

MODELADO DE DEFECTOS MICROESTRUCTURALES EN EL SISTEMA Al-Mo

Pascuet, M. I.¹, Fernández, J. R.² y Monti, A. M.²

¹ CONICET

² U. A. Materiales, CAC, CNEA

RESUMEN

En este trabajo hemos utilizado técnicas de simulación por computadora para estudiar defectos microestructurales, tales como defectos puntuales e interfases, en la aleación Al-Mo. Tal aleación se toma como modelo para estudiar la interfase Al(fcc)/U-Mo(bcc). El potencial interatómico del tipo EAM usado se ajustó a la energía de formación y parámetro de red del intermetálico AlMo₃. En esta estructura se estudió la formación de vacancias de ambos elementos Al y Mo y los antisitios, Al_{Mo} y Mo_{Al}, así también como la migración de la vacancia. Encontramos que el complejo de defectos de menor energía que conserva la estequiometría es el par de antisitios Al_{Mo}+Mo_{Al}, en correspondencia con otros intermetálicos de la misma estructura. Nuestros resultados sugieren que la estructura de la interfase Al(fcc)/Mo(bcc) es inestable mientras que la de la interfase Al(fcc)/Al₅Mo es estable, como se observa experimentalmente.

ABSTRACT

In this work we have utilized computer simulation techniques to study microstructural defects, such as point defects and interfaces, in the Al-Mo alloy. Such alloy is taken as a model to study the Al(fcc)/U-Mo(bcc) interface. The EAM interatomic potential used has been fitted to the formation energy and lattice constant of the AlMo₃ intermetallic. Formation of vacancies for both components Al and Mo and antisites, Al_{Mo} and Mo_{Al}, as well as vacancy migration was studied in this structure. We found that the lowest energy defect complex that preserves stoichiometry is the antisite pair Al_{Mo}+Mo_{Al}, in correspondence with other intermetallics of the same structure. Our results also suggest that the structure of the Al(fcc)/Mo(bcc) interface is unstable, while that of the Al(fcc)/Al₅Mo interface is stable, as observed experimentally.

INTRODUCCIÓN

La aleación U-Mo, con un contenido de ~10%wt.Mo que ayuda a estabilizar la fase U- γ (bcc), es una de las aleaciones candidatas para la fabricación de combustibles nucleares de alta densidad en el programa RERTR (Reduced Enrichment for Research and Test Reactors)¹. Ya sea en forma de material disperso o monolítico, dicha aleación se colamina con Al (fcc) formando placas. Cuando la placa de combustible se somete a temperatura, se forma una zona de interacción en la superficie de contacto entre la aleación U-Mo y la matriz de Al, caracterizada principalmente por la difusión del Al en U-Mo. La zona de interacción es rica en aluminuros de uranio que se fracturan por efecto de las tensiones acumuladas, deteriorando el contacto térmico y la eficiencia con la que la matriz de Al extrae calor del material fisiónable. En este trabajo centramos nuestro interés en la interfase Al/UMo, pues es allí donde ocurren los procesos atómicos que conducen a la disminución del rendimiento del combustible. A fin de llevar a cabo un estudio atómico de la estructura de la interfase empleamos técnicas de simulación por computadora, las que se aplican a un sistema modelo Al(fcc)-Mo(bcc).

PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO

Las técnicas de simulación por computadora surgen como un complemento muy útil de las técnicas experimentales. En el caso planteado, la simulación provee una descripción detallada de la estructura atómica del sistema bajo estudio que luego puede utilizarse para una mejor interpretación de resultados experimentales. En este trabajo hemos empleado la técnica de estática molecular, en la que se minimiza la energía total del sistema como función de las coordenadas atómicas.

