

## 1. Título del Trabajo

Modelización Atomística de los procesos de fractura del  $\text{ZrO}_2$

## 2. Lugar en donde se realizará

División Aleaciones Especiales, Gerencia Materiales, Gerencia de Área Energía Nuclear

## 3. Directores

### **Mariano Daniel Forti**

Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales, Instituto Sabato UNSAM-CNEA. Investigador CNEA / Docente UNSAM. Contacto: mforti@cnea.gov.ar, Interno CAC 7832.

### **Pablo Gargano**

Licenciado en Ciencias Físicas, UBA. Docente UNSAM e Investigador CNEA. Contacto: gargano@cnea.gov.ar.

## 4. Perfil Preferido del Estudiante para este estudio

Estudiante el último semestre de Ingeniería en materiales. Se busca una persona con buena predisposición para el trabajo en equipo e iniciativa para desarrollar estrategias de trabajo. Será de utilidad que pueda leer e interpretar material en inglés.

## 5. Introducción

El uso de los reactores nucleares como fuente de energía se ha extendido y consolidado en la segunda mitad del siglo XX y en los inicios de este siglo XXI. La continuidad de este recurso depende en gran medida de que las plantas nucleares sean cada vez más seguras y confiables, lo cual implica un mejoramiento de todos los aspectos relacionados con su operación. Entre ellos se cuenta la integridad de los elementos estructurales, que depende fuertemente de la estabilidad mecánica de los óxidos protectores. En las centrales CNA-I y CNA-II el Zircaloy-4 (aleación base Zr con adiciones de Sn, Fe and Cr) se utiliza en los canales refrigerantes[4]. Sin embargo, esta aleación presenta problemas de corrosión que, por ejemplo, motivaron el reemplazo de los canales refrigerantes de CNA-I en 1988.

La capa de óxido que se forma sobre la superficie metálica se comporta como una protección contra la absorción de hidrógeno y la degradación. Si la capa de óxido se rompe por la formación de fisuras, la película de óxido cercana a la superficie se enriquece en hidrógeno favoreciendo la difusión hacia el metal en detrimento de su resistencia mecánica[19]. La formación de fisuras puede ocurrir debido a la transformación del óxido tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ ) a monoclínico ( $m\text{-ZrO}_2$ ) [12, 16] dado que dicha transformación involucra cambios de volumen que pueden inducir tensiones internas. El objetivo de minimizar los efectos de dicha

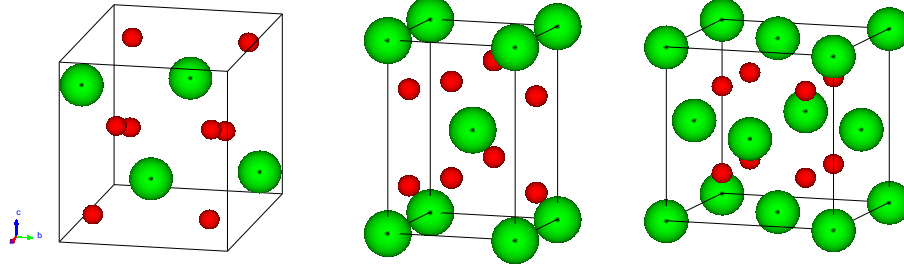


Figura 1: Estructuras Cristalinas del  $\text{ZrO}_2$ , monoclinica (izquierda), tetragonal (centro) y cúbica (derecha)

transformación requiere el control de la textura y de la composición de la superficie metálica. Una estrategia para evaluar la resistencia del óxido consiste en la estimación de las propiedades mecánicas de las fases presentes y de los mecanismos de fractura intervinientes.

El desprendimiento del óxido es función del espesor de la capa de óxido[19], pero el modo de falla de la capa protectora depende del espesor de la misma y del estado de tensiones del sistema metal-óxido por lo que el conocimiento de las propiedades de la interfaz es de vital importancia. Debe conocerse la tenacidad de la interfaz  $\text{Zr}/\text{ZrO}_2$  pero también las interfaz  $\text{m-ZrO}_2/\text{t-ZrO}_2$  y el tamaño crítico del defecto desde donde comenzará la fisura. Existen pocos datos fiables experimentales de la tenacidad de la interfaz metal/óxido. La alternativa que utilizamos se basa en un cálculo teórico a escala atómica utilizando la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) [10, 9]. La investigación teórica de estas interfaces podría dar condiciones de preferencia de diseño de la superficie metálica para disminuir la probabilidad de falla.

