

## Tesis de Posgrado

# Difusión en interfaces : sistema Zr-Nb

Iribarren, Manuel José

1994

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Iribarren, Manuel José. (1994). Difusión en interfaces : sistema Zr-Nb. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2664\\_Iribarren.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2664_Iribarren.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Iribarren, Manuel José. "Difusión en interfaces : sistema Zr-Nb". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1994.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2664\\_Iribarren.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2664_Iribarren.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**  
**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales**

**DIFUSION EN INTERFASES. SISTEMA Zr-Nb.**

**AUTOR: MANUEL JOSE IRIBARREN**

**DIRECTOR: Dra. FANNY DYMENT**

Lugar de Trabajo:

**COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA**

**Departamento de Ciencia de los Materiales**

Tesis presentada para optar al título de Dr. en Ciencias Físicas

Bs As. julio de 1994

*tesis  
2664*

*G. R*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Dra. Fanny Dyment por su esmerada dedicación y preocupación en la dirección de este trabajo.

Al Grupo Difusión en el devenir de los tiempos: Fanny, Ruth, Silvia, Susana, Rosa, Lidia, Martha, Gustavo, Horacio, Daniel, Rodolfo, José. Algunos dedicados aún a la Ciencia; otros a la psicología, el paddle, la dirección empresarial, la música, la mecánica automotriz y la maternidad.

A todo el personal del Departamento de Materiales y de la Gerencia de Desarrollo por el permanente apoyo brindado.

Al Dr. Francisco Póvolo, mi Consejero de Estudios.

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, que financió parcialmente este trabajo por intermedio de becas de Iniciación y Perfeccionamiento.

Al convenio Argentino-Alemán: Proyecto A-9.4.2 "Diffusion along grain boundaries and interphase boundaries in systems of technological interest", en cuyo marco se realizó este trabajo.

A la Organización de Estados Americanos (OEA) a través del Proyecto Multinacional de Metalurgia y Tecnología de Materiales (PMM-OEA-CNEA).

Al Departamento de Física de la CNEA por facilitarme instalaciones y equipamiento del TANDAR para concretar las últimas mediciones con Zr.



## **RESUMEN**

Se determinaron en forma experimental los parámetros de difusión de Zr, Nb y Ni a lo largo de los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  de una aleación Zr-2.5%Nb, y de Ni en el volumen de la fase  $\beta$  de la aleación Zr-20%Nb. Se cubrió el rango de temperaturas más extenso posible compatible con la existencia de las fases y/o las posibilidades experimentales. Se emplearon técnicas convencionales de seccionamiento con radiotrazadores.

Los resultados obtenidos muestran que los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb se comportan como aceleradores de la difusión, con difusividades varios órdenes de magnitud mayores que el volumen de las fases respectivas. Esto se manifiesta aún en el caso del Ni, difusor ultrarrápido en aleaciones de base Zr. Se obtienen, en todos los casos, gráficos de Arrhenius rectos y bien definidos, lo que no se corresponde siempre con lo que sucede con la difusión en el volumen de algunos de los difusores estudiados.

Se distinguen dos tipos de mecanismos de difusión: tipo sustitucional para Zr y Nb e intersticial para Ni y se realizan aportes a la posibilidad de existencia de fenómenos de amorfización por difusión al estado sólido.

## **INDICE**

	<b>Pag</b>
I. Introducción-----	<b>1</b>
II. La difusión en bordes de interfase-----	<b>4</b>
III. El sistema Zr-Nb-----	<b>41</b>
IV. Trabajo experimental-----	<b>50</b>
V. Resultados-----	<b>65</b>
VI. Discusión-----	<b>92</b>
VII. Conclusiones-----	<b>136</b>
Apéndice I-----	<b>139</b>
Apéndice II-----	<b>143</b>
Referencias-----	<b>145</b>
Notas adicionales-----	<b>149</b>

## ***I. INTRODUCCION***

Un borde de grano puede definirse como la región de transición entre dos cristales adyacentes (granos) en un material monofásico, los que están en contacto y solo difieren en la orientación cristalográfica. Cuando la zona de transición entre dos granos ocurre entre dos fases de una aleación, se denomina borde de interfase. En él, las regiones adyacentes difieren tanto en orientación cristalográfica como en composición. La definiciones de borde de grano y borde de interfase excluye a la superficie libre de un cristal y a cualquier otro tipo de interfases sólido-gaseosa o sólido-líquido. Tanto los bordes de grano como los bordes de interfase no tienen entidad propia como defectos individuales, sino que existen sólo como la región de transición entre dos estructuras cristalinas, constituyendo una imperfección prácticamente bidimensional.

El proceso de transporte atómico debido al movimiento aleatorio de los átomos a lo largo del borde de grano se la denomina difusión por borde de grano. Los bordes de grano constituyen zonas cristalinas bidimensionales (5-10 Å de espesor) altamente desordenadas si los comparamos con las regiones cristalográficas contiguas, por lo que resulta natural que conformen un medio mucho más "abierto" para el movimiento atómico que las regiones adyacentes. Esto redundará en velocidades de migración por bordes de grano varios órdenes de magnitud mayores que las correspondientes al volumen de las regiones adyacentes. Lo mismo ha sido verificado para los bordes de interfase. Por este motivo, es frecuente referirse a este tipo de defectos como "caminos rápidos" o "corto-circuitos" para la difusión. Resulta interesante destacar que la cantidad de trabajos sobre difusión en borde de interfase es sensiblemente menor que los que se refieren a borde de grano [KAU88b], pudiendo atribuirse tanto a dificultades de índole experimental (la obtención de interfases naturales adecuadas para estudios de difusión constituye un obstáculo difícil de salvar) como teórico (los modelos matemáticos para difusión en borde de interfase son obtenidos como adaptaciones de los modelos de difusión en bordes de grano, con importantes aproximaciones simplificadoras). Al igual que en los casos de difusión en volumen, cabe para la difusión a lo largo de caminos rápidos la clasificación de autodifusión y heterodifusión, dependiendo del tipo de elemento difundente comparado con el o los de la matriz. No obstante, y a diferencia de lo que ocurre en el volumen de

la mayoría de los sistemas, tanto la heterodifusión en bordes de grano como la autodifusión y heterodifusión a lo largo de los bordes de interfase de aleaciones multicomponentes involucran procesos mucho más complicados que la relativamente simple autodifusión en borde de grano ya que el efecto de la segregación se manifiesta como muy relevante.

Es un hecho conocido que la mayoría de los cambios microestructurales que se producen en los materiales sólidos responden a procesos térmicamente activados y controlados por la difusión. Esta, a su vez, es fuertemente influenciada por las características propias del material y en particular por la estructura de defectos presentes. Los bordes de grano y bordes de interfase constituyen, tal como ya se ha señalado, defectos bidimensionales en los que el transporte de materia se realiza en forma mucho más rápida que en el volumen. Concretamente, a temperaturas en las que la difusión intragranular puede considerarse prácticamente nula, una apreciable aunque localizada cantidad de material puede estar desplazándose a lo largo de estos caminos rápidos. Esto implica que no sólo la difusión en sí misma, sino todos los fenómenos a ella asociados presentan en los bordes de grano e interfases una importante aceleración. Entre ellos, podemos mencionar: deformación plástica y corrosión a alta temperatura, estabilidad de precipitados en una matriz, sinterizado, tratamientos superficiales, transformaciones en estado sólido en general, etc. Es por eso que el estudio de la difusión incrementada por caminos rápidos tiene importancia directa en la comprensión de variados fenómenos.

El Zr, material base de aleaciones como el Zircaloy y el Zr-2.5%Nb ha encontrado un gran uso en la industria nuclear debido, en parte, a sus buenas propiedades mecánicas y su excelente resistencia a la corrosión. Se presenta por lo general en forma de agregados policristalinos, monofásicos como en el Zircaloy-2 y 4 y bifásico como en el Zr-2.5%Nb, por lo que tanto bordes de grano como límites de fase son defectos de gran importancia cuando se analiza y predice el comportamiento de estos materiales. El estudio de crecimiento bajo irradiación y creep en aleaciones de base Zr es de vital importancia a fin de poder predecir la duración en servicio de componentes estructurales en instalaciones nucleares tal como ocurre con los tubos de presión en los reactores tipo CANDU. La mayoría de los modelos desarrollados están basados en la teoría de las velocidades absolutas de reacción. Dentro de esta aproximación, los valores de las difusividades tanto de vacancias como de intersticiales determinan la magnitud del crecimiento y del creep a una dada temperatura. Al presente, todos estos modelos utilizan valores de

difusividades basados exclusivamente en estudios de autodifusión en volumen en Zr puro. Resulta entonces importante la caracterización, desde el punto de vista de la difusión, de los diferentes tipos de caminos rápidos, bordes de grano y bordes de interfase en las distintas aleaciones de base Zr.

La escasez de investigaciones sobre la auto y heterodifusión tanto en borde de grano en Zr- $\alpha$  como en borde de interfase de aleaciones bifásicas de base Zr llama la atención por tres razones fundamentales: a) desde un punto de vista tecnológico, por la amplia utilización del Zr tanto en la industria nuclear como en la química; b) desde un punto de vista básico, la autodifusión en Zr puro muestra un comportamiento atípico, [FLU63,DYM68,HOR84] y la heterodifusión de impurezas tales como Fe, Co y Ni exhibe parámetros de difusión que corresponden a la clasificación de difusores ultra-rápidos [HOO72,KID81,NAK88,HOO88,AZA92], con difusividades varios órdenes de magnitud superiores a los de la autodifusión; c) en los últimos años, el Zr, juntamente con el Ti, ha ganado interés en el campo de las investigaciones sobre sistemas amorfos, al constituirse en el material base por excelencia para estudios de procesos de amorfización por difusión en estado sólido cuando se lo combina con elementos ultra-rápidos, como es el caso del Fe, Co y Ni [VRE86,EHR88].

Resulta interesante, a la luz de lo expuesto, preguntarse si las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb constituyen efectivamente caminos rápidos para la autodifusión de Zr y Nb, y qué relación guardan entre sí. El mismo interrogante surge en cuanto a la heterodifusión de solutos ultra-rápidos como el Ni, ya que, siendo su difusividad en Zr- $\alpha$  tan alta (del orden de lo que se observa para bordes de grano en elementos sustitucionales que difunden por el mecanismo de vacancias) cabe preguntarse si se podrá apreciar alguna diferencia con respecto al volumen al estudiar la difusión por bordes de interfase.

Se presentan en esta tesis los trabajos experimentales llevados a cabo a fin de determinar los parámetros de difusión de Zr y Nb a lo largo de las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb como asimismo la heterodifusión de Ni en las mismas interfases, complementadas con mediciones en volumen en aleaciones de base Zr.

## **II. LA DIFUSION EN BORDES DE INTERFASE.**

La modelización de los procesos difusivos que tienen lugar a lo largo de las interfases es complejo. Resulta necesario hacer una breve referencia a la difusión en volumen y posteriormente un concreto enfoque de la difusión en borde de grano a fin de obtener la matemática correspondiente a difusión en borde de interfase de una forma natural. Esto se verá en las secciones que siguen.

### **II.1 Difusión en volumen.**

En 1855, Fick fue el primero en reconocer la semejanza entre dos procesos: la difusión de materia y la transferencia de calor por conducción [FIC55]. Propuso entonces las siguientes leyes de la difusión en analogía con las de conductividad térmica:

1. En un material isótropo, la velocidad de transferencia de difundente a través de una unidad de área de una sección normal a la dirección de difusión (o en otra palabras el flujo de difundente  $J$ ), es proporcional al gradiente de concentración del difundente en la dirección de difusión. Expresado matemáticamente, esto significa:

$$\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla}c \quad (1)$$

donde  $\vec{\nabla}$  es el operador gradiente y  $c$  es la concentración del elemento difundente (expresado en masa por unidad de volumen) y  $D$  es una constante de proporcionalidad llamado coeficiente de difusión, que expresa una medida de la velocidad de difusión de los átomos difundentes.

Para difusión unidireccional (en nuestro caso el eje  $x$ ), la expresión 1 se reduce a:

$$J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

Si bien esta particularización parece una trivialidad, la mayoría de las determinaciones experimentales de coeficientes de difusión se logran solamente bajo condiciones de flujo unidireccional.

La relación expresada por la ecuación 1 se conoce como 1º Ley de la difusión o 1º Ley de Fick y satisface el hecho empírico que el flujo  $J$  tiende a cero cuando la concentración del difundente se hace constante. Además, el signo negativo en esta ecuación indica que el flujo de difundente ocurre en el sentido de la disminución de la concentración. En el Sistema Internacional  $D$  debe expresarse en  $m^2/s$ . Es necesario mencionar que  $D$  puede ser, en general dependiente de la concentración, y por consiguiente de las coordenadas espaciales y temporales.

2. Para las determinaciones experimentales usuales de  $D$  en sólidos, la ecuación 1 no es apropiada, ya que requiere condiciones estacionarias, tanto para el flujo como para el gradiente de concentración. Alcanzar un estado estacionario en el caso de la difusión en sólidos es difícil bajo las condiciones experimentales normales. Es posible obtener una forma más conveniente de la ecuación 1 si consideramos el balance de difundente a través de un elemento de volumen de la matriz, de forma de obtener:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad (3)$$

Si suponemos a  $D$  como independiente de la posición, lo que implica independencia de la concentración y del tiempo, la combinación de las ecuaciones 1 y 3 conduce a:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (4)$$

donde  $\nabla^2$  es el operador Laplaciano. La expresión 4 es la llamada 2º Ley de la difusión o 2º Ley de Fick.

Cabe acotar que las leyes de Fick son válidas aún en caso de que existan otros gradientes que no sean de concentración, como ser campos eléctricos o gradientes de tensiones.

Las soluciones analíticas a la 2º ecuación de difusión pueden ser obtenidas a partir de una amplia variedad de condiciones iniciales y de contorno [CRA64]. Nos referiremos aquí solamente al caso de aquellas directamente relacionadas con la cinética de la difusión por borde de grano y borde de interfase. En todas ellas supondremos que los distintos

coeficientes de difusión son constantes, esto es, independientes de la concentración, la posición y el tiempo y que la matriz está constituida por un medio semi-infinito, isótropo y homogéneo. Como además los experimentos están diseñados de forma tal que la difusión es unidireccional, la ecuación de difusión 4 se reduce a:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5)$$

Las condiciones más usuales son las conocidas como fuente instantánea y fuente constante. Describamos brevemente ambas.

a) Fuente instantánea: Es el caso de la difusión en una muestra semiinfinita inicialmente libre de difundente a partir de una fuente constituida por una delgada capa del material a difundir ubicada en  $x = 0$ . La solución de la ecuación 5 en este caso resulta:

$$c(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (6)$$

donde M es la cantidad de difundente por unidad de área y t es el tiempo medido a partir de  $t=0$  durante el que ocurrió el proceso de difusión a una temperatura fija T. Esta ecuación nos muestra que para un proceso de difusión en volumen unidireccional en x, los perfiles de isoconcentración corresponden a líneas rectas paralelas a la superficie  $x = 0$  de la muestra. Entonces, la concentración media a una profundidad x a partir de la superficie es:

$$\langle c(x,t) \rangle = c(x,t) \cdot A \quad (7)$$

donde A es el área de la muestra y la relación

$$-\frac{d(\ln(c))}{d(x^2)} = \frac{1}{4Dt} \quad (8)$$

nos permite obtener finalmente el valor de D:

$$D = -\frac{1}{4 \cdot \frac{d(\ln(c))}{d(x^2)} \cdot t} \quad (9)$$

b) Fuente constante: Corresponde al caso de tener ubicada en  $x=0$  una fuente constante, esto es,  $c(0,t) = c_0$  para todo  $t$  ( $c_0$  tiene las dimensiones de una densidad volumétrica). En esta situación, la solución de la ecuación 5 es:

$$c(x,t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (10)$$

El coeficiente de difusión  $D$  puede ser obtenido comparando la expresión de la concentración media con las mediciones experimentales de la distribución del difundente.

La dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura obedece en general a una relación del tipo Arrhenius, esto es:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (11)$$

donde  $R$  es la constante de los gases,  $T$  la temperatura absoluta,  $D_0$  el factor pre-exponencial o factor de frecuencia y  $Q$  la energía de activación del proceso. Los factores  $D_0$  y  $Q$  son los llamados parámetros de difusión o parámetros de Arrhenius y contienen la información de los factores físicos intervinientes en el proceso.

En lo que sigue, utilizaremos el símbolo  $D$  para indicar el coeficiente de difusión en volumen y  $D_b$  y  $D_i$  para los coeficientes de difusión en borde de grano e interfase respectivamente. La misma relación de subíndices se utilizará para el resto de los parámetros de difusión.

## ***II.2 Difusión en borde de grano.***

### ***II.2.1 Desarrollo histórico.***

Una de las más antiguas evidencias sobre la ocurrencia de procesos de difusión por borde de grano data de 1927, cuando Clausing [CLA27] interpretó parte de sus resultados sobre electroemisión en alambres de tungsteno toriado sobre la base de difusión preferen-

cial de Torio a lo largo de los bordes de grano en alambres de Tungsteno, coincidiendo con sugerencias que al respecto habían ensayado Dushman y Koller en el mismo sistema tres años antes. Sin embargo, solo diez años más tarde, Langmuir [LAN34] reportó la primera interpretación cuantitativa del fenómeno.

En efecto, utilizando los datos de Dushman y Koller, señaló que los coeficientes de difusión de Th en bordes de grano de W eran  $10^3$  veces mayores que los correspondientes al volumen en el rango de temperatura estudiado, (1900-2400) K. La energía de activación en borde de grano  $Q_b$  por él calculada resultaba ser considerablemente menor que la correspondiente al volumen,  $Q$ , dando  $Q_b/Q = 0.75$ . Él consideró a ésta como una prueba de la existencia de dos mecanismos diferentes de difusión en los alambres de tungsteno toriado. Los valores de la energía de activación y del factor de frecuencia en borde de grano,  $D_{ob}$ , publicados por Langmuir:  $Q_b = 376.6$  kJ/mol y  $D_{ob} = 7.41 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s, constituyen probablemente, los primeros resultados experimentales publicados en la literatura sobre difusión en borde de grano.

Por aquellos años, se registraron diferentes evidencias de la difusión por bordes de grano, aunque todas las experiencias tuvieron carácter de cualitativas. Con el advenimiento de los isótopos radioactivos a nivel experimental, comenzó a advertirse en forma directa por métodos autorradiográficos el papel de los bordes como caminos preferenciales para la difusión. En este sentido, podemos citar los trabajos de Montel, Fensham y Barnes [MON29,FEN50,BAR50]. Fueron precisamente los datos obtenidos por las autorradiografías de Barnes, quien estudiaba la difusión de Cu en Ni, los que posibilitaron a Le Claire [LEC51], años más tarde, interpretar correctamente el fenómeno y establecer que:  $D_b/D = 8 \times 10^5$  a 1273 K, para la difusión de Cu en Ni.

Ya por esos años otros fenómenos relacionados con el transporte atómico mostraban que los valores de los coeficientes de difusión en volumen medidos eran varios órdenes de magnitud menores que los necesarios para explicar fenómenos tales como el crecimiento de precipitados laminares durante la precipitación discontinua [TUR55]. Por otra parte, ya estaba aceptado que tanto la teoría, y como consecuencia, las soluciones para la difusión en volumen en materiales homogéneos no se podía aplicar directamente a la evaluación de los coeficientes de difusión en borde de grano, ya que la migración del difundente a lo largo del borde de grano estaba invariablemente acompañado por fenómenos de difusión lateral hacia los granos adyacentes, lo que tornaba altamente anisótropo

al proceso de difusión. Sólo luego del primer modelo teórico sobre difusión en borde de grano, propuesto por Fisher en 1951 [FIS51], fué posible sistematizar los métodos experimentales de forma tal de obtener resultados cuantitativamente confiables.

Fisher consideró al borde de grano como una estrecha región uniforme de ancho  $\delta$  de dimensiones atómicas embebida en un cristal semi-infinito, en el que el coeficiente de difusión  $D_b$  dentro del borde era mucho mayor que el correspondiente al resto del cristal,  $D$ . Él resolvió este problema considerando la difusión del material hacia los costados del borde, pero despreciando la contribución del difundente que hubiera provenído directamente por volumen desde la superficie libre del cristal. Mostró además que bajo las condiciones en que la difusión por borde de grano predomina,  $D_b/D > 10^5 - 10^6$ , se verificaba una linealidad entre el logaritmo de la concentración media de una capa delgada paralela a la superficie libre del cristal ubicada a una profundidad  $x$ ,  $\langle c(x,t) \rangle$ , con la penetración  $x$ . Esto marcó una diferencia con el caso de difusión en volumen donde esta relación es parabólica. La solución de Fisher, que desarrollaremos en este capítulo, a pesar de no ser exacta (pues realiza una considerable serie de aproximaciones simplificadoras) es extremadamente simple y confiable, hecho demostrado por ser aún extensamente empleada para la evaluación de los coeficientes de difusión en borde de grano.

Soluciones exactas para la difusión en borde de grano fueron desarrolladas por Whipple en 1954 para fuente constante [WHI54] y por Suzuoka en 1961 para fuente instantánea [SUZ61]. A pesar de ser trabajos importantes desde un punto de vista básico, la matemática que conllevan los hacen poco aptos para una utilización experimental directa. Estos estudios sobre difusión en borde de grano fueron seguidos en tiempo por otro muy importante de Levine y McCallum [LEV60], quienes desde un punto de partida diferente demostraron que en la región donde predomina la difusión por borde de grano,  $\ln \langle c \rangle$  varía linealmente con  $x^{6/5}$  y no con  $x$ . Un muy importante análisis de los trabajos de Fisher, Whipple y Suzuoka por parte de Le Claire [LEC63] permitió extraer conclusiones que, junto con el trabajo de Levine y McCallum, constituyen la base de la rutina de aplicación de los modelos a las técnicas experimentales actuales.

De todas formas, la aplicación de los modelos anteriormente mencionados permite obtener el valor  $\delta D_b$  y son estrictamente válidos para el caso de autodifusión en bordes

de grano de materiales puros. Para heterodifusión y para difusión en sistemas multicomponentes, debemos tener en cuenta los problemas de segregación en los bordes de grano. El primer trabajo en el que se incorporan los efectos de la segregación en bordes de grano se debe a Bokshstein, Magidson y Svetlov en 1958 [BOK58], pero el desarrollo principal se debe a los trabajos de Gibbs [GIB66]. En él se establece que  $\delta D_b$  debe ser reemplazado por  $s\delta D_b$ , donde  $s$  es el factor de segregación. La dificultad de conocer el valor de  $s$  en función de la temperatura para distintos sistemas, hace que la determinación de cada uno de los parámetros que conforman la expresión  $s\delta D_b$  resulte complicada. De allí que la mayoría de los trabajos experimentales sobre difusión en borde de grano al presente se refieran a autodifusión.

La relación entre la estructura de los bordes de grano con los parámetros de difusión ha sido profusamente estudiada al presente, principalmente en bicristales, aunque el cuerpo de datos experimentales es relativamente escaso como para sustentar una teoría definitiva al respecto ya que la cantidad de experiencias que es necesario cubrir es muy alta. La relación entre la estructura de los bordes de grano y los parámetros de difusión en policristales en general y no en bicristales no es tan clara, ya que en este caso, dichos parámetros constituyen un promedio estadístico de los bordes entre los diferentes granos.

Tal como fue dicho anteriormente, y a pesar que debido a recientes desarrollos tanto teóricos como experimentales, el conocimiento de la difusión en borde de grano se ha incrementado notablemente, muchas cuestiones, tales como la influencia de las impurezas, segregación y estructura están solo parcialmente respondidas. Importantes campos, además, tales como difusión en borde de grano en no-metales y, particularmente, la difusión a lo largo de bordes de interfase en aleaciones policristalinas se encuentran en un estado preliminar de investigaciones.

### ***II.2.2 Modelo de borde aislado.***

La mayoría de los desarrollos matemáticos de difusión en borde de grano están basados en el modelo de borde de grano aislado, propuesto inicialmente por Fisher [FIS51]. Aunque lejos de la realidad, el modelo puede ser directamente aplicado en ciertos casos, como en autodifusión en bicristales. En este modelo, el borde de grano es tratado

como una estrecha región de alta difusividad, semi-infinita e isótropa, de ancho uniforme, que delimita dos regiones cristalinas de baja difusividad comparada con el borde, de forma tal que éste resulta perpendicular al plano de la superficie que contiene inicialmente el difundente.

Llamemos  $x$  a la dirección perpendicular al plano  $yz$  que contiene la superficie de la muestra, tal como lo indica la Figura II.1. Al efectuar el recocido de difusión, el transporte de material se realiza a lo largo del eje  $x$ , tanto en el volumen como a lo largo del borde de grano. Como la difusividad a lo largo del borde de grano es mucho mayor que en el volumen, el difundente penetra mucho más profundamente por el borde que por cualquier otra región. Se genera entonces un gradiente de concentración en la dirección  $y$  y por lo que el material comienza a "filtrarse" hacia el interior de los cristales adyacentes. Por consiguiente, y al ser el dibujo perfectamente simétrico respecto del eje  $z$ , la cantidad total de difundente en una coordenada  $(x,y)$  del plano de la Figura II.1 proviene de dos contribuciones: una directamente desde la fuente (plano  $x=0$ ) y otra desde el borde de grano (plano  $y=0$ ). Como  $D \ll D_b$ , la contribución directa por el volumen decrece mucho más rápidamente con la distancia que la correspondiente por borde de grano, por lo que, a distancias muy alejadas de la superficie, el difundente proviene casi enteramente desde el borde de grano.

La aplicación de las leyes de Fick al modelo de borde aislado se hace en base a las siguientes hipótesis:

1. Las ecuaciones de Fick para la difusión se cumplen tanto en el cristal como en el borde de grano.
2. Los coeficientes de difusión  $D$  y  $D_b$  son isótropos e independientes de la concentración, posición y tiempo.
3. El flujo del difundente es contínuo en la interfase borde/cristal. Esto significa que la concentración del difundente y el flujo (dado por la 1ª Ley de Fick) son contínuos en  $y = \pm \delta/2$ .
4. El ancho del borde de grano es tan pequeño que la variación de concentración a través de él (en la dirección  $y$ ) es despreciable.

