Modelización de materiales nucleares a distintas escalas

Roberto C. Pasianot Julián R. Fernández Inés Pascuet Nicolás Castin

Grupo de Teoría de Defectos y Mecánica del Continuo Centro Atómico Constituyentes, CNEA

2da. Reunión Red COMPUMAT, Tandil, 24 de Septiembre de 2014

Escalas de modelado



Algunos temas estudiados

 Cálculo electrónico (DFT) Difusores rápidos en Ti y Zr
Potenciales semiempíricos Aleaciones de Uranio
Monte Carlo Cinético Atomístico asistido con Redes Neuronales Artificiales (AKMC+AI) Bordes de grano en aleaciones de Fe-Cr Cálculo electrónico (DFT) Difusores rápidos en Ti y Zr
Potenciales semiempíricos Aleaciones de Uranio
Monte Carlo Cinético Atomístico asistido con Redes Neuronales Artificiales (AKMC+AI) Bordes de grano en aleaciones de Fe-Cr

Difusión de Fe, Co, Ni y Cu en Zr hcp



Difusión hasta 10° veces mayor que la autodifusión (T~ 1136K). En Ti hcp los gráficos son rectos.

R. C. Pasianot y R. A. Pérez, J. Nucl. Mater. 434 158 (2012).

Metodología

Utilizamos el código DFT SIESTA basado en pseudopotenciales y funciones base numéricas de alcance acotado.

Los pseudopotenciales son de "norma conservada", emplean la aproximación GGA-PBE para el término de intercambio y correlación e incluyen "electrones de semicore" en sus estados de valencia (e.g. 4 s²p⁶ para Zr).

Fe, Zr y Ti se tomaron de la web; Co, Ni y Cu se construyeron especialmente. Todos satisfacen condiciones mínimas de consistencia.

Configuraciones intersticiales en hcp

Calculated formation energy (eV) of point defects for solutes Fe, Co, Ni, and Cu, in hcp Zr and Ti hosts. The octahedral (O) configuration is taken as energy reference. X-X, Fe-X, and Co-X stand for pair clusters (dumbbells), X being the species in the column; the corresponding, isolated, octahedral configurations are used as energy reference in this case.

	Zr				Ti			
	\mathbf{Fe}	Co	Ni	\mathbf{Cu}	Fe	Co	Ni	\mathbf{Cu}
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
\mathbf{Sub}	0.39	0.10	-0.53	-1.58	-0.85	-1.13	-2.19	-2.76
С	0.13	0.21	0.33	0.25	-0.14	0.01	-0.14	-0.07
Bo	0.33	0.27	0.21	0.21	0.12	0.15	-0.27	-0.06
Off	0.11	-0.04	\mathbf{Sub}	\mathbf{Sub}	-0.98	\mathbf{Sub}	\mathbf{Sub}	\mathbf{Sub}
\mathbf{Bc}	0.15	0.12	0.12	Bo	-0.05	0.02	-0.25	
X-X	-1.60	-1.93	-2.38	-3.00	-2.71	-3.04	-3.82	
Fe-X		-1.70	-1.91	-2.20		-2.87	-3.31	
Co-X			-2.09					

4x4x3 => N=96 átomos (condiciones periódicas)

Las distintas especies químicas se remplazan en sitios preestablecidos de la celda y el conjunto se somete a relajación estructural mediante gradientes conjugados.



Modelo cinético

La impureza existe en 3 estados posibles:

- 1) intersticial
- 2) substitucional
- 3) ligado a otras impurezas/trampas

← móvilinmóviles

La difusividad queda determinada por la fracción intersticial, resultante de los equilibrios químicos entre especies, a su vez dictados por las respectivas energías de formación,

 Q_1 G_2

 G_{2}

$$D = D_0 \frac{\exp(-Q_1 / kT)}{1 + \exp(G_2 / kT) + y \exp(G_3 / kT)}$$

siendo "y" la concentración de trampas.