## 6. Objetivos del Trabajo

Como requerimiento en el estudio de las interfaces, es necesario conocer las propiedades superficiales de los óxidos. EL objetivo principal del trabajo es calcular, dentro del marco de la DFT las energías de fractura de las distintas fases del  $\text{ZrO}_2$ , en las distintas orientaciones cristalinas posibles.

### 6.1. Caracterización del estado de equilibrio del $\text{ZrO}_2$

El  $\text{ZrO}_2$  es estable con la estructura monoclinica ( $\text{m-ZrO}_2$ ) a baja temperatura. A temperaturas intermedias, se estabiliza la fase tetragonal ( $\text{t-ZrO}_2$ ), pero en los óxidos protectores esta última puede estar presente en cantidades considerables [12] ya que puede estabilizarse por tensiones [16]. A altas temperaturas, la fase estable es la cúbica ( $\text{c-ZrO}_2$ ). Para tomar contacto con las herramientas, se propone estudiar las fases en volumen teniendo la optimización de los cristales y sus propiedades elásticas y electrónicas.

### 6.2. Cálculo de las energías totales de los bloques de $\text{ZrO}_2$ .

Las propiedades superficiales de la  $\text{ZrO}_2$  han sido en parte estudiadas por Alonso y colaboradores [1]. Por otro lado, Ricca [18] realiza un estudio de algunas propiedades de las superficies de distintas fases de  $\text{ZrO}_2$ . Sin embargo, algunas discrepancias entre las referencias ameritan extender un poco los estudios.

Por ejemplo las aleaciones de Zr trabajadas mecánicamente adquieren cierta textura [15, 6] que pre-dispone algunas relaciones de orientación con el óxido protector. Por lo tanto es necesario investigar las

propiedades de las orientaciones quizá menos estables termodinámicamente.

### **6.3. Cálculo de las energías de fractura del $\text{ZrO}_2$**

Las Energías de fractura de un cristal pueden obtenerse mediante un cálculo directo a partir de los resultados de energías obtenidas por DFT. La metodología ha sido ampliamente aplicada en otros sistemas [13, 14, 5]. Sin embargo no se han encontrado estudios detallados para las distintas fases del  $\text{ZrO}_2$ , por lo que se pretende avanzar en esta dirección. De ser posible, deberán estudiarse distintas orientaciones cristalinas para tener un mapa completo de las resistencias relativas entre los distintos planos cristalinos de las distintas fases.

## **7. Técnicas de cálculo que se usarán**

Los cálculos serán hechos dentro del marco de la DFT [10, 9] usando el método Projector Augmented Wave[2, 11] implementado en el código Vienna Ab-initio Simulation Package[8, 7] en la Aproximación del Gradiente Generalizado según la parametrización PBE [17].

Se utilizarán herramientas programadas en bash y/o python para procesamiento de texto plano y análisis de resultados. Se utilizarán herramientas de conexión remota nativas de unix / linux para acceso a las facilidades de cálculo.

## **8. Habilidades que desarrollará el estudiante**

### **8.1. Revisión Bibliográfica**

La revisión bibliográfica será un trabajo constante a lo largo de los 13 meses, a través de la cual se entrenará en métodos de análisis y búsqueda de información.

### **8.2. Cálculos DFT**

Adquirirá experiencia en la aplicación de técnicas de cálculo computacional basados en la DFT. Al mismo tiempo aprenderá las relaciones entre los parámetros involucrados en los modelos y las cantidades observables experimentalmente.

Esta experiencia implica el diseño de la estrategia de cálculo, la determinación de los parámetros específicos de acuerdo a su significado teórico y el análisis constante de los resultados. La toma de decisiones durante el desarrollo de la tesis surgirá tanto del análisis de las mediciones como de la comparación crítica de los valores propios con los de la literatura.

### **8.3. Conocimiento de las propiedades del $\text{ZrO}_2$**

Habrá ganado conocimiento específico sobre los temas del proyecto, cálculos específicos de superficie mediante DFT, técnicas de análisis de propiedades estructurales y electrónicas de cristales y superficies.

### **8.4. Desarrollo profesional**

Se habrá desempeñado profesionalmente en un grupo de trabajo, con la oportunidad de participar de discusiones y de fortalecer su sentido crítico y su capacidad colaborativa.

### 8.5. Habilidades de comunicación

Finalmente, se pondrá énfasis en la habilidad de comunicación de los resultados, tanto en la identificación de los datos relevantes como en la redacción de los informes.

## 9. Cronograma estimado de cada una de las actividades

Las actividades se desarrollarán a lo largo de 6 meses, y se incluye un mínimo de 1 mes para escritura y defensa del Trabajo Final de Ingeniería.

