure", Journal of Applied Crystallography, 25, (1992), 459.
- [10] N. Nieva, M. Canay, D. Arias, "Método para el trazado de diagramas de fases de sistemas ternarios a partir de mediciones de microsonda analítica de electrones. Método TALF: Trazado automático de límites de fases", Actas Jornadas SAM / CONAMET / SIMPOSIO MATERIA, (2003), 373.
- [11] M. Ortiz Albuixech, "Comunicación Privada", (2003).
- [12] W. Kraus, G. Nolze, U. Muller, "Pcw - PowderCell Program", Federal Institute for Materials Research and Testing Laboratory – BAM-V-13 X-Ray Diffraction and Microanalysis, (1998), Berlin.
- [13] Landolt – Börnstein, Diffusion in Solid Metals and Alloys, 26, Editorial Springer – Verlag, Berlin, 171.
- [14] B. S. Bokshtein, "Difusión en metales", Editorial MIR, Moscú, (1980).

- [15] R. D. Hatcher, R. Zeller, P.H. Dederichs, "Formation entropy and the diffusion constant for vacancies in Cu and α -Fe", *Physical Review B*, 19, (1979), 5083.
- [16] J. Philibert, "Atom movements. Diffusion and mass transport in solids", (1991).
- [17] J. Combronde, G. Brebec, "Anisotropie d'Autodiffusion du Magnesium", *Acta Metallurgica*, 19, (1971), 1393.
- [18] P. Villars, L. D. Calvert, "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases", ASM International, V.3 y 4, (1991).
- [19] R. Fletcher, C. M. Reeves, *Comput J.* 7, (1964), 149.
- [20] M. J. Norgett, R. C. Perrin, E. J. Savino, "Computer simulation of edge and screw dislocations in copper", *Journal of physics F: metal physics*, 2, (1972), L73.
- [21] D. W. Heermann, "Computer Simulation Methods in Theoretical Physics", Segunda edición, Editorial Springer-Verlag, (1990).
- [22] D. Frenkel, B. Smit, "Understanding Molecular Simulation: from algorithms to applications", Academic Press, (1996).
- [23] A. Nordsieck, "On Numerical Integration of Ordinary Differential Equations", *Mathematics of Computation*, 16, (1962), 22.
- [24] H. J. Berendsen, W. F. van Gunsteren, "Prop. Dynamics Simulations of Statical Mechanical Systems", G. Ciccoli, W. G. Hoover, Ed. North Holland, (1986).
- [25] M. W. Finnis, J. E. Sinclair, "A simple empirical N – body potential for transition metals", *Philosophical Magazine A*, Vol. 50, No 1, (1984), 45-55.
- [26] M. Born, K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Clarendon, Oxford, (1956).
- [27] M. S. Daw, M. I. Baskes, "Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals", *Physical Review B*, V 29, 12, (1984), 6443-6452.
- [28] K. Masuda, A. Sato, "Electronic theory for screw dislocation motion in dilute b.c.c. transition metal alloys", *Philosophical Magazine A*, 44, (1981), 799.
- [29] R. C. Pasianot, A. M. Monti, "A many body potential for α -Zr. Application to defect properties", *Journal of nuclear materials*, 264, (1999), 198-205.
- [30] W. B. Pearson, "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Pergamon, Oxford, 1967.
- [31] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Wiley, New York, (1986).

- [32] E. S. Fisher, C. J. Renken, "Single-Crystal Elastic Moduli and the hcp \rightarrow bcc Transformation in Ti, Zr, and Hf", *Physical Review*, 135, (1964), A482.
- [33] G. M. Hood, "Diffusion and Vacancy Properties of α -Zr", *Journal of nuclear materials*, 139 (1986), 179.
- [34] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, J. Ferrante, "Universal features of the equation of state of metals", *Physical Review B*, 29, (1984), 2963.
- [35] R. Pasianot, E. J. Savino, "Embedded-atom-method interatomic potentials for hcp metals", *Physical Review B*, V45, 22, (1992), 12704-12710.
- [36] G. Simmons, H. Wang, "Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook", MIT Press, Cambridge, Massachusetts, (1971).
- [37] M. A. Monti, E. J. Savino, "Phys. Rev. B", 23, (1981), 6494.
- [38] A. Goldsmith, T. E. Waterman, H. J. Hirschhorn, "Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials", V1, New York, The Macmillan Company, (1961).
- [39] M.G. Ortega, "Difusión por mecanismo de vacancias en Ni, Al y Ni₃Al. Estudio y caracterización mediante técnicas computacionales", Tesis de Maestría en Ciencia de Materiales Tecnológicos, Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue, (2001).
- [40] G. De Lorenzi, F. Ercolessi, "Multiple Jumps and Vacancy Diffusion in a Face – Centered – Cubic Metal.", *Europhys. Lett.* 20, (4), (1992), 349.
- [41] Landolt-Börnstein, *Atomic Point Defects in Metals: Crystal and Solid State Physics*, 25, Ed. H. Ullmaier, Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [42] Chr. Herzig, Y. Mishin, S. Divinski, "Bulk and Interface Boundary Diffusion in Group IV HCP Metals and Alloys", *Metallurgical and Materials Transactions*, 33A, (2002), 765.
- [43] G. M. Hood, R. J. Schultz, J. A. Jackman, "The recovery of single crystal α -Zr from low temperature electron irradiation – A positron annihilation spectroscopy study", *Journal of nuclear materials*, 126, (1984), 79.
- [44] C. Zener, *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, Ed. W. Shockley et al., Wiley, New York, (1952) 295.
- [45] K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Kawazoe, "Computational Materials Science", Springer-Verlag, (1999).
- [46] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review*, 136, (1964), B864.

- [47] W. Khon, L.J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Physical Review*, 140, (1965), A1133.
- [48] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, "Comput. Phys. Commun", 59, (1990), 399.
- [49] S. A. Ostanin, V. Yu. Trubitsin, "Calculation of the P-T phase diagram of hafnium", *Computational Materials Science*, 17, (2000), 174.