

## Propiedades de superficies de Zr hexagonal y ZrO<sub>2</sub> tetragonal de bajo índice a partir de cálculos DFT

Properties of hexagonal Zr and tetragonal ZrO<sub>2</sub> low index surfaces from DFT calculations.

Paula Regina Alonso<sup>1</sup>, Pablo Hugo Gargano<sup>1</sup>,  
Mariano Daniel Forti<sup>1</sup>, Laura Kniznik<sup>1</sup>,  
Gerardo Hector Rubiolo<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Comisión Nacional de Energía Atómica – Centro Atómico Constituyentes (CNEA-CAC) e Instituto Sabato (UNSAM-CNEA), Av. General Paz 1499, San Martín, Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917, Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

e-mail: pralonso@cnea.gov.ar; gargano@cnea.gov.ar; mforti@cnea.gov.ar; kniznik@cnea.gov.ar; rubiolo@cnea.gov.ar

---

### RESUMEN

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. Sin embargo, esta aleación presenta problemas de corrosión que, por ejemplo, motivaron el reemplazo de los canales refrigerantes de CNA I en 1988.

En este trabajo analizamos desde la teoría de la funcional densidad (DFT) las propiedades de superficies de bajo índice de Zr hexagonal y de la superficie (001) observada experimentalmente en circonia tetragonal.

Nuestros resultados predicen a la superficie libre de Zr (11 $\bar{2}$ 0) y a la de ZrO<sub>2</sub> (001) terminada en O con subsuperficie de Zr como las más estables.

Además encontramos que las superficies Zr(10 $\bar{1}$ 0) tienen la mayor inhomogeneidad de la distribución de carga, lo que favorecería el crecimiento del óxido. Esta observación coincide con la evidencia experimental, que indica que la interfaz observada del óxido protector es Zr(10 $\bar{1}$ 0)/ZrO<sub>2</sub>(001).

**Palabras clave:** Zr, ZrO<sub>2</sub>, superficie, DFT, energía de superficie.

---

### ABSTRACT

The use of nuclear reactor as a source of electric energy has been extended and consolidated during the second half of last century and the beginnings of XXI century. The continuity of this resource relies on the reliability and security of nuclear plants, requiring the improvement of all features related to their operation. Among them, the structural elements integrity that depends strongly on the mechanical stability of protective oxides must be taken into account. Zircaloy-4 (zirconium based alloy with Sn, Fe and Cr additions) is used for the coolant channels at CNA I and CNA II plants. However, this alloy suffers corrosion problems which have caused, for example, the replacement of coolant channels at CNA I in 1988.

In this work we analyze from functional density theory (DFT) the properties of low index hexagonal Zr surface and of the experimentally observed (001) tetragonal ZrO<sub>2</sub> surface.

Our results predict Zr (11 $\bar{2}$ 0) and O terminated ZrO<sub>2</sub>(001) with Zr subsurface, as the surfaces with the lowest superficial energy.

The Zr(10 $\bar{1}$ 0) surface exhibits the most inhomogeneous charge density. This feature could favor oxygen adsorption and then the oxide growth, in agreement with the experimentally observed Zr(10 $\bar{1}$ 0)/ZrO<sub>2</sub>(001)

interface.

**Keywords:** Zr, ZrO<sub>2</sub>, surface, DFT, surface energy.

## 1. 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, la preocupación por la integridad de los elementos estructurales dio lugar a un activo campo de investigación y desarrollo. La falla puede iniciarse en una inestabilidad mecánica del óxido protector, la formación de pozos locales a escala nanométrica con la consecuente exposición de la superficie metálica al medio externo. El comportamiento en servicio de estos materiales dependerá fuertemente de la estabilidad de dichas películas de óxido, que debe analizarse en función de la composición química, la estructura cristalina y la orientación cristalográfica de la superficie del componente. El problema de la confiabilidad de la planta nuclear requiere del análisis conjunto de la experiencia de fallas y el desarrollo de nuevos materiales y tecnologías. Este proyecto se enmarca en el abordaje de dichos aspectos, con el objetivo de la extensión de vida de las centrales nucleares argentinas.

Las aleaciones base circonio han sido ampliamente utilizadas en la industria nuclear desde los inicios de esta actividad merced a su baja absorción neutrónica y alta resistencia a la corrosión, lo que condujo a que el circonio fuera reconocido como uno de los más importantes materiales nucleares [1]. Sus aleaciones se utilizan en vainas de combustible y en elementos estructurales en reactores refrigerados con agua pesada. En las centrales CNA I y CNA II el Zircaloy-4 (aleación base circonio con agregado de Sn, Fe y Cr como principales aleantes) se utiliza en los canales refrigerantes. Sin embargo, esta aleación presenta problemas de corrosión que, por ejemplo, motivaron el reemplazo de los canales refrigerantes de CNA I en 1988 [1]. Actualmente, se contempla el uso de aleaciones sustitutas con otros aleantes, como el Nb [1]. Estas aleaciones están además siendo estudiadas para reactores de mayor quemado y temperaturas más altas [1].

La evidencia experimental indica que, si bien la composición de la capa de óxido protectora que se forma sobre este metal es mayoritariamente ZrO<sub>2</sub> monoclinica (m-ZrO<sub>2</sub>, estable a bajas temperaturas) y una pequeña porción de ZrO<sub>1.88</sub> tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>) [1], durante el proceso de oxidación en condiciones de operación del reactor la primer capa densa que se forma es la de la zircona tetragonal [5], por lo cual se alienta la investigación de la interfaz del óxido tetragonal con el Zr hexagonal. A la misma conclusión arriban tanto OTGONBAATAR *et al.* [1], con la revisión de resultados experimentales, como MOTTA [1] quién, además, determina que la relación de superficies en esta interfaz es Zr (10 $\bar{1}$ 0)/t-ZrO<sub>2</sub> (002).