Actividad	Mes					
	1	2	3	4	5	6
Revisión bibliográfica	x	x	x	x	x	x
Entrenamiento en el código de cálculo	x	x	x			
Cálculo del ZrO <sub>2</sub> en volumen	x	x	x			
Cálculos de superficie				x	x	x
Análisis y comunicación de resultados		x	x	x	x	x

## 10. Materiales e Infraestructura con que se cuenta

El grupo cuenta con licencia para el uso del código de cálculo VASP[8, 7], y con 2 conjuntos de computadoras (clusters), de 32 procesadores cada uno, para cálculo de alto rendimiento utilizados en exclusividad por el grupo. Además, se cuenta con acceso a las facilidades de cálculo de altas prestaciones de la CNEA, que actualmente cuenta con el cluster ISAAC 750 procesadores y el nuevo cluster Neurus de infraestructura dinámica.

## 11. Experiencia previa del grupo de trabajo en el tema propuesto Aplicaciones de DFT

En la actualidad la División de Aleaciones Especiales trabaja en el marco de un PICT 2018. El mismo implica por un lado estudios teóricos de los sistemas Zr metálico y de los defectos puntuales de la ZrO<sub>2</sub> y la interacción entre ambos sistemas, pero por otro lado se realizan estudios experimentales para el diseño de nuevas aleaciones de Zr para uso en reactores nucleares de potencia de cuarta generación. Por otro lado, los directores poseen amplia experiencia en el estudio de sistemas interfaciales mediante métodos computacionales. Sus trabajos se llevaron a cabo estudios de adhesión, defectos puntuales y difusión que dieron también lugar a publicaciones en revistas internacionales, tesis de doctorado y trabajos finales de Ingeniería [3].

### 11.1. Tesis desarrolladas en el grupo en temas de cálculos DFT

1. Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales, Instituto Sabato, UNSAM: “Modelo atómico/continuo aplicado a la fractura de la capa de óxido en tuberías de reactores nucleares de potencia”. Mariano Forti , 2017.
2. Tesis de Doctorado UBA, área Ciencias Físicas: “Defectos constitucionales y energía de migración de aluminio en  $UAl_4$ ”. Laura Kniznik, 2016.

### 11.2. Publicaciones del grupo en temas de cálculo DFT

1. G.E. Ramírez-Caballero, P.B. Balbuena, P. R. Alonso, P.H. Gargano, G. H. Rubiolo, “Carbon Adsorption and Absorption in the (111)  $L_{12}$   $Fe_3Al$  Surface”, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 18321–18330.
2. P.R. Alonso, J.R. Fernández, P.H. Gargano, G.H. Rubiolo, U-Al system. “Ab-initio and many body potential approaches”, Physica B: Condensed Matter 404 Issue 18 (2009) 2851-2853.
3. P.R. Alonso, P.H. Gargano, G.E. Ramírez-Caballero, P.B. Balbuena, G.H. Rubiolo, “First principles calculation of  $L_{21} + A_2$  coherent equilibria in the Fe-Al-Ti system”, Physica B: Condensed Matter 404 Issue 18 (2009) 2845-2847.
4. F. Lanzini, P.H. Gargano, P.R. Alonso, G.H. Rubiolo, “First principles study of phase stabilities in bcc Cu-Al alloy”, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 19 (2011) 015008 (15pp).
5. P.R. Alonso, P.H. Gargano, P.B. Bozzano, G.E. Ramírez-Caballero, P.B. Balbuena, G.H. Rubiolo, “Combined ab initio and experimental study of  $A_2 + L_{21}$  coherent equilibria in the Fe-Al-X (X=Ti, Nb, V) systems”, Intermetallics 19 Issue 8 (2011) 1157-1167.
6. L. Kniznik, P.R. Alonso, P.H. Gargano, G.H. Rubiolo, “Simulation of  $UAl_4$  growth in an  $UAl_3/Al$  diffusion couple”, Journal of Nuclear Materials 414, 309-315.
7. P.R. Alonso, P.H. Gargano, G.H. Rubiolo, “Stability of the  $C_{14}$ -laves phase  $(Fe,Si)_2Mo$  from ab initio calculations”, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry (Calphad), 35 (2011) 492–498.
8. P.R. Alonso, P.H. Gargano, L. Kniznik, L.M. Pizarro, G.H. Rubiolo; “Experimental studies and first principles calculations in nuclear fuel alloys for research reactors” in Nuclear Materials; Editor: Michael P. Hemsworth. Series: Physics Research and Technology, Materials Science and Technologies. Nova Science Publishers, Inc; 400 Oser Avenue, Suite 1600, Hauppauge, NY 11788, EEUU. ISBN: 978-1-61324-010-6. (Nova Science Publishers, Inc , New York, 2011).
9. P.R. Alonso, P.H. Gargano, G.H. Rubiolo, “First principles calculation of the  $Al_3U-Si_3U$  pseudo binary fcc phase equilibrium diagram”, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 38 (2012) 117–121.
10. M.D. Forti, P.R. Alonso, P.H. Gargano, G.H. Rubiolo, “Transition metals monoxides. An LDA+U study”, Procedia Materials Science 1 (2012) 230 – 234.
11. L. Kniznik, P.R. Alonso, P.H. Gargano, M.D. Forti, G.H. Rubiolo, “First principles study of U-Al system ground state”, Procedia Materials Science 1 , 514 – 519.