Aplicando la 2ª Ley de Fick tanto dentro del borde de grano como en el volumen, bajo la condición que tanto  $D$  como  $D_b$  se mantengan constantes, obtenemos:

$$\frac{dc_b}{dt} = D_b \nabla^2 c_b \quad |y| \leq \frac{\delta}{2} \quad (12)$$

$$\frac{dc_g}{dt} = D \nabla^2 c_g \quad |y| \geq \frac{\delta}{2} \quad (13)$$

donde  $c_b$  y  $c_g$  son las concentraciones de difundente en el borde de grano y en el cristal respectivamente. Como el plano  $xy$  constituye un plano de simetría, tal como puede verse en la Figura II.1, las expresiones 12 y 13 se reducen a:

$$\frac{dc_b(x,y,t)}{dt} = D_b \left[ \frac{\partial^2 c_b}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_b}{\partial y^2} \right] \quad |y| \leq \frac{\delta}{2} \quad (14)$$

$$\frac{dc_g(x,y,t)}{dt} = D \left[ \frac{\partial^2 c_g}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_g}{\partial y^2} \right] \quad |y| \geq \frac{\delta}{2} \quad (15)$$

La aplicación de la hipótesis de continuidad en la interfase borde de grano-cristal conduce a las siguientes condiciones de contorno:

$$c_b\left(\pm \frac{\delta}{2}, x, t\right) = c_g\left(\pm \frac{\delta}{2}, x, t\right) \quad (16)$$

$$D_b \left[ \frac{\partial c_b(x,y,t)}{\partial y} \right]_{|y|=\frac{\delta}{2}} = D \left[ \frac{\partial c_g(x,y,t)}{\partial y} \right]_{|y|=\frac{\delta}{2}} \quad (17)$$

Tomando en cuenta que  $\delta$  es muy pequeño y que  $D_b \gg D$ , las ecuaciones 14 y 15 nos muestran que:

$$\left( \frac{\partial c_b}{\partial t} \right)_{|y|=\frac{\delta}{2}} \ll \left( \frac{\partial c_g}{\partial t} \right)_{|y|=\frac{\delta}{2}} \quad (18)$$

Además, al ser el perfil de concentración simétrico respecto de  $y = 0$ , podemos hacer una expansión en serie de Taylor de  $c_b(x,y,t)$  alrededor de  $y = 0$ , lo que conduce a:

$$c_b(x,y,t) = c_{b0} + \left(\frac{y^2}{2}\right)c_{b2} + \dots$$

(19)

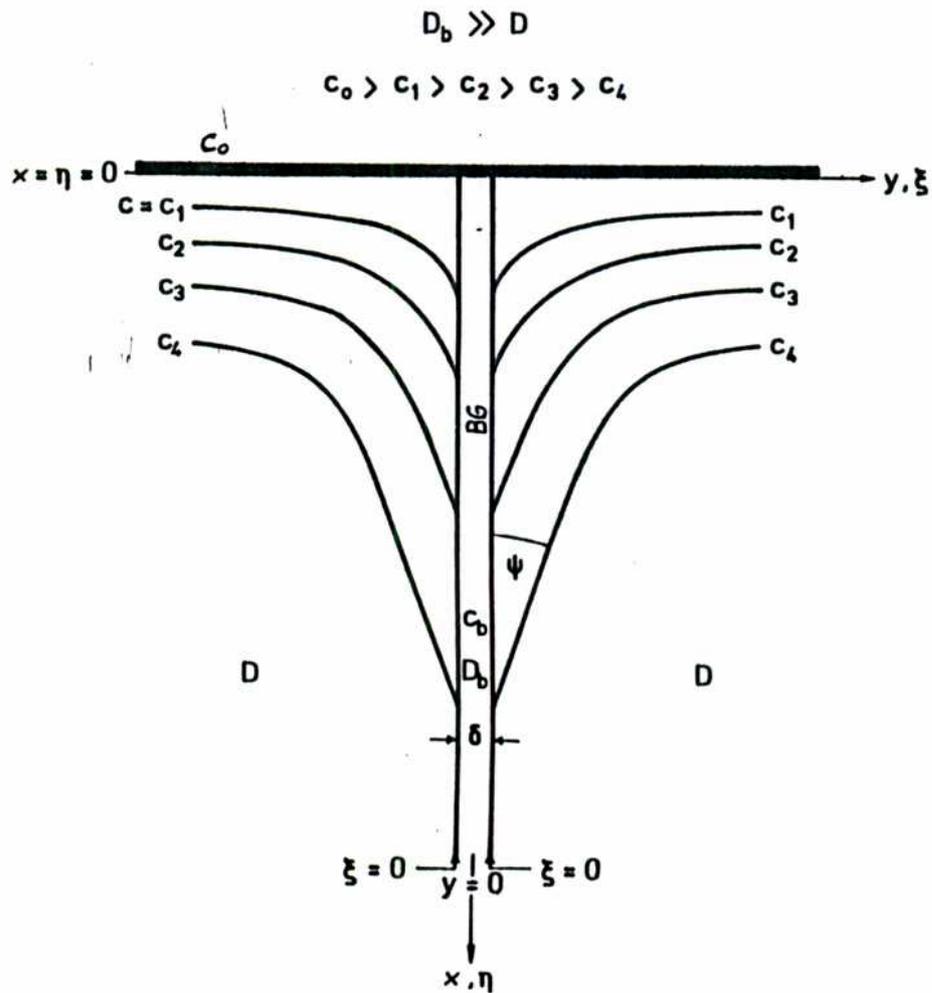


Figura II.1: Difusión por borde de grano. Modelo de borde aislado.

donde

$$c_{b0} = c_b(x,0,t) \tag{20}$$

$$c_{b2} = \left( \frac{\partial^2 c_b(x,y,t)}{\partial y^2} \right)_{y=0} \tag{21}$$

por lo que, reemplazando las expresiones 19, 20 y 21 en 14 y despreciando términos de orden superior, obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( c_{b0} + \frac{y^2}{2} c_{b2} \right) = D_b \left[ \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left( \frac{y^2}{2} c_{b2} \right) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( c_{b0} + \frac{y^2}{2} c_{b2} \right) \right] \quad (22)$$

la que, de acuerdo a la hipótesis 4, despreciando términos del orden de  $\delta^2$  y especializada en  $y = \pm \delta/2$ , se reduce a:

$$\frac{\partial c_{b0}}{\partial t} = D_b c_{b2} + \frac{\partial^2 c_{b0}}{\partial x^2} \quad (23)$$

Si tomamos nuevamente el desarrollo 19 y lo reemplazamos en las ecuaciones 14 y 15, obtenemos, despreciando términos del orden de  $\delta^2$ :

$$c_{b0} = c_g \left( \pm \frac{\delta}{2}, x, t \right) \quad (24)$$

$$\left| \frac{D_b \delta c_{b2}}{2} = D \frac{\partial c_g}{\partial y} \right|_{|y| = \frac{\delta}{2}} \quad (25)$$

Combinando las ecuaciones 23, 24 y 25, obtenemos la condición de contorno para  $c_g$  en  $y = \pm \delta/2$ :

$$\left| \frac{\partial c_g}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 c_g}{\partial x^2} + \frac{2D}{\delta} \frac{\partial c_g}{\partial y} \right|_{|y| = \frac{\delta}{2}} \quad (26)$$

El primer término en la ecuación 26 representa el cambio de concentración debido a la difusión dentro del borde de grano, mientras que el segundo término representa la variación de concentración debido a la filtración lateral a través de las dos paredes que constituyen el plano de separación entre el cristal y la región del borde de grano propiamente dicha, en  $y = \pm \delta/2$ . De esta manera, el problema matemático se limita a la solución de la ecuación 15, sujeta a la condición de contorno dada por la expresión 26. Deberá cumplir además, con las condiciones iniciales y de contorno adicionales dadas por el tipo de fuente de difundente elegido para la experiencia.

### II.2.3 Solución de Fisher para fuente constante.

Fisher resolvió el problema para el caso de una fuente constante en  $x=0$ . Las condiciones iniciales establecidas por él fueron:

$$c(0,y,t) = c_0 \cdot H(t) \quad (27)$$

$$c(x,y,0) = 0 \quad \text{para } x > 0 \quad (28)$$

$$c(y,\infty,t) = 0 \quad (29)$$

donde  $c(x,y,t)$  representa la concentración instantánea del difundente en un punto cualquiera de la probeta,  $c_0$  es una constante cuyas dimensiones son de densidad volumétrica y  $H(t)$  es la función de Heaviside definida por:

$$H(t) = \begin{cases} 1 & \text{para } t \geq 0 \\ 0 & \text{para } t < 0 \end{cases} \quad (30)$$

Con el propósito de obtener soluciones analíticas, Fisher hizo las siguientes aproximaciones:

1. La difusión dentro del grano ocurre primariamente normal al borde de grano debido a la filtración del difundente desde el borde. La contribución por difusión directa desde la fuente hacia el interior del grano, a lo largo de la dirección  $x$  se supone despreciable.

2. A partir de una evaluación numérica de las ecuaciones 15 y 26, bajo la aproximación 1, Fisher observó que la variación de concentración dentro del borde de grano disminuía muy bruscamente con el tiempo. Por lo tanto, con respecto a la difusión en el cristal, la distribución de concentración dentro del borde es característico de cierto tiempo  $t$  muy

próximo a cero, esto es:  $\frac{\partial c_b}{\partial t}(x,t) \approx 0$

De acuerdo a la aproximación 1,  $\frac{\partial^2 c_g}{\partial x^2} \approx 0$ , por lo que la ecuación 15 se reduce a:

$$\frac{\partial c_g(x,y,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_g(x,y,t)}{\partial y^2} \quad (31)$$

La aproximación 2 implica que el borde de grano puede ser considerado como una fuente constante para la difusión hacia el interior del grano. En este caso, el perfil de concentración afuera del borde de grano, que resultaría de la solución de la ecuación 31, está dada aproximadamente por la solución para la difusión en un medio semiinfinito homogéneo a partir de una fuente constante, esto es:

$$c_g(x,y,t) = c_b(x,t) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(y-\delta/2)}{(Dt)^{1/2}} \right] \approx c_b(x,t) \operatorname{erfc} \left[ \frac{y}{2(Dt)^{1/2}} \right] \quad (32)$$

donde hemos definido la función error complementaria como:

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} \exp(-u^2) du \quad (33)$$

La aproximación  $\frac{\partial c_b(x,t)}{\partial t} \approx 0$ , aplicada a la condición de contorno 26, conduce a:

$$\left| \frac{\partial c_b(x,t)}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 c_b(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2D}{\delta} \frac{\partial c_g}{\partial y} \right|_{|y|=\delta/2} \approx 0 \quad (34)$$

Sustituyendo  $c_g$  (ecuación 32) en la expresión 34, y utilizando:

$$\frac{\partial \operatorname{erfc} z}{\partial z} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-z^2) \quad (35)$$

obtenemos:

$$\frac{\partial^2 c_b(x,t)}{\partial x^2} - 2 \left( \frac{D}{t} \right)^{1/2} \frac{c_b}{\sqrt{\pi} \delta D_b} \cdot \exp \left( \frac{-\delta^2}{16Dt} \right) \approx 0 \quad (36)$$

Podemos despreciar  $\exp(-\delta^2/16Dt)$  en la ecuación 36, pues:

$$\begin{aligned} \text{para } (Dt)^{1/2} = 25\delta, \exp\left(\frac{-\delta^2}{16Dt}\right) &= 0.9999 \\ \text{para } (Dt)^{1/2} = 2.5\delta, \exp\left(\frac{\delta^2}{16Dt}\right) &= 0.99 \end{aligned} \quad (37)$$

obteniendo:

$$\frac{\partial^2 c_b(x,t)}{\partial x^2} = 2\left(\frac{D}{t}\right)^{1/2} \frac{c_b}{(\sqrt{\pi} \delta D_b)} \quad (38)$$

La expresión 38 es una ecuación diferencial de segundo orden. Sujeta a la condición de contorno  $c_b \rightarrow 0$  cuando  $x \rightarrow \infty$ , tiene como solución:

$$c_b = c_0 \exp\left[-\frac{2^{1/2} D^{1/4} x}{(\pi t)^{1/4} (\delta D_b)^{1/2}}\right] \quad (39)$$

A partir de las ecuaciones 32 y 39, la concentración en el cristal está dada por:

$$c_g(x,y,t) = c_0 \exp\left[-\frac{2^{1/2} D^{1/4} x}{(\pi t)^{1/4} (\delta D_b)^{1/2}}\right] \cdot \operatorname{erfc}\left[\frac{(y-\delta/2)}{2(Dt)^{1/2}}\right] \quad (40)$$

La ecuación 40 es la llamada solución de Fisher. Para un valor fijo de tiempo de recocido  $t$ , dicha ecuación permite obtener los contornos de isoconcentración de la Figura II.1.

A pesar que la solución de Fisher es analítica y se evalúa muy fácilmente para cualquier valor tanto de las coordenadas espaciales como del tiempo, la aplicación de la misma a determinaciones experimentales no es directa, sino que es necesario calcular la concentración media del difundente en una delgada capa del material de la muestra paralela a la superficie de la misma [LEY63]. La cantidad total del difundente ubicado entre  $x-dx/2$  y  $x+dx/2$  está dada por la integral:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{x-\frac{dx}{2}}^{x+\frac{dx}{2}} c(x,y,t) \, dx \, dy \, dz \quad (41)$$

Considerando que el espesor de la capa es lo suficientemente delgado como para suponer

que la concentración no depende de x dentro de ella, la expresión 41 se transforma en:

$$L_z dx \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} c(x,y,t) dy \quad (42)$$

donde  $L_z$  y  $L$  son las dimensiones del bicristal en las direcciones z e y respectivamente.

Por lo tanto, la concentración media a una profundidad x estará dada por:

$$\langle c(x,t) \rangle = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} c(x,y,t) dy \quad (43)$$

Si por razones de simplicidad suponemos que el borde de grano se encuentra en el medio del cristal, la expresión anterior puede ser reemplazada por:

$$\langle c(x,t) \rangle = \frac{1}{L} \left[ \int_{-\frac{\delta}{2}}^{-\frac{L}{2}} c_g(x,y,t) dy + \int_{-\frac{\delta}{2}}^{\frac{\delta}{2}} c_b(x,y,t) dy + \int_{\frac{\delta}{2}}^{\frac{L}{2}} c_g(x,y,t) dy \right] \quad (44)$$

Como  $c_b$  es aproximadamente constante en el borde de grano y  $c_g$  está representado por una función par para y, obtenemos:

$$\langle c(x,t) \rangle = \frac{1}{L} \left[ c_b(x,y,t) \cdot \delta + 2 \int_{\frac{\delta}{2}}^{\frac{L}{2}} c_g(x,y,t) dy \right] \quad (45)$$

Como la cantidad de difundente presente dentro del borde de grano es despreciable frente a la que existe en el resto de la muestra (por ser  $\delta \ll L$ ), podemos despreciar el primer término del miembro de la derecha de la expresión 45 frente al segundo y nos queda:

$$\langle c(x,t) \rangle = \frac{2}{L} \int_{\frac{\delta}{2}}^{\frac{L}{2}} c_g(x,y,t) dy \quad (46)$$

Por lo que, sustituyendo el valor de  $c_g$  de la expresión 40 en la 46, obtenemos:

$$\langle c(x,t) \rangle \propto \exp \left[ -\frac{2^{1/2} D^{1/4} x}{(\pi t)^{1/4} (\delta D_b)^{1/2}} \right] \quad (47)$$

En la expresión 47 no es preciso obtener un valor exacto de la constante de proporcionalidad.

lidad. La concentración media de una delgada capa de la muestra, luego de un recocido durante un tiempo  $t$ , a una profundidad  $x$  a partir de la superficie inicial de localización del difundente varía exponencialmente con la profundidad  $x$ . Por consiguiente, la representación de  $\ln\langle c \rangle$  en función de  $x$  conduce a una recta de cuya pendiente:

$$-\frac{\partial \ln\langle c \rangle}{\partial x} = \frac{2^{1/2} D^{1/4} x}{(\pi t)^{1/4} (\delta D_b)^{1/2}} \quad (48)$$

podemos extraer el valor de  $\delta D_b$ :

$$\delta D_b = 2 \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \left( -\frac{\partial \ln\langle c \rangle}{\partial x} \right)^{-2} \quad (49)$$

La expresión 49 es conocida como la solución de Fisher.

#### ***II.2.4 Solución de Whipple. Fuente constante.***

Una solución exacta para el caso de difusión a partir de una fuente constante en un borde aislado, fué propuesto inicialmente por Whipple [WHI54], usando el método de transformadas de Fourier-Laplace. Esta solución es válida solamente dentro del modelo de de borde aislado y cumpliendo las mismas condiciones iniciales y de contorno establecidas para el desarrollo de la solución de Fisher. Esto es, la solución de Whipple, al igual que la de Fisher, es solamente válida para bordes de grano angostos, donde  $D_b \gg D$ , ambos independientes de la concentración, posición y tiempo, y con la suposición de continuidad de flujo en la interfase cristal/borde.

#### ***II.2.5 Solución exacta.***

Aplicando técnicas de transformada de Fourier-Laplace, y definiendo:

$$\xi = \frac{\left(y - \frac{\delta}{2}\right)}{(Dt)^{1/2}} \quad (50)$$

$$\eta = \frac{x}{(Dt)^{1/2}} \quad (51)$$

$$\beta = \frac{(\Delta - 1)\delta}{2(Dt)^{1/2}} = \frac{\delta D_b}{2D^{3/2}t^{1/2}} \quad (52)$$

$$\Delta = \frac{D_b}{D} \quad (53)$$

podemos escribir la solución como:

$$c_g(\xi, \eta, \beta) = c_1(\eta) + c_2(\xi, \eta, \beta) \quad (54)$$

En esta ecuación:

$$c_1 = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right) \quad (55)$$

es la contribución por difusión en volumen desde una fuente constante en  $(x = 0)$ , y

$$c_2 = \frac{c_0 \eta}{2\pi^{1/2}} \int_1^\Delta \frac{\exp(-\eta^2/4\sigma)}{\sigma^{3/2}} \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta - 1}{\Delta - \sigma}\right)^{1/2} \left(\xi + \frac{\Delta - 1}{\beta}\right)\right] d\sigma \quad (56)$$

representa la contribución a partir del borde de grano. Las cuatro cantidades adimensionales definidas anteriormente son muy convenientes a fin de formular una descripción analítica de la difusión en borde de grano. En términos físicos  $\eta$  representa, para una dada profundidad, la extensión de la influencia de la difusión directa por volumen desde la fuente hacia el cristal. Cuanto menor es  $\eta$ , mayor es dicha influencia.  $\xi$ , por otra parte, representa, para una dada distancia desde el plano del borde de grano, la extensión de la difusión por volumen lateral desde el borde de grano hacia el interior del cristal. El parámetro  $\Delta$  representa simplemente la relación entre la difusividad en borde de grano comparada con la de volumen y su valor es siempre  $\gg 1$ .

Resulta interesante detenerse un instante a fin de poder relacionar los parámetros anteriores con la factibilidad de determinación experimental de coeficientes de difusión en borde de grano. En efecto, en un proceso de difusión a partir de una superficie inicial, y a medida que el tiempo aumenta, la diferencia de concentración entre el alto valor en el borde de grano y sus inmediaciones va disminuyendo hasta nivelarse paulatinamente, lo que torna dificultoso poder revelar la difusividad incrementada en el borde. Como el parámetro  $t$  interviene en las ecuaciones 50, 51 y 52, puede estimarse que solo un valor de  $\beta > 10$  garantiza una determinación precisa y confiable de  $D_b$ . La elección adecuada de los valores de los tiempos de recocidos de difusión dependen casi exclusivamente de esa condición, obteniéndose lo que se conoce en la literatura como distintas cinéticas de difusión en borde de grano. Esto se verá más adelante.

### **II.2.6 Solución de Suzuoka. Fuente instantánea.**

Suzuoka [SUZ61] trabajó en la solución del modelo de borde aislado para el caso de difusión a partir de una fuente instantánea (depósito delgado), extendiéndolo posteriormente a policristales de granos cúbicos. Las condiciones de contorno e iniciales para este caso son:

$$c(x,y,t) = M \delta(x) \tag{57}$$

$$c(0,y,t) = c(y,t) \tag{58}$$

$$c(\infty,y,t) = 0 \tag{59}$$

$$\left. \frac{\partial c(x,y,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \tag{60}$$

donde  $M$  es la cantidad de difundente depositado por unidad de área. La ecuación 60 implica que  $c$  es una función par de  $x$ . Esto es estrictamente cierto sólo en el caso en que el espesor de la fuente pueda ser considerado igual a cero. En la práctica ésto no es

posible ya que la capa depositada siempre tiene un espesor finito. Sin embargo la delgadez que puede obtenerse a través de técnicas de deposición superficial tales como electrólisis o evaporación al vacío, hace que esta condición pueda lograrse en la mayoría de las situaciones experimentales. Por otra parte, la diferencia fundamental entre la geometría de fuente constante y fuente instantánea radica en que en esta última, la cantidad de material a difundir se mantiene constante.

### II.2.7. Solución exacta.

Utilizando la misma técnica que Whipple (transformada de Fourier-Laplace), Suzuoka obtuvo para la difusión por borde de grano aislado para el caso de fuente instantánea:

$$c_g(\xi, \eta, \beta) = c_1(\eta, t) + c_2(\xi, \eta, \beta) \quad (61)$$

donde:

$$c_1 = \frac{M \exp(-\eta^2/4\sigma)}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad (62)$$

y

$$c_2 = \frac{M}{(\pi Dt)^{1/2}} \int_1^\Delta \left( \frac{\eta^2}{4\sigma} - \frac{1}{2} \right) \frac{\exp(-\eta^2/4\sigma)}{\sigma^{3/2}} \operatorname{erfc} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma} \right)^{1/2} \left( \xi + \frac{\sigma-1}{\beta} \right) \right] d\sigma \quad (63)$$

La ecuación 62 representa la contribución directa de la difusión en volumen a partir de la superficie, mientras que la ecuación 63 representa la contribución a partir del borde de grano. La comparación directa de las soluciones de Suzuoka y Whipple muestra que el término de la difusión proveniente del borde de grano en el caso de fuente instantánea puede obtenerse a partir del de fuente constante por la simple aplicación del operador  $-(Dt)^{1/2} \partial/\partial \eta$ , y reemplazando  $c_0$  por  $M$ . Además, puede mostrarse fácilmente que:

$$\int_0^{\infty} c_2 d\eta = 0 \quad (64)$$

lo que implica que la cantidad total de difundente está dada por el término de difusión en volumen solamente, y que, por consiguiente, esta cantidad se conserva.

### II.2.8 Ecuación para $\langle c(x,t) \rangle$ .

#### Caso general.

Al igual que en el caso de la solución de Fisher, la determinación de coeficientes de difusión por métodos directos de seccionamiento implica conocer el valor de la concentración media del difundente a una profundidad  $x$  en una capa paralela a la superficie de la probeta. Esto significa que la magnitud que tenemos que evaluar es, en realidad:

$$\langle c(\eta, \beta) \rangle = c_1(\eta, \beta) + \frac{2Dt^{1/2}}{L} \int_0^{(L-\delta)/2(Dt)^{1/2}} c_2(\xi, \eta, \beta) d\xi \quad (65)$$

La resolución del segundo término del miembro de la derecha de la ecuación 65, tanto para la solución de Whipple como Suzuoka, lleva a formas matemáticas que admiten solamente solución numérica. Ello impide una rápida y directa comparación con resultados experimentales, como en el caso de disponer de una solución analítica.

En este sentido, Le Claire [LEC63] logró establecer una relación sencilla entre los parámetros físicos fundamentales que describen el proceso  $D$ ,  $\delta D_b$ ,  $t$  y la pendiente del perfil de concentración medida experimentalmente. En efecto, combinando las ecuaciones 51 y 52:

$$\eta \beta^{-1/2} = [x/(Dt)^{1/2}] \cdot (2D^{3/2} t^{1/2} \delta D_b)^{1/2} \quad (66)$$

lo que conduce a:

$$\delta D_b = 2(D/t)^{1/2} (x/\eta \beta^{-1/2})^2 \quad (67)$$

A partir de la relación:

$$\eta \beta^{-1/2} = \frac{x}{(Dt)^{1/2} \beta^{1/2}} \quad (68)$$

tenemos:

$$\frac{d}{d(\eta \beta^{-1/2})} / \frac{d}{dx} = \frac{x}{\eta \beta^{-1/2}} \quad (69)$$

Elevando ambos miembros a la enésima potencia (con  $n \in \mathbb{R}$ ),

$$\frac{d}{d(\eta \beta^{-1/2})^n} / \frac{d}{dx^n} = \frac{x^n}{(\eta \beta^{-1/2})^n} \quad (70)$$

Por lo tanto, el factor  $(x/\eta \beta^{-1/2})^2$  de la ecuación 67 puede ser escrito convenientemente como:

$$(x/\eta \beta^{-1/2})^2 = \left[ \frac{-\partial \ln \langle c \rangle}{(\partial \eta \beta^{-1/2})^n} \right]^{2/n} \left( \frac{-\partial \ln \langle c \rangle}{\partial x^n} \right)^{-2/n} \quad (71)$$

donde  $\langle c(\eta, \beta) \rangle$  es la concentración media en un plano y-z a una profundidad  $x = \eta (Dt)^{1/2}$ .

Por razones prácticas, deben determinarse los valores de n para los cuales  $\ln \langle c \rangle$  versus  $x^n$  y  $\ln \langle c \rangle$  versus  $(\eta \beta^{-1/2})^n$  en la región de predominio de la difusión por borde de grano sean funciones lineales (rectas). De esta manera, las pendientes respectivas se mantienen constantes y el valor de  $\delta D_b$  puede ser fácilmente determinado en la expresión general:

$$\delta D_b = 2 \left( \frac{D}{t} \right)^{1/2} \left( \frac{-\partial \ln \langle c \rangle}{\partial x^n} \right)^{-2/n} \left[ \frac{-\partial \ln \langle c \rangle}{\partial (\eta \beta^{-1/2})^n} \right]^{2/n} \quad (72)$$

La ventaja de esta expresión es que puede aplicarse a todos los modelos y soluciones, independientemente del tipo de fuente, ya que para su formulación sólo fue necesario contar con las definiciones de  $\eta$  y  $\beta$ . Es en el valor de n en donde aparecen los resultados diferentes según cada modelo, quedando en definitiva:

a) Solución de Fisher: (n = 1)

$$\delta D_b = 2(D/t)^{1/2} (-\partial \ln \langle c \rangle / \partial x)^{-2} \pi^{-1/2} \quad (73)$$

b) Solución de Whipple: (n = 6/5)

$$\delta D_b = 1.322(D/t)^{1/2} (-\partial \ln \langle c \rangle / \partial x^{6/5})^{-5/3} \quad (74)$$

c) Solución de Suzuoka: (n = 6/5)

Para  $\beta < 10^2$

$$\delta D_b = 1.084(D^{0.91}/t^{1.03})^{1/1.94} (-\partial \ln \langle c \rangle / \partial x^{6/5})^{-5/2.91} \quad (75)$$

Para  $10^2 < \beta < 10^4$

$$\delta D_b = 1.206(D^{0.585}/t^{0.605})^{1/1.19} (-\partial \ln \langle c \rangle / \partial x^{6/5})^{-5/2.975} \quad (76)$$

Para  $\beta > 10^4$

$$\delta D_b = 1.308(D/t)^{1/2} (-\partial \ln \langle c \rangle / \partial x^{6/5})^{-5/3} \quad (77)$$

### ***II.3 Difusión en policristales.***

Tal como fue dicho anteriormente, resulta prácticamente imposible poder desacoplar la difusión en borde de grano de la de volumen que ocurre por filtrado del difundente a través de las paredes del borde hacia el interior del cristal. La importancia de esta transferencia de materia depende de la relación entre  $D_b$  y  $D$  y el valor de  $\beta$ , el que es a su vez determinado por condiciones experimentales tales como temperatura y tiempo de recocido.

En el límite de filtrado nulo de difundente desde el borde hacia el interior del cristal, lo que es sumamente difícil de obtener experimentalmente bajo condiciones normales, el borde puede ser considerado casi independiente del cristal. Para estos casos resulta entonces que las soluciones para difusión en medios homogéneos (volumen) son

aplicables directamente a la difusión en borde de grano.

En el otro extremo, correspondiente al caso de filtrado muy alto hacia el cristal, si los bordes de grano no están suficientemente apartados unos de otros, las soluciones matemáticas correspondientes a borde aislado no pueden ser aplicables en la región de superposición de contribuciones de distintos bordes de grano.

Entre ambos casos extremos tenemos la difusión acoplada de borde de grano y volumen pero de forma tal de que se cumplan las condiciones de modelo de borde aislado, esto es, que si los bordes se encuentran suficientemente separados unos de otros, el comportamiento de un conjunto de bordes de grano puede ser descrito simplemente como el de un borde simple aislado.

Encontramos entonces que las condiciones experimentales (principalmente temperatura y tiempo) controlan la extensión del filtrado lateral desde el borde hacia el interior del grano. Esto, a su vez, determina la relación entre la extensión de la difusión por borde de grano y la difusión por volumen, fijando de esta manera el tipo de cinética que prevalece bajo dadas condiciones experimentales y el análisis matemático a ser usado. Dependiendo entonces de la extensión del filtrado, el que es medido en términos de la distancia de difusión en volumen  $2(Dt)^{1/2}$ , podemos distinguir 3 regímenes diferentes. Estos son conocidos como A, B y C y su clasificación corresponde a Harrison [HAR61].

### ***II.3.1 Cinética tipo A.***

Esta cinética se refiere al caso límite de largos tiempos de difusión, tamaño de grano pequeño y/o coeficiente de difusión en volumen no muy inferior al de borde de grano, de forma tal que la distancia característica de difusión en volumen sea mucho mayor que el espaciado entre los bordes de grano y que por consiguiente la contribución a la concentración de difundente en cualquier punto de la muestra se deba a la superposición de los filtrados laterales de diferentes granos. Bajo estas condiciones, el difundente no permanece confinado en las inmediaciones de un borde en particular, sino que luego de migrar alguna distancia en un borde, difunde hacia adentro del cristal y entra en el borde vecino, continuando este proceso durante todo el tratamiento de difusión. Si

la extensión del solapado es importante, cada átomo difundente se habrá desplazado por un número grande de bordes de grano como asimismo por una porción importante del cristal antes de la probable detección experimental. Esto significa que en una escala macroscópica el transporte atómico está caracterizado por un sólo coeficiente de difusión que representa un promedio entre  $D$  y  $D_b$  pesado en función de la cantidad de sitios del borde de grano ocupados por el difundente en relación con los del volumen. El sistema aparece entonces obedeciendo las leyes de Fick para un medio homogéneo con un coeficiente de difusión  $D^{ef}$ , que es mayor que el coeficiente de difusión en volumen y cuya distancia de penetración es proporcional a  $t^{1/2}$ . Esto explica de alguna manera por qué el coeficiente de difusión medido en un policristal de tamaño de grano pequeño es siempre mayor que el medido en un monocristal.  $D^{ef}$  está relacionado con  $D$  y  $D_b$  por:

$$D^{ef} = gD_b + (1-g)D \quad (78)$$

donde  $g$  es la fracción de sitios atómicos presentes en el borde de grano. Esta expresión fué propuesta inicialmente por Hart para dislocaciones [HAR57] e indica que si  $g$  es alto, el sistema se comporta como un medio homogéneo con difusividad constante y perfiles de isoconcentración aproximadamente paralelos a la superficie, Figura II.2.

La condición para la cinética de difusión A fué derivada por Harrison y resulta ser:

$$(Dt)^{1/2} \geq 150d \quad (79)$$

La determinación de la fracción  $g$  de sitios atómicos correspondientes al borde no es simple, y depende de la forma de los granos. En particular, para granos hexagonales equiaxiados, Haßner [HAß72], sobre la base del trabajo de Hart, obtuvo:

$$P_i = (D^{ef} - D) \frac{3}{4} d \quad (80)$$

### **II.3.2 Cinética tipo B**

Es la cinética más utilizada en las determinaciones experimentales de coeficientes de difusión en borde de grano, y corresponde al caso en que los bordes de grano se

encuentran lo suficientemente separados como para que el difundente proveniente del filtrado de alguno de ellos no llegue a las vecindades del contiguo, lo que significa que no hay posibilidad de solapamiento entre los flujos que provienen de dos granos diferentes y por consiguiente son aplicables las soluciones matemáticas correspondientes a borde de grano aislado.