Tal técnica de simulación emplea potenciales interatómicos semiempíricos para el cálculo de la energía. Los potenciales utilizados en el presente trabajo son del tipo de átomo embebido (EAM)², los cuales constituirían una mejora de los de pares por cuanto involucran interacciones de muchos cuerpos. Estos potenciales EAM son funciones de la distancia r entre átomos, las que poseen parámetros libres que se ajustan a propiedades específicas del sistema a simular como, por ejemplo, parámetros de red, energías de formación de fases y/o defectos, constantes elásticas, etc. En el esquema del EAM, las interacciones en un elemento puro A se definen a través de tres funciones: la interacción entre pares de átomos $V_{AA}(r)$, la densidad electrónica $f_A(r)$ y la funcional de la densidad $F_A(\rho)$, donde $\rho = \sum f_A(r)$. Cuando se tiene una aleación binaria A-B, las funciones V_{AA} , V_{BB} , f_A , f_B , F_A y F_B de los elementos puros no necesitan ajustarse nuevamente y solamente debe hallarse la interacción entre especies diferentes V_{AB} .

Debido a que hasta el presente no se dispone de la información necesaria para obtener la interacción correspondiente a la fase U- γ (bcc), siendo ésta una aproximación a ser considerada en el futuro para modelar el comportamiento atomístico de la aleación U-Mo(bcc), se tomó al sistema binario Al-Mo como aleación fcc-bcc modelo. Los potenciales para los componentes puros Al³ y Mo⁴ se han extraído de la literatura. Para el ajuste del potencial entre especies diferentes V_{AlMo} se utilizó información del diagrama de fases, el cual posee varios intermetálicos. Según Saunders⁵, los intermetálicos más estables a bajas temperaturas son Al₁₂Mo (cúbico), Al₅Mo (romboédrico), Al₄Mo (monoclínico), Al₈Mo₃ (monoclínico) y AlMo₃ (cúbico). El potencial entre especies diferentes V_{AlMo} se ajusta al parámetro de red y a la entalpía de formación ΔH del intermetálico AlMo₃ (figura 1). Los intentos previos de ajustar el potencial V_{AlMo} a todos los compuestos intermetálicos en forma simultánea fueron infructuosos y no arrojaron curvas fundamentalmente diferentes de las que aquí se presentan⁶. En este trabajo, hemos utilizado dos valores diferentes de ΔH , obteniéndose las curvas mostradas en la figura 2. El potencial V_1 ajusta una entalpía de formación $\Delta H = -0.29$ eV/át, mientras que el V_2 reproduce un valor de -1.04 eV/át. El primero está en buen acuerdo con el resultado obtenido a partir de técnicas de primeros principios, $\Delta H = -0.31$ eV/át, y con el valor propuesto en la literatura, $\Delta H = -0.26$ eV/át.⁵ El cálculo de primeros principios se llevó a cabo utilizando el código Wien97, el cual operó bajo las condiciones de simulación indicadas en un trabajo previo⁶. El segundo nos permite estudiar el efecto del pozo de potencial sobre las propiedades de los defectos puntuales individuales. En las secciones siguientes se presentan los resultados obtenidos a partir de las simulaciones realizadas con dichos potenciales.

DEFECTOS PUNTUALES EN AlMo₃

Bajo condiciones reales un compuesto intermetálico A_mB_n puede tener una composición no estequiométrica $A_{a+x}B_{b-x}$, donde $a = m/(n+m)$, $b = n/(n+m)$, m y n números enteros y x representa la desviación de la estequiometría. A temperatura $T=0$ el

compuesto estará perfectamente ordenado de manera que los átomos de tipo A ocuparán la subred α y los de tipo B la subred β (figura 3). A medida que T aumenta, se genera desorden térmico debido a la creación de vacancias, V_α y V_β , y antisitios, A_β y B_α . La composición global impone un balance entre los distintos tipos de defectos que pueden crearse. Los mismos cuatro tipos de defectos pueden dar cuenta de las desviaciones en la estequiometría, $x \neq 0$. Por ejemplo, desviaciones hacia composiciones ricas en A ($x > 0$) pueden lograrse ya sea incrementando el número de vacancias V_β o el de antisitios A_β . Los defectos en exceso que generan una desviación x se llaman *defectos constitucionales*. A muy bajas temperaturas, las concentraciones de los defectos generados térmicamente son despreciables y sólo cuentan las responsables de las desviaciones en la estequiometría. Para un dado valor de x , hay solamente un tipo de defecto constitucional, que es el que requiere la menor energía para su creación cuando $T \rightarrow 0$.⁷