La estabilidad relativa de ambos polimorfismos de composición ZrO<sub>2</sub> ha sido correctamente predicha por métodos basados en la Teoría de la Funcional Densidad (DFT, [1]) ([1-4]). Una investigación de la superficie metálica fue presentada por YAMAMOTO *et al.* [1] quienes usaron modelos de O/Zr (0001) para demostrar por primeros principios que el alojamiento de oxígeno en los sitios octaedrales entre la segunda y tercera capa de circonio está energéticamente favorecido. En cuanto a las interfaces metal/ZrO<sub>2</sub>, sólo se han publicado cálculos que no involucran al circonio (Ni, aleaciones base Ni, Nb, Mo, Ta, W, Cu, Rh, Pt [9,2]). En nuestro conocimiento, no han sido informados cálculos que analicen la estabilidad relativa de las interfaces de circonio con las formas polimórficas de sus óxidos ZrO<sub>2</sub> (Zr/ZrO<sub>2</sub>).

La capa de óxido que se forma sobre la superficie metálica se comporta como una protección contra la absorción de hidrógeno y la degradación [5]. 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. La formación de fisuras puede ocurrir debido a la transformación del óxido tetragonal a monoclinico dado que dicha transformación involucra cambios de volumen que pueden inducir tensiones internas. El objetivo de minimizar los efectos de dicha transformación requiere el control de la textura y de la composición de la superficie metálica. Una estrategia para evaluar la resistencia de la interfaz metal/óxido, consiste en el cálculo del trabajo de separación de dicha interfaz. Con este plan, es que presentamos aquí los cálculos de energías superficiales del metal Zr en su forma hexagonal de baja temperatura y del óxido de circonio ZrO<sub>2</sub> en su forma tetragonal. Se presentan los resultados para distintas orientaciones de la superficie en planos de bajo índice.

## 2. PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO

Para el cálculo de las energías en el estado fundamental del sistema se utiliza la teoría del funcional de la densidad (DFT) [8] y su implementación en el paquete VASP [2] como ya se hizo en [2]. Es decir: las

interacciones ion – electrón son tratadas mediante ondas planas aumentadas (PAW); las expansiones en ondas planas se tomaron con una energía de corte de 600 eV en todos los casos; las interacciones de correlación e intercambio se trataron bajo la aproximación del gradiente generalizado según la interpretación de Perdew *et al.* (GGA-PBE); las integraciones en la zona de Brillouin se llevaron a cabo en una grilla de Monkhorst-Pack y para el suavizado de las ocupaciones electrónicas se tomó el método del tetraedro con correcciones de Blöch.

En el caso del cálculo de las energías superficiales, las láminas deben cumplir con una condición de simetría en la dirección perpendicular a la superficie con respecto a la capa central, de modo que ambas superficies sean iguales. Si las dos superficies no son iguales, no puede obtenerse de un único cálculo para la energía total de la lámina un valor para una de las superficies en particular. La aplicación de esta condición a la lámina de óxido puede producir una composición no estequiométrica.

Para el caso del  $ZrO_2$  en un ambiente con la cantidad mínima de oxígeno para que se forme el óxido (denominado límite pobre en O) la energía de superficie  $\sigma_{surf}^{oxide}$  se calcula, para el caso más general de un óxido del tipo  $M_xO_y$  como [16]:

$$\sigma_{surf}^{oxide} = \frac{1}{2A} \left[ G^{surf}(T, p, N_M, N_O) - \frac{1}{y} N_O g_{M_xO_y}^{bulk}(T, p) - \left( N_M - \frac{x}{y} N_O \right) g_M^{bulk}(T, p) \right] \quad (1)$$

donde:  $g_{M_xO_y}^{bulk}$  es la energía libre de Gibbs por fórmula unidad del óxido en volumen,  $N_M$  es la cantidad de átomos de metal en la lámina de óxido,  $N_O$  es la cantidad de átomos de oxígeno en la lámina de óxido y  $A$  el área de la superficie de la lámina. Esto puede aplicarse tanto a láminas con composición estequiométrica como a las no estequiométricas.

La energía de superficie  $\sigma_{surf}^{metal}$  para el caso del Zr se calcula utilizando  $N_O = 0$  en la Ec. **(Erro! Fonte de referência não encontrada.)**:

$$\sigma_{surf}^{metal} = \frac{1}{2A} \left[ G^{surf}(T, p, N_M^*) - N_M^* g_M^{bulk} \right] \quad (2)$$

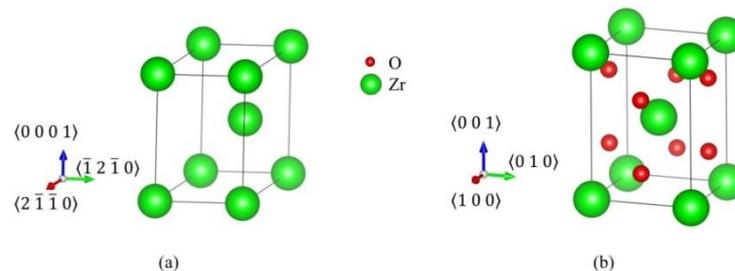
con  $G^{surf}(T, p, N_M^*)$  la energía libre de Gibbs de la lámina,  $g_M^{bulk}$  la energía libre de Gibbs por átomo en volumen,  $N_M^*$  la cantidad de átomos en la lámina metálica y  $A$  el área de la superficie de la lámina.