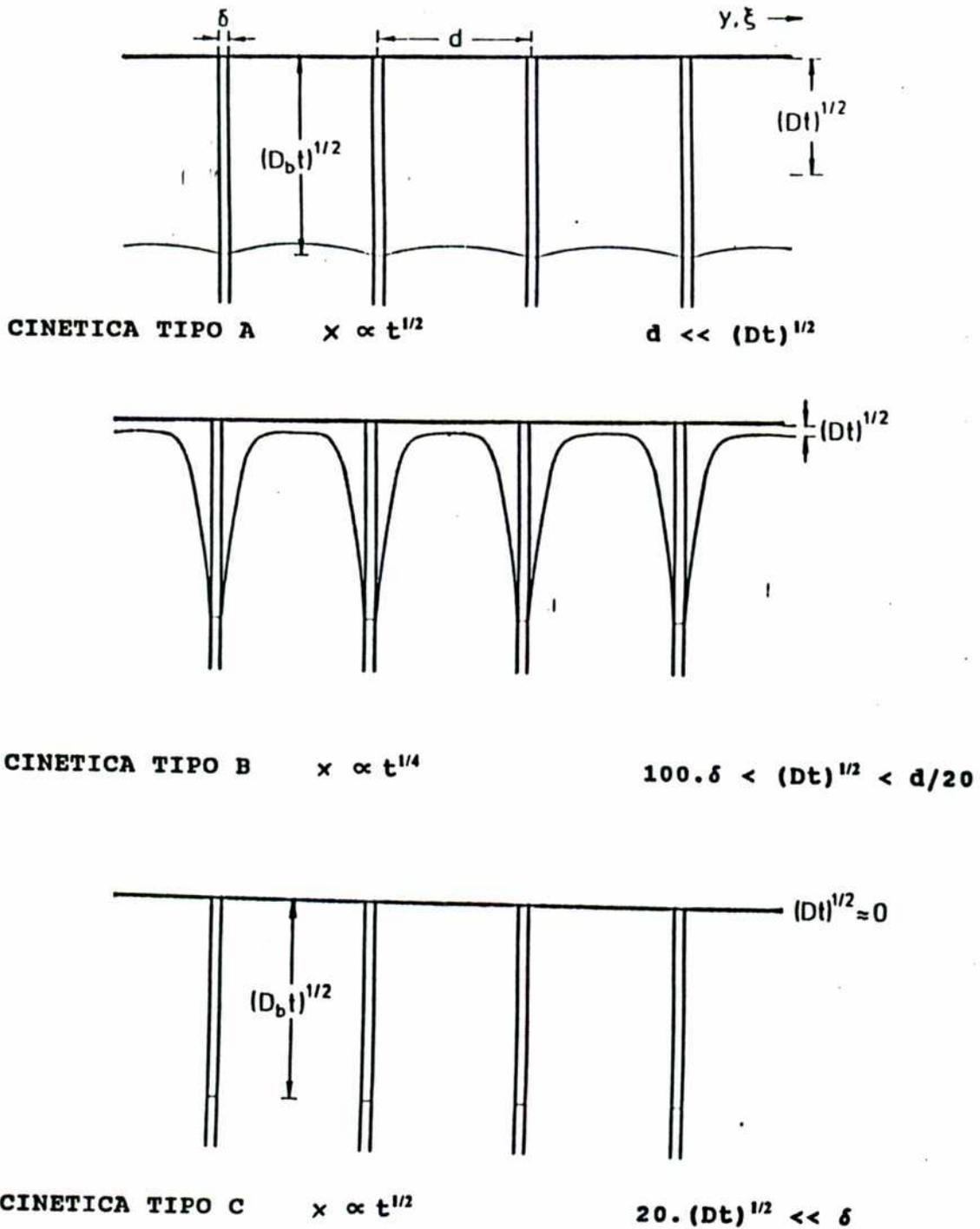


Figura II-2: Difusión en policristales. Clasificación de Harrison.

Tal como puede verse en la Figura II.2, el difundente no está uniformemente distribuido, sino que presenta un máximo en el borde de grano y decrece rápidamente en la dirección perpendicular a él, siendo mucho más importante la penetración del difundente a lo largo del borde de grano que en cualquier otro lugar de la muestra. En una escala macroscópica, el sistema parece no obedecer las leyes de Fick para sistemas homogéneos: la profundidad de penetración en el borde de grano es proporcional a  $t^{1/4}$  en vez de a  $t^{1/2}$ .

Los perfiles de difusión en el dominio del régimen presentan dos partes bien diferenciadas: una de alta concentración cerca de la fuente, característica de la difusión en volumen, y otra más plana en la zona de mayor profundidad, correspondiente a la difusión por borde de grano. Las mediciones experimentales en este régimen conducen, en el caso de autodifusión a la obtención de  $\delta D_b$ , a partir de las soluciones de Whipple

o Suzuoka. Estas son válidas sólo para  $\Delta = \frac{D_b}{D} \rightarrow \infty$  y  $\beta = \text{finito}$ . La condición  $\beta \ll \Delta$  implica

que  $(Dt)^{1/2} \gg \delta$ , lo que constituye el valor límite inferior para el dominio de la cinética tipo B. Como el ancho del borde de grano no excede unos pocos espaciados atómicos, la relación  $(Dt)^{1/2} \gg \delta$  es casi invariablemente satisfecha. El valor límite superior para este tipo de cinética corresponde a la expresión  $20(Dt)^{1/2} = d$  donde  $d$  es el tamaño medio de grano de un policristal. La obtención de las expresiones de ambos límites puede verse en [KAU88a].

### II.3.3 Cinética Tipo C

El desarrollo de experiencias de difusión con tiempos de recocido extremadamente bajos o coeficientes de difusión en volumen mucho menores que los correspondientes al borde de grano devienen en distancias características de difusión inferiores aún al espesor del borde,  $(Dt)^{1/2} \ll \delta$ . Bajo estas condiciones, puede considerarse que la difusión ocurre exclusivamente a lo largo de los bordes de grano, esto es, ocupando solamente los átomos difundentes las estrechas regiones cristalinas de los mismos. Es por ésto que el

movimiento atómico está caracterizado por un único coeficiente de difusión verdadero  $D_b$ . Como resultado, el sistema obedece las leyes de Fick como si se tratara de una difusión en volumen, esto es, con distancias de penetración proporcionales a  $t^{1/2}$ , ya que los bordes de grano se comportan, no sólo independientemente unos con respecto a otros, sino independientes de los bordes adyacentes. Los coeficientes de difusión pueden ser evaluados de la misma forma que los de volumen, en el mismo tipo de experiencias. Lo más importante es que en este tipo de cinética, el coeficiente de difusión en borde de grano,  $D_b$ , puede ser determinado sin el conocimiento del ancho de la interfase,  $\delta$ .

No obstante sus ventajas, la realización de experiencias bajo las condiciones de la cinética tipo C es sumamente complicada y son escasos los trabajos publicados al respecto. En efecto, los tiempos de difusión extraordinariamente cortos necesarios para confinar el proceso difusivo dentro de las dimensiones atómicas del borde de grano constituyen un inconveniente casi insalvable al presente. Esto puede verificarse en forma inmediata, ya que la cota mínima de la cinética tipo C es:  $20(Dt)^{1/2} < \delta$

#### ***II.4 Generalización del concepto de difusión en borde de grano: Heterodifusión en borde de grano y auto y heterodifusión en borde de interfase.***

Todos los modelos de difusión en borde de grano descritos en las secciones previas, se refieren estrictamente a autodifusión en elementos puros. Sin embargo, y con pequeñas modificaciones, estos modelos pueden ser aplicados a algunos otros casos como por ejemplo difusión de impurezas a dilución infinita en elementos puros, autodifusión en aleaciones homogéneas y auto y heterodifusión a lo largo de interfases estacionarias. La condición de dilución infinita en el caso de heterodifusión de impurezas es esencial en orden de verificar las hipótesis de coeficientes de difusión independientes de la concentración y bordes estacionarios en el desarrollo de los modelos matemáticos. No obstante, en la práctica, los mismos modelos han sido aplicados a casos en los que se involucran coeficientes de difusión dependientes de la concentración (como en casos de interdifusión química) y bordes de grano de migración lenta (como en autodifusión en aleaciones donde la difusión propiamente dicha está acompañada por algún tipo de precipitación discontinua o reacción de disolución).

Para el caso de difusión de impurezas en elementos puros como asimismo para autodifusión en aleaciones homogéneas, resulta natural reemplazar el valor de  $\delta D_b$  por  $s\delta D_b$ , donde  $s$  es el factor de segregación en equilibrio. Para difusión a lo largo de bordes de interfase, la modificación es similar aunque requiere una interpretación más cuidadosa.

#### **II.4.1 Heterodifusión en borde de grano. Efectos de la segregación.**

Como habíamos visto en secciones anteriores, una de las condiciones necesarias para el desarrollo matemático de los modelos de difusión en borde de grano es:

$$c_b = c_g \quad (81)$$

donde  $c_b$  y  $c_g$  son las concentraciones del difundente en el borde y en el cristal adyacente al mismo. Esta condición es válida sólo en el caso de autodifusión en elementos puros. En el caso de heterodifusión (p. ej. difusión de A en B) y autodifusión en aleaciones (difusión de A o B en A-B), la presencia de una segregación de soluto en equilibrio en el borde de grano debe ser tomada en cuenta en el análisis matemático. La importancia de este factor fue reconocida inicialmente por Bokshtein, Magidson y Svetlov [BOK58]. A pesar de no haber sido establecido explícitamente por ellos, de sus análisis resultaba evidente que la segregación era tomada en cuenta por los modelos matemáticos al reemplazar  $\delta$  por  $s\delta$ , donde  $s$  es el factor de segregación definido por:

$$s = \frac{c_b}{c_g} \quad (82)$$

De esta manera, la cantidad  $P$  calculada a partir de mediciones experimentales es, en general,  $s\delta D_b$  y no  $\delta D_b$ , solo en autodifusión en elementos puros es  $s = 1$ . Esto fue confirmado más tarde por Gibbs [GIB66]. Además, el parámetro  $\beta$  se modifica, de forma de tomar el valor:

$$\beta = \frac{s\delta D_b}{2D^{3/2}t^{1/2}} \quad (83)$$

El factor de segregación es una magnitud que, en la mayoría de los casos, se incrementa al disminuir la temperatura de acuerdo a la ley de Mc Lean [MCL57]:

$$s = \frac{\exp(-H^{bi}/RT)}{[1 + c_g \exp(-H^{bi}/RT)]} \quad (84)$$

donde  $H^{bi}$  es la diferencia entre la entalpía de unión impureza-borde e impureza-matriz, y la concentración  $c_g$  se expresa en fracción molar.  $H^{bi}$  es también conocida como entalpía de segregación y presenta valores negativos para el caso de impurezas. Para solutos que segregan débilmente, la expresión anterior se reduce a:

$$s = \exp(-H^{bi}/RT) \quad (85)$$

lo que implica que en este caso  $s$  es independiente de la concentración, o, en otras palabras  $c_b$  es aproximadamente igual a  $c_g$ . Aunque esta aproximación es generalmente aceptada como válida en el caso de mediciones de heterodifusión, es estrictamente correcta para concentraciones bajas de soluto. Para concentraciones mayores, se observa un valor de saturación para  $c_b$ , por lo que el factor de segregación comienza a decrecer como  $1/c_g$ .

En el caso de autodifusión en aleaciones, la dependencia de  $s$  con la concentración no puede ignorarse. En efecto, consideremos una aleación binaria A-B, donde A es el solvente y B el soluto. Para una dada composición de la aleación, el factor de segregación es:

$$s^B = c_b^{B*} / c_g^{B*} = c_b^B / c^B \quad (86)$$

donde  $c_b^{B*}$  y  $c_g^{B*}$  son las concentraciones en el borde y en el cristal adyacente del trazador difundente,  $c_b^B$  representa la concentración del borde de grano y  $c^B$  es la concentración en volumen del componente B en la solución en equilibrio A-B. De esta manera, la magnitud calculada a partir de la determinación experimental es:

$$s \delta D_b = \frac{c_b^B}{c^B} \delta D_b \quad (87)$$

En los casos de autodifusión en aleaciones a dilución infinita, la cantidad  $c_b^B/c^B$  puede considerarse próximo a 1. Por otra parte, Bernardini y Martin [BER76] demostraron, sobre la base del formalismo de Ghez [GHE70] (este formalismo considera al borde de grano como una superficie bidimensional de ancho cero), que la ecuación 87 puede

escribirse como:

$$s\delta D_b = \frac{\rho_b^B}{c^B} D_b \quad (88)$$

donde  $\rho_b^B$  es la concentración de B en el borde de grano por unidad de área. Esta descripción es particularmente útil para estudios de heterodifusión, donde  $\rho_b^B$  puede ser detectado por técnicas como AES (Auger Electron Spectroscopy). En este caso puede determinarse  $D_b$  sin suposiciones sobre el valor de  $\delta$ .

La determinación unívoca de  $D_b$  a partir de mediciones de difusión y segregación puede ser hecha bajo ciertas condiciones: i)  $s$  (o  $\rho_b^B$ ) y  $D_b$  son constantes en todo el largo del borde de grano; ii) las mediciones de difusión y segregación deben ser efectuadas en el mismo borde y bajo las mismas condiciones experimentales. Tales mediciones fueron realizadas por primera vez por Aufray, Gas, Bernardini y Cabane-Brouty [AUF80]; posteriormente Bernardini y col. [BER82] desarrollaron las bases teóricas para la interpretación de los resultados.

#### ***II.4.2 Auto y heterodifusión en bordes de interfase.***

En el caso de difusión a lo largo de un borde de interfase estacionario, los coeficientes de difusión en volumen a ambos lados de la interfase no son, en principio iguales, dando origen a un perfil de isoconcentración como el que puede verse en la Figura II.3.

El primer trabajo al respecto se debe a Bondy, Regnier y Levy [BON71], quienes adaptaron el modelo de Fisher de borde de grano al caso asimétrico de un borde de interfase. En esta aproximación, la solución de Fisher se mantenía idénticamente igual al caso de borde de grano, con el reemplazo de  $D_b$  por  $D_i$  y  $\sqrt{D}$  por  $\frac{[\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2}]}{2}$ , donde  $D_1$

y  $D_2$  representan los coeficientes de difusión en volumen a ambos lados de la interfase.

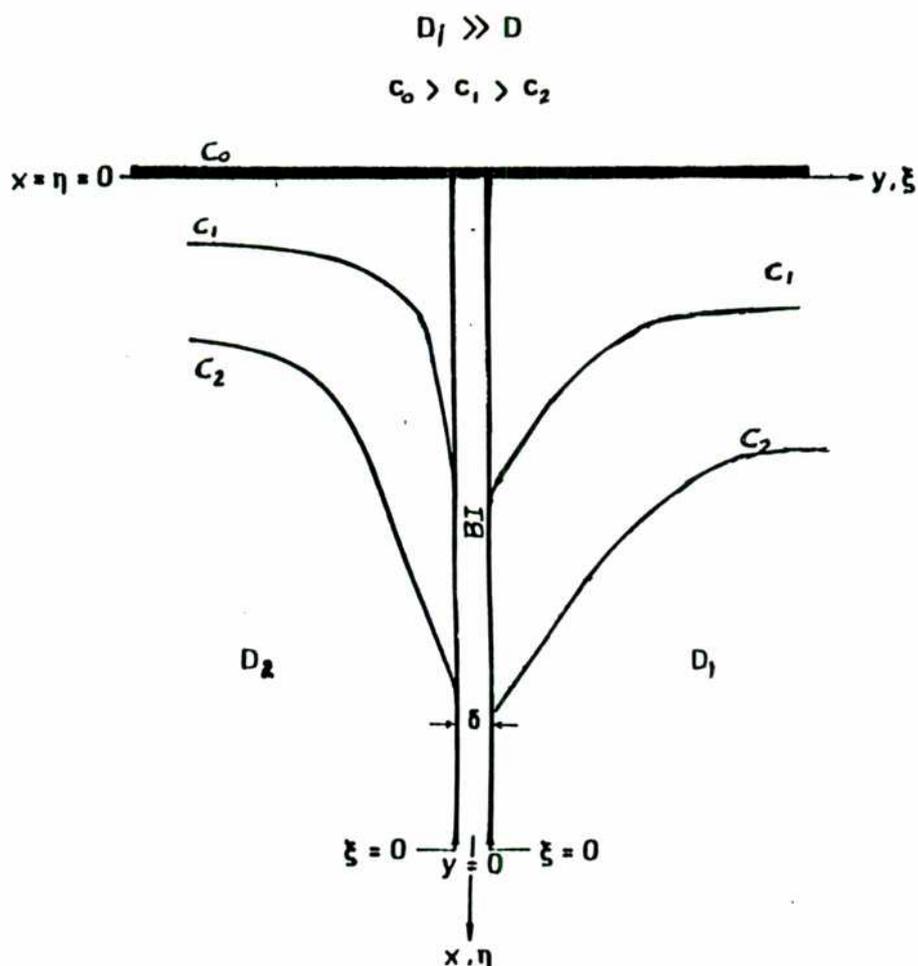


Figura II-3: Difusión en borde de interfase. Perfil de isoconcentración.

Como puede advertirse, este tratamiento no toma en cuenta la segregación del elemento difundente en la interfase. Para considerarlo, Martin [MAR75] llevó a cabo un cuidadoso análisis del problema sobre la base de la misma descripción de Ghez de una interfase bidimensional de espesor nulo. La ecuación de la difusión, deducida a partir de la termodinámica de los procesos irreversibles, fue resuelta bajo la suposición de equilibrio termodinámico en la interfase durante la difusión. Considerando hipótesis simplificadoras similares a las establecidas por Fisher para borde de grano, la concentración media  $\langle c \rangle$  a una profundidad  $x$  a partir de la superficie de la muestra puede expresarse como:

$$\langle c \rangle \sim c_0 \exp\left[-\left(\frac{c_{g1}\sqrt{D_1} + c_{g2}\sqrt{D_2}}{\rho_i D_i (\pi t)^{1/2}}\right)^2 x\right] \quad (89)$$

donde  $\rho_i$  es la concentración en el borde de la interfase por unidad de área y  $c_{g1}$  y  $c_{g2}$  son las concentraciones del difundente a ambos lados de la interfase, caracterizados por los coeficientes de difusión en volumen  $D_1$  y  $D_2$  respectivamente. La ecuación anterior conduce a una ecuación lineal  $\ln \langle c \rangle$  versus  $x$  con una pendiente dada por:

$$-\frac{\partial \ln \langle c \rangle}{\partial x} = \left(\frac{c_{g1}\sqrt{D_1} + c_{g2}\sqrt{D_2}}{\rho_i D_i (\pi t)^{1/2}}\right)^2 \quad (90)$$

lo que puede reescribirse como:

$$-\frac{\partial \ln \langle c \rangle}{\partial x} = \left(\frac{\sqrt{D_1}}{\rho_i / c_{g1}} + \frac{\sqrt{D_2}}{\rho_i / c_{g2}}\right)^2 D_i^{-1/2} (\pi t)^{-1/4} \quad (91)$$

donde,  $\rho_i / c_{g1}$  y  $\rho_i / c_{g2}$  representan los espesores "efectivos"  $s_1 \delta$  y  $s_2 \delta$  en ambos lados de la interfase, siendo  $s_1$  y  $s_2$  los correspondientes factores de segregación.

La aplicación de los modelos de Suzuoka y Whipple, esto es las soluciones exactas al caso de las interfases ha sido estudiado en detalle por Mishin y col. [MIS92] sólo muy recientemente. En los diversos trabajos de este investigador se propone una nueva clasificación de los rangos de validez de las cinéticas de difusión (clasificadas por Harrison en A, B y C), llevándolas a A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, B<sub>4</sub> y C. La mayoría de las experiencias de difusión en borde de grano que se llevan a cabo, se hacen por razones experimentales (tiempos de difusión y penetraciones alcanzadas) en el régimen B de Harrison, que equivale a los regímenes B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> de Mishin. Según los desarrollos de Mishin, la aplicación de las soluciones de Le Claire, basadas en las teorías de Fisher, Suzuoka y Whipple, ecuaciones 74, 75, 76 y 77 sean las distintas condiciones iniciales fuente instantánea o fuente constante, siguen siendo válidas aún para el caso de autodifusión en interfases, reemplazando el coeficiente de difusión en volumen D por un  $D_{ef}$  definido por:

$$D_{ef} = \frac{1}{4} [s_1^{-1} (D_1)^{1/2} + s_2^{-1} (D_2)^{1/2}]^2 \quad (92)$$

donde  $s_1$  y  $s_2$  son los factores de segregación en cada una de las fases.

En definitiva, las investigaciones realizadas por Fisher, Suzuoka, Le Claire, Bondy, Regnier, Levy, Martin y Mishin sobre modelos teóricos de difusión en interfases, permiten sistematizar la medición de coeficientes de difusión en interfases de la siguiente manera:

i) Modelo de Fisher-Martin:

$$-\frac{\partial \ln \langle c \rangle}{\partial x} = \left( \frac{(c_{g1} \sqrt{D_1} + c_{g2} \sqrt{D_2})}{\rho_i D_i (\pi t)^{1/2}} \right)^{1/2} \quad (93)$$

Si tomamos como caso particular que  $c_{g2} \sqrt{D_2} < c_{g1} \sqrt{D_1}$ , lo que sucede, por diferentes razones en el caso de este trabajo, (ver capítulo de Resultados) la ecuación 93 permite el cálculo del coeficiente de difusión aparente en interfases de la forma:

$$P_i = s \delta D_i = \frac{\sqrt{D_1}}{\sqrt{\pi t} \left( \frac{-\partial \ln \langle c \rangle}{\partial x} \right)^2} \quad (94)$$

ii) Modelo de Suzuoka-Mishin:

$$\delta D_b = 1.084 (D_{ef}^{0.91} / t^{1.03})^{1/1.94} (-\partial \ln \langle c \rangle / \partial x^{6/5})^{-5/2.91} \quad (95)$$

con el reemplazo de  $D$  por  $D_{ef}$  dado por la ecuación 92. Es importante destacar que la aplicación directa de la ecuación 95 depende de algunas aproximaciones, análogas a las que permiten transformar la ecuación 93 a la forma 94 ya que los factores de segregación a ambos lados de la interfase no son fáciles de determinar.

## ***II.5 Dependencia del coeficiente de difusión en borde de grano con la temperatura.***

La relación de Arrhenius para difusión en volumen, dada por la ecuación 11, es comunmente aceptada para relacionar tanto los coeficientes de difusión en borde de grano

como los de bordes de interfase con la temperatura. Dentro de esta teoría podemos escribir:

$$P_b(T) = P_{0b} \exp\left[-\frac{Q_b}{RT}\right] \quad (96)$$

donde  $P_b$  es el coeficiente de difusión aparente en borde de grano,  $R$  la constante de los gases,  $T$  la temperatura absoluta y los factores  $Q_b$  y  $P_{0b}$  son los parámetros característicos del proceso de difusión: energía de activación y factor preexponencial o de frecuencia respectivamente. Para el caso de difusión a lo largo de interfases, la expresión es similar a la ecuación 96. ,

Cuando se estudia la difusión en volumen, la mayoría de los sistemas metálicos muestra un comportamiento tal que al representar  $\ln(D)$  en función de  $1/T$ , se obtiene, para una amplia región de temperaturas, una dependencia lineal. Ello permite obtener valores únicos de ambos parámetros de difusión, y se dice que tanto  $Q$  como  $D_0$  son constantes en ese rango de temperaturas. Este tipo de situaciones son las que se conocen en la literatura como comportamientos "normales". Alteraciones a esto son atribuidas a diferentes causas, como por ejemplo, la existencia de diferentes mecanismos operantes en distintos rangos de temperatura.

Para el caso de difusión a lo largo de caminos rápidos, la situación es similar aunque algo más complicada, ya que la interpretación de los distintos mecanismos operantes a partir de las mediciones experimentales de coeficientes de difusión no es clara a la luz de las teorías existentes.

La posible dependencia de la energía de activación para difusión en borde de grano con la temperatura ha sido (y lo es en la actualidad) materia de discusión entre los investigadores. La escasez de datos experimentales confiables, especialmente a bajas temperaturas es la causa principal de que no exista una teoría convincente al presente. No obstante, esquematizaremos en lo que sigue los principales puntos de vista, tanto para autodifusión como para difusión de impurezas.

Aunque una variación de la energía de activación en borde de grano  $Q_b$  para el caso de autodifusión parecería bastante improbable, los datos experimentales de Kaygodorov, Klotsman, Timofeyev y Trakhtenberg [KAY68a] en Ag, sugieren que existirían desviaciones de un gráfico de Arrhenius recto a bajas temperaturas. Estas desviaciones,

sin embargo, no afectan el valor de  $Q_b$  y los autores la atribuyen a la existencia de dislocaciones normales al borde de grano.

A temperaturas altas el filtrado lateral de los átomos difundentes desde el borde hasta el interior del cristal ocurre preponderantemente por difusión en volumen. Sin embargo, a bajas temperaturas, donde operan preponderantemente mecanismos de difusión por dislocaciones, el filtrado lateral se ve incrementado por la presencia de estas dislocaciones, induciendo un flujo mayor que el inicialmente supuesto en ausencia de dislocaciones. Como consecuencia de ello, en la ecuación usada para la evaluación de  $\delta D_b$ , es necesario reemplazar  $D$  por el coeficiente de difusión en dislocaciones  $D_d$ , pesado sobre el área ocupada por las dislocaciones, por ejemplo  $\pi r_d^2 \rho_d D_d$ , donde  $r_d$  es el radio de la dislocación y  $\rho_d$  es la densidad de dislocaciones. Si  $D$  es usado en vez de  $D_d$ , podría observarse una curvatura hacia abajo, ya que, si vemos la solución de Fisher para autodifusión en borde de grano, ecuación 49, vemos que  $\delta D_b$  es proporcional a  $D^{1/2}$ .

Se concluye entonces que un uso incorrecto de los datos de difusión en volumen en una matriz donde el efecto de las dislocaciones no puede soslayarse, conduce a una aparente reducción en el valor de  $\delta D_b$  y por consiguiente, una curvatura hacia abajo en la región de bajas temperaturas.

Otros trabajos de Kaygorodov y col. [KAY68b], muestran claramente que la presencia de dislocaciones no es la única causa de desviaciones en la linealidad de los gráficos de Arrhenius. Esto es particularmente cierto en el caso de heterodifusión, donde los efectos de la segregación son importantes.

Las variaciones más complejas de  $\delta D_b$  con la temperatura pueden deberse a una gran cantidad de factores. A fin de entenderlos, escribamos la expresión de la energía de activación para el caso de autodifusión:

$$Q_b = H_b^{fv} + H_b^{mv} \quad (97)$$

donde  $H_b^{fv}$  y  $H_b^{mv}$  son, respectivamente, las entalpías de formación y migración de vacancias en el borde de grano. Como además:

$$H_b^{fv} = H^{fv} + H^{bv} \quad (98)$$

donde  $H^{fv}$  es la entalpía de formación de la vacancia en el cristal y  $H^{bv}$  es la entalpía de

unión vacancia-borde de grano ( $H^{bv} > 0$ ), podemos escribir:

$$Q_b = H^{fv} + H^{bv} + H_b^{mv} \quad (99)$$

$$Q_b = H^{fv} + H^{bv} + H_b^{mvi} + \frac{\partial \ln f_b^i}{\partial T}$$

para auto y heterodifusión respectivamente, donde  $H_b^{mvi}$  es la entalpía de migración del átomo impureza en el borde de grano, y el último término representa la dependencia con la temperatura del factor de correlación. Como el coeficiente de difusión aparente se escribe en la forma  $s\delta D_b$ , y suponiendo a  $\delta$  independiente de la temperatura, en el caso más general podemos escribir:

$$Q_b = H^{fv} + H^{bv} + H_b^{mvi} + \frac{\partial \ln f_b^i}{\partial T} + H^{bi} \quad (100)$$

Cualquier apartamiento de la linealidad de un gráfico de Arrhenius podría ser explicado a partir de un cambio en alguna de las cantidades de la expresión 100. Analicemos brevemente las probables variaciones con la temperatura de los distintos términos:

-  $H^{fv}$  es una constante, mientras que  $H^{bv}$  y  $H^{mvi}$  son dependientes de la estructura del borde de grano, y varía inclusive de un sitio a otro distinto dentro de un mismo borde, siendo por consiguiente, su valor un promedio sobre los diferentes sitios. Cualquier cambio en el valor de ambos o en alguno de ellos representa un cambio intrínseco en el proceso de difusión en sí y un cambio real en la energía de activación del borde de grano. El cambio en  $Q_b$  debido a este factor puede ser positivo o negativo, dependiendo de la naturaleza de la impureza.

- En ausencia de otros factores que influyeran en  $Q_b$ , el factor  $s$  implica un aumento aparente en el transporte de masa observado experimentalmente en el borde de grano. Esto se debe al hecho que las fuerzas de atracción entre el borde y la impureza ( $H^{bi} < 0$ ) implican una acumulación de éstas en el borde, lo que lleva a interpretar esta acumulación como un aumento en la difusividad medida. No obstante esta situación no debería conducir a una desviación del comportamiento lineal de  $D_b$  con la temperatura siempre y cuando la entalpía de segregación se mantenga constante. Sólo cabría esperar una

disminución en el valor de  $Q_b$  debido al término  $H^{bi}$ , que cambiaría el valor de la pendiente pero sin tornarla dependiente con la temperatura. Esto sería, en principio, posible de determinar realizando mediciones simultáneas de difusión en cinéticas B y C, a fin de calcular independientemente  $s\delta D_b$  y  $D_b$ .