Los cálculos DFT no se utilizan en estricto sentido cuantitativo, sino para marcar <u>tendencias</u> que soporten los argumentos.

Modelo cinético



Curva (a): Q_1 =0.42eV, G_2 =0, G_3 =1.46eV, y=1.17×10⁻⁸ m²/s \rightarrow Fe en Zr Curvas (d) y (e): mismos parámetros pero G_2 =0.6eV \rightarrow Ti

Cálculo electrónico (DFT) Difusores rápidos en Ti y Zr Potenciales semiempíricos Aleaciones de Uranio → Al y U puro, Al-U Monte Carlo Cinético Atomístico asistido con Redes Neuronales Artificiales (AKMC+AI) Bordes de grano en aleaciones de Fe-Cr

U-Mo disperso en Al

Prototipo de combustibles nucleares de alta densidad de U.

La aleación U-Mo reacciona con la matriz de Al dando lugar a intermetálicos, varios de los cuales deterioran las propiedades del combustible.

El desafío tecnológico es demorar o evitar la formación de dichos intermetálicos mediante la inhibición de la interdifusión de los componentes, básicamente U y Al.



Sistema Al-U: diagrama de fases



MEAM (Modified Embedded Atom Method)

Desarrollado por M. I. Baskes (1992)

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = \sum_{i} \boldsymbol{\mathcal{F}}(\overline{\boldsymbol{\rho}}_{i}) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \boldsymbol{\phi}(\boldsymbol{\mathcal{R}}_{ij})$$

- F: función de embebido
- $\overline{\rho}_i$: densidad electrónica en el sitio *i*
- $\phi(R_{ij})$: interacción de pares entre los átomos *i* y *j* separados una distancia R_{ij} .

$$\mathcal{F}(\overline{\rho}) = \mathcal{A}\mathcal{E}_{c} \frac{\overline{\rho}}{\overline{\rho}^{0}} \ln\left[\frac{\overline{\rho}}{\overline{\rho}^{0}}\right]$$

- E_c : energía de cohesión
- $\overline{\rho}^{0}$ densidad electrónica de una estructura tomada como referencia

$$\overline{\rho}_{i} = \frac{\overline{\rho}_{i}^{(0)}}{\rho_{i}^{0}} \mathcal{G}_{i}(\Gamma_{i}) \qquad \mathcal{G}(\Gamma) = \begin{cases} \sqrt{1+\Gamma} \\ \frac{2}{\left[1+\exp(-\Gamma)\right]} \end{cases} \qquad \Gamma_{i} = \sum_{k=1}^{3} t_{i}^{(k)} \left(\overline{\rho}_{i}^{(k)} / \overline{\rho}_{i}^{(0)}\right)^{2} \end{cases}$$

La densidad electrónica $\overline{\rho}_i$ está compuesta por densidades electrónicas parciales con simetría esférica $\overline{\rho}_i^{(0)}$ y por contribuciones angulares $\overline{\rho}_i^{(h)}$:

$$\begin{aligned} (\overline{\rho}_{i}^{(0)})^{2} &= \left[\sum_{j\neq i} S_{ij} \rho_{j}^{\alpha(0)}(r_{ij})\right]^{2} \\ (\overline{\rho}_{i}^{(1)})^{2} &= \sum_{\alpha} \left[\sum_{j\neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} S_{ij} \rho_{j}^{\alpha(1)}(r_{ij})\right]^{2} \\ (\overline{\rho}_{i}^{(2)})^{2} &= \sum_{\alpha,\beta} \left[\sum_{j\neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta}}{r_{ij}^{2}} S_{ij} \rho_{j}^{\alpha(2)}(r_{ij})\right]^{2} - \frac{1}{3} \left[\sum_{j\neq i} S_{ij} \rho_{j}^{\alpha(2)}(r_{ij})\right]^{2} \\ (\overline{\rho}_{i}^{(3)})^{2} &= \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \left[\sum_{j\neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} r_{ij}^{\gamma}}{r_{ij}^{3}} S_{ij} \rho_{j}^{\alpha(3)}(r_{ij})\right]^{2} - \frac{3}{5} \sum_{\alpha} \left[\sum_{j\neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} S_{ij} \rho_{j}^{\alpha(3)}(r_{ij})\right]^{2} \end{aligned}$$