En estas expresiones, asumimos la igualdad de las energías libres de Gibbs con las energías totales calculadas, tomando despreciables las contribuciones de los términos  $pV$ , y entrópicos configuracional y vibracional.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Cálculos en volumen

Se realizaron los cálculos de optimización de las estructuras volumétricas de Zr (estructura hexagonal, grupo espacial 194, P63/mmc, con dos átomos por celda que ocupan las posiciones de Wyckoff 2c [1]) y t- $ZrO_2$  (estructura tetragonal, grupo espacial 137, P4<sub>2</sub>/nmc, con seis átomos por celda [3]), relajando todos los parámetros estructurales y posiciones iónicas (Figura 1). La estructura tetragonal del óxido se diferencia de la estructura cúbica por la distorsión interna  $d_z = 0,25 - z$ , estando relacionado este parámetro  $z$  con las posiciones iónicas según: los átomos de Zr ocupan las posiciones de Wyckoff 2a (0 0 0), y los átomos de O ocupan las posiciones de Wyckoff 4d (0 1/2 z).



**Figura 1:** Estructuras de volumen. a) Zr hexagonal (h-Zr): grupo espacial 194, con el Zr en las posiciones de Wyckoff 2c; b)  $ZrO_2$  tetragonal (t- $ZrO_2$ ): grupo espacial 137, con el Zr en las posiciones de Wyckoff 2a y el O en las 4d. Figuras realizadas con el código Vesta [3].

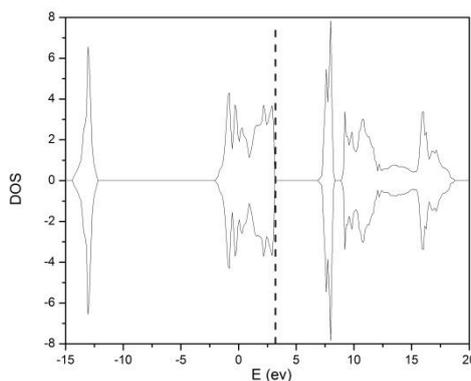
Las grillas en el espacio de puntos  $k$  fueron de  $19 \times 19 \times 11$  para el caso del Zr y  $17 \times 17 \times 11$  para el caso del óxido, con 240 y 270 puntos  $k$  en la zona irreducible de Brillouin respectivamente, asegurando una convergencia en energía de  $10^{-4}$  eV. Las relajaciones iónicas se consideraron convergidas cuando las fuerzas en todos los iones fueron menores a  $0,01$  eV/Å en el caso de los cálculos en volumen y menores a  $0,1$  eV/Å para las superficies.

Los valores obtenidos para los parámetros de red se resumen en la Tabla 1. Ambos conjuntos tienen buen acuerdo con los resultados experimentales de la literatura como así también con los calculados por el mismo método.

**Tabla 1:** Propiedades de los materiales en volumen.

ESTRUCTURA	GRUPO ESPACIAL	VOLUMEN (Å <sup>3</sup> /FÓRMULA)	PARÁMETROS DE RED (Å)		
			ESTE TRABAJO	LITERATURA	
				EXPERIMENTAL	OTROS CÁLCULOS
Zr	194	23,27	a = 3,226 c = 5,164	a = 3,231 c = 5,148 [1]	$3,202 \leq a \leq 3,234$ $5,148 \leq c \leq 5,218$ [1,2]
t-ZrO <sub>2</sub>	137	34,57	a = 3,63 c = 5,24 z = 0,203	$3,58 \leq a \leq 3,64$ $5,15 \leq c \leq 5,27$ [4] $0,185 \leq z \leq 0,209$	$3,55 \leq a \leq 3,654$ $5,08 \leq c \leq 5,364$ [23] $0,190 \leq z \leq 0,221$

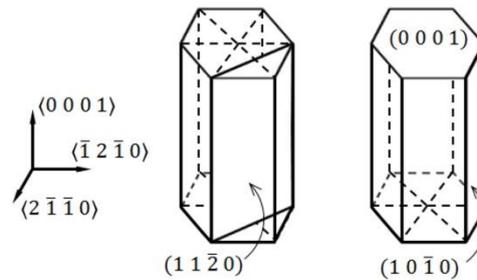
Los cálculos de densidad de estados electrónicos de la circonia (Figura 2) muestran un band gap de  $3,81$  eV, en acuerdo con el valor de  $3,9$  eV hallado por otros autores [6] dentro de la teoría DFT sin la aproximación DFT+U [7]. Este valor está alejado de los medidos experimentalmente ( $4,2$  eV y  $5,8$  eV [1]). Sin embargo, la implementación de la corrección U a la teoría DFT no es directa ya que depende del ajuste del parámetro U para reproducir correctamente el band gap experimental. En este caso, el rango experimental es ancho y no da lugar a una precisa determinación del valor de U. Por otro lado, y de acuerdo a nuestro objetivo, tuvimos en cuenta bibliografía relacionada con el cálculo de superficies de ZrO<sub>2</sub>. GARCÍA y DESKINS [8] realizaron un análisis del efecto de la auto interacción del electrón con varios valores para el parámetro U en el cálculo de la adsorción de O y O<sub>2</sub> en superficies de ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y HfO<sub>2</sub>. Concluyen que mientras que en TiO<sub>2</sub> es de notable influencia porque induce la localización del electrón desapareado, esto no ocurre en ZrO<sub>2</sub> y HfO<sub>2</sub> que ya muestran estados localizados en el cálculo DFT. Por lo tanto en este trabajo se presentan resultados que no utilizan la corrección de auto interacción.