Todos los argumentos expuestos son válidos cuando el factor de segregación  $s$  permanece constante, lo que sucede solamente en las regiones de baja concentración, donde la concentración en el borde de grano es lineal con la concentración en el volumen. A medida que la concentración en la matriz aumenta, la concentración en el borde se aproxima a un nivel de saturación, y como consecuencia, el factor de segregación comienza a disminuir al bajar la temperatura (ecuaciones 82 y 86). A partir de la ecuación 100 podemos ver que esto implica un aumento del valor de  $Q_b$  hacia las bajas temperaturas, y como consecuencia, una curvatura hacia abajo en el gráfico de Arrhenius.

- Adicionalmente a este incremento en el valor de  $Q_b$  debido a un aparente aumento en el valor de  $H^{bi}$ , una alta segregación puede causar también cambios reales en la energía de activación del proceso de difusión, por ejemplo, por una modificación estructural del borde de grano (y/o regiones adyacentes) o debido al "bloqueo" de los caminos de difusión cuando los átomos que segregan lo hacen ocupando aquellos sitios involucrados en la transferencia de masa. A nivel atómico, el "bloqueo" implica una disminución en el nivel de la concentración de vacancias, acompañado por una disminución en la entalpía de unión vacancia-borde  $H^{bv}$  (recuérdese que este factor es negativo) y/o un incremento en la entalpía de migración  $H^{mvi}$  de intercambio vacancia-impureza. Vemos entonces que este "bloqueo" redundará siempre en un aumento de  $Q_b$ .

- La bibliografía indica que la saturación y el bloqueo constituyen las fuentes principales de las desviaciones de la linealidad en los gráficos de Arrhenius, ya que sólo curvaturas hacia abajo han sido detectadas sin tener que considerar factores externos al sistema, como por ejemplo la influencia de impurezas distintas a las del proceso de difusión en estudio.

### **III. EL SISTEMA Zr-Nb**

#### **III.1 Aleaciones de base Zr.**

El Zr fué descubiertò por Berzelius en 1824 y desde entonces su aplicación fue creciendo en forma constante. En un comienzo fué utilizado en la industria eléctrica por su buena ductilidad y su avidez por algunos gases residuales. Desarrollado el proceso de esponja de Zr en 1947, dos años más tarde fue seleccionado, por primera vez, como elemento estructural para los reactores nucleares por la adecuada combinación de propiedades mecánicas y baja sección eficaz de captura neutrónica. Actualmente, la mayoría del Zr que se procesa se usa para aplicaciones nucleares aunque también la industria química lo utiliza para diversos equipamientos.

En la industria nuclear se han desarrollado varias aleaciones comerciales de base Zr, siendo las más comunes: Zircaloy-2, Zircaloy-4 y las aleaciones de Zr-Nb, dentro de las cuales la más importante es el Zr-2.5%Nb. Describiremos a continuación algunas de las principales características del sistema Zr-Nb y en particular de la aleación Zr-2.5%Nb.

##### **III.1.1 Diagrama de equilibrio.**

La Figura III-1 muestra el diagrama de fases Zr-Nb [ABR82]. En la literatura solo existe un acuerdo parcial respecto de la descripción cuantitativa de los bordes de fase de este sistema. Esto se debe a dos razones fundamentales: las reacciones en estado sólido son extremadamente lentas y la presencia de oxígeno altera significativamente los límites entre las fases. El primer inconveniente se agrava si tomamos en cuenta que la utilización de este elemento es a bajas temperaturas ([200-300] °C en el reactor), mientras que el segundo está directamente relacionado con el proceso de fabricación: la eliminación del oxígeno a límites aceptables es sumamente costoso. El diagrama de la Figura III-1a fué elaborado en base a mediciones disponibles en aleaciones con el menor contenido de impurezas posible, con tratamientos térmicos muy prolongados a fin de asegurar un muy buen equilibrio termodinámico, y completado con cálculos termodinámicos [ABR82,DOU71,SIK82].

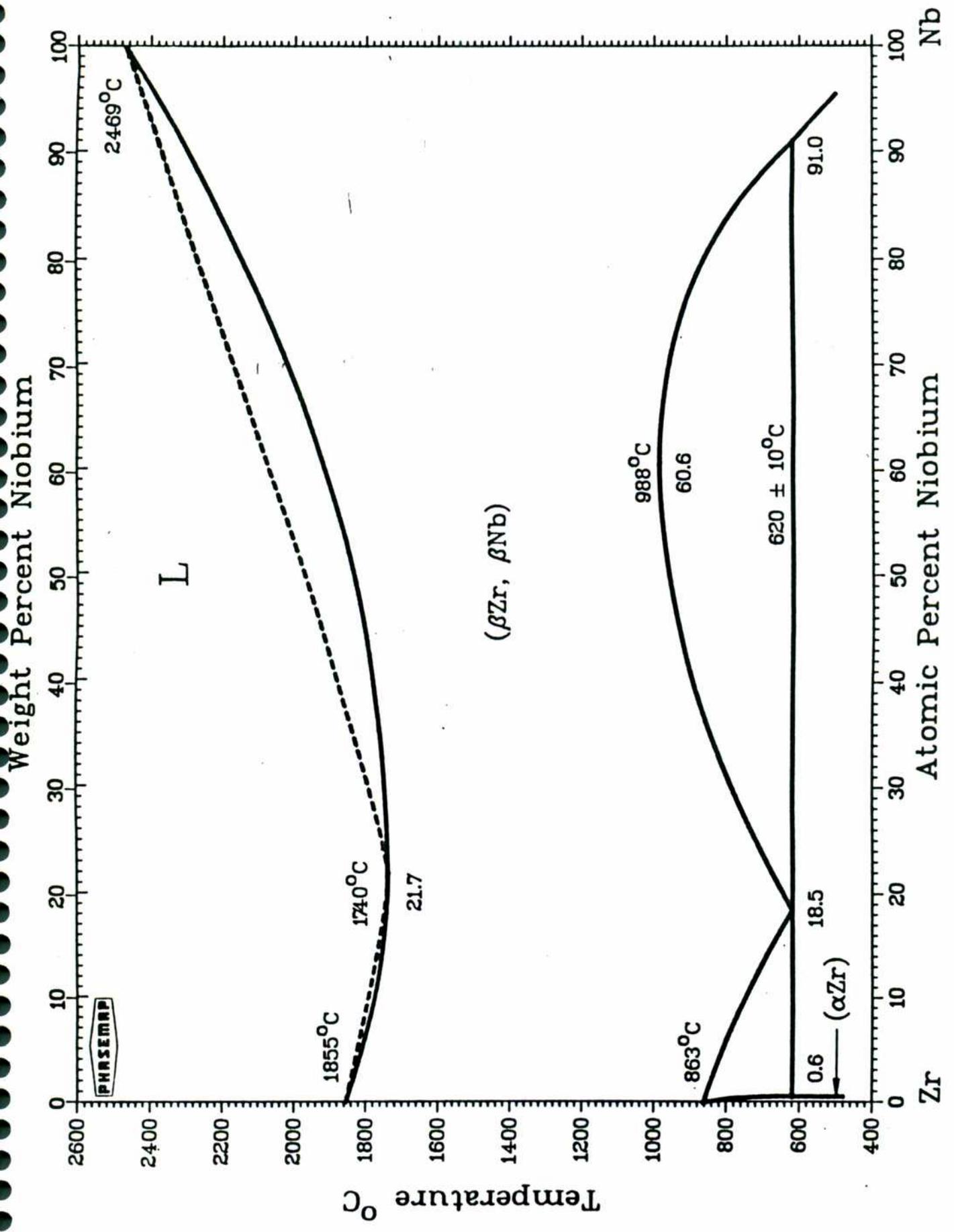


Figura III-1a: Diagrama de equilibrio Zr-Nb

En el estado sólido existe una fase cúbica centrada en el cuerpo (bcc), denominada  $\beta$ , que a temperaturas muy altas presenta solubilidad total de Nb y Zr y que presenta a 988°C y 60.6% en peso de Nb un gap de miscibilidad ( $\beta$ -Zr +  $\beta$ -Nb). Existe además una reacción monotectoide  $\alpha$ -Zr  $\rightarrow$  ( $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb) (de temperatura y composiciones:  $(620 \pm 10)$  °C; 18.5% at. de Nb para  $\beta$ -Zr, 91% at. de Nb para  $\beta$ -Nb y 0.6% at. de Nb para  $\alpha$ -Zr), que da lugar a la existencia de la fase  $\alpha$ -Zr hexagonal compacta (hcp) con la cúbica  $\beta$ -Nb hasta temperatura ambiente. En el estado líquido la miscibilidad es total. Las curvas de liquidus y solvus muestran un punto mínimo donde la aleación funde en forma congruente (21.7% atómico a 1740°C). La transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  para Zr puro se produce a 863°C. Tanto esta temperatura como la solubilidad del Nb en  $\alpha$ -Zr sufren importantes modificaciones con la contaminación con oxígeno. El oxígeno y el hierro son los contaminantes principales en las aleaciones comerciales de Zr-Nb. Un reciente trabajo de Peruzzi y Bolcich [PER90], investigando la región rica en Zr del sistema Zr-Nb, y trabajando con aleaciones con 750 ppm de O y 250 ppm de N, muestra la existencia de una curvatura positiva en la transformación  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ , Figura III-1b, a diferencia de lo que indica la Figura III-1a.

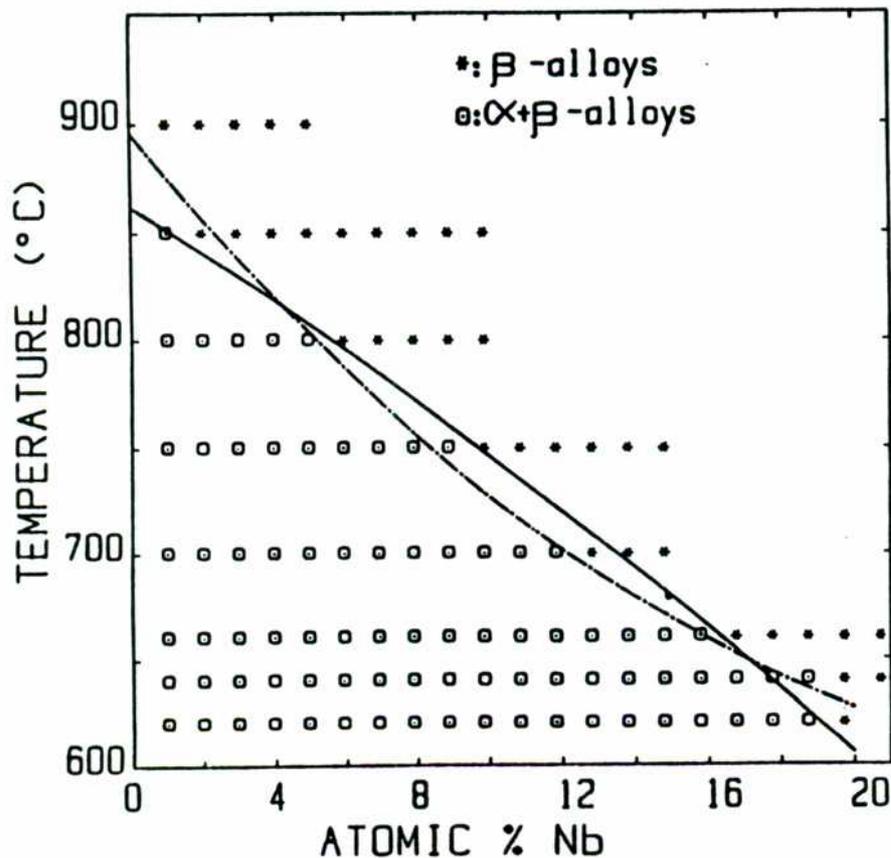


Figura III-1b: Sistema Zr-Nb. Región rica en Zr [PER90].

El Zr y el Nb funden a 1855 y 2469 °C respectivamente. El estudio del diagrama Zr-Nb bajo presión muestra que aparece la fase metaestable  $\omega$  a presiones menores que para Zr puro. Los datos principales para estas fases se encuentra en la Tabla III-1.

TABLA III-1

Fase	Simbolo de Pearson	Parámetros de red		Cont. de Nb (% at.)	Temperatura (°C)
		a (nm)	c(nm)		
$\alpha$	hP2	0.3232	0.5147	0	Ambiente
		0.3245	0.5230	60	600
$\beta$	cI2	0.35800		0	Ambiente
		0.33066		100	Ambiente
$\omega$	hP3	0.5039	0.3136	0	Ambiente

Tabla III-1: Parámetros fundamentales de las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\omega$ .

Los estados de equilibrio metaestables reportados en la literatura son variantes de las fases que ocurren en el diagrama de equilibrio temperatura-presión-composición.

La fase martensítica  $\alpha'$  (hcp), se forma atómicamente durante el templado rápido a partir de la fase  $\beta$  hasta temperatura ambiente. Cuando el contenido de Nb es menor que el 7% en peso, la aleación transforma totalmente en  $\alpha'$ ; si el contenido está comprendido entre 7 y 7.5%, se obtiene una estructura formada por  $\alpha'$  metaestable,  $\beta$  templada y  $\omega$  metaestable. Para composiciones de Nb superiores al 7.5% no aparece más la estructura  $\alpha'$ . Los parámetros de red varían entre  $a=0.3230$  nm,  $c=0.5150$  nm para 0% Nb y  $a=0.3206$  nm,  $c=0.5130$  nm para valores aproximados al 7% en peso de Nb. La transformación martensítica aparece a partir de 800 °C para Zr puro y decrece linealmente con el agregado de Nb, llegando la temperatura de inicio de la transformación a 450 °C para 6% de Nb. Esta temperatura parece ser independiente de la velocidad de enfriamiento, contenido de oxígeno, temperatura y tiempo de recocido en la fase  $\beta$ . La morfología de la fase  $\alpha'$  es martensítica masiva hasta 0.8% de Nb, sin maclas internas, y para mayores contenidos de Nb es martensítica acicular internamente maclada. En Zr puro, la relación de orientación cristalográfica entre  $\alpha'$  y la fase  $\beta$  es:

$(001)_{\beta} \parallel (0001)_{\alpha'}$  y  $[111]_{\beta} \parallel [2110]_{\alpha'}$

(101)

Se obtienen también otros estados metaestables haciendo el revenido de martensita acicular entre 450 y 550 °C, que resulta en precipitados de  $\beta$ -Nb localizados preferentemente en bordes de placa y maclas.

Las aleaciones con contenido de Nb menor que la composición monotectoide, enfriadas lentamente desde la fase  $\beta$  hasta el campo de fases  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Zr, o tratadas isotérmicamente por encima de la temperatura  $M_s$ , forman una estructura  $\alpha$  Widmännstätten, con morfologías de diversos tipos. Pueden ser: placas  $\alpha$  en los bordes de grano  $\beta$ , granos  $\alpha$  y  $\beta$  alternados o placas intergranulares  $\alpha$  en los granos  $\beta$ . A pesar de esta dispersión de morfologías, todas tienen el mismo carácter cristalográfico.

### III.1.2 La aleación Zr-2.5%Nb

La aleación Zr-2.5% en peso Nb reemplazó al Zircaloy-2 (Zry-2) por razones de seguridad a partir de 1983. Las Tablas III-2 y III-3 nos indican las composiciones de las aleaciones Zry-2, Zry-4 y Zr-2.5%Nb, como asimismo las impurezas típicas de aleaciones comerciales (como la de este trabajo) Zry-2 y Zr-2.5%Nb [ALD72,CHE73/74,HEH72,PRI85,-CRE85].

TABLA III-2

Aleacion	Sn (%)	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)	Nb (%)	O (ppm máx.)	H (ppm max.)
Zry-2	1.2-1.7	0.07-0.2	0.05-0.15	0.03-0.08		1400	20
Zry-4	1.2-1.7	0.18-0.24	0.07-0.13			1400	20
Zr-2.5%Nb					2.4-2.8	900-1300	20

Tabla III-2: Composición de las aleaciones utilizadas en los tubos de presión.

TABLA III-3

Aleación	Al	C	Hf	O	H	Si	Fe	Sn	Cr	Pb	W
Zry-2	50	120	85	< 140 0	< 20	70	700- 2000	1100- 1700	500- 1500		
Zr2.5%Nb		500	200	900- 1300	< 20	120	800	200	200	130	100

Tabla III-3: Impurezas típicas en Zry-2 y Zr-2.5%Nb. Composición en peso.

El reactor CANDU posee un núcleo formado por centenares de tubos de presión de 100 mm de diámetro que contienen los elementos combustibles, formados por uranio natural. El elemento refrigerante es agua pesada que fluye a 300 °C y 100 atm. Los tubos están dispuestos en los denominados canales combustibles, los que se encuentran separados unos de otros por el moderador, que es agua pesada a baja presión y temperatura. Todo el conjunto se encuentra dispuesto en un tanque cilíndrico, mientras que cada tubo de presión, que está a alta temperatura, está separado del moderador, que es relativamente frío por un tubo de calandria, y el espacio entre ellos está ocupado por CO<sub>2</sub>, que actúa como aislante térmico. Las vainas de los elementos combustibles y el tubo de calandria son de Zry-2, mientras que los tubos de presión son en la actualidad de Zr-2.5%Nb. Los extremos de los tubos de presión están sellados por unos fuelles de acero inoxidable martensítico 403, los que están conectados al sistema de transporte de calor. Existen además 4 separadores de Zr-2.5%Nb-0.5%Cu que impiden el contacto del tubo de presión con el tubo de calandria.

El uso prolongado en servicio de los tubos de presión en el núcleo del reactor provoca en ellos cambios en sus propiedades mecánicas, dimensionales y ante la corrosión.

El factor determinante en los cambios en las propiedades mecánicas es el flujo neutrónico. Durante la irradiación, los neutrones rápidos son los principales causantes de la creación de defectos cristalinos que provocan el aumento en la resistencia de la aleación, pero pérdida de su ductilidad, aunque no disminuyen la capacidad de deformar plásticamente en forma local.

Los cambios dimensionales resultan del movimiento de los defectos cristalinos en el metal (difusión). Estos movimientos ocurren en direcciones preferenciales de la red debido a la anisotropía de la estructura, dando lugar a cambios más importantes en las direcciones de las dimensiones mayores del tubo. Los defectos se generan principalmente durante la

fabricación de los tubos y durante el servicio debido a las tensiones aplicadas y al bombardeo de neutrones rápidos, mientras que la movilidad de los defectos depende principalmente de la temperatura y las tensiones aplicadas. El efecto final sobre los tubos es: una expansión diametral, que ocurre primordialmente por creep aumentado por irradiación debido a una tensión circunferencial; una elongación que se genera como crecimiento anisotrópico por irradiación, independiente de la presión hidráulica de los tubos y un combado debido a un creep aumentado por irradiación, a partir de tensiones de flexión originadas en el peso del combustible y del sistema refrigerante.

Si se comparan las propiedades mecánicas y de invariancia dimensional del Zry-2 y del Zr-2.5%Nb, puede verse que no difieren sustancialmente, siendo ambas sumamente aptas como materiales para los tubos de presión. Sin embargo, la diferencia fundamental se encuentra en su comportamiento frente a la corrosión y absorción de hidrógeno. En efecto, indicaremos a continuación algunas características que diferencian el mencionado comportamiento de las dos aleaciones.

El contacto con el sistema refrigerante genera una reacción química de la forma:  $Zr + 2D_2O = ZrO_2 + 2D_2$ . La corrosión en un período de 30 años (vida útil estimada del tubo) puede producir una capa de óxido de 400  $\mu m$  de espesor en el caso de Zry-2 y de 100  $\mu m$  en el caso del Zr-2.5%Nb. A pesar de esta notoria diferencia de comportamiento, ambas aleaciones se comportarían bien dentro de las normas. Sin embargo, la diferencia más notoria se detecta en la absorción del deuterio liberado, el que por ser químicamente idéntico al hidrógeno, cumple con las mismas reglas que el hidrógeno. Se ha comprobado experimentalmente (en experiencias llevadas a cabo en laboratorio y en reactor) que los óxidos finos del Zry-2 ( $< 20\mu m$ ), en condiciones reductoras de agua, captan entre el 30 y el 50% del hidrógeno liberado. En condiciones similares, el Zr-2.5%Nb capta sólo un 5%. Por lo tanto, los tubos de Zry-2 absorben mucho más hidrógeno que los de Zr-2.5%Nb. Se piensa que la razón de esta diferencia radica en la ausencia de precipitados en Zr-2.5%Nb en comparación con el Zry-2.

La posible presencia de difusores ultrarrápidos como el Fe, Co y Ni en el Zr-2.5%Nb, por contacto con elementos estructurales de acero inoxidable, aumentaría la capacidad de absorción de hidrógeno en forma notable [COX85]. De todos ellos, el Ni es el que muestra un comportamiento de catalización sobre la absorción de H más marcado. La posible precipitación de estos elementos en la matriz de la aleación Zr-2.5%Nb, a partir de su localización y migración preferencial por los bordes de interfases  $\alpha/\beta$  es, por consiguiente un

tema de radical importancia tecnológica, por estar asociado a ello el comportamiento del material ante la corrosión.

Con química reductora, la velocidad de corrosión de ambas aleaciones es similar durante los 5 primeros años, pero luego, mientras en Zr-2.5%Nb no parecen observarse cambios importantes, la velocidad de corrosión en el Zry-2 aumenta abruptamente, tendencia que se manifiesta igualmente para la captación de H.

Los tubos de presión contienen normalmente entre 5 y 15 ppm en peso de H al ser instalados en el reactor. Luego de 30 años de servicio, los estudios realizados a la fecha predicen 1000 ppm para el Zry-2 y 45 para el Zr-2.5%Nb. Esto indica una severa tendencia a la fragilización de la primera aleación comparada con el Zr-2.5%Nb.

Por todo lo dicho, se concluye que el Zr-2.5%Nb reemplazó al Zry-2 en los tubos de presión de los reactores CANDU, por sus mejores propiedades frente a la captación de H.

### ***III. 1.3 Fabricación de la aleación Zr-2.5%Nb.***

El proceso industrial de fabricación de tubos de presión consiste en los siguientes pasos [CRE85]:

- 1.- Doble fusión del lingote en horno de arco.
- 2.- Forja a barra circular.
- 3.- Obtención de tochos agujereados.
- 4.- Envainado de los tochos en Cu y acero.
- 5.- Extrusión en caliente ( $\approx 850$  °C) de los tochos.
- 6.- Disolución del envainado.
- 7.- Arenado del interior y pulido del exterior del tubo.
- 8.- Trefilado en frío (10-15%).
- 9.- Arenado del interior y pulido del exterior del tubo.
- 10.- Trefilado en frío (10-15%).
- 11.- Arenado del interior y pulido del exterior del tubo.
- 12.- Relevado de tensiones a 400 °C. 72 horas para Zry-2 y 24 horas para Zr-2.5%Nb.

A la temperatura de trabajo del reactor (200-300°C) la aleación muestra una estructura metaestable formada por granos alargados y achatados de fase hexagonal  $\alpha$  y

placas delgadas  $\beta$ , de estructura bcc, que parecen rodear a los granos  $\alpha$ . Estos, que contienen una gran cantidad de dislocaciones producidas por la deformación en frío en la última etapa de fabricación, tienen un espesor de 0.25 a 0.75  $\mu\text{m}$ , un ancho en la dirección circunferencial de unos 7  $\mu\text{m}$  y un largo de unos 35  $\mu\text{m}$ . El contenido de H es de unas 7-10 ppm, y se aprecia una pequeña cantidad de hidruros, orientados en forma paralela a la dirección circunferencial. <sup>1</sup>

## **IV. TRABAJO EXPERIMENTAL**

### **IV.1 Métodos experimentales para la determinación de coeficientes de difusión.**

Luego de la descripción matemática de la difusión a lo largo de volumen, bordes de grano e interfases, surge la necesidad de determinar experimentalmente los valores de los coeficientes de difusión respectivos. Veremos en forma muy breve los diversos métodos empleados en la actualidad para tales determinaciones.

En forma primaria, estos métodos pueden ser clasificados en directos e indirectos. Como su nombre lo indica, los métodos directos se basan en la medición y caracterización de la distribución del difundente durante o después del tratamiento de difusión [LEY63]. Los métodos indirectos, en cambio, involucran la estimación de los datos de difusión a partir de magnitudes físicas influenciadas por el fenómeno de la difusión. Aquí conviene hacer una pequeña diferenciación entre la medición de procesos difusivos en volumen y borde de grano. En el primer caso, y bajo ciertas condiciones, los métodos indirectos son frecuentemente aplicados con éxito, a pesar de lo cual, los métodos directos son los más precisos y sus resultados son siempre tomados como patrones de referencia. En el segundo caso, la aplicación de técnicas indirectas se ve dificultada al ser necesario considerar la hipótesis de que el proceso de transporte de masa se realiza preferentemente por un camino rápido, borde de grano o borde de interfase, lo que no es, a priori sencillo de asegurar. Es por esto, que al presente, las determinaciones de parámetros de difusión en borde de grano e interfases se realiza preferentemente por métodos directos, siendo los de seccionamiento directo con el uso de radiotrazadores los que brindan la máxima confiabilidad. Este tipo de combinación, conocida como método convencional es el que se utiliza en este trabajo. Brevemente el método consiste en analizar la penetración del difundente a través de la detección de la actividad de capas delgadas paralelas al frente de difusión. Se establece de esta manera lo que se denomina un "perfil de penetración", de cuya pendiente, (y previa elección de la solución matemática correspondiente) se calcula el valor del coeficiente de difusión.

Se presenta a continuación una clasificación de los diversos métodos experimentales que son utilizados en la actualidad para la determinación de coeficientes de difusión

en bordes de grano e interfases, Figura IV-1, donde se encuentran remarcados los caminos seguidos en este trabajo. La pluralización se debe al hecho que en el caso de uno de los trazadores  $Ni^{63}$ , y por las características de la alta absorción de su radiación, no es posible la utilización del método de seccionamiento directo (como en el caso del Zr y el Nb) a través del análisis de la actividad de cada capa, sino que es necesario medir la actividad residual de la muestra, método de Gruzin.

## METODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE COEFICIENTES DE DIFUSION EN BORDES DE GRANO E INTERFASE.

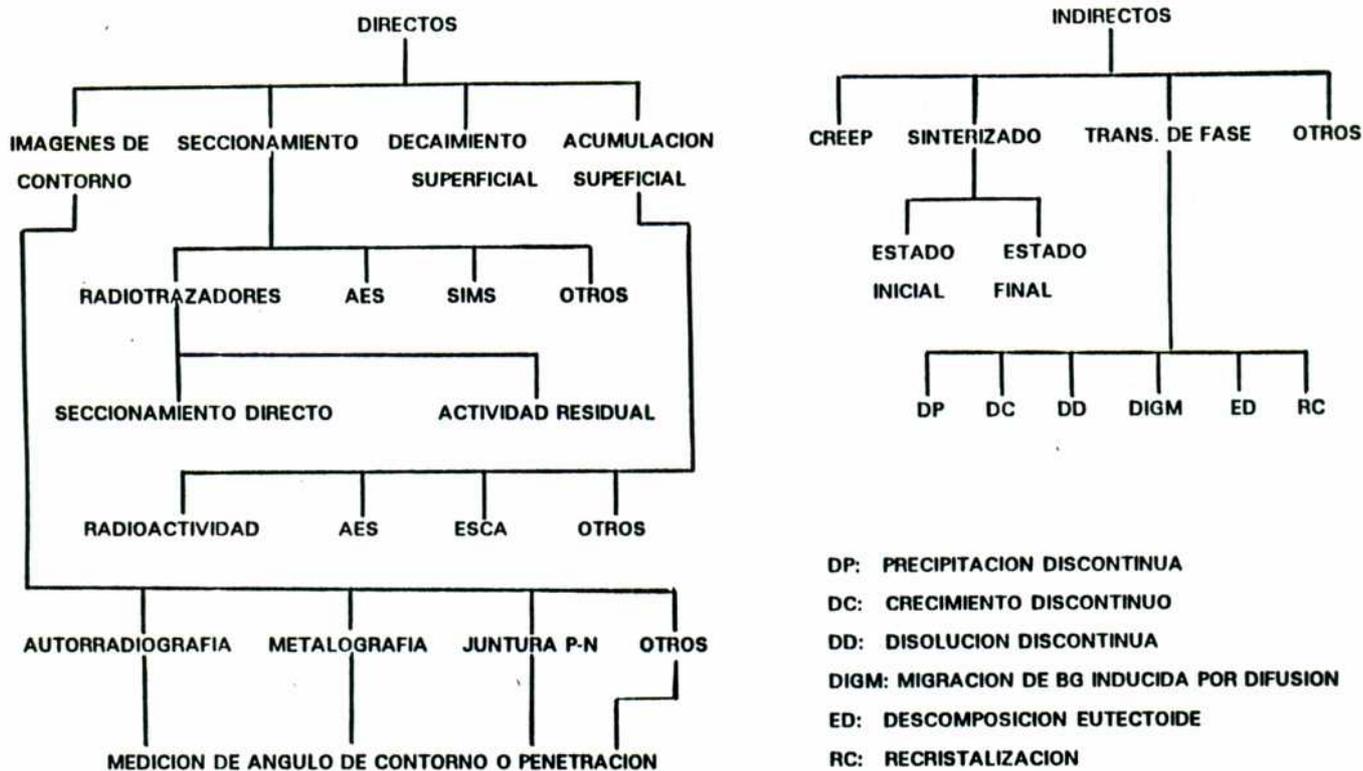


Figura IV-1: Clasificación de los métodos experimentales para medición de coeficientes de difusión en borde de grano e interfases [KAU88a].