En el presente trabajo se ha estudiado la energética de formación tanto de vacancias como de antisitios en el intermetálico AlMo_3 . La simulación se realiza minimizando la energía total del sistema en función de las coordenadas atómicas. El defecto se crea extrayendo (vacancia) o reemplazando (antisitio) un átomo del tipo deseado de la red perfecta y luego relajando las coordenadas de los átomos ubicados en una zona esférica centrada en el defecto puntual que contiene $\sim 10^3 - 10^4$ átomos. La zona esférica de relajación se rodea de una zona rígida, donde los átomos se mantienen en su posición de red perfecta. Si la composición del compuesto es la estequiométrica ($x = 0$), el número de cada tipo de defectos creados debe satisfacer cierto balance que conduce a la formación de complejos. En AlMo_3 , por ejemplo, algunos de dichos complejos son: $\text{Al}_{\text{Mo}} + \text{Mo}_{\text{Al}}$ (pares de antisitios), $V_{\text{Al}} + 3V_{\text{Mo}}$ (cuarteto de Schottky), $\text{Mo}_{\text{Al}} + 4V_{\text{Mo}}$ (defecto quintuple), etc. La energía de formación de estos complejos se obtiene haciendo la diferencia entre la energía del cristal con el defecto y la correspondiente a la red perfecta. En dicho cálculo se considera que ambas configuraciones poseen el mismo número de átomos de cada especie y que los defectos del complejo se encuentran muy alejados entre sí. Las energías calculadas de dichos complejos se dan en la Tabla I. Los valores muestran que, cualquiera sea el potencial utilizado, el complejo de menor energía es el par de antisitios $\text{Al}_{\text{Mo}} + \text{Mo}_{\text{Al}}$, en acuerdo con lo que se obtiene en otros intermetálicos de la misma estructura⁸.

Si los antisitios son los defectos puntuales más abundantes, la ecuación de balance de defectos a la composición estequiométrica será $c_{A\beta} = c_{B\alpha}$. En este caso, las expresiones para las energías efectivas de formación de vacancias V_α y antisitios A_β son⁹:

$$E^f(V_\alpha) = \varepsilon(V_\alpha) + \mu_A \quad (1)$$

$$E^f(A_\beta) = \varepsilon(A_\beta) + \mu_A - \mu_B$$

donde $\varepsilon(P)$ es la diferencia de energía entre la red con y sin el defecto P y μ_P los correspondientes potenciales químicos dados por:

$$\mu_A = \varepsilon_0 + x_B [\varepsilon(B_\alpha) - \varepsilon(A_\beta)] / 2 \quad (2)$$

$$\mu_B = \varepsilon_0 + x_A [\varepsilon(A_\beta) - \varepsilon(B_\alpha)] / 2$$

siendo ε_0 la energía de cohesión por átomo y x_A , x_B las fracciones atómicas de cada componente. Los valores calculados de energías E^f para ambos potenciales a partir de estas ecuaciones se muestran también en la Tabla I. Se observa que el potencial V_2 , cuyo pozo es más profundo (fig. 2), da valores positivos para las energías efectivas de formación de los cuatro tipos de defectos puntuales estudiados.

En cuanto a la migración, se ha considerado que los átomos de Al y Mo sólo pueden moverse a través de su intercambio con una vacancia situada a primeros vecinos. Este mecanismo es el más frecuente en la mayoría de los metales. En un compuesto binario ordenado, el movimiento del defecto puede tener lugar en la misma subred o entre subredes diferentes. En este último caso, la migración de la vacancia crea un antisitio adicional aumentando el desorden en el cristal. Para reestablecer el orden deberán sucederse una serie de saltos elementales en forma cíclica de manera que los átomos retornen a su subred. Así, tendrán lugar ciclos de saltos que producirán el transporte atómico sin desordenar la estructura.

La energía de la barrera para el salto se calcula en la aproximación cuasi-estática. Ésta consiste en ubicar a un átomo primer vecino de la vacancia en diferentes puntos a lo largo de la coordenada de salto. En cada punto, se permite la relajación de todos los átomos de la red restringiéndose la relajación del átomo que salta al plano perpendicular al vector de salto. La energía de migración estará dada por la diferencia entre la energía correspondiente al punto más alto de la barrera y la energía de la configuración de equilibrio del defecto.