**Figura 2:** Densidad de estados electrónicos (DOS) calculada para el compuesto ZrO<sub>2</sub>. La línea de guiones indica la Energía de Fermi.

### 3.2 Cálculos de energía en superficies de Zr

Se investigaron las superficies conocidas como planos principales de deslizamiento en el metal: el plano basal Zr (0001), los planos prismáticos Zr ( $10\bar{1}0$ ), Zr ( $11\bar{2}0$ ) (Figura 3) y la superficie ZrO<sub>2</sub> (001).



**Figura 3:** Planos (0001), (10 $\bar{1}$ 0) y (11 $\bar{2}$ 0) en una celda hexagonal.

Para ello se construyeron láminas con capas superpuestas del material, periódicas según los parámetros geométricos de la estructura de equilibrio en volumen según las direcciones paralelas a la superficie, y aisladas entre sí por un espacio vacío en la dirección de apilamiento. Las características del método empleado para los cálculos obligan a la periodicidad en las tres direcciones, por lo que tanto la cantidad de capas como el volumen vacío debieron optimizarse. Las capas superficiales debían representar la superficie del material y las capas interiores representar el volumen. Las grillas de puntos  $k$  fueron de 13 x 13 x 1 para las superficies Zr (0001) y Zr (11 $\bar{2}$ 0), de 1 x 7 x 13 para la superficie Zr (10 $\bar{1}$ 0) A y B, y de 9 x 9 x 1 para el óxido. Como es usual se toma un único punto  $k$  en la dirección normal a la superficie.

Se optimizó la cantidad de capas de modo que garantizara las propiedades de volumen en las capas interiores. Para esto se compararon las distancias atómicas del interior con las del cálculo de volumen para creciente número de capas, hasta obtener una similitud en el segundo decimal. Se optimizó el volumen de espacio vacío de modo de garantizar la no interacción de las superficies libres. Para esto se aumentó el volumen de vacío hasta garantizar que la diferencia en energía total por átomo entre un cálculo y el siguiente con mayor vacío fuera menor a  $10^{-3}$  eV. El volumen vacío fue en todos los casos de al menos un 42% del volumen total calculado. La cantidad de capas fue de 14 para el caso del Zr (0001), 18 para Zr (11 $\bar{2}$ 0), y de 18 para Zr (10 $\bar{1}$ 0) A y B. En el caso de la ZrO<sub>2</sub>, la cantidad de capas fue la correspondiente a 7 celdas completas en el caso de la terminación O con configuración estequiométrica, 7 celdas completas más una capa de Zr en el caso de la terminación Zr con configuración no estequiométrica, y de 7 celdas menos una capa de Zr en el caso de la terminación O con configuración no estequiométrica.

**Tabla 2:** Energía de las superficies estudiadas. Entre paréntesis se indica la anisotropía de las superficies del Zr (Ec. **Erro! Fonte de referência não encontrada.**). La precisión de nuestros cálculos es de 1 mJ/m<sup>2</sup>. Todas las superficies están relajadas, excepto las indicadas con (\*).

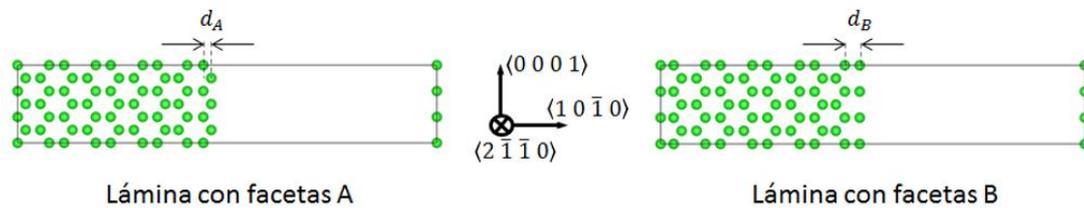
Superficie	Energía superficial (mJ/m <sup>2</sup> )	
	Este trabajo	Literatura
Zr (0001)	1604	1600 [29] DFT(VASP)
		1775 [28] DFT
		2250 [30] MEAM (*)
		1909; 2000 [27] experimental
		2260 [27] FCD-LMTO (*)
Zr (11 $\bar{2}$ 0)	1553 (0,97)	2646,7 (1.18) [30] MEAM (*)
Zr (10 $\bar{1}$ 0) A	1683 (1,05)	1660 (1.04) [29] DFT (VASP) (no distingue A y B)
		2379,8 (1.06) [30] MEAM (*)
		2111 (0.93) [27] LMTO (*)
Zr (10 $\bar{1}$ 0) B	1902 (1,19)	3106,6 (1.38) [30] MEAM (*)

		2411 (1.07) [27] FCD-LMTO (*)
--	--	-------------------------------

Las energías que corresponden a las superficies relajadas, calculadas a partir de la Ec. (Erro! Fonte de referência não encontrada.), se muestran en la Tabla 2 junto a datos experimentales y cálculos de la literatura.