## **IV.2 Desarrollo experimental.**

### **IV.2.1 Materiales base y difundentes.**

En el transcurso de este trabajo, se midió experimentalmente la difusión de distintos elementos en aleaciones de base Zr, calculándose además, en todos los casos los parámetros característicos del proceso: energías de activación y factores de frecuencia. En la Tabla IV-1 se puede ver un resumen de los diferentes materiales base, tipo de difusión involucrada y elementos cuya difusividad se estudió.

Tabla IV-1

<b>MATERIAL UTILIZADO</b>	<b>ELEMENTO DIFUNDENTE</b>	<b>TIPO DE DIFUSION</b>
Zr-20%Nb	Ni <sup>63</sup>	VOLUMEN
Zr-2.5%Nb	Zr <sup>95</sup>	BORDE DE INTERFASE
Zr-2.5%Nb	Nb <sup>95</sup>	BORDE DE INTERFASE
Zr-2.5%Nb	Ni <sup>63</sup>	BORDE DE INTERFASE VOLUMEN

Tabla IV-1: Descripción de los distintos tipos de difusión del presente trabajo.

### **IV.2.2 Preparación de las muestras.**

Una experiencia de determinación experimental de coeficientes de difusión por técnicas convencionales de seccionamiento con el empleo de radiotrazadores consiste en:

- a) estabilización de la estructura
- b) desbaste y pulido de las muestras
- c) formación del par a difundir
- d) recocido de difusión
- e) obtención del perfil de penetración
- f) determinación de los coeficientes de difusión.

A continuación se describirán en detalle las sucesivas tareas desarrolladas en cada una de las etapas mencionadas.

### ***a) Estabilización de la estructura***

La estabilización de la estructura tiene una gran importancia en difusión a lo largo de caminos rápidos. Dos son los factores a considerar: i) desde un punto de vista morfológico, la localización espacial de los bordes debe permanecer inalterada durante el proceso de difusión, pues éstos actúan como fuentes de difundente, y la detección de un átomo difusor está relacionada directamente con la posición instantánea del borde; ii) desde el punto de vista de las transformaciones de fase, no debe haber cambio de composición ni estructura de la o las fases que rodean el borde durante la difusión, ya que el valor del coeficiente de difusión en borde de grano o interfase se calcula utilizando el dato de las difusividades en volumen de dichas fases. En cada una de las experiencias se partió de estructuras estabilizadas, y los detalles particulares de cada una de ellas se aclarará en el capítulo de resultados. De todas formas, la mayoría de las determinaciones experimentales se realizaron a partir de una estructura como puede verse en la Figura IV-2, la que se obtiene por medio de un tratamiento de solubilización a 1050 °C (campo  $\beta$ ), seguido por un largo tratamiento térmico, a 830 °C (campo  $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ ).

Este procedimiento permite obtener interfases naturales adecuadas, esto es, reproducibles, ópticamente resolubles y estables. Las condiciones para la obtención de este tipo de estructuras para aleaciones de base Zr se determinaron en el trabajo de Piotrkowski y col. [PIO86]. Anteriormente, estudios de difusión en bordes de interfase  $\beta/\gamma_2$  en el sistema Cu-Al realizados en el Grupo de Difusión del Dpto de Materiales de la CNEA [RUZ80,PIO81], mostraron la necesidad que estas interfases tuvieran las características apuntadas anteriormente. En forma breve, las operaciones que se siguieron fueron:

i) recocido de solubilización a alta temperatura (1050 °C). Esto permite obtener granos  $\beta$  equiaxiados y tamaño medio de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ .

ii) tratamiento térmico de formación y estabilización de la estructura bifásica, por medio de un recocido isotérmico de 30 a 40 días a 830 °C aproximadamente.

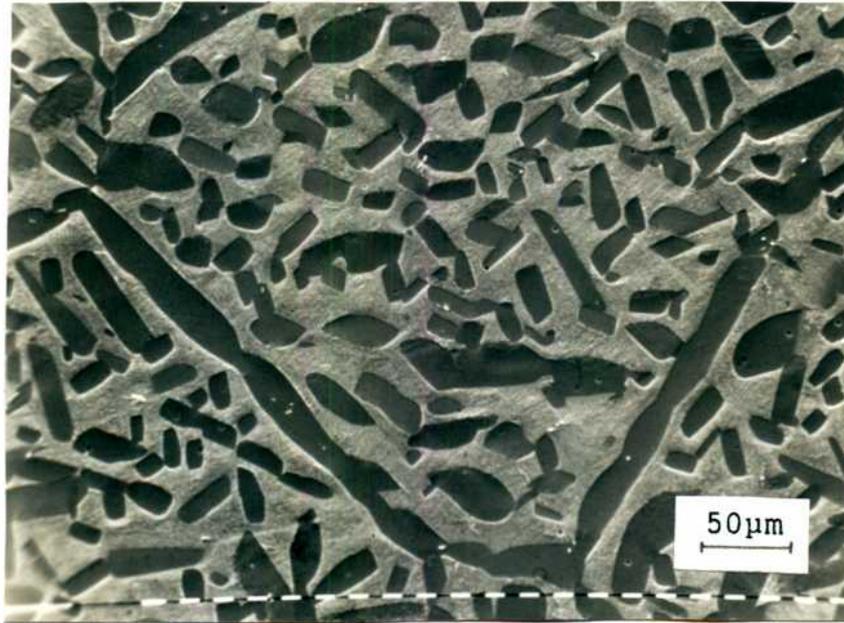


Figura IV-2: Morfología de las probetas utilizadas en las experiencias de difusión en borde de interfase.

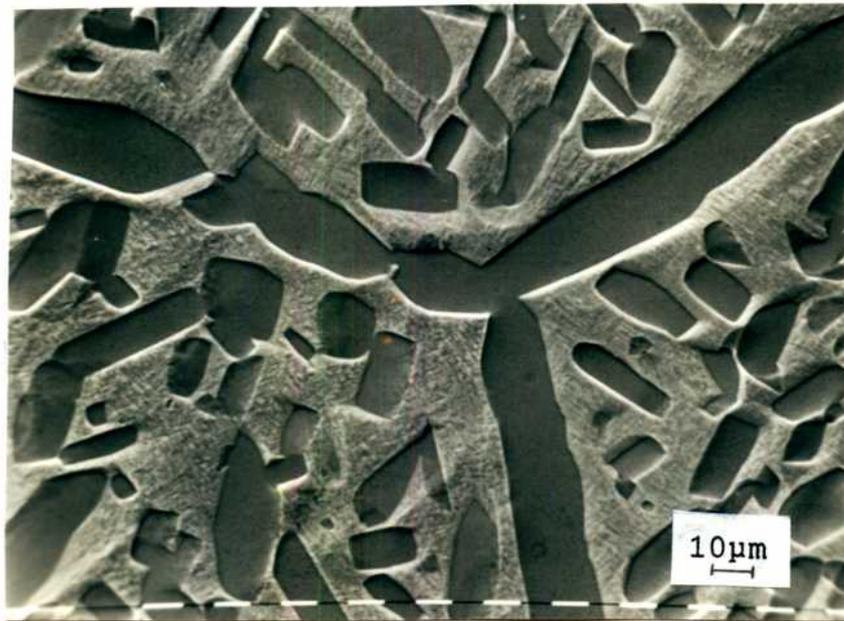


Figura IV-3: Morfología de las probetas utilizadas en las experiencias de difusión en borde de interfase.

Si observamos el diagrama de equilibrio de Zr-Nb, vemos que durante este largo tratamiento térmico, que se desarrolla en el campo bifásico  $\alpha + \beta_{Zr}$ , la fase  $\alpha$ , hexagonal compacta, nuclea y crece preferentemente en los bordes de grano  $\beta$ , cúbica de cuerpo centrado, reemplazando cada borde de grano  $\beta$  por dos bordes de interfase  $\alpha/\beta$ , separados por una capa delgada (15-20  $\mu\text{m}$ ) de fase  $\alpha$ . La precipitación discontinua que se aprecia en el interior de la matriz  $\beta$ , no provee caminos rápidos para la difusión. Los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  son lisos y reemplazan completamente a los antiguos bordes de grano  $\beta$ , constituyéndose los únicos caminos rápidos para la difusión en el sistema resultante. Este tipo de estructura resultó apta para la aplicación de las soluciones de la cinética tipo B.

A fin de observar con más detenimiento la estructura de las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb se realizó un estudio por microscopía electrónica de transmisión de láminas delgadas [BLU91] de una de las probetas cuya morfología es la referida en el párrafo anterior y que corresponde a las Figuras IV-2 y IV-3. Si bien el objetivo del estudio era tratar de determinar algún tipo de relación de orientación entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , ésto no fué posible dada la resolución no satisfactoria del Microscopio Electrónico de Barrido al momento de realizar las experiencias. No obstante, se concluye que en la aleación Zr-2.5%Nb (se estudiaron dos probetas: a) 1h a 1050°C + 30d a 836 °C, templada en agua; b) 1h a 1050°C + 30 d a 825°C, templada en agua sin rotura) aparecen dos tipos de interfase:

- 1) Una gran cantidad de interfases  $\alpha'/\beta$ , provenientes del templado, ya observadas anteriormente, y perfectamente caracterizadas [ABR82] con una estructura similar a una falla de apilamiento en un plano basal hcp. Estas interfases no muestran continuidad y por consiguiente no constituyen caminos rápidos alternativos a la difusión.

- 2) Bordes de interfase  $\alpha/\beta$  extensos y planos o compuestos por segmentos planos (ver Figura IV-4). Esto sugiere que sería factible de obtenerse la estructura atómica de las interfases, no sólo en el Zr-2.5%Nb sino además en cualquier aleación de Zr (y particularmente de Zr-Nb), por cuanto la observación de los bordes de grano de Zr- $\alpha$ , también muestra regiones de bordes de grano formado por segmentos planos. En el caso de una modificación en la cantidad de Nb presente, se modificarían las cantidades relativas de fases presentes, pero la morfología de la estructura no debería alterarse significativamente.

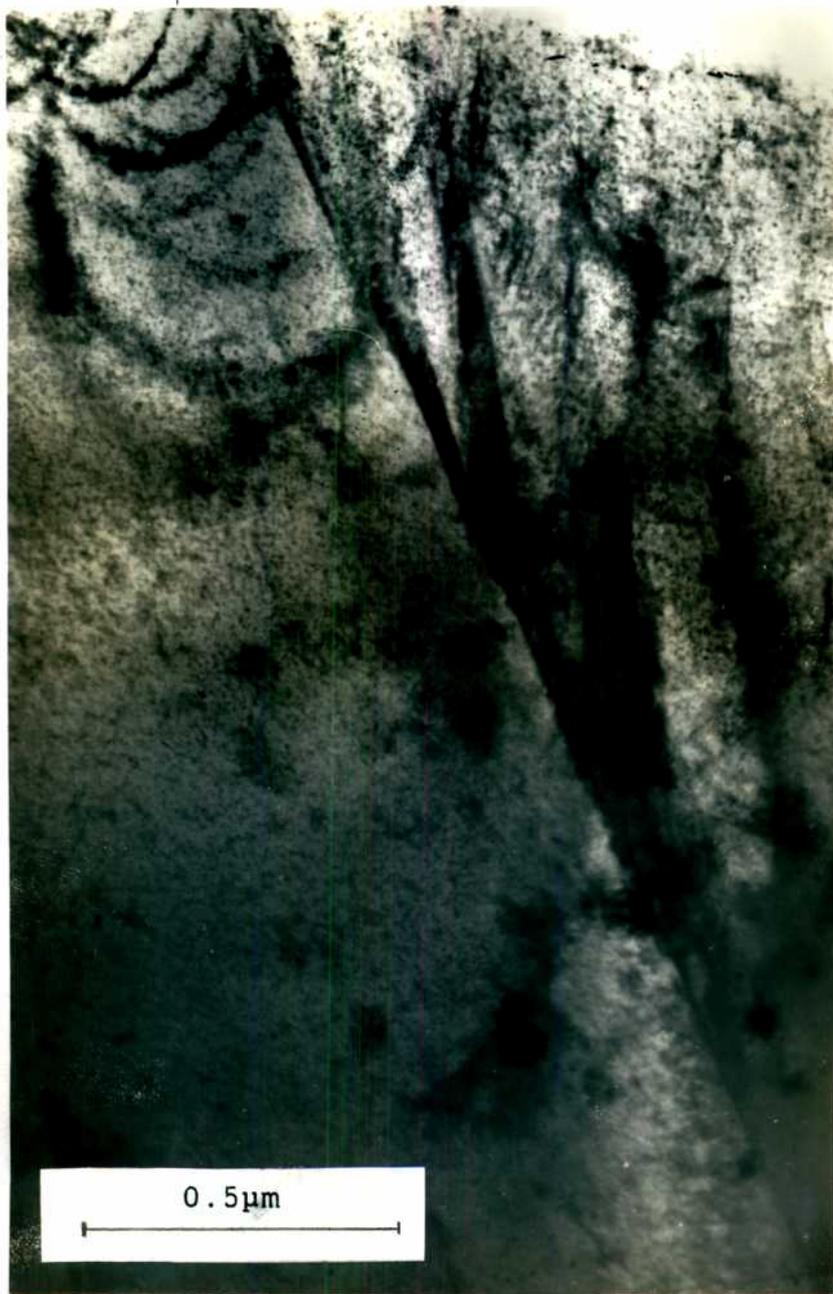


Figura IV-4: Micrografía electrónica de transmisión de una lámina delgada de Zr-2.5%Nb, mostrando la planaridad de las interfases  $\alpha/\beta$  [BLU91].

La base tecnológica que sustenta este trabajo hizo que se utilizaran además dos probetas extraídas de un tubo de presión real. Los tubos son fabricados por extrusión a aproximadamente 1123°K (campo  $\alpha + \beta_z$ ) y luego trabajados en frío hasta dimensionamiento final. Durante el enfriamiento al aire luego de la extrusión, se forma una estructura bifásica consistente en granos  $\alpha$  alargados en la dirección de laminación de aproximadamente [0.5-1.0]  $\mu\text{m}$  de espesor, rodeados de una fina red de fase  $\beta$ , metaestable, con un contenido de [18-20] % de Nb.

Las muestras fueron sometidas a dos tratamientos térmicos distintos, generando dos estructuras diferentes: Una primera probeta fué recocida durante 8 días a 870 K, con lo que se obtuvo una morfología de granos alargados prácticamente similar a la de partida, mostrando la fase  $\beta$  una ligera esferoidización. Esta estructura resultó apta para la aplicación de las soluciones de la cinética tipo A. Una segunda muestra fué sometida a un proceso de estabilización con un tratamiento térmico de 8 días a 1103 K, obteniéndose una estructura similar a la de las Figuras IV-2 y IV-3, pero con las regiones de fase  $\alpha$  algo más dispersas y de espesor más variable (esto es, formando regiones precipitadas de [5-20]  $\mu\text{m}$ ). Esta estructura resultó también apropiada para la aplicación de soluciones de la cinética tipo B.

#### ***b) Desbaste y pulido de las muestras***

Los procedimientos experimentales que se describirán a continuación son comunes a todas las probetas de todos los materiales, salvo expresa indicación.

Las probetas fueron cortadas a partir de una barra cilíndrica de 13 mm de diámetro, maquinándose las en un torno paralelo de precisión a fin de partir de muestras perfectamente cilíndricas, esto es, con la cara especular perpendicular al eje del cilindro.

Posteriormente, fueron pulidas con papeles esmeriles de CSi (Carburo de Silicio) de granulometría decreciente, desde 220 hasta 600, lubricadas con alcohol, en máquinas rotativas de desbaste que permiten mantener el paralelismo entre las caras, y por consiguiente la perpendicularidad de las mismas con el eje del cilindro. Con posterioridad se sometió la cara especular a un pulido mecánico más fino, con pasta de diamante de 7  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ , lubricadas con etilenglicol.

Por último, las muestras fueron pulidas químicamente a fin de eliminar la capa deformada que resulta luego del pulido mecánico. Se utilizó un reactivo compuesto por:

Glicerina: 45-50%

Acido nítrico: 45-50%

Acido fluorhídrico: 5-10%

El pulido se realizó refrigerando la solución dentro de un recipiente con hielo, a fin que la acción del pulido fuera lenta y así verificar mediante un microscopio óptico que no se produjera ataque. De todas formas, cuando se trabajaba con la aleación Zr-2.5%Nb, ya en la etapa del pulido mecánico con diamante, se revelaba ligeramente la estructura bifásica  $\alpha + \beta$  por la diferente dureza de ambas fases, por lo que, luego del pulido químico podían observarse algunas características de la morfología de las muestras al microscopio.

### ***c) Formación del par de difusión.***

La condición experimental más conveniente para las determinaciones experimentales de coeficientes de difusión con radiotrazadores es la conocida como depósito delgado en muestra semi-infinita. Esto se logra por medio de dos condiciones: la primera, asegurarse que la distancia característica de difusión sea mucho menor que la longitud de la probeta (condición de muestra semi-infinita), y la segunda que el material difundente se encuentre localizado a  $t = 0$  en una superficie del menor espesor posible, sobre la cara especular de la probeta ( $x = 0$ ). Esto se logró en nuestro caso mediante tres métodos diferentes: i) depósito electrolítico [SAN73]; ii) evaporación al vacío; iii) depósito directo del material sobre la muestra.

El primero de ellos fué utilizado preferentemente para el caso del  $Ni^{63}$ , ya que por tratarse de un elemento de larga vida media y alta actividad específica, era necesario la utilización de un método que implicara la menor pérdida de material difundente y mayor confinamiento del mismo. El depósito se realizó en un medio no acuoso, dimetilsulfóxido, DMSO, y en la Figura IV-5 puede verse un esquema típico de la disposición experimental.

La celda electrolítica es de vidrio y contiene en su base un electrodo de platino (ánodo), actuando la probeta como cátodo. El radiotrazador, inicialmente en forma de cloruro de níquel, es colocado en la solución disuelto en HCl con una micropipeta.

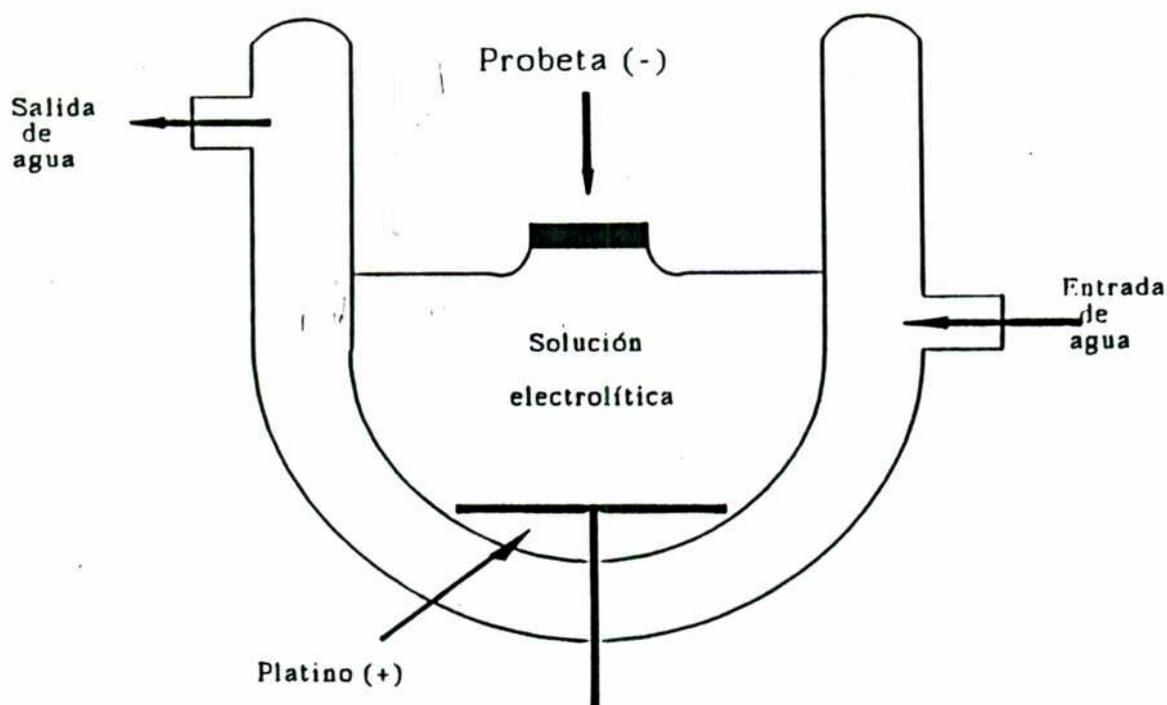


Figura IV-5: Esquema básico del depósito electrolítico.

Las condiciones normales de trabajo fueron:

Tensión: 10-15 volts

Intensidad de corriente: 2.5 mA (aprox.)

Tiempo de electrólisis: 15-20 minutos

A medida que disminuía la densidad del radiotrazador en el baño electrolítico debido a sucesivos depósitos, se aumentaba el tiempo de operación, a fin de mantener aproximadamente constante la cantidad depositada. La cuba electrolítica se agitaba periódicamente a fin de evitar que se formaran burbujas sobre la probeta. La homogeneidad de la capa depositada se comprobaba por medio de autorradiografías y la adherencia resultó en todos los casos alta.

La evaporación al vacío se utilizó en la mayoría de los depósitos de  $Zr^{95}$  y  $Nb^{95}$ , por brindar, como el método anterior, una capa delgada limpia y adherente. La disposición experimental es la usual para cualquier tipo de evaporación al vacío (sistema de vacío: bomba mecánica más difusora; campana de metalización; fuente de corriente variable. Ver Figura IV-6 . Como única modificación, era necesario encerrar la "navecilla" de tungsteno y el soporte donde se colocaban las muestras en una campana adicional, para evitar la contaminación masiva del resto del equipo, el que de todas formas era cuidadosamente descontaminado luego de cada operación.

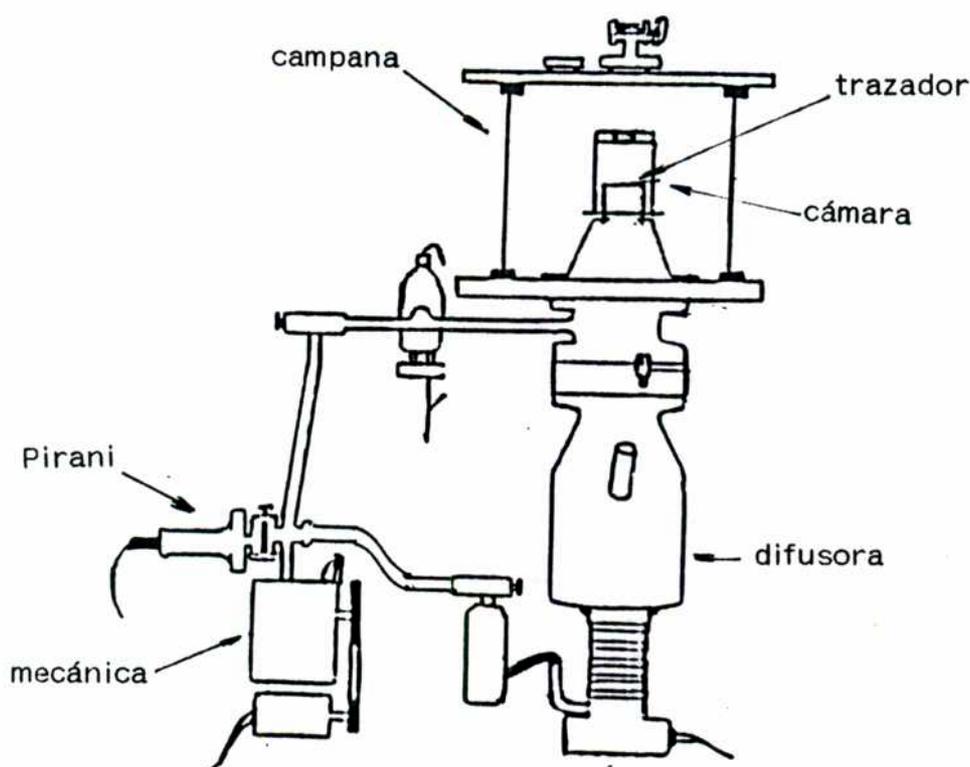


Figura IV-7: Esquema de depósito de radiotrazador por evaporación al vacío.

La evaporación en vacío presenta el inconveniente que se aprovecha una parte muy pequeña de la cantidad de trazador de la navecilla, por lo que es de aplicación práctica cuando la actividad del mismo es alta, esto es, cuando han transcurrido pocos períodos

de desintegración. En el caso del Nb y el Zr, los radioisótopos utilizados tienen vidas medias de 35.1 y 65 días respectivamente, por lo que, luego de transcurridos algunos meses, las actividades de las fuentes habían decaído sensiblemente. En tales casos se empleó el método del depósito directo, lo que implica colocar sucesivamente microgotas del trazador (que se provee disuelto en una solución de HCl) sobre la cara especular de la muestra y luego lograr que se seque la misma dejando una capa sedimentada radioactiva. Si bien este método no brinda una capa tan adherente como los anteriores, se consiguen depósitos homogéneos de relativamente alta actividad. Cabe acotar, que cuando por razones experimentales es necesario contar con una alta actividad inicial, éste método es el que brinda los mejores resultados.

#### ***d) Recocido de difusión***

Cada probeta se cubrió con un envoltorio doble de tantalio laminado a fin de evitar que el material de base Zr (ávido de oxígeno), pudiera contaminarse con oxígeno al estar en contacto con el tubo de cuarzo transparente dentro del cual eran colocadas. Los tubos de cuarzo fueron evacuados hasta una presión de  $10^{-6}$  torr o mejor, y posteriormente sellados en argón, con una presión tal que a la temperatura del recocido existiera una ligera sobrepresión respecto de la exterior (supuesta atmosférica), a fin de evitar el ingreso de elementos gaseosos extraños desde el exterior al hacerse más permeables las paredes del tubo al aumentar la temperatura.

Se utilizaron hornos de precisión marca Adamel tipo Chevenard-Joumier, que permitían mantener la temperatura dentro de un error absoluto de 1 K. En la mayoría de los tratamientos térmicos realizados se suponía que los tiempos de calentamiento y enfriamiento eran despreciables frente a la duración del tratamiento isotérmico. Ello implica que la duración de cada tratamiento era simplemente el tiempo que la muestra permanecía dentro del horno. No obstante, en los casos en que el tiempo estimado de recocido era menor a 2 o 3 horas, era necesario hacer una corrección del tiempo efectivo de difusión para determinar con mayor precisión el lapso en que la probeta se encontraba a la temperatura de recocido. Esta corrección se realizó por medio de un cálculo numérico que se encuentra desarrollado en el Apéndice I. Este cálculo es una adaptación novedosa a

los métodos de cálculo de corrección de tiempo efectivo de difusión en volumen que existen en la literatura.

La finalización del recocido de difusión era abrupto. Esto se lograba por medio de un templado de la ampolla de cuarzo, sin rotura, en agua con hielo. Se considera que el tiempo de enfriado era pequeño, particularmente el correspondiente al descenso de los primeros cientos de grados, por lo que no fué necesario la realización de ninguna corrección por enfriamiento.

La temperatura era censada por medio de termocuplas de Pt-Pt10%Rh, calibradas usando como referencia fría, una mezcla de agua y hielo. La evolución era observada y registrada en un registrador potenciométrico de dos canales.

### ***e) Obtención del perfil de penetración***

Las muestras recocidas fueron cilindradas a fin de evitar la contribución del difundente que, habiendo difundido en forma superficial llegando a los laterales del cilindro que conforma la probeta, hubiera posteriormente penetrado radialmente en la misma, alterando las condiciones de flujo unidimensional (en la dirección del eje del cilindro). El espesor que era retirado se calculaba como un orden de magnitud mayor que la penetración esperada.

El perfil de penetración consiste en la determinación de la variación de la concentración del elemento difundente a medida que nos apartamos, en dirección perpendicular a la cara de la probeta, de la superficie inicial  $x = 0$ .

La penetración se determina por medio de la extracción de capas delgadas paralelas a la base de la probeta. La suma de los espesores indica la profundidad alcanzada. Esto se realizó con dos mecanismos diferentes:

1) Micrótopo de precisión: este dispositivo (en nuestro caso, de última generación, provisto por la firma Reichert-Jung de Alemania) permite obtener capas delgadas (espesor mínimo  $1 \mu\text{m}$ ) con gran exactitud y sin pérdida alguna de material. El corte se produce con una cuchilla de alma de acero y filo de Carburo de Silicio. El espesor se determina pesando las distintas hojuelas extraídas.

2) Máquina de seccionamiento por abrasión: permite obtener capas delgadas por abrasión

por contacto con un papel esmeril. La muestra se encuentra dispuesta en un soporte especial y el espesor de la capa seccionada se determina por diferencia de pesos de la muestra luego de cada seccionamiento. Los restos (pequeñas partículas de material base) se extraen muy cuidadosamente luego de cada secuencia junto con el papel esmeril.