La figura 4 muestra esquemas de los saltos y ciclos de saltos analizados. La vacancia V_{Mo} puede migrar unidimensionalmente a lo largo de una cadena de Mo (direcciones de la forma $\langle 001 \rangle$) o entre cadenas diferentes (figura 4-a). Se puede observar que esta migración no produce desorden de la estructura. También es posible plantear el salto de la vacancia V_{Al} entre sitios de la subred bcc de Al. Sin embargo, la distancia que separa dos átomos vecinos de Al es mayor que la distancia entre un Al y un Mo y, en general, este salto requiere energías de migración muy grandes. Resulta energéticamente más conveniente llegar a un sitio equivalente de Al moviéndose a través de sitios de Mo. La forma de efectuar este camino no es única. En el presente trabajo se proponen tres ciclos posibles de migración para la vacancia V_{Al} : un salto cíclico SC1, a primeros vecinos de la subred bcc (figura 4-b), y dos saltos SC2 y SC3, a segundos vecinos (figuras 4-c y d). Los saltos SC1 y SC2 se componen de seis saltos elementales, mientras que el SC3 está formado por 15 de ellos. En un salto cíclico, la energía de migración está dada por el mayor valor de energía de migración de los saltos elementales. La Tabla II muestra las energías de migración de los saltos simples y cíclicos correspondientes a la figura 4.

INTERFASES

Para simular una interfase, se minimiza la energía configuracional de una celda de simulación bicristalina entre dos fases α y β . Dicha celda se genera de la siguiente manera: i) se construyen los dos cristales α y β con su correspondiente estructura, ii) se orienta una estructura respecto de otra de la forma deseada, iii) se cortan cada uno de los bloques en sendas superficies planas paralelas que luego se enfrentan, formando la interfase. Las condiciones de contorno más apropiadas para simular un defecto bidimensional consisten en aplicar condiciones de borde rígido (los átomos permanecen fijos en sus posiciones de equilibrio de red perfecta) en la dirección perpendicular al plano del defecto y condiciones periódicas a lo largo de dicho plano. Sin embargo, las condiciones periódicas de borde exigen que los planos cristalográficos de ambas estructuras sean *commensurables*, es decir, deben existir un par de vectores \mathbf{a} y \mathbf{b} , no paralelos entre sí, que sean vectores de red de ambos cristales y que permitan describir la periodicidad bidimensional de la estructura. Es claro que la longitud de dichos vectores debe ser mínima para que la celda de simulación posea la menor cantidad de

átomos posible. En general, las orientaciones aplicadas entre las fases estudiadas en este trabajo producen interfases *incommensurables*, lo cual impide aplicar estrictamente condiciones de borde periódico en el plano del defecto bajo un borde rígido en la dirección perpendicular. Se puede forzar la commensurabilidad deformando la red a lo largo del plano de la interfase, a costa de generar un pequeño campo de tensiones que se extiende hacia el volumen. La magnitud de dicho campo será mayor cuanto mayor sea la falla de commensurabilidad de ambas redes. Parte de esta tensión puede eliminarse si se liberan los extremos superior e inferior de la celda de manera que se generen superficies libres. La celda de simulación contendrá, entonces, tres defectos extendidos: dos superficies libres y la interfase deseada, como se muestra en la figura 5. Éstas son las condiciones adoptadas para todas las simulaciones realizadas en este trabajo.

La energía interfacial se calcula como $\gamma = (E - N_{Al}E_{Al} - N_{Mo}E_{Mo})/A$, donde E es la energía de la celda calculada de manera de excluir los átomos próximos a las superficies libres, N_i y E_i el número de átomos y la energía por átomo en red perfecta de la especie i , respectivamente, y A es el área de interfase.