donde

$$\rho^{\alpha(h)}(r) = \exp[-\beta^{(h)}(r/r_e - 1)]$$

Tanto las densidades electrónicas como la función de pares contienen una <u>función de apantallamiento</u> S

El factor S representa la influencia de los átomos vecinos k en la interacción entre i y j. Para cada átomo vecino k se calcula un factor C dado por:



 $x^{2} + \frac{1}{C}y^{2} = \frac{R_{ij}^{2}}{A}$ donde *x*, *y* son las coordenadas de *k* con respecto al centro de la elipse definida por las posiciones de *i*, *j*, *k*.



El apantallamiento del átomo k varía gradualmente en el rango $C_{min} < C < C_{max}$ Si \mathcal{C}_{min} el apantallamiento es total (S=0) y no hay interacción directa entre i y j, mientras que si $C > C_{max}$ la interacción es independiente de k(S=1)

Ajuste de parámetros

Los parámetros del modelo se ajustan minimizando la función:

$$Q = \sum_{i} w_{i} \frac{(q_{i}^{ref} - q_{i}^{calc})^{2}}{(q_{i}^{ref})^{2}}$$

 q_i^{ref} : valores de referencia (experimental o primeros principios) q_i^{calc} : valores calculados con el potencial MEAM w_i : pesos

Potencial para U puro: comportamiento térmico

Reproduce con buena aproximación parámetros de red, energía de cohesión, energías de formación y migración de la vacancia y algunas propiedades elásticas. También, favorece la estabilidad de la fase α U con respecto a otras fases competitivas como fcc, hcp, bcc, bct, sc, β Np.



Potencial para U puro: expansión lineal



Chiswick H H, Dwight A E, Lloyd L T, Nevitt M V and Zegler S T 1958 Proc. 2nd Internat. Conf., p. 394 Lloyd L T and Barrett C S 1966 *J. Nucl. Mat.* **18** 55-9.

Potencial para U puro: transformaciones de fase

Determinación de las temperaturas de transformación Método de coexistencia de fases [Morris et al. PRB 49, 3109 (1994)]



Potencial para U puro: difusividad de defectos puntuales

vacancia

autointersticial



αU

γU

Potencial para Al puro

Reproduce con muy buena aproximación parámetros de red, energía de cohesión, energías de formación y migración de la vacancia y autointersticiales, y constantes elásticas. Favorece la estabilidad de la fase fcc con respecto hcp y bcc.

expansión lineal	α _{fcc} (10 ⁻⁵ 1/K) at 300K . α _{lia} (10 ⁻⁵ 1/K) at <i>T_m</i>	MEAM 4.08 5.01	Exp. 2.36 3.27/3.4-3.97
	$\partial P / \partial T = (M P_{\alpha} / K)$	MEAM	Exp .
fusión	$T_m(\mathbf{K})$	951.3	933.61
	$\Delta \Omega$ (cm ³ /mol)	0.855 8.3%	0.729 6.4%
(L_m (J/mol)	11400	10580±150

J. R. Fernández, M. I. Pascuet y N. Castin, enviado al Congreso SAM/CONAMET, Santa Fe, 21-24/Oct/2014.

Potencial para Al-U

El mayor énfasis durante el ajuste se pone en la estabilidad de los tres intermetálicos Al_2U , Al_3U , Al_4U con respecto a otras estructuras sencillas (cúbicas B1 y B2, fases de laves C14, C15, C16).