La concentración del elemento difundente es proporcional a la actividad medida. Según sea la manera en que se contabiliza esta actividad, es que el método de seccionamiento puede denominarse seccionamiento directo o método de Gruzin [GRU52].

En el método de seccionamiento directo se mide directamente la actividad de cada capa extraída, sea ésta una hojuela entera (caso de seccionamiento con micrótomo) o partículas finas (caso de seccionamiento por abrasión), y se asocia directamente la actividad específica medida con la profundidad alcanzada.

El método de Gruzin se basa en que la actividad detectada disminuye por atenuación o absorción en el propio material de la probeta a medida que aumenta la profundidad de la muestra, dando una relación entre la concentración del difundente y su actividad. En efecto, según este modelo, podemos decir que la actividad  $A_n$  medida después de pulir la capa  $x_n$  es denominada actividad residual. Esta es una medida de la radiación que proviene desde la superficie hasta una profundidad que podemos, en principio, suponerla arbitrariamente grande. Esto es:

$$A_n = k \int_{x_n}^{\infty} C(x) \exp[-\mu(x-x_n)] dx \quad (102)$$

donde  $\mu$  es el coeficiente de absorción de la radiación y  $k$  es un factor asociado a las condiciones geométricas. Puede demostrarse que para geometría semi-infinita se verifica que:

$$\mu A_n - \frac{\partial A_n}{\partial x_n} = kC(x_n) \quad (103)$$

Este método es particularmente útil en dos casos límites:

- i) si las radiaciones son poco absorbidas, donde en la expresión 103, el primer término es despreciable frente al segundo;
- ii) si las radiaciones son muy absorbidas, podemos despreciar el segundo término frente al primero, obteniéndose en este caso:

$$\ln[A_n] = cte - \frac{x^2}{4Dt} \quad (104)$$

En realidad, este análisis, que nosotros aplicamos para las determinaciones de Ni, es estrictamente válido para neutrones y radiación gamma. Para el caso de emisión de partículas cargadas, como las  $\beta^-$  del Ni<sup>63</sup>, el desarrollo matemático es más complejo ya que debe calcularse un rango de penetración que es función de la energía de la partícula cargada y del número atómico del material que se desea atravesar. En nuestro caso, este rango es tan pequeño que las determinaciones de la actividad se realizan por medio de la aproximación dada por la ecuación 104.

***f) Determinación de los coeficientes de difusión.***

Si bien los resultados se encuentran en el capítulo siguiente, diremos brevemente que la determinación de los coeficientes de difusión tanto en volumen como en interfaces se realizaron por aplicación de las expresiones 9, 93 o 95 según corresponda al tipo de solución elegida.

## **V. RESULTADOS**

Presentaremos los resultados de las investigaciones en el siguiente orden:

- 1.- Difusión de  $\text{Ni}^{63}$  en la fase  $\beta$  de la aleación Zr-20%Nb.
- 2.- Difusión de  $\text{Zr}^{95}$  en las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb.
- 3.- Difusión de  $\text{Nb}^{95}$  en las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb.
- 4.- Difusión de  $\text{Ni}^{63}$  en las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb.

Se mostrarán los perfiles de difusión, coeficientes de difusión medidos y parámetros de difusión calculados a partir de ellos.

### V. 1. Difusión de Ni<sup>63</sup> en la fase β del Zr-20%Nb

Se midieron 6 temperaturas diferentes, abarcando el rango de temperaturas [646-879]°C ([919-1152] K). Se utilizó la expresión (9) para el cálculo de los coeficientes de difusión en volumen. Los resultados pueden verse en la Tabla V-1 y algunos perfiles de difusión desde la Figura V-1 hasta la Figura V-2.

TABLA V-1

T (K)	t (s)	D (m <sup>2</sup> /s)
919	28900	7.3x10 <sup>-14</sup>
959	28140	1.6x10 <sup>-13</sup>
1024	21960	5.5x10 <sup>-13</sup>
1055	22620	8.2x10 <sup>-13</sup>
1103	25200	1.6x10 <sup>-12</sup>
1152	21780	3.3x10 <sup>-12</sup>

Tabla V-1: Difusión de Ni en la fase β del Zr-2.5%Nb.

Del gráfico de Arrhenius, Figura V-3, se calculan la energía de activación y el factor de frecuencia:

$$Q = (143 \pm 19) \text{ kJ/mol}$$

$$D_0 = (9.9 \pm 5.0) \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

**V.2. Difusión de  $Zr^{95}$  en las interfaces  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb**

Se midieron 16 temperaturas diferentes, cubriendo el rango de existencia de la región  $\alpha + \beta_{Zr}$ . Se calcularon los coeficientes de difusión aparentes en las interfaces según los modelos de Fisher-Martin y Suzuoka-Mishin, expresiones (94) y (95). Los valores de los coeficientes aparentes de difusión calculados se encuentran en la Tabla V-2, y algunos perfiles de difusión se encuentran en las Figuras V-4 a V-8. Las energías de activación y factores de frecuencia se calculan a partir de los gráficos de Arrhenius, Figura V-9

TABLA V-2

T (K)	$D_v$ ( $m^2/s$ )	t (s)	$P_i$ ( $m^3/s$ ) (a)	$P_i$ ( $m^3/s$ ) (b)
911.5	$3.0 \times 10^{-16}$	93720	$6.9 \times 10^{-22}$	$1.4 \times 10^{-21}$
922	$4.0 \times 10^{-16}$	1139340	$4.6 \times 10^{-22}$	$1.1 \times 10^{-21}$
941	$7.0 \times 10^{-16}$	29490	$7.3 \times 10^{-22}$	$2.3 \times 10^{-21}$
943	$7.0 \times 10^{-16}$	1296600	$1.8 \times 10^{-21}$	$4.3 \times 10^{-21}$
962.5	$1.4 \times 10^{-15}$	23400	$4.2 \times 10^{-21}$	$8.4 \times 10^{-21}$
969	$1.5 \times 10^{-15}$	1188240	$4.1 \times 10^{-21}$	$9.4 \times 10^{-21}$
979	$1.6 \times 10^{-15}$	1125600	$4.6 \times 10^{-21}$	$1.0 \times 10^{-20}$
984	$1.7 \times 10^{-15}$	4800	$4.9 \times 10^{-21}$	$1.3 \times 10^{-20}$
1000	$2.5 \times 10^{-15}$	10200	$4.7 \times 10^{-21}$	$9.8 \times 10^{-21}$
1026	$4.1 \times 10^{-15}$	826260	$3.4 \times 10^{-20}$	$8.4 \times 10^{-20}$
1040	$8.0 \times 10^{-15}$	4620	$1.2 \times 10^{-20}$	$2.9 \times 10^{-20}$
1062	$1.3 \times 10^{-14}$	4200	$2.4 \times 10^{-20}$	$5.9 \times 10^{-20}$
1074	$2.2 \times 10^{-14}$	591180	$2.5 \times 10^{-19}$	$6.5 \times 10^{-19}$
1088	$2.7 \times 10^{-14}$	3600	$3.0 \times 10^{-20}$	$8.0 \times 10^{-20}$
1100	$3.3 \times 10^{-14}$	3300	$5.4 \times 10^{-20}$	$1.1 \times 10^{-19}$
1109	$3.5 \times 10^{-14}$	523740	$3.7 \times 10^{-19}$	$2.9 \times 10^{-19}$

(a) modelo de Fisher-Martin; (b) modelo de Suzuoka-Mishin

Tabla V-2: Difusión de Zr en los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb.

Los parámetros de difusión calculados son;

$$Q = (228 \pm 38) \text{ kJ/mol}$$

$$P_0 = (1.5 \pm 0.7) \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s} \text{ (Suzuoka-Mishin)}$$

$$Q = (240 \pm 41) \text{ kJ/mol}$$

$$P_0 = (2.7 \pm 1.4) \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s} \text{ (Fisher-Martin)}$$

### V.3. Difusión de Nb<sup>95</sup> en las interfaces $\alpha/\beta$ del Zr-2.5%Nb

Se midieron 8 temperaturas distintas, cubriendo en forma aproximada el mismo rango que con el Zr, es decir, la región de existencia de  $\alpha+\beta_{Zr}$ . Se utilizaron las expresiones de Fisher-Martin y Suzuoka-Mishin a fin de evaluar los coeficientes de difusión aparentes (Tabla V-3). Algunos perfiles de penetración pueden encontrarse en las Figuras V-10 a V-13, y los gráficos de Arrhenius, Figura V-14 permiten calcular los parámetros de difusión, energías de activación y factores de frecuencia.

TABLA V-3

T (K)	$D_v$ (m <sup>2</sup> /s)	t (s)	$P_i$ (m <sup>3</sup> /s) (a)	$P_i$ (m <sup>3</sup> /s) (b)
911	$7.5 \times 10^{-17}$	7500	$2.8 \times 10^{-22}$	$5.9 \times 10^{-22}$
925	$8.4 \times 10^{-17}$	93720	$5.2 \times 10^{-22}$	$1.6 \times 10^{-21}$
938	$9.5 \times 10^{-17}$	7380	$1.6 \times 10^{-21}$	$4.6 \times 10^{-21}$
962	$3.0 \times 10^{-16}$	23400	$1.6 \times 10^{-21}$	$3.4 \times 10^{-21}$
1000	$7.0 \times 10^{-16}$	10200	$2.3 \times 10^{-21}$	$4.9 \times 10^{-21}$
1029	$1.8 \times 10^{-15}$	4740	$1.4 \times 10^{-21}$	$3.1 \times 10^{-21}$
1062	$4.2 \times 10^{-15}$	4200	$1.2 \times 10^{-20}$	$2.8 \times 10^{-20}$
1100	$7.9 \times 10^{-16}$	3300	$3.6 \times 10^{-20}$	$7.4 \times 10^{-20}$

(a) modelo de Fisher-Martin; (b) modelo de Suzuoka-Mishin

Tabla V-3: Difusión de Nb a lo largo de las interfaces  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb.

Los parámetros de difusión calculados son:

$$Q = (165 \pm 28) \text{ kJ/mol}$$

$$P_0 = (2.9 \pm 1.5) \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{s} \quad (\text{Suzuoka-Mishin})$$

$$Q = (174 \pm 29) \text{ kJ/mol}$$

$$P_0 = (3.5 \pm 1.7) \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{s} \quad (\text{Fisher-Martin})$$

**V.4. Difusión de Ni<sup>63</sup> en las interfaces  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb**

Se midieron 7 temperaturas diferentes, cubriendo un amplio rango de temperaturas [409-838] °C. Se utilizaron las expresiones de Fisher-Martin y Mishin-Suzuoka a fin de evaluar los coeficientes de difusión aparentes en interfase (Tabla V-4). En algunas de las temperaturas se determinaron los coeficientes de difusión en volumen empleando la expresión (9), a fin de ser utilizadas en las expresiones anteriores. Algunos perfiles de penetración se encuentran en las Figuras V-15 a V-18 y los graficos de Arrhenius en la Figura V-19.

TABLA V-4

T (K)	$D_v$ (m <sup>2</sup> /s)	t (s)	$P_i$ (m <sup>3</sup> /s) (a)	$P_i$ (m <sup>3</sup> /s) (b)
682	$7.8 \times 10^{-17}$	28200	$4.6 \times 10^{-22}$	$1.1 \times 10^{-21}$
736	$6.0 \times 10^{-16}$	2990	$3.4 \times 10^{-22}$	$8.5 \times 10^{-22}$
768	$6.0 \times 10^{-15}$	720	$5.6 \times 10^{-21}$	$5.6 \times 10^{-21}$
870	$6.2 \times 10^{-15}$	6000	$1.2 \times 10^{-19}$	$2.7 \times 10^{-19}$
915	$1.1 \times 10^{-13}$	1200	$4.5 \times 10^{-19}$	$9.0 \times 10^{-19}$
979	$3.8 \times 10^{-13}$	3460	$8.2 \times 10^{-18}$	$1.6 \times 10^{-17}$
1111	$5.4 \times 10^{-12}$	2280	$4.2 \times 10^{-16}$	$8.4 \times 10^{-16}$

(a) modelo de Fisher-Martin; (b) modelo de Suzuoka-Mishin

Tabla V-4: Difusión de Ni en volumen y a lo largo de las interfaces  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb.

Los parámetros de difusión calculados son:

1) Interfases:

$$Q = (210.1 \pm 35) \text{ kJ/mol}$$

$$P_0 = (2.1 \pm 1.1) \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s} \quad (\text{Suzuoka-Mishin})$$

$$Q = (210.0 \pm 35) \text{ kJ/mol}$$

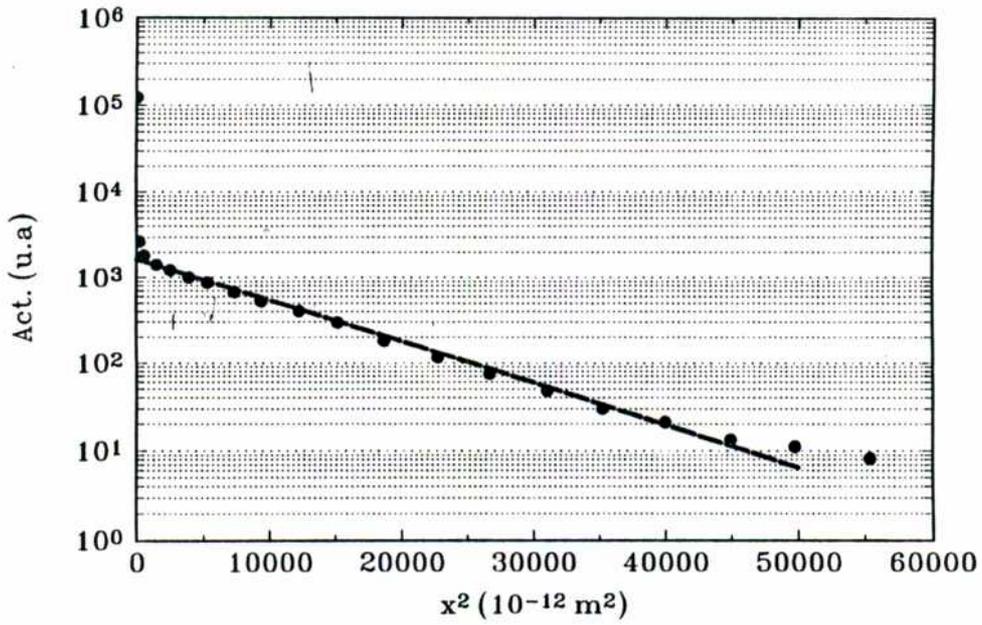
$$P_0 = (1.1 \pm 0.5) \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s} \quad (\text{Fisher-Martin})$$

2) Volumen:

$$Q = (155 \pm 20) \text{ kJ/mol}$$

$$D_0 = (6.7 \pm 3.4) \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$$

Ni en Zr-20%Nb  
T = 919 K



Ni en Zr-20%Nb  
T = 1024 K

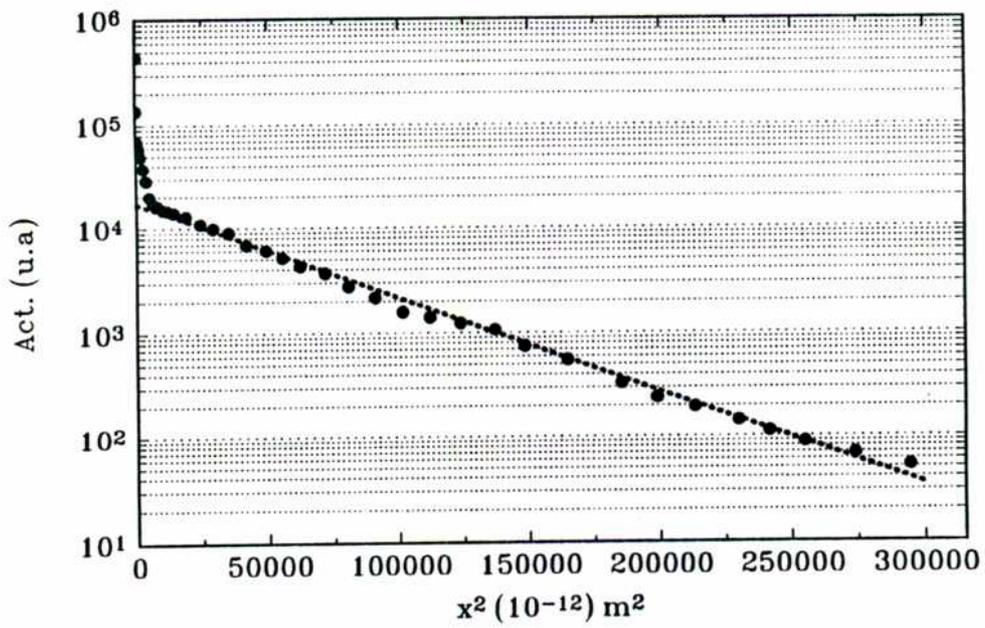
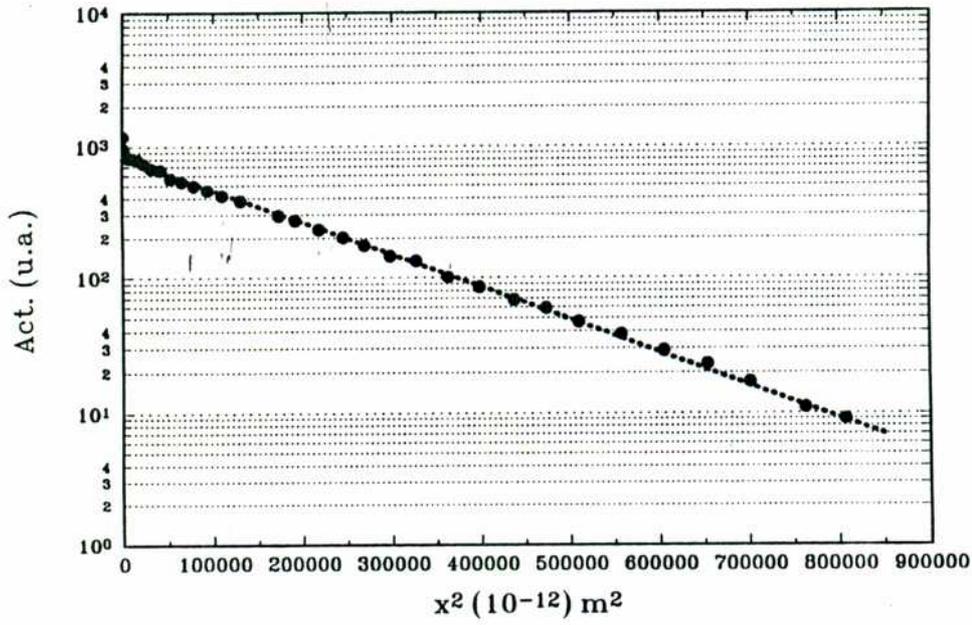


Figura V-1: Ni en Zr-20%Nb.

Ni en Zr-20%Nb  
T = 1103 K



Ni en Zr-20%Nb  
T = 1152 K

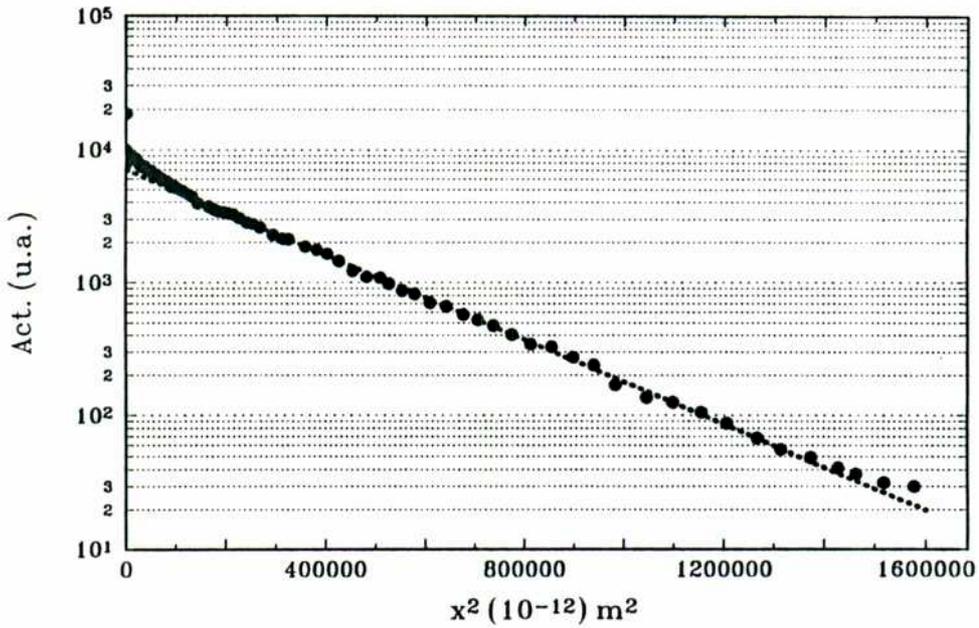


Figura V-2: Ni en Zr-20%Nb

Ni en Zr-20%Nb  
Grafico de Arrhenius

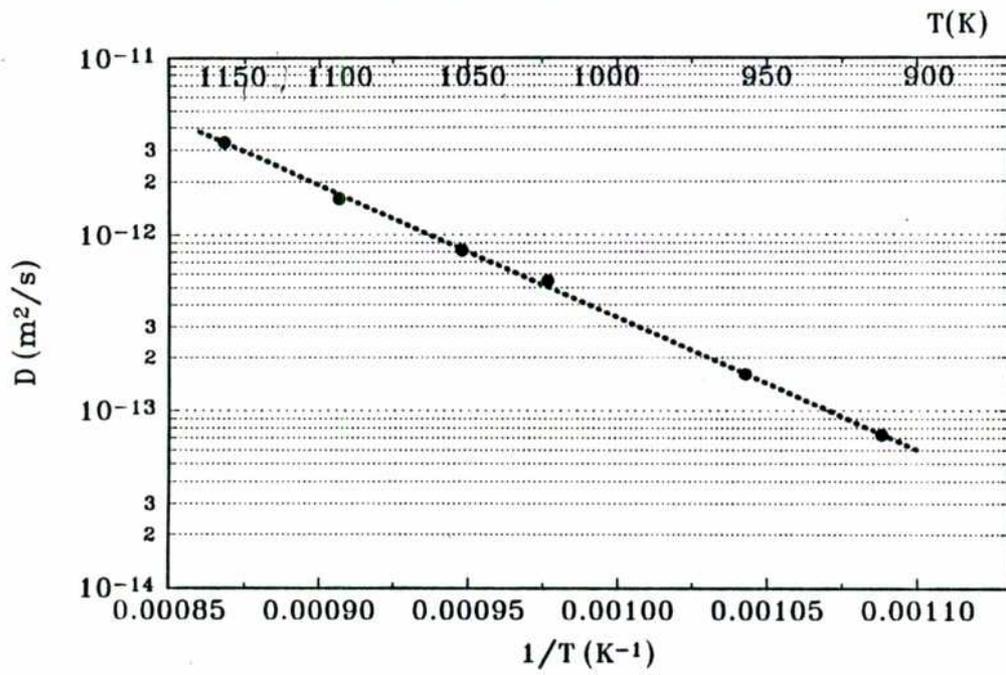
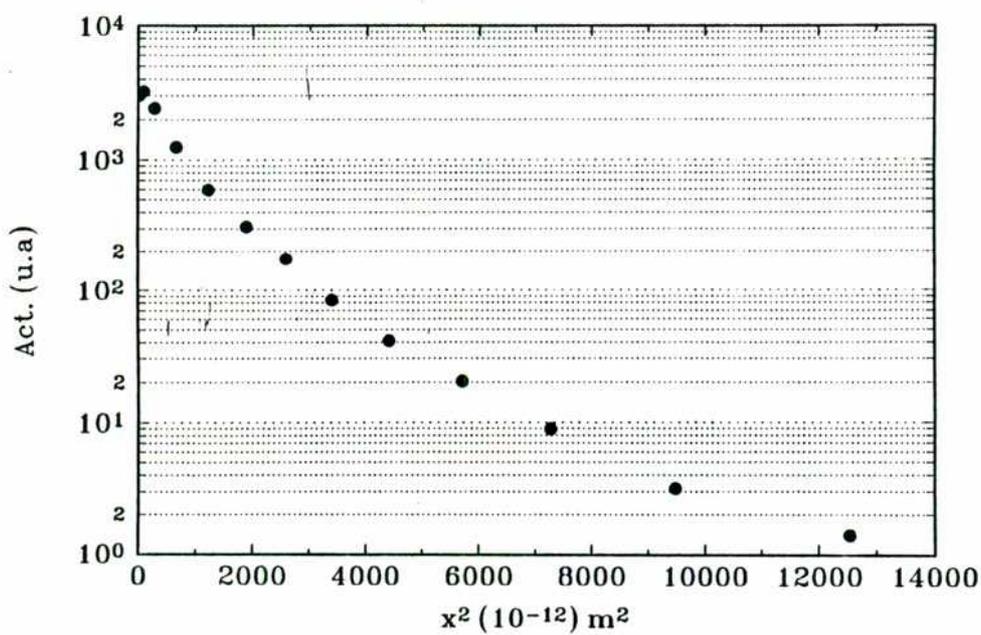


Figura V-3: Ni en Zr-20%Nb. Gráfico de Arrhenius.

Zr en Zr-2.5%Nb  
T = 943 K



Zr en Zr-2.5%Nb  
T = 943 K

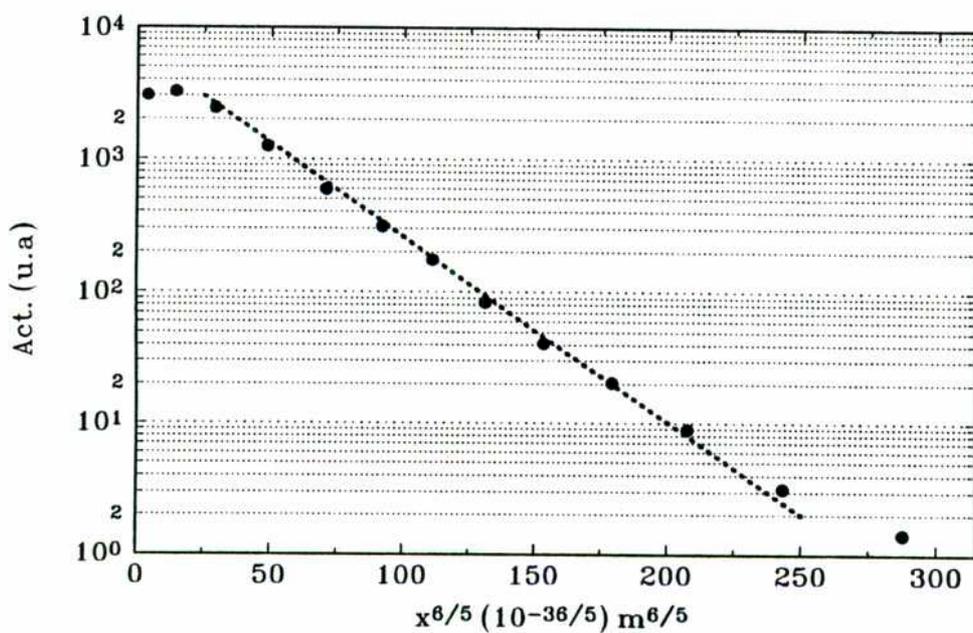
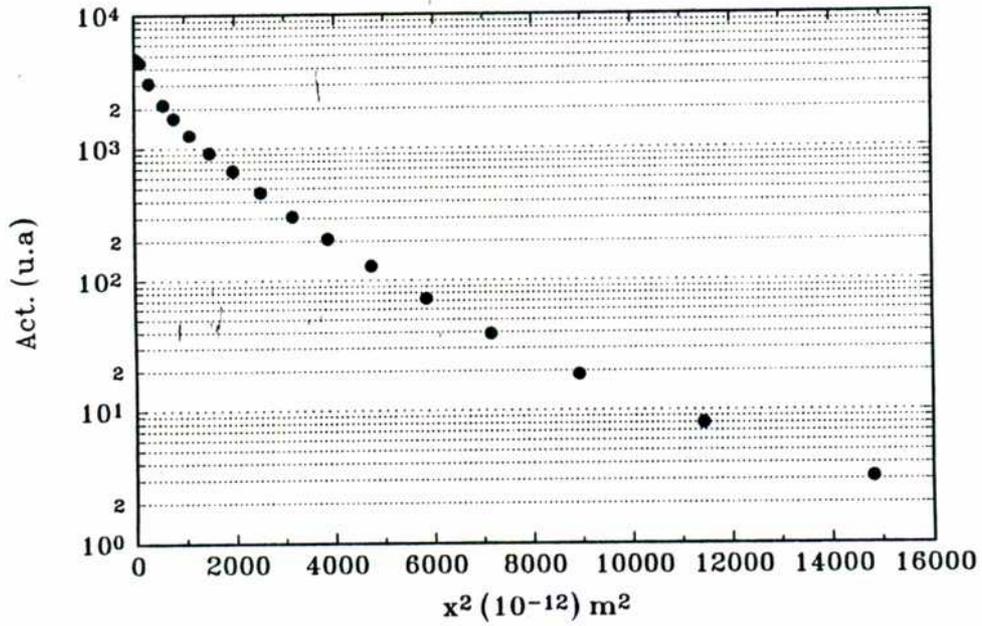


Figura V-4: Zr en Zr-2.5%Nb.