12. M.D. Forti, P. Balbuena, P.R. Alonso, "Ab-initio studies on carburization of Fe<sub>3</sub>Al based alloys", *Procedia Materials Science* 1 (2012) 191 – 198.
13. M.D. Forti, P.R. Alonso, P.H. Gargano, G.H. Rubiolo, "Adhesion Energy of the Fe(BCC)/Magnetite Interface within the DFT approach", *Procedia Materials Science* 8 (2015) 1066 – 1072.
14. P.R. Alonso, "Aplicaciones de técnicas de primeros principios al cálculo de diagramas de fases de equilibrio". "Diagramas de fases de equilibrio ternarios Fe-Al-V a partir de expansión en cúmulos y método variacional", conferencista invitada en el "Workshop en Procesamiento Físico Químico Avanzado", Bucaramanga, Colombia, Marzo 2014.
15. P.R. Alonso, "Aplicaciones de técnicas de primeros principios al cálculo de diagramas de fases de equilibrio. Diagrama de fases de equilibrio pseudo-binario UAl<sub>3</sub>-USi<sub>3</sub> a partir de expansión en cúmulos y simulaciones de MonteCarlo", conferencista invitada en el "Workshop en Procesamiento Físico Químico Avanzado", Bucaramanga, Colombia, Marzo 2014.
16. M.D. Forti, dictado del taller "VASP", conferencista invitado en el "Workshop en Procesamiento Físico Químico Avanzado", Bucaramanga, Colombia, Marzo 2014.
17. M.D. Forti, "Propiedades Mecánicas", conferencista invitado en el "Workshop en Procesamiento Físico Químico Avanzado", Bucaramanga, Colombia, Marzo 2014.
18. D. Tozini, M. Forti, P.H. Gargano, Cálculo de diferencias de carga en interfaces Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a partir de resultados de DFT, Trabajo 5056, 14° Congreso Internacional SAM-CONAMET/IBEROMAT XIII /MATERIA, Santa Fé, 2014.
19. D. Tozini, M.D. Forti, P.H. Gargano, P.R. Alonso, G.H. Rubiolo, Charge difference calculation in Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interfaces from DFT results, *Procedia Materials Science* 9 (2015) 612 – 618.
20. L. Kniznik, P.R. Alonso, P.H. Gargano, G.H. Rubiolo, Energetics and electronic structure of UAl<sub>4</sub> with point defects, *Journal of Nuclear Materials* 466 (2015) 539-550.
21. M.D. Forti, P.R. Alonso, P.H. Gargano, P.B. Balbuena, G.H. Rubiolo, A DFT study of atomic structure and adhesion at the Fe(BCC)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interfaces, *Surface Science* 647 (2016) 55–65.
22. P.H. Gargano, L. Kniznik, P.R. Alonso, M.D. Forti, G.H. Rubiolo, Concentration of constitutional and thermal defects in UAl<sub>4</sub>, *Journal of Nuclear Materials* 478 (2016) 74-82.

### 11.3. Premios recibidos

1. Mención especial a Mariano Forti en el CONCURSO ESTÍMULO A JÓVENES INVESTIGADORES EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES. Trabajo premiado: Forti M., Balbuena P. y Alonso P., ESTUDIOS AB-INITIO SOBRE CARBURACIÓN EN ALEACIONES DE BASE Fe<sub>3</sub>Al, 11° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM / CONAMET 2011, 18 al 21 de Octubre de 2011 - Rosario, Argentina.
2. PREMIO JORGE KITTL. Mejor trabajo en Investigación Básica en Ciencia de Materiales. Trabajo premiado: Paula R. Alonso, Pablo H. Gargano y Gerardo H. Rubiolo, ESTADO FUNDAMENTAL DEL PSEUDO BINARIO Al<sub>3</sub>U-Si<sub>3</sub>U POR PRIMEROS PRINCIPIOS. SOLUCIÓN SÓLIDA U(Al,Si)<sub>3</sub>, 11° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM / CONAMET 2011, 18 al 21 de Octubre de 2011 - Rosario, Argentina.