Para definir la estructura de una interfase deben darse no solamente las relaciones de orientación entre ambas fases sino también la orientación del plano del defecto. En varios sistemas metálicos fcc-bcc (Cu-Zn, Ni-Cr, Cu-Cr, algunos aceros, etc.) se observa que existen relaciones de orientación bien definidas entre las fases bcc y fcc. Una de ellas es la relación de Nishiyama-Wasserman¹⁰ (NW), según la cual se cumplen las siguientes relaciones entre planos y direcciones: $(110)_{bcc} // (111)_{fcc}$ y $[00\bar{1}]_{bcc} // [01\bar{1}]_{fcc}$. Dichas relaciones fueron aplicadas a la interfase Al(fcc)/Mo(bcc), que fue estudiada para varias orientaciones del plano interfacial. En la figura 6 se muestran dos proyecciones diferentes de una de las estructuras obtenidas. Se puede observar la dislocación formada durante el proceso de minimización de la energía. Estas dislocaciones surgen como consecuencia del desajuste entre los parámetros de red de ambas fases. La energía interfacial obtenida para todas las orientaciones estudiadas son negativas, lo que muestra que la interfase Al/Mo con la relación NW no es estable. Este resultado concuerda con la observación experimental que indica la aparición de varias de las fases intermetálicas cuando la interfase se somete temperatura¹¹.

Otra interfase estudiada es la formada entre el Al y las partículas del intermetálico Al₅Mo. Esta fase posee estructura romboédrica y resulta de apilamientos de planos compactos de Al y Mo de distinta composición. Las simulaciones de esta estructura predicen un valor positivo para la energía interfacial, lo cual indica la estabilidad de la estructura. Tal interfase puede observarse experimentalmente cuando se alean partículas de Mo sobre la superficie del Al con ayuda de un laser¹².

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En este trabajo se generaron potenciales del tipo EAM para simular defectos puntuales en el intermetálico AlMo₃ e interfases en el sistema Al-Mo. Los cálculos realizados predicen que el complejo de defectos puntuales de menor energía de formación es el par de antisitios AlMo+MoAl, en concordancia con lo hallado en otros intermetálicos de la misma estructura.

Con respecto a las interfases estudiadas, se encuentra que la diferencia de parámetros de red entre las dos fases en contacto generan dislocaciones de desajuste que se hallan íntegramente contenidas en la fase fcc del Al. Este resultado está de acuerdo con lo que predice la teoría elástica en cuanto a que una dislocación posee menor

energía en un medio que posee constantes elásticas menores. En cuanto a las energías de interfases, los valores negativos para la interfase Al/Mo y el positivo para la interfase Al/Al₅Mo(r) están en acuerdo con la observación experimental.

Se considera que los resultados obtenidos dan mayor confiabilidad a la interacción ajustada.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó con el apoyo parcial de los proyectos PIP-5062 (CONICET) y A-C032 (UNSAM).

REFERENCIAS

1. <http://www.rertr.anl.gov/> y otros links del mismo sitio.
2. Daw, M. S., y Baskes, M. I., "Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces and other Defects in Metals", *Phys. Rev. B* 29, 6443-6453 (1984); Finnis, M. W., y Sinclair, J. E., "A Simple Empirical N-Body Potential for Transition Metals", *Philos. Mag. A* 50, 45-55 (1984).
3. Zope, R., y Mishin, Y., "Interatomic Potentials for Atomistic Simulations of the Ti-Al System", *Phys. Rev. B* 68, 24102 (2003).
4. Simonelli, G., Pasianot, R. C., y Savino, E., "Self-Interstitial Configuration in bcc Metals. An Analysis based on Many-Body Potentials for Fe and Mo", *Phys. Stat. Sol. B* 217, 747-758 (2000).
5. Saunders, N., "The Al-Mo System (Aluminum-Molybdenum)", *J. Phase Equil.* 18, 370-378 (1997).
6. Pascuet, M. I., Fernández, J. R., y Monti, A. M., "Potencial EAM para la Aleación Al-Mo", *Anales de la AFA* 17, 218-221 (2005).
7. Mishin, Y., y Herzig, Chr., "Diffusion in the Ti-Al System", *Acta mater.* 48, 589-623 (2000).
8. Welch, D. O., Dienes, G. J., Lazareth, Jr., O. W., y Hatcher, R. D., *IEEE Trans. Magn.* 19, 889-892 (1983).
9. Debiaggi, S. B., Decorte, P. M., y Monti, A. M., "Diffusion by Vacancy Mechanism in Ni, Al, and Ni₃Al: Calculation Based on Many-Body Potentials", *phys. stat. sol. (b)* 195, 37-54 (1996).
10. Nishiyama. Z., "X-Ray Investigation of the Mechanism of the Transformation from Face-Centered Cubic Lattice to Body-Centered Cubic Lattice", *Sci. Rept. Tohoku Univ.* 23, 368 (1934); Wasserman, G., *Arch. Eisenhüttenwesen* 16, 647 (1933).
11. Bushby, R. S., Hicks, K. P., y Scott, V. D., "Joining Molybdenum to Aluminium by Diffusion Bonding", *J. Mater. Sci.* 31, 4545-4552 (1996).
12. Almeida, A., Carvalho, F., Carvalho, P. A. y Vilar, R., "Laser Developed Al-Mo Surface Alloys: Microstructure, Mechanical and Wear Behaviour", *Surf. Coat. Tech.* 200, 4782-4790 (2006).