Zr en Zr-2.5%Nb  
T = 969 K



Zr en Zr-2.5%Nb  
T = 969 K

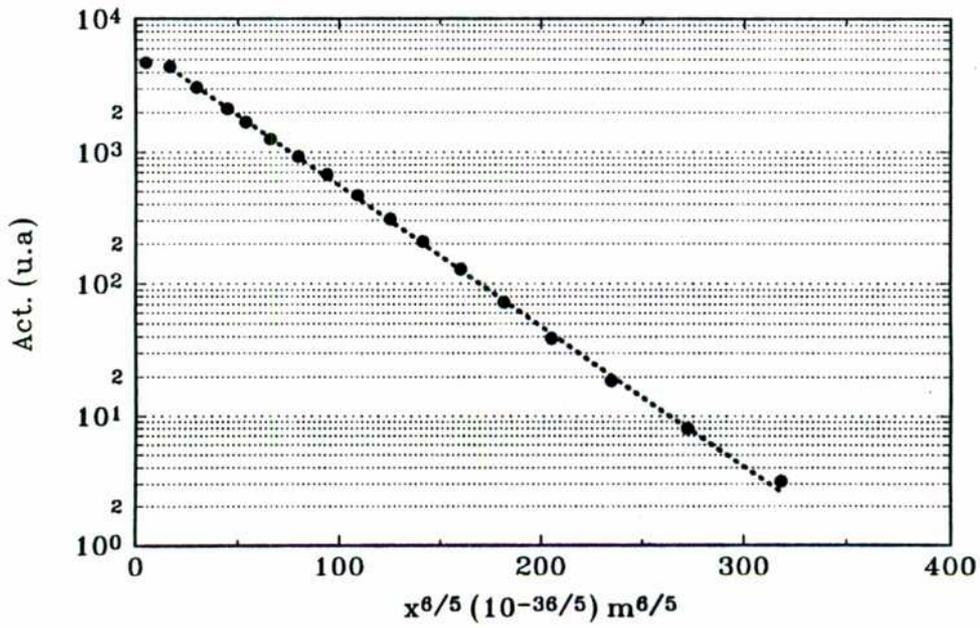
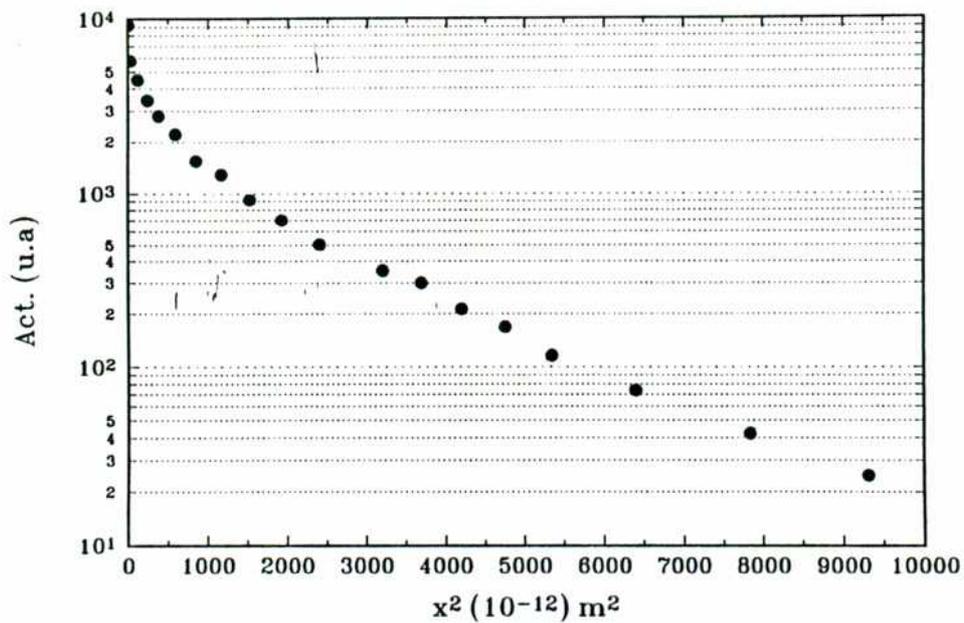


Figura V-5: Zr en Zr-2.5%Nb.

Zr en Zr-2.5%Nb  
 T = 979 K



Zr en Zr-2.5%Nb  
 T = 979 K

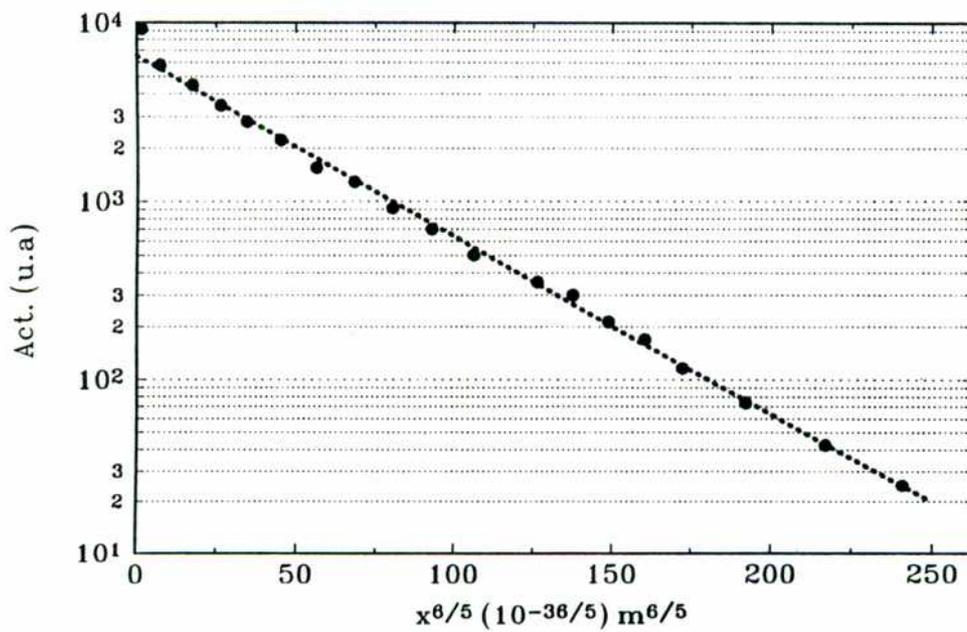
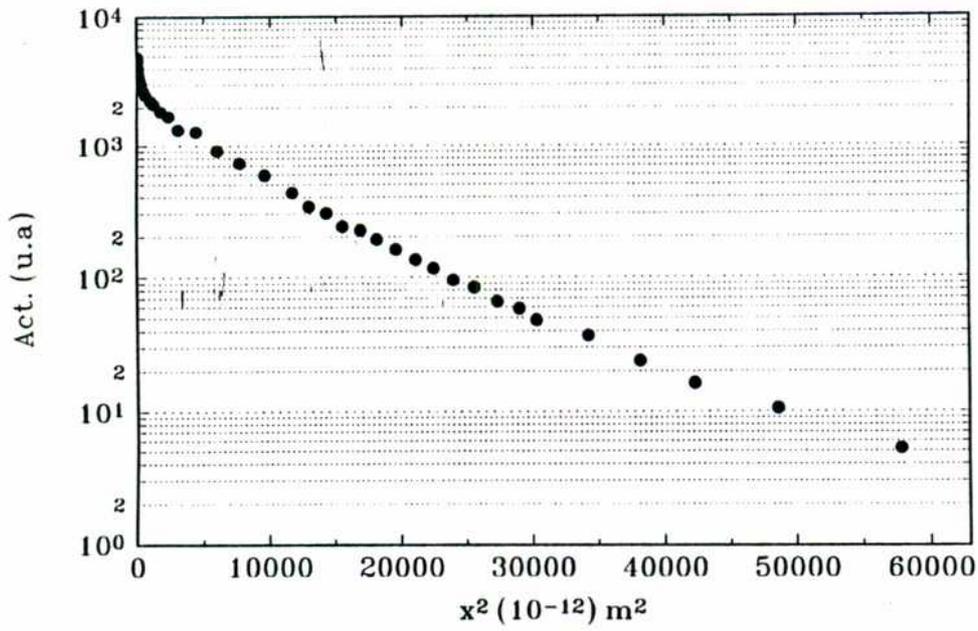


Figura V-6: Zr en Zr-2.5%Nb.

Zr en Zr-2.5%Nb  
T = 1026 °K



Zr en Zr-2.5%Nb  
T = 1026 K

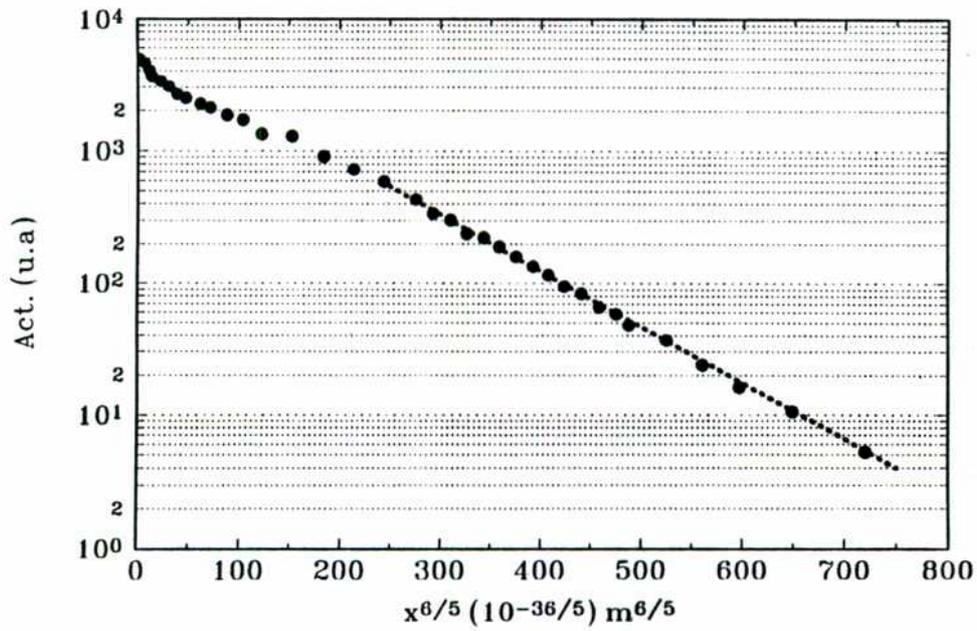
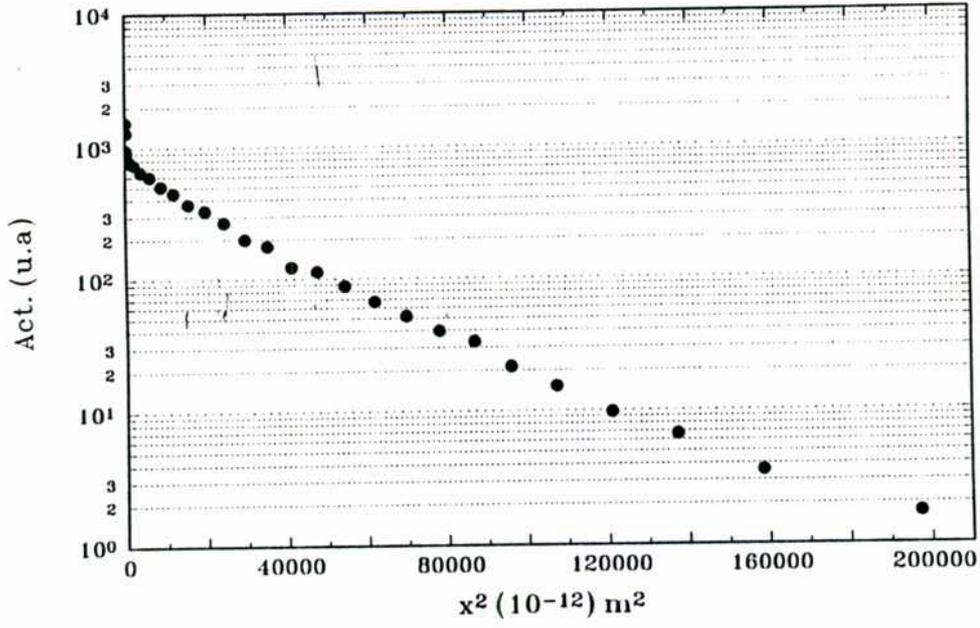


Figura V-7: Zr en Zr-2.5%Nb.

Zr en Zr-2.5%Nb  
 T = 1074 K



Zr en Zr-2.5%Nb  
 T = 1074 K

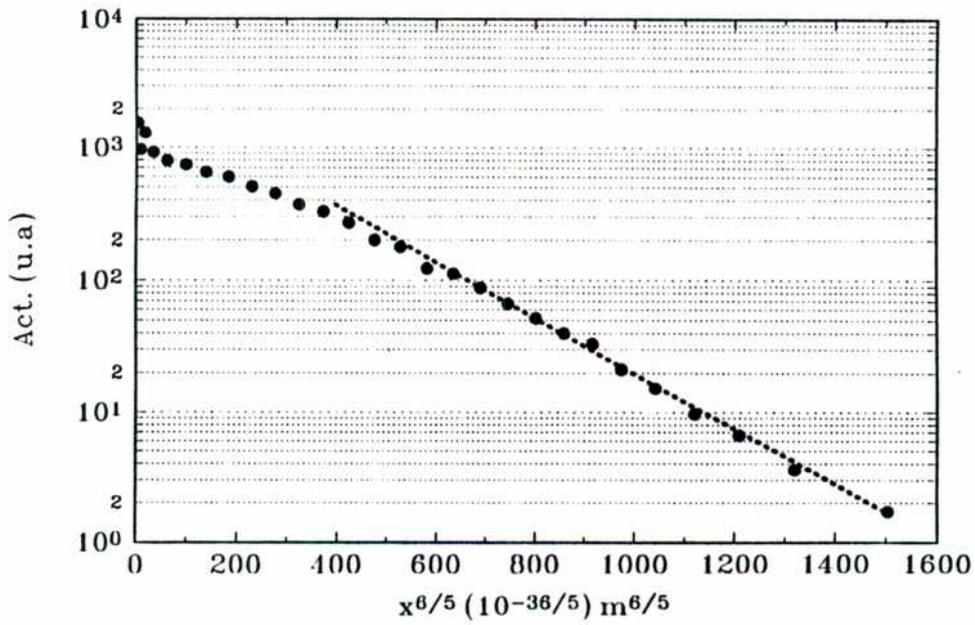
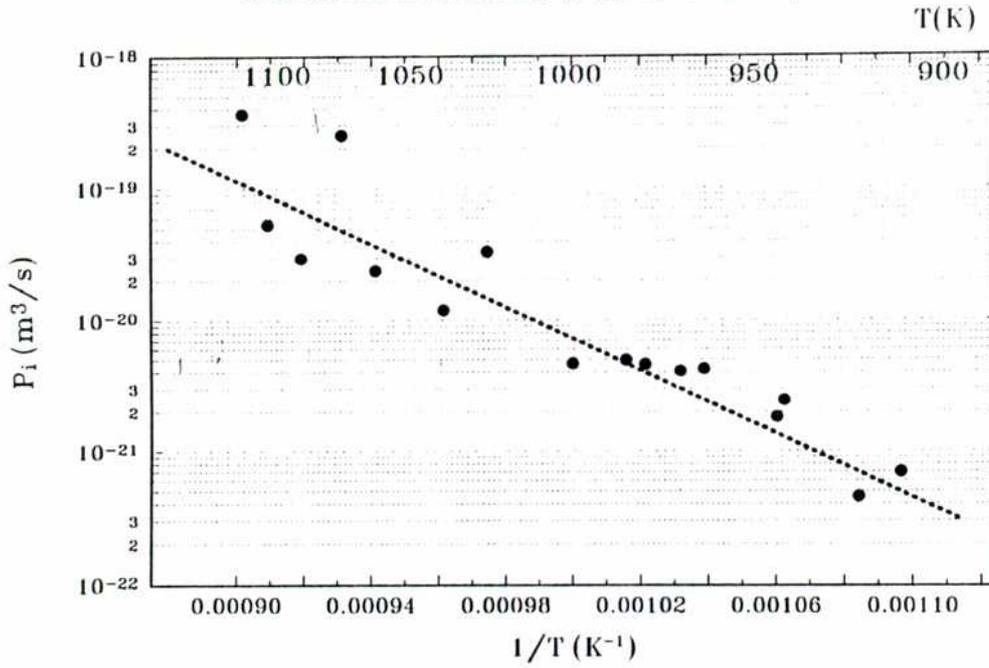


Figura V-8: Zr en Zr-2.5%Nb.

Zr en Zr-2.5%Nb  
 Grafico de Arrhenius. (Fisher-Martin)



Zr en Zr-2.5%Nb  
 Grafico de Arrhenius. (Suzuoka-Mishin)

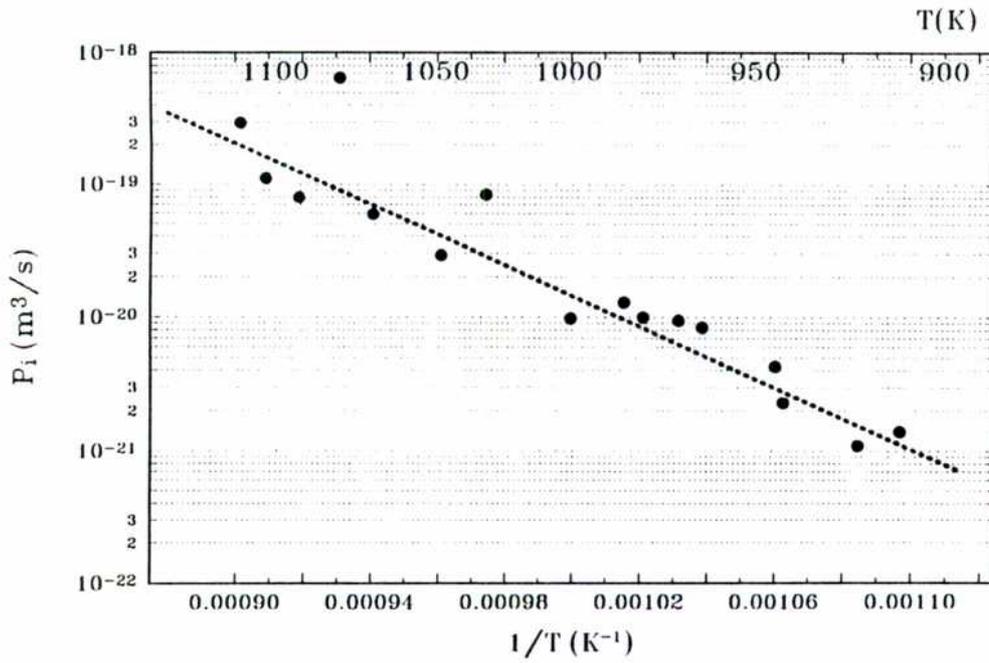
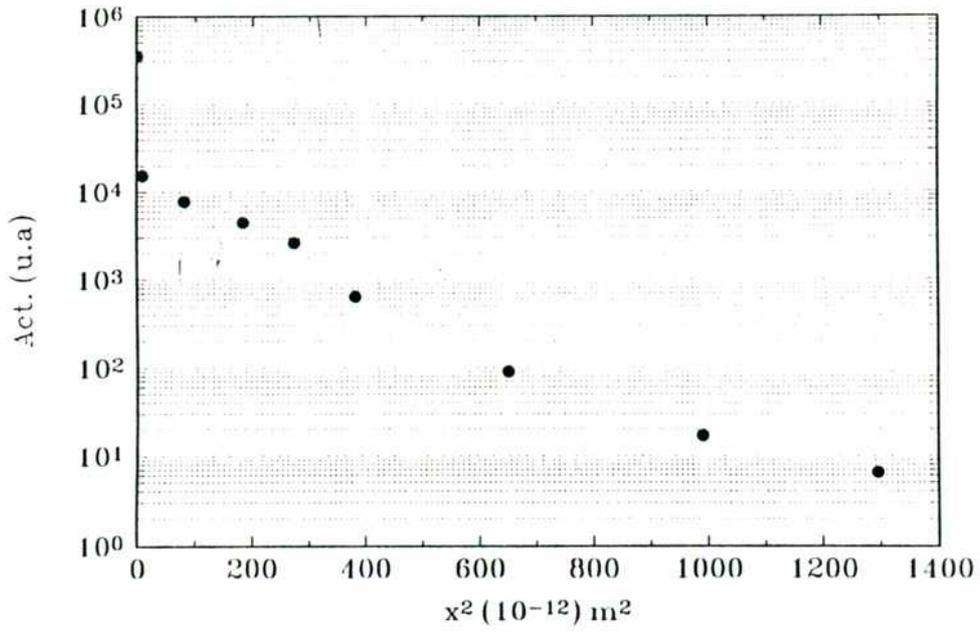


Figura V-9: Zr en Zr-2.5%Nb. Gráficos de Arrhenius.

Nb en Zr-2.5%Nb  
T = 925 K



Nb en Zr-2.5%Nb  
T = 925 K

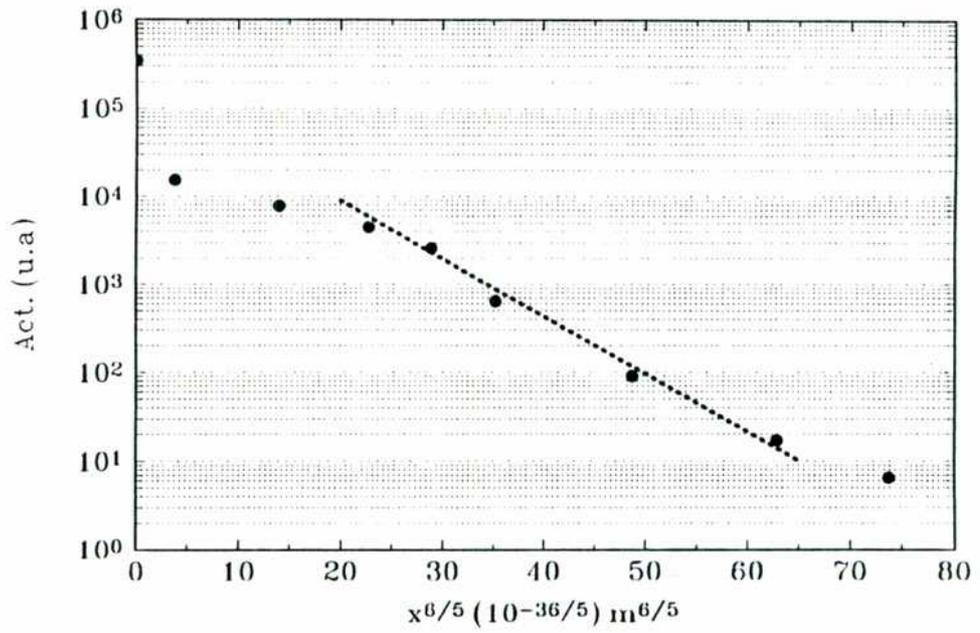
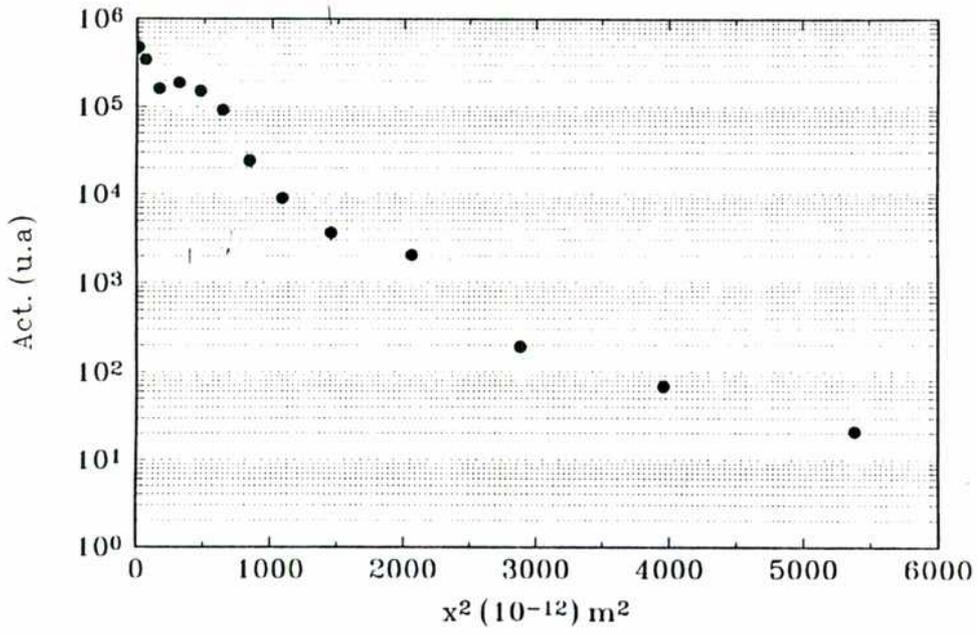


Figura V-10: Nb en Zr-2.5%Nb.

Nb en Zr-2.5%Nb  
T = 938 K



Nb en Zr-2.5%Nb  
T = 938 K

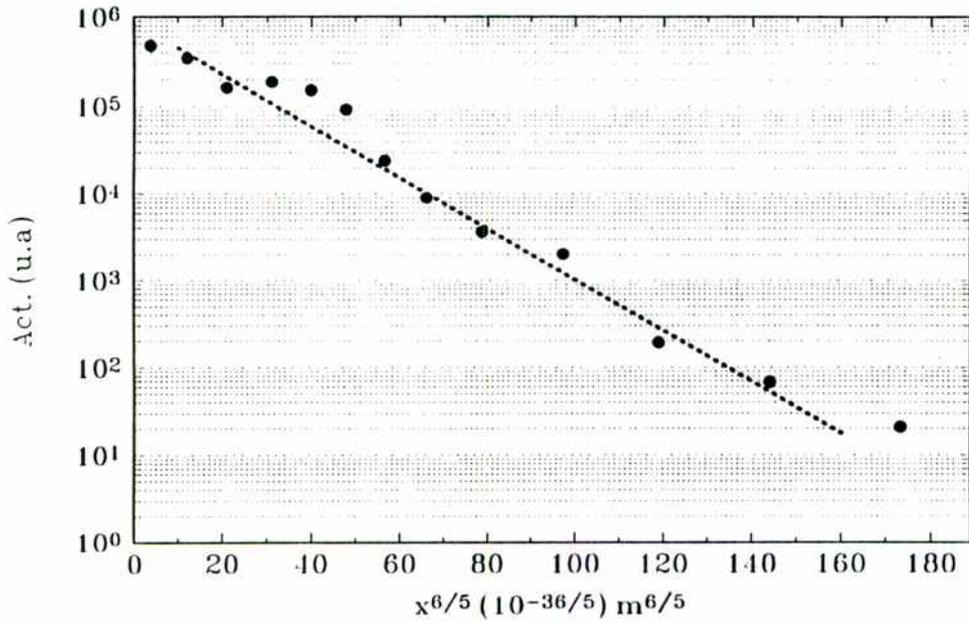
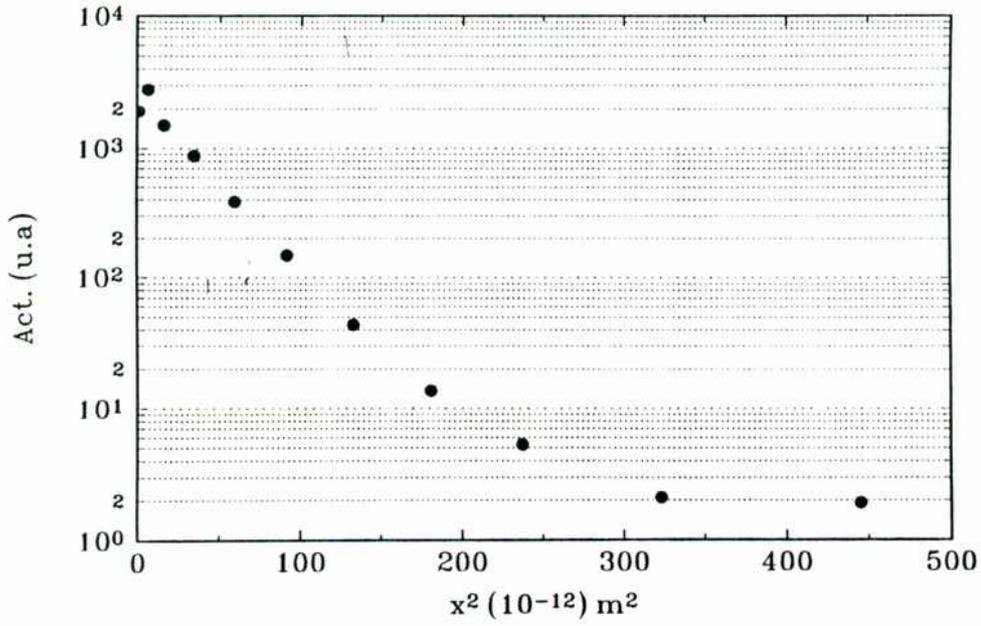


Figura V-11: Nb en Zr-2.5%Nb.

Nb en Zr-2.5%Nb  
T = 1029 K



Nb en Zr-2.5%Nb  
T = 1029 K

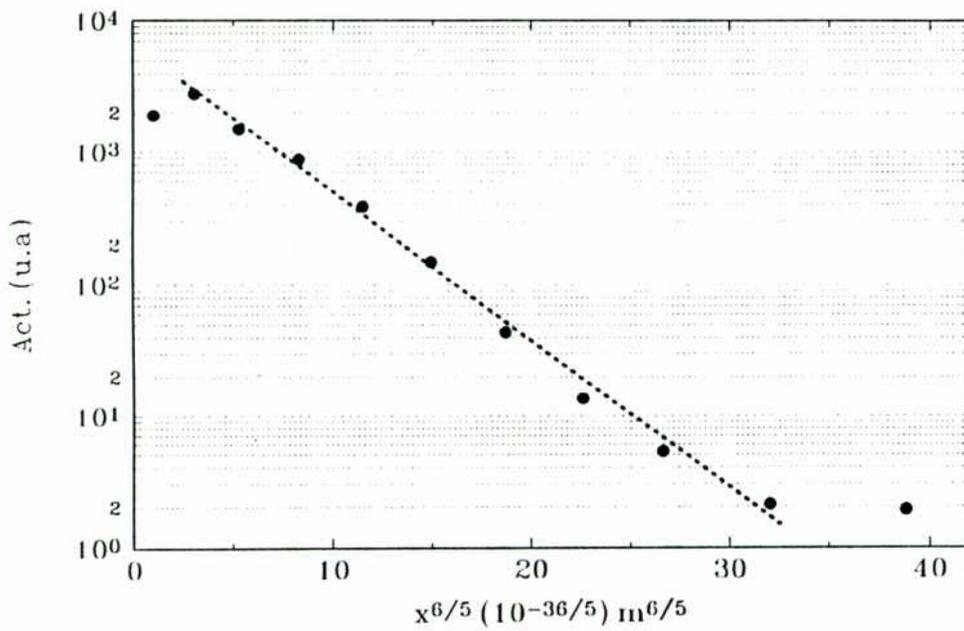
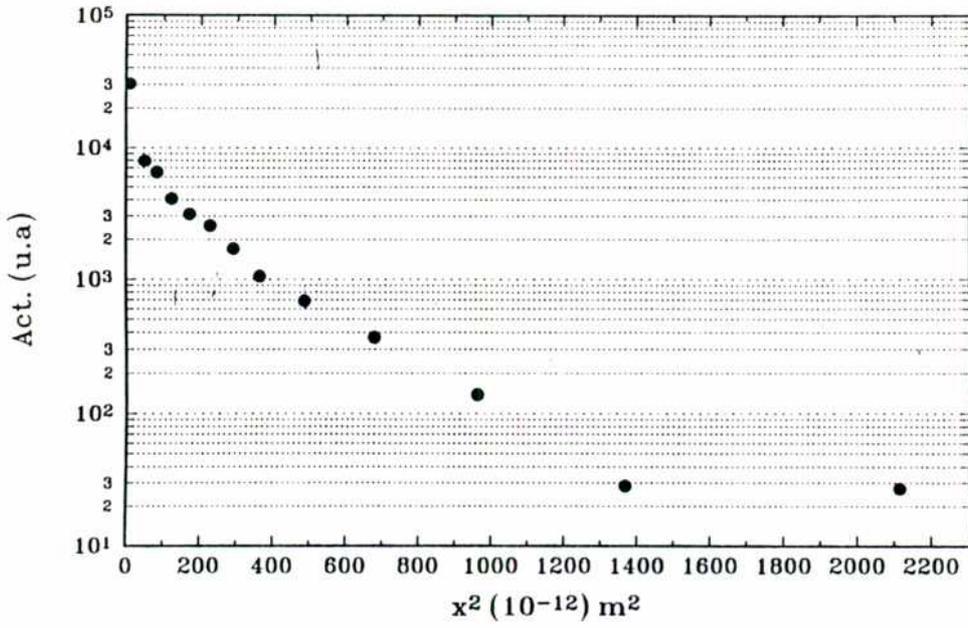


Figura V-12: Nb en Zr-2.5%Nb.

Nb en Zr-2.5%Nb  
T = 1100 K



Nb en Zr-2.5%Nb  
T = 1100 K

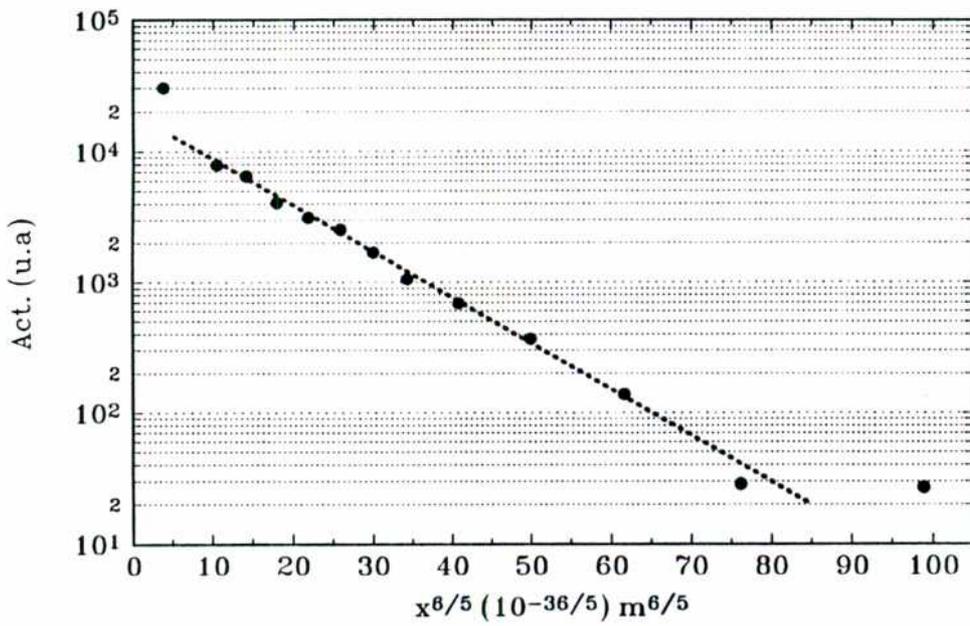


Figura V-13: Nb en Zr-2.5%Nb.

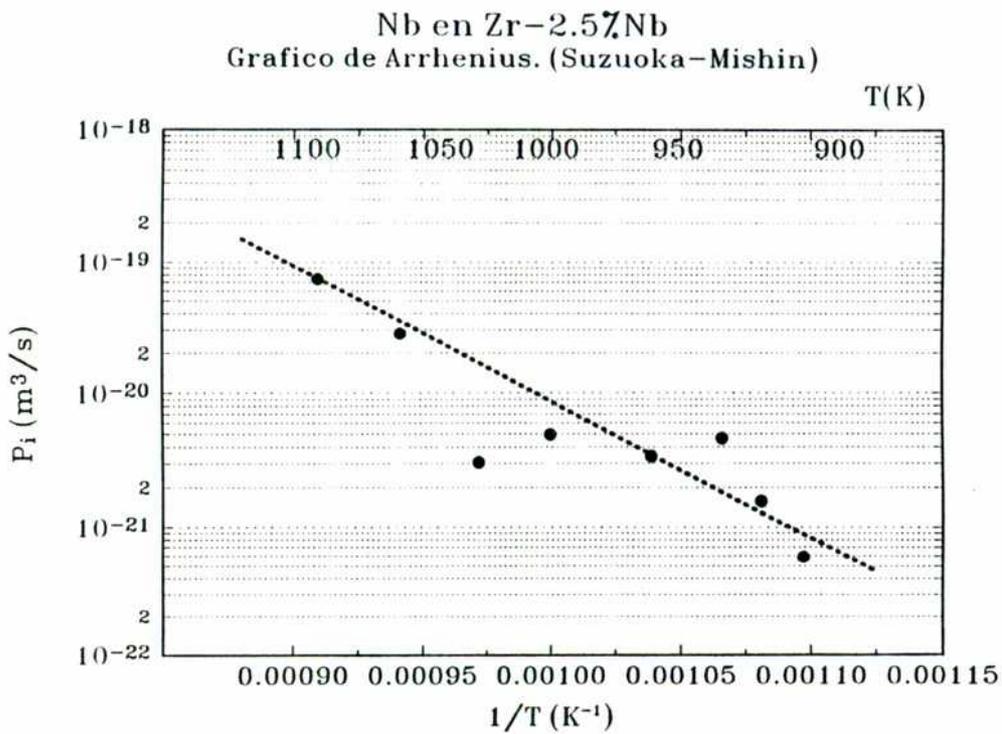
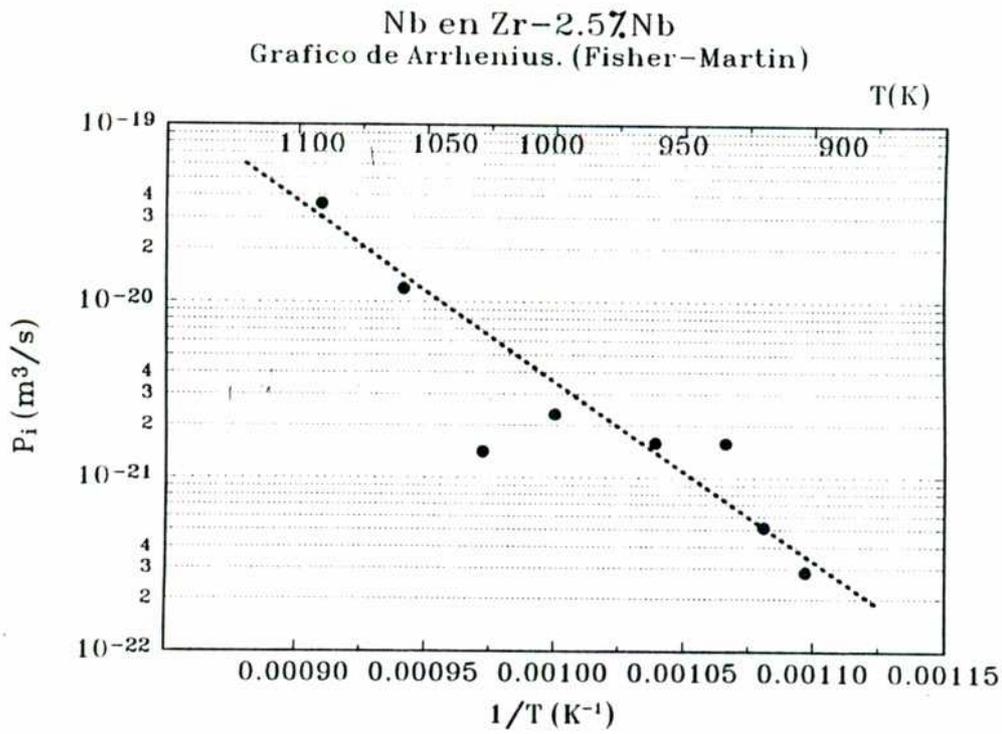
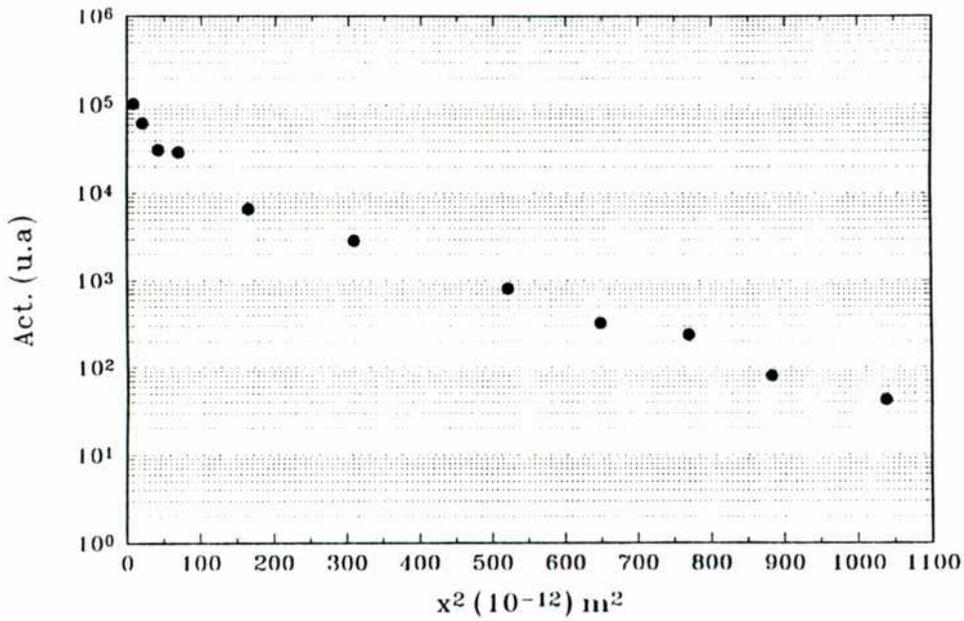


Figura V-14. Nb en Zr-2.5%Nb. Gráficos de Arrhenius.

Ni en Zr-2.5%Nb  
T = 682 K



Ni en Zr-2.5%Nb  
T = 682 K

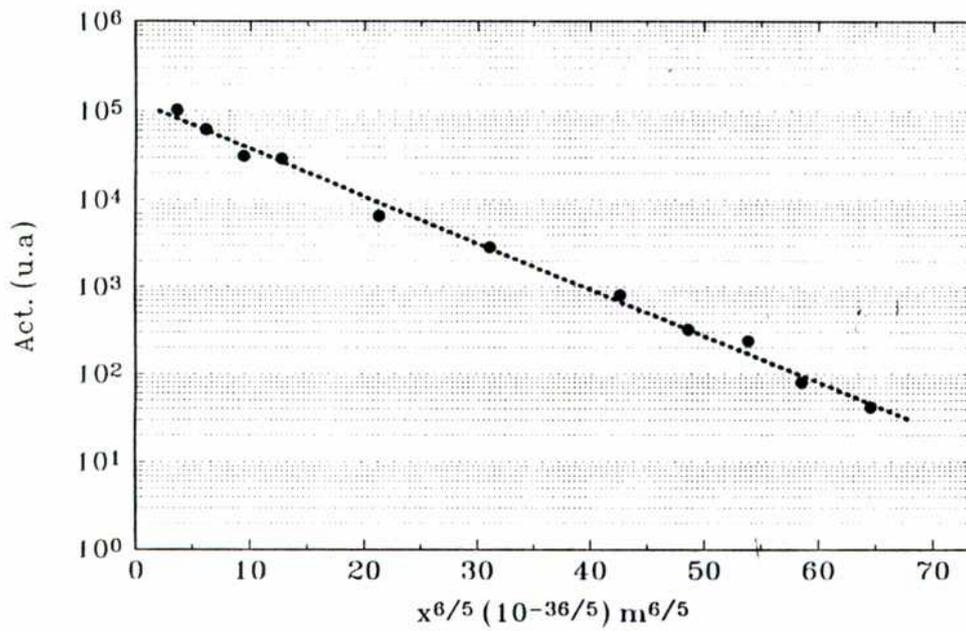
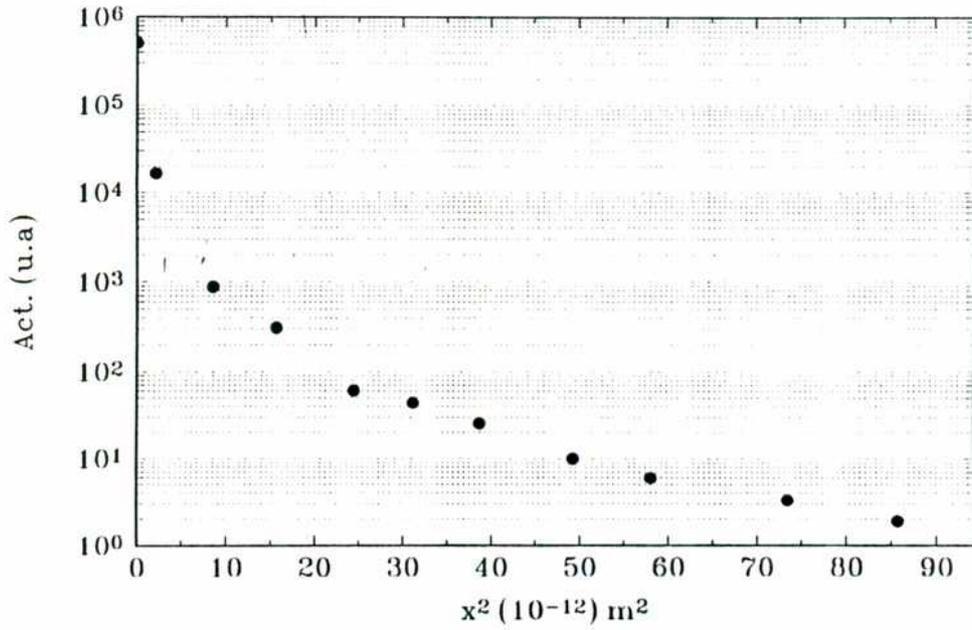


Figura V-15: Ni en Zr-2.5%Nb.

Ni en Zr-2.5%Nb  
T = 736 K



Ni en Zr-2.5%Nb  
T = 736 K

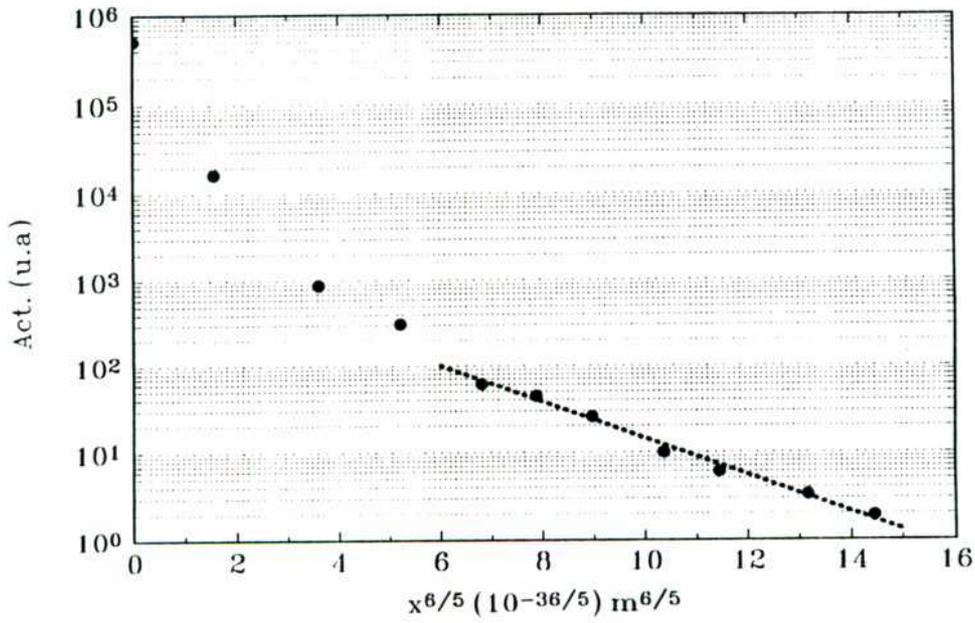
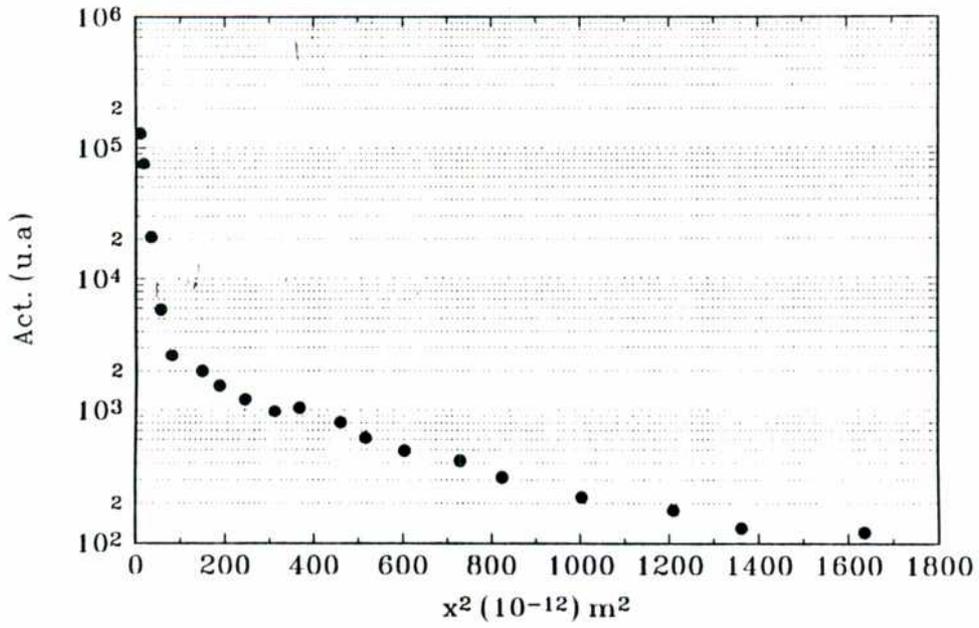


Figura V-16: Ni en Zr-2.5%Nb.

Ni en Zr-2.5%Nb  
 T = 915 K



Ni en Zr-2.5%Nb  
 T = 915 K

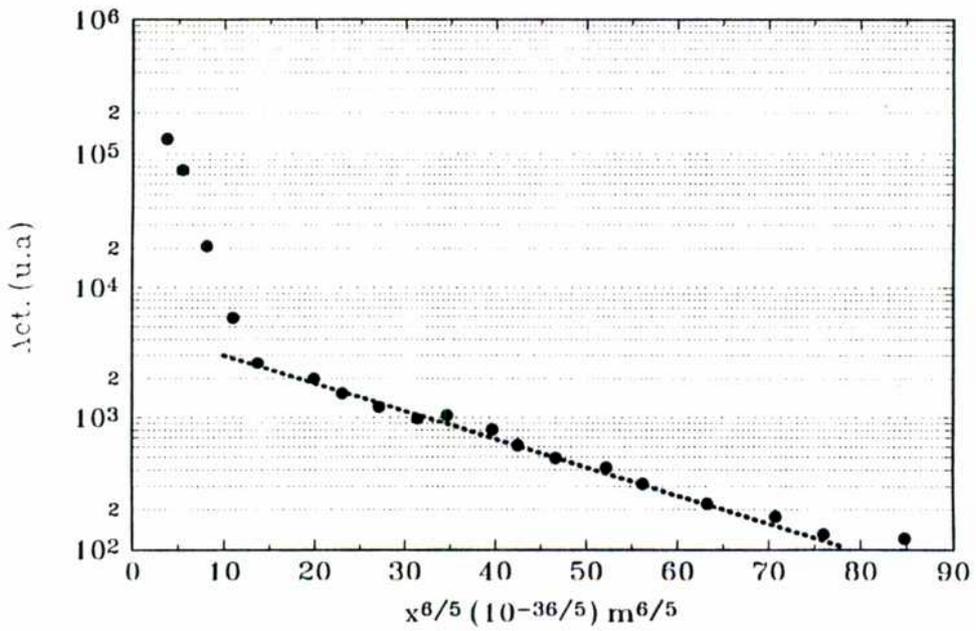
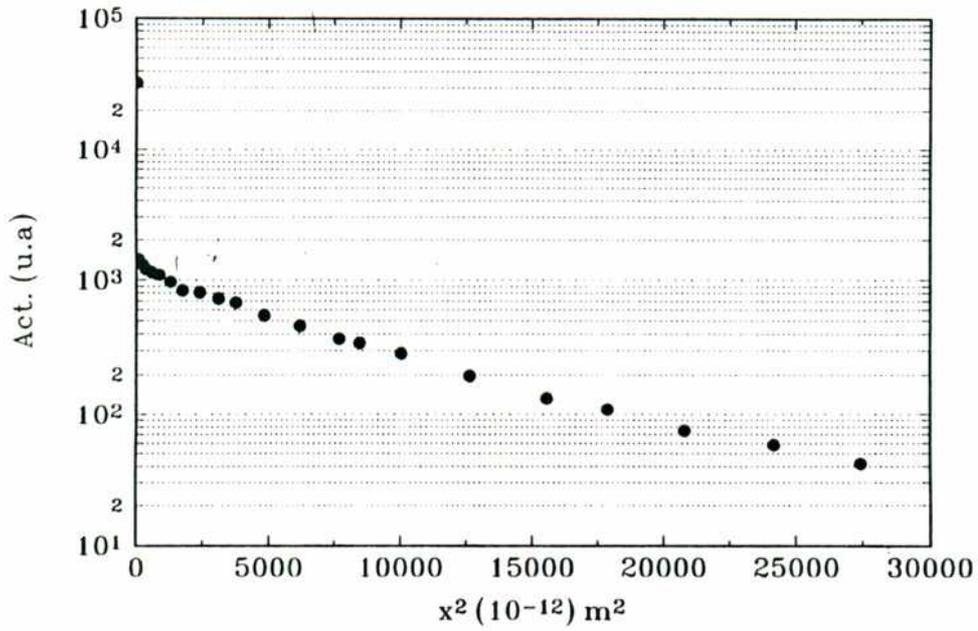


Figura V-17: Ni en Zr-2.5%Nb.

Ni en Zr-2.5%Nb  
T = 979 K



Ni en Zr-2.5%Nb  
T = 979 K

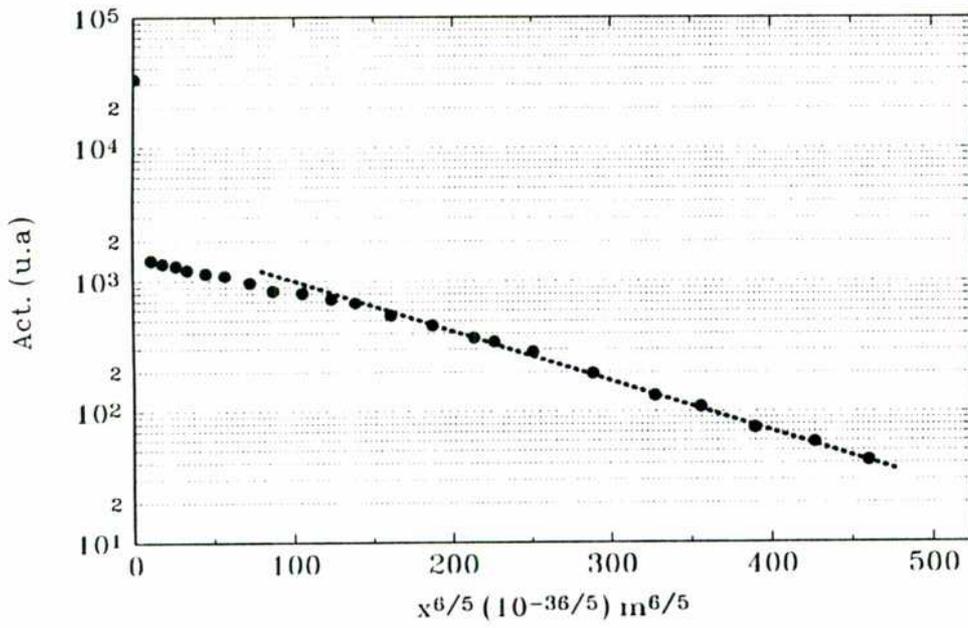
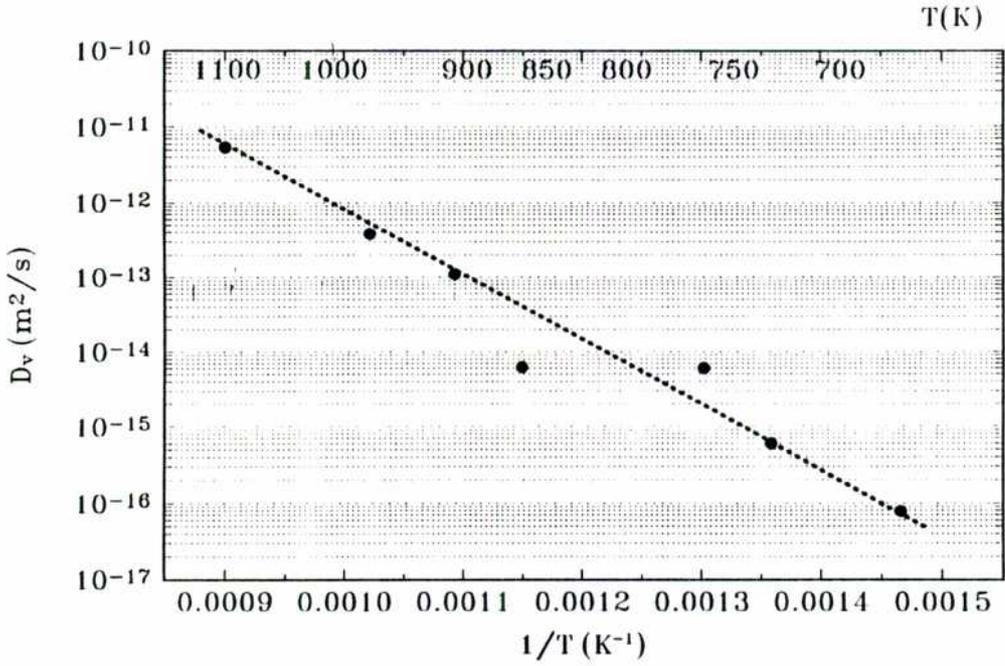


Figura V-18: Ni en Zr-2.5%Nb.

Ni en Zr-2.5%Nb  
 Grafico de Arrhenius. (Volumen)



Ni en Zr-2.5%Nb  
 Grafico de Arrhenius. (Suzuoka-Mishin)