En el caso del Zr (0001), nuestro valor resultó 1604 mJ/m<sup>2</sup>. Una revisión sobre el tema de energías superficiales en metales presentada por VITOS *et al.* [8] informan valores experimentales en el caso del Zr(0001) de 1909 mJ/m<sup>2</sup> y 2000 mJ/m<sup>2</sup> y calculado de 2260 mJ/m<sup>2</sup> para una superficie rígida con el método FCD-LMTO (full charge density-LMTO). Para superficies relajadas los valores de energía disminuyen. YAMAMOTO *et al.* [8] informan un valor de 1775 mJ/m<sup>2</sup> calculado por un método DFT (pseudopotenciales, superficie relajada). La cantidad de capas, en este último caso, fue de ocho y diez, y la superficie la correspondiente a un solo átomo (superficie 1 x 1, con un parámetro de red de 3,184 Å). Finalmente, UDAGAWA *et al.* [8] presentan un valor de 1600 mJ/m<sup>2</sup> calculado por el método DFT implementado en el código VASP. Nuestro valor resulta comparable a los informados por el mismo método.

En el caso de la superficie de Zr (10 $\bar{1}$ 0), fue necesario distinguir entre dos terminaciones posibles de la lámina, facetas A y B (Figura 4), definidas como aquellas para las cuales resultan dos distancias distintas entre la superficie y la primera capa subsuperficial:  $d_A = a\sqrt{3}/6$  para la faceta A y  $d_B = a\sqrt{3}/3$  para la faceta B (en la celda sin relajar). Los valores que obtuvimos muestran que la faceta A se encuentra energéticamente favorecida. Nuestro cálculo de la energía superficial de la faceta A es similar al valor obtenido en cálculos DFT relajados [29] en los que no se informa la terminación de la estructura. Otros cálculos hallados en la literatura utilizan métodos diferentes y obtienen valores marcadamente mayores: VITOS *et al.* [27] obtienen a través de un cálculo por el método FCD sin relajar la estructura (2111 mJ/m<sup>2</sup> y 2411 mJ/m<sup>2</sup> para las facetas A y B, respectivamente); ZHANG *et al.* [8] calculan por el método modificado de átomo embebido (MEAM) a partir de parámetros semiempíricos los valores 2379,8 y 3106,6 mJ/m<sup>2</sup> para las facetas A y B, respectivamente.



**Figura 4:** Celda de cálculo para láminas de Zr con terminación (10 $\bar{1}$ 0) según facetas A y B. Figuras realizadas con el código Vesta [19]

La superficie Zr (11 $\bar{2}$ 0) es la que presenta el valor de energía más bajo en nuestros cálculos. No encontramos referencias en la literatura de cálculos por el método DFT. ZHANG *et al.* [30] presentan un valor superior calculado por el método MEAM. Las diferencias con estos autores son también cualitativas, en cuanto a que según sus resultados el plano basal sería el favorecido en lugar del plano Zr (11 $\bar{2}$ 0).

Podemos hacer una comparación entre los resultados para las distintas superficies de Zr, a través del valor de la anisotropía, que se calcula como el cociente entre las energías superficiales entre dos planos diferentes, en general, se toma como referencia la energía superficial correspondiente al plano (0001) [27]:

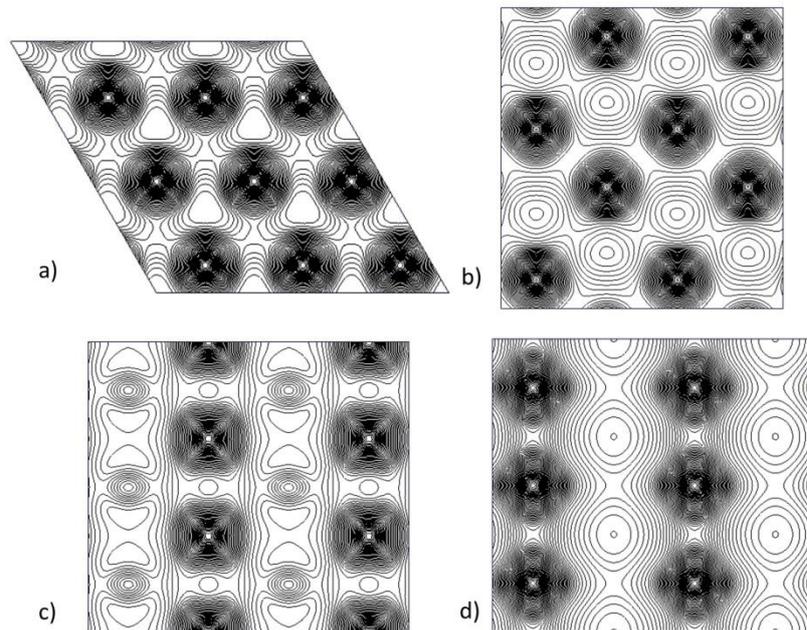
$$\alpha_{(hkl)} = \sigma_{(hkl)}^{Zr} / \sigma_{(0001)}^{Zr} \tag{3}$$

LUO y QIN [8] utilizan un modelo geométrico de la anisotropía basado en los enlaces rotos por la formación de la superficie (*broken-bond method*), calculando el valor de los enlaces a través del potencial universal de Rose–Vinet el cual utiliza sólo 3 parámetros (parámetro de red, módulo de volumen y energía cohesiva). Este modelo geométrico no permite relajar las superficies, así que los resultados corresponden a superficies rígidas pero estos autores aclaran que parece insignificante la relajación en estructuras con apilamientos compactos. Este método les permite hacer un cálculo completo de la anisotropía y encuentran que el plano basal del Zr es el más estable y una anisotropía máxima de un 16%. En particular calculan un 11% para el plano (10 $\bar{1}$ 0) y 12% para el (11 $\bar{2}$ 0).