TABLAS Y FIGURAS

Tabla I: Energías de formación de complejos de defectos (por defecto) y energías efectivas de formación (según ec.1) de defectos individuales para el intermetálico AlMo_3 y cada uno de los potenciales utilizados. Todas las energías se expresan en eV.

	V_1	V_2
complejos de defectos		
$\text{Al}_{\text{Mo}} + \text{Mo}_{\text{Al}}$	1.05	2.21
$\text{Mo}_{\text{Al}} + 4V_{\text{Mo}}$	1.82	2.68
$V_{\text{Al}} + 3V_{\text{Mo}}$	2.25	3.06
defectos puntuales		
V_{Al}	-1.16	2.48
V_{Mo}	3.39	3.25
Al_{Mo}	6.55	4.02
Mo_{Al}	-4.46	0.40

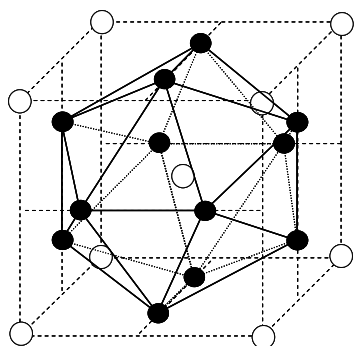


Figura 1: Estructura del intermetálico AlMo_3 . Los círculos vacíos (llenos) indican átomos de Al (Mo).

Tabla II: Energías de migración (en eV) de los saltos correspondientes a la figura 4 en el compuesto AlMo_3 para ambos potenciales utilizados.

Salto	V_1	V_2
V_{Mo}		
a lo largo de $\langle 001 \rangle$	2.08	2.83
entre cadenas $\langle 001 \rangle$	2.53	3.90
V_{Al}		
1° vecinos bcc	5.49	8.46
SC1	2.68	4.15
SC2	2.89	4.59
SC3	2.91	4.60

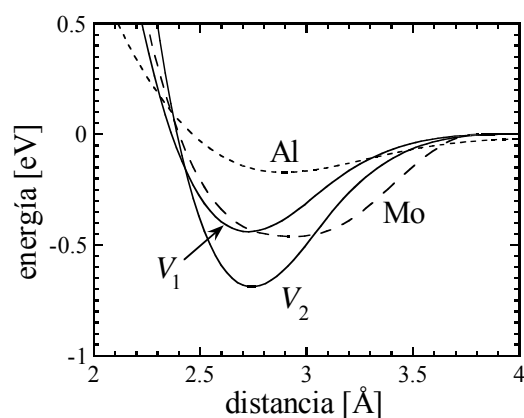


Figura 2: Potenciales interatómicos entre especies diferentes V_1 y V_2 (en línea continua) y potenciales para los elementos puros Al y Mo (en líneas de trazos).