Experimentalmente: T~1000K $Al_4U \rightarrow Al_3U(L1_2) + Al(liq.)$

Potencial para Al-U: difusión por vacancias en Al₃U

J5	Atomo	salto	Subred	∆E (eV)
	Al	J1	Al	1.02
		J2	Al→U /U→Al	1.22/0.08
	U	J1	Al	1.78
		J2	Al→U/U→Al	2.47/2.30
	Al	J3	Al	1.54
		J4	Al	8.46
		J5	Al	5.64
• • •		J6	Al	1.28

Los saltos J3 y J6 aparecen en simulaciones de MD a T>~1400K, el salto J1 figura en todo el rango 1000K<T<2000K, todos ellos involucran átomos de Al. Los saltos J4 y J5, y los saltos que involucran átomos de U, no se observan. Cálculo electrónico (DFT) Difusores rápidos en Ti y Zr
Potenciales semiempíricos Aleaciones de Uranio
Monte Carlo Cinético Atomíctico aciet

 Monte Carlo Cinético Atomístico asistido con Redes Neuronales Artificiales (AKMC+AI)
Bordes de grano en aleaciones de Fe-Cr

Monte Carlo cinético atomístico (akMC)

Aleación binaria A-B

Los átomos se mueven en una red cristalina \rightarrow lattice kMC



Método akMC

-Se hace una lista de todas las transiciones posibles

-Se asigna una frecuencia

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp(-E_m / kT)$$

a cada transición

-Se selecciona una transición de acuerdo a cada Γ

-Se incrementa el tiempo en la proporción $\Delta t \sim 1/\Sigma_{\rm i}\Gamma_{\rm i}$

El cálculo on the fly es computacionalmente costoso. Debido a que existen 2^N configuraciones diferentes, el manejo de tablas es engorroso.

Monte Carlo cinético atomístico (akMC) asistido por Redes Neuronales Artificiales (ANN)



Off-lattice akMC-ANN



Coordenadas del entorno atómico local

 $C_{n/m}$: Son invariantes con respecto a rotaciones alrededor del eje z.

$$\mathcal{E}_m^{(e)} = f_{EGP}(\rho_i, \mathcal{A}^{(e)}, \overline{d}^{(e)})$$

$$\rho(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\theta},\boldsymbol{\phi}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \mathcal{C}_{nlm} R_n(\boldsymbol{r}) Y_l^m(\boldsymbol{\theta},\boldsymbol{\phi})$$



$$C_{n/m} = \frac{1}{N_{at}} \sum_{a=1}^{N_{at}} S_a R_n(r_a) Y_l^m(\theta_a, \phi_a) \begin{cases} S_a = 1 \text{ para especie } A \\ S_a = 2 \text{ para especie } B \end{cases}$$

$$R_n(r) \sim \sum_{\alpha} W_{n\alpha} \exp(-\lambda r / R_c) \sin(\alpha \pi r / R_c)$$

En la práctica, $l \leq 50$, $R_c \sim 2.75 a_{Fe}$

Segregación en bordes de grano en Fe-Cu

Aproximadamente 62000 configuraciones obtenidas de cinco bordes de grano (<110> symmetric tilt): Σ 3{111}, Σ 3{112}, Σ 11{113}, Σ 9{114}, Σ 9{221}.



Conclusiones

Si bien el cálculo DFT puede, en algunos casos, no resultar cuantitativamente correcto, puede utilizarse para marcar tendencias. Tales son los casos de difusión rápida de Fe, Co, Ni y Cu en Zr y Ti hcp.

A pesar de las limitaciones de las interacciones clásicas, se puede construir potenciales suficientemente elaborados para describir estructuras tan complejas como la fase ortorrómbica αU . Es importante asegurar la estabilidad de las estructuras a simular en el caso de cálculos a temperatura finita.

El método de predicción de barreras de energía mediante ANN en simulaciones akMC representa una técnica promisoria para la descripción de la evolución en sistemas no cristalinos.

Muchas gracias!