Si bien calculamos sólo algunos planos, se observan valores de la anisotropía (Tabla 2) que no se corresponden con estos valores ni tendencias, aunque sí coinciden con los que han sido calculados con el mismo método utilizado por nosotros, en particular con [29]. Concluimos que la relajación cumple un rol fundamental en la estabilización de las superficies libres del Zr.

Finalmente, cabe incluir un comentario. Los valores experimentales de la energía superficial del Zr informados deben considerarse como valores medios de las posibles orientaciones de la superficie de un metal policristalino. La comparación de los valores calculados por un método de primeros principios debe ser aún cuidadosa en tener en cuenta que los valores medidos experimentalmente están afectados además por defectos superficiales como la rugosidad. Estas consideraciones explican que las superficies perfectas tengan energías calculadas menores que las experimentales, como ya ha sido explicado por LUO y QIN [31].

Por otro lado, es posible que cuando se realicen los cálculos de interfaces, las superficies más estables no se correspondan con la combinación de superficies libres estables. Esta observación nos llevó a ahondar el análisis graficando la densidad de carga.

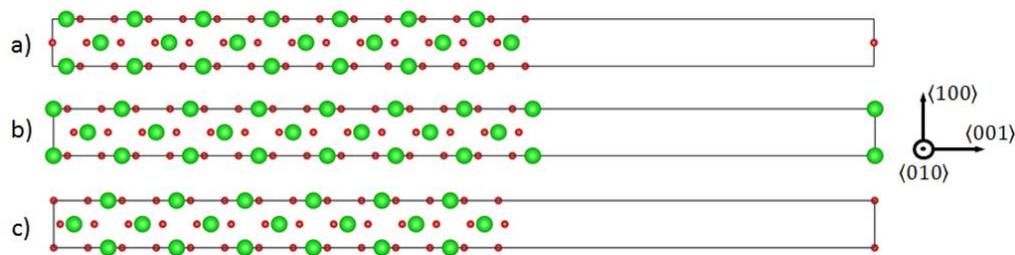


**Figura 5:** Densidad de carga en las superficies de Zr a) (0001), b) ( $1\bar{1}\bar{2}0$ ), c) ( $10\bar{1}0$ )A y d) ( $10\bar{1}0$ )B. Los planos están definidos por los vectores a)  $\langle 1\bar{2}\bar{1}0 \rangle$  y  $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ , b)  $\langle 0001 \rangle$  y  $\langle 1\bar{1}\bar{2}0 \rangle$ ,  $\langle 0001 \rangle$  y  $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$  en las figuras c) y d). Las líneas de contorno están graficadas desde  $1 \times 10^{-3}$  a  $100 \times 10^{-3}$  electrones/Å<sup>3</sup> con un intervalo de  $1 \times 10^{-3}$ . Figuras realizadas con el código Vesta [19]

### 3.3 Densidad de carga en las superficies de Zr.

El resultado no esperado de la mayor estabilidad de la superficie de Zr ( $1\bar{1}\bar{2}0$ ) frente a la superficie Zr (0001) nos llevó a analizar las densidades de carga superficiales. En la Figura 5 mostramos lo hallado para las cuatro superficies de Zr que se estudian en este trabajo. Se observa que las superficies recién mencionadas presentan una densidad de carga más alta y homogénea que las superficies Zr ( $10\bar{1}0$ ), lo cual explica su mayor estabilidad frente a estas últimas. Este resultado está de acuerdo con la expectativa de acuerdo a la literatura, según la cual los planos más compactos son los que se espera que sean mayoritarios en las superficies [8,9]. Por otro lado, en la comparación entre Zr ( $1\bar{1}\bar{2}0$ ) y Zr (0001), la mayor diferencia se da en la carga distribuida intersticialmente, proveyendo a la mayor estabilidad relativa de la superficie Zr ( $1\bar{1}\bar{2}0$ ). Finalmente, debemos recordar que la superficie observada experimentalmente en contacto con el óxido no es ninguna de éstas sino la Zr ( $10\bar{1}0$ ), en alguna de sus facetas. Consideramos que la posibilidad de adsorción de átomos de oxígeno en la superficie, y el consiguiente crecimiento del óxido, está favorecido por la distribución electrónica en zonas amplias de marcada diferencia de carga. La existencia de zonas de mayor carencia de carga vuelven a la superficie más reactiva y permiten la adsorción de oxígeno, con la consecuencia de su difusión hacia el volumen que se evidencia en el crecimiento de la capa de óxido. Una simulación realizada por Noordhoek et al. [8] utilizando un potencial optimizado por carga para muchos cuerpos (COMB, por la sigla en inglés de *Charge Optimized Many Body Potential*) muestra efectivamente la

mayor facilidad para la difusión de oxígeno en los planos prismáticos en comparación con el plano basal.



**Figura 6:** Celdas de cálculo para láminas de  $ZrO_2$  con superficie  $(001)$  según distintas terminaciones: a) estequiométrica con terminación O; b) no estequiométrica con terminación Zr y c) no estequiométrica con terminación O. Figuras realizadas con el código Vesta [19]

**Tabla 3:** Energía de las superficies de  $ZrO_2$  estudiadas. La precisión de nuestros cálculos es de  $1 \text{ mJ/m}^2$ . Todas las superficies están relajadas.