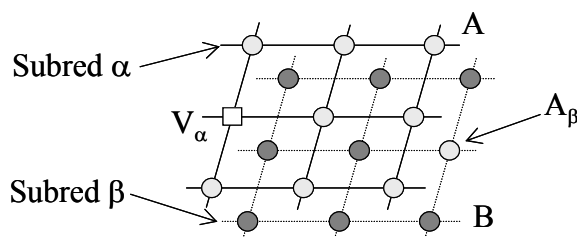


Figura 3: Vacancia V_α y antisitio A_β en un compuesto ordenado A_mB_n .

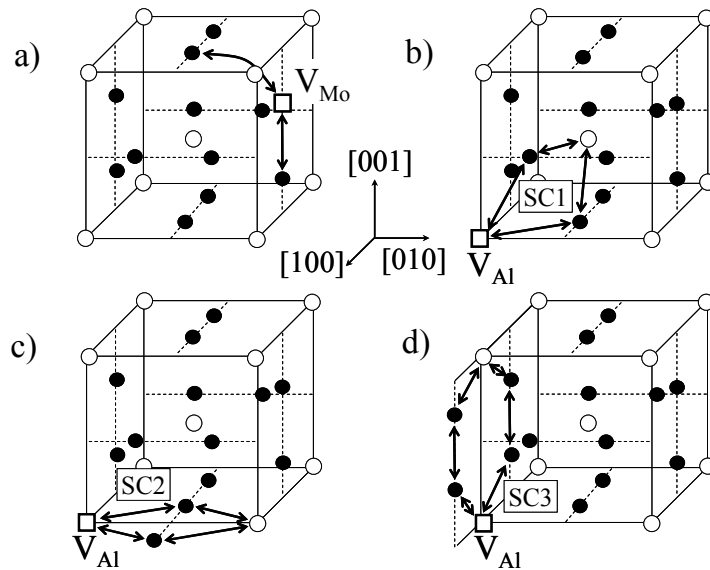


Figura 4: Saltos propuestos para las vacancias V_{Mo} y V_{Al} (cuadrados vacíos) en la estructura $AlMo_3$. a) Para la vacancia V_{Mo} el salto puede ocurrir en la dirección de una cadena de Mo ($[001]$ en el salto indicado) o entre cadenas diferentes ($[001]$ y $[100]$). Para la vacancia V_{Al} , y haciendo referencia a la subred bcc de Al, los saltos pueden ocurrir entre b) primeros vecinos (SC1) o c-d) segundos vecinos (SC2 y SC3). Los círculos vacíos (llenos) representan posiciones de Al (Mo).

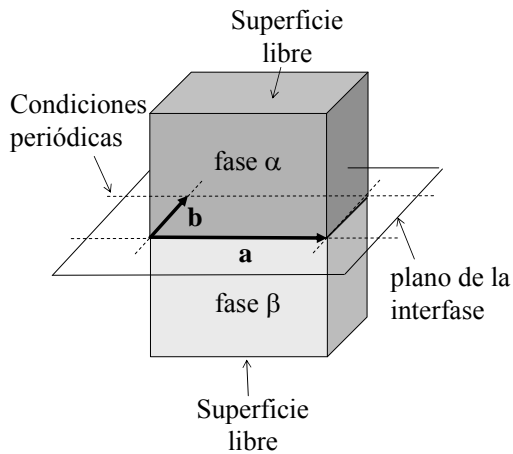


Figura 5: Condiciones de contorno utilizadas para la simulación de una interfase α/β . Los vectores \mathbf{a} y \mathbf{b} , vectores de red de ambas fases, constituyen dos de los lados de la celda de simulación.

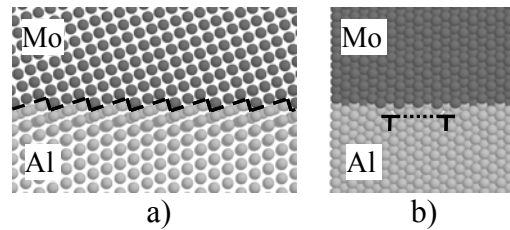


Figura 6: Dos proyecciones diferentes de una de las interfases Al/Mo estudiadas. La línea punteada en a) indica la interfase con escalones. En b) se muestra la dislocación extendida que se forma en el Al.