3. PREMIO JORGE KITTL. Mejor trabajo en Investigación Básica en Ciencia de Materiales. Trabajo premiado: Pedro A. Ferreirós, Paula R. Alonso, Pablo H. Gargano, Patricia B. Bozzano, Horacio E. Troiani y Gerardo H. Rubiolo, Transformaciones de fase en aleaciones  $Fe_{1-2X}Al_XV_X$  (X=1,15), XIII Congreso Internacional SAM-CONAMET Iguazú 2013, 20 al 23 de agosto de 2013, Iguazú, Misiones, Argentina.

## 12. Proyectos científicos y/o tecnológicos de los que participaría esta tesis

- Los temas a desarrollar en este trabajo son parte de un proyecto PICT-2018-01671 “Simulación y ensayo de una aleación propuesta para reactores nucleares de alto quemado”.

## Referencias

- [1] Paula Regina Alonso y col. “Properties of hexagonal Zr and tetragonal ZrO<sub>2</sub> low index surfaces from DFT calculations”. En: *Revista Materia* 23:2 (2018).
- [2] P. E. Blöchl. “Projector augmented-wave method”. En: *Physical Review B* 50 (1994), 13063–17979.
- [3] S. E. Cotes y col. “Estudio teórico del efecto del molibdeno en la estabilización de defectos cargados de circonia tetragonal”. En: *Revista SAM* 2 (2019), págs. 26-31.
- [4] E Estévez. “Fuel element mechanical design for CAREM-25 reactor”. En: *International Nuclear Information System* 32 (2000).
- [5] M. D. Forti y col. “A DFT study of atomic structure and adhesion at the Fe(BCC)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interfaces”. En: *Surface Science* 647 (2016), págs. 55-65.
- [6] David Gloaguen y col. “X-ray measurement of residual stresses and texture development during a rolling sequence of zirconium alloy cladding tubes-influence of plastic anisotropy on mechanical behaviour”. En: *Journal of Applied Crystallography* 43.4 (2010), págs. 890-899.
- [7] J. Hafner. “Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond”. En: *Journal of Computational Chemistry* 29 (2008), 2044–2078.
- [8] J. Hafner. “Materials simulations using VASP—a quantum perspective to materials science”. En: *Computer Physics Communications* 177 (2007), págs. 6-13.
- [9] P. Hohenberg y W. Kohn. “Inhomogeneous electron gas”. En: *Physical Review* 136 (1964), B864–B871.
- [10] W. Kohn y L.J. Sham. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. En: *Physical Review* 140 (1965). doi:10.1103/PhysRev.140.A1133, A1133–A1138.
- [11] G. Kresse y D. Joubert. “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”. En: *Physical Review B* 59 (1999), 1758–1775.
- [12] H. L. Li, Q Wen y J. Szpunar. “The effect of oxide cracks on hydrogen ingress in ZrO<sub>2</sub>”. En: *Defect and Diffusion Forum*. Vol. 263. 2007, págs. 117-122.
- [13] Peilin Liao y Emily Carter. “Ab initio density functional theory+U predictions of the shear response of iron oxides”. En: *Acta Materialia* 58.18 (2010), págs. 5912-5925.

- [14] Peilin Liao y Emily A. Carter. “Ab initio DFT + U predictions of tensile properties of iron oxides”. En: *Journal of Materials Chemistry* 20.32 (2010), pág. 6703.
- [15] F. Malamud y col. “Characterization of crystallographic texture of Zirconium alloy components by neutron diffraction”. En: *Journal of Nuclear Materials* 510 (2018), págs. 524-538.
- [16] Arthur T. Motta. “Waterside corrosion in zirconium alloys”. En: *Jom* 63.8 (2011), págs. 59-63.
- [17] J. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof. “Generalized Gradient Approximation Made Simple.” En: *Physical Review Letters* 77 (1996), 3865–3868.
- [18] Chiara Ricca y col. “Revealing the properties of the cubic ZrO<sub>2</sub> (111) surface by periodic DFT calculations: reducibility and stabilization through doping with aliovalent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”. En: *RSC Advances* 5.18 (2015), págs. 13941-13951.
- [19] M Schütze. “Modelling oxide scale fracture”. En: *Materials at High Temperatures* 22 (2005), 147–154.