Superficie	Energía superficial ( $\text{mJ/m}^2$ )	
	Este trabajo	Literatura
$ZrO_2$ (001)-esteq. (terminación O)	1161	1577 [35] LDA-DFT
$ZrO_2$ (001)-no esteq. (terminación Zr)	2383	
$ZrO_2$ (001)-no esteq. (terminación O)	9541	

### 3.4 Cálculos de energía en superficies de $ZrO_2$

En el caso del óxido sólo calculamos la superficie  $(001)$  pues según la evidencia experimental es la expuesta en la interfaz  $Zr/ZrO_2$ , como se explicó en la sección 1.

Construimos las superceldas necesarias para determinar la energía de esta superficie con distintas terminaciones posibles, asegurándonos de tener la misma terminación en la superficie libre. De esta forma obtuvimos una celda estequiométrica con terminación de O (y subsuperficie de Zr), representada en la Figura 6 a, y otras dos celdas no estequiométricas. Una con terminación de Zr y otra con terminación de O (y subsuperficie de O), ver Figura 6 b y c, respectivamente.

Las energías que corresponden a las superficies relajadas de la circonia, calculadas a partir de la Ec. (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), se muestran en la Tabla 3. La superficie más estable es aquella con terminación O (y subsuperficie de Zr), cuyo valor resultó  $1161 \text{ mJ/m}^2$ . CHRISTENSEN Y CARTER [8] hacen el cálculo, con la aproximación de la densidad local (LDA) y pseudopotenciales a la DFT, para una lámina de seis capas de  $ZrO_2$  aislada por cuatro capas de vacío y energía de corte de  $700 \text{ eV}$ . Tienen como resultado un valor de  $1577 \text{ mJ/m}^2$  para la superficie relajada. Este resultado es comparable al nuestro. Además, esta superficie es la que informa MOTTA [7] como plano  $(002)$  de la circonia tetragonal.

## 4. CONCLUSIONES

Realizamos cálculos de energía superficial del metal Zr hexagonal y del compuesto t- $ZrO_2$  en los planos principales de deslizamiento en el metal: Zr  $(0001)$ , los planos prismáticos Zr  $(10\bar{1}0)$  según sus dos posibles facetas terminales, Zr  $(11\bar{2}0)$  y la superficie t- $ZrO_2$   $(001)$ .

Encontramos que la superficie de energía mínima entre las estudiadas es la del Zr  $(11\bar{2}0)$ . Por lo tanto ésta sería la superficie expuesta en forma mayoritaria en el material.

Sin embargo, el crecimiento del óxido se dará más fácilmente a través de una superficie que presente una menor compacidad, reflejada en una mayor inhomogeneidad de la distribución de carga, como es el caso

de las superficies Zr(10 $\bar{1}$ 0). Esta observación coincide con la evidencia experimental, que indica que la interfaz observada del óxido protector es Zr(10 $\bar{1}$ 0)/t-ZrO<sub>2</sub>.

Entre las dos posibles terminaciones de las superficies de planos prismáticos Zr (10 $\bar{1}$ 0) A y B, obtuvimos que la de menor energía superficial es la terminación A. En cuanto a las terminaciones superficiales de la ZrO<sub>2</sub>, la más estable resultó ser la terminación O con subsuperficie de Zr. Por lo tanto, estas serán las terminaciones a tener en cuenta para la construcción del modelo de interfaz metal/óxido.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con los aportes parciales de la Gerencia Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina; ANPCyT a través del subsidio PICT-2015-2267 y UNSAM bajo el proyecto C074.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] ROBERTSON, J.A.L. “Zirconium—an international nuclear material”, *Journal of Nuclear Materials*, v 100, n 1-3, pp 108-118, 1981.
- [2] GUALA, J.M. “Parada de Actualización y Mantenimiento de la Central Nuclear Atucha I”, *Boletín Energético*, n.11. <http://www.cnea.gov.ar/sites/default/files/guala.pdf>, 2003.
- [3] MAUBNER, G., ROUMIGUIERE, F., LEIBOLD, F. *Evaluation of Coolant Channel K-21 New Design*, CNA 2012.
- [4] JEONG, Y.H., KIMB, H.G., KIM, H. “Effect of  $\beta$  phase, precipitate and Nb-concentration in matrix on corrosion and oxide characteristics of Zr-xNb alloys”, *Journal of Nuclear Materials*, v 317, n 1, pp 1-12, 2003.
- [5] ZIELINSKI, A., SOBIESZCZYK, S. “Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications”, *International journal of hydrogen energy*, v 36, n 14, pp 8619-8629, 2011.
- [6] OTGONBAATAR, U., MA, W., YOUSSEF, M., et al., “Effect of Niobium on the Defect Chemistry and Oxidation Kinetics of Tetragonal ZrO<sub>2</sub>”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n 35, pp 20122–20131, 2014.
- [7] MOTTA, A.T. “Waterside Corrosion in Zirconium Alloys”, *JOM*, v.63, n 8, pp. 59-63, 2011
- [8] HOHENBERG, P., KOHN, W. “Inhomogeneous Electron Gas”, *Physical Review*, v. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [9] MUÑOZ, M.C., GALLEGO, S., BELTRÁN, J.I., et al., “Adhesion at metal-ZrO<sub>2</sub> interfaces”, *Surface Science Reports*, v. 61, pp 303–344, 2006.
- [10] FINNIS, M. W., PAXTON, A. T., METHFESSEL, M., et al., “Crystal Structures of Zirconia from First Principles and Self-Consistent Tight Binding”, *Physical Review Letters*, v. 81, n. 23, pp 5149–5152, 1998.
- [11] STAPPER, G., BERNASCONI, M., NICOLOSO, N., et al., “Ab initio study of structural and electronic properties of yttria-stabilized cubic zirconia”, *Phys. Rev. B*, v. 59, n. 2, pp 797–810, 1999.
- [12] KOHAN, A.F., CEDER, G., “Calculation of total energies in multicomponent oxides”, *Computational Materials Science*, v. 8, pp 142–152, 1997.
- [13] YAMAMOTO, M., CHAN, C.T., HO, K.M., et al., “First-principles calculation of oxygen adsorption on Zr(0001) surface: Possible site occupation between the second and the third layer”, *Physical Review B*, v. 54, n 19, pp 14111-14120, noviembre 1996.
- [14] EREMEEV, S.V., SCHMAUDER, S., HOCKER, S., et al., “Ab-initio investigation of Ni(Fe)/ZrO<sub>2</sub>(001) and Ni-Fe/ZrO<sub>2</sub>(001) interfaces”, *Surface Science*, v. 603, n. 14, pp. 2218–2225, 2009.
- [15] KRESSE, G., HAFNER, J., “Ab. initio molecular dynamics for liquid metals”, *Physical Review B*, v. 47, n.1, RC558-561, 1993.
- [16] FORTI, M. D., ALONSO, P. R., GARGANO, P. H., et al., “A DFT study of atomic structure and adhesion at the Fe(BCC)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interfaces”, *Surface Science*, v. 647, pp. 55–65, 2016.
- [17] PEARSON W. B., *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, 1 ed, Oxford, Pergamon, 1958.
- [18] TEUFER, G. “The crystal structure of tetragonal ZrO<sub>2</sub>”, *Acta Crystallographica*, v. 15, pp. 1187, 1962.
- [19] MOMMA, K., IZUMI, F. “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *Journal of Applied Crystallography*, v. 44, n. 6, pp. 1272-1276, 2011

- [20] RUSSEL, R.B. “On the Zr-Hf System”, *Journal of Applied Physics*, v. 24, n. 2, pp. 232, 1953.
- [21] WANG, Y., CURTAROLO, S., JIANG, C., *et al.*, “Ab initio lattice stability in comparison with CALPHAD lattice stability”, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v. 28, n.1, pp. 79–90, 2004
- [22] YAN-JUN, H., LIN, Z., XIANG-RONG, C., *et al.*, “Phase transition and elastic constants of zirconium from first-principles calculations”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 23, pp. 235230-235235, 2008.
- [23] MILMAN, V., PERLOV, A., REFSON, K., *et al.*, “Structural, electronic and vibrational properties of tetragonal zirconia under pressure: a density functional theory study”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 48, pp. 485404-485416, 2009.
- [24] ANISIMOV, V.I., ZAAENEN, J., ANDERSEN, O.K., “Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I”, *Physical Review B*, v. 44, n 3, pp. 943-954, 1991.
- [25] McCOMB, D. W. “Bonding and Electronic Structure in Zirconia Pseudopolymorphs Investigated by Electron Energy-Loss Spectroscopy”, *Physical Review B*, v. 54, n. 10, pp. 7094–7102, 1996 y referencias en él.
- [26] GARCIA, J. C., DESKINS, N.A., “Detailing Ionosorption over TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and HfO<sub>2</sub> from First Principles”, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, pp 16573–16581, 2012.
- [27] VITOS, L., RUBAN, A.V., SKRIVER, H.L., *et al.*, “The surface energy of metals”, *Surface Science*, v. 411, n. 1-2, pp. 186–202, 1998.
- [28] YAMAMOTO, M., CHAN, C. T., HO, Y K. M., “First principles calculations of the surface relaxation and electronic structure of Zr(0001)”, *Physical Review B*, v. 50, pp. 7932-7939, 1994.
- [29] UDAGAWA, Y., YAMAGUCHI, M., ABE, H., *et al.*, “Ab initio study on plane defects in zirconium–hydrogen solid solution and zirconium hydride”, *Acta Materialia*, v. 58, n. 11, pp. 3927–3938, 2010.
- [30] JIAN-MIN, Z., DOU-DOU, W., KE-WEI, X. “Calculation of the surface energy of hcp metals by using the modified embedded atom method”, *Applied Surface Science*, v. 253, n. 4, pp. 2018–2024, 2006.
- [31] YONGKUN, L., RONGSHAN, Q. “Surface energy and its anisotropy of hexagonal close-packed metals”, *Surface Science*, v. 630, pp. 195–201, 2014.
- [32] LANG, N. D., KOHN, W., “Theory of metal surfaces: Charge Density and Surface Energy”, *Physical Review B*, v. 1, n. 12, pp. 4555-4568, 1970.
- [33] METHFESSEL, M., HENNIG, D., SCHEFFLER, M., “Trends of the surface relaxations, surface energies, and work functions of the 4d transition metals”, *Physical Review B*, v. 46, n. 8, pp. 4816-4829, 1992.
- [34] NOORDHOEK, M.J., TAO, L., TSU-WU, C., *et al.*, “Mechanisms of Zr surface corrosion determined via molecular dynamics simulations with charge-optimized many-body (COMB) potentials”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 452, pp. 285–295, 2014.
- [35] CHRISTENSEN, A., CARTER, E.A. “First-principles study of the surfaces of zirconia”, *Physical Review B*, v. 58, n. 12, pp 8050-8064, 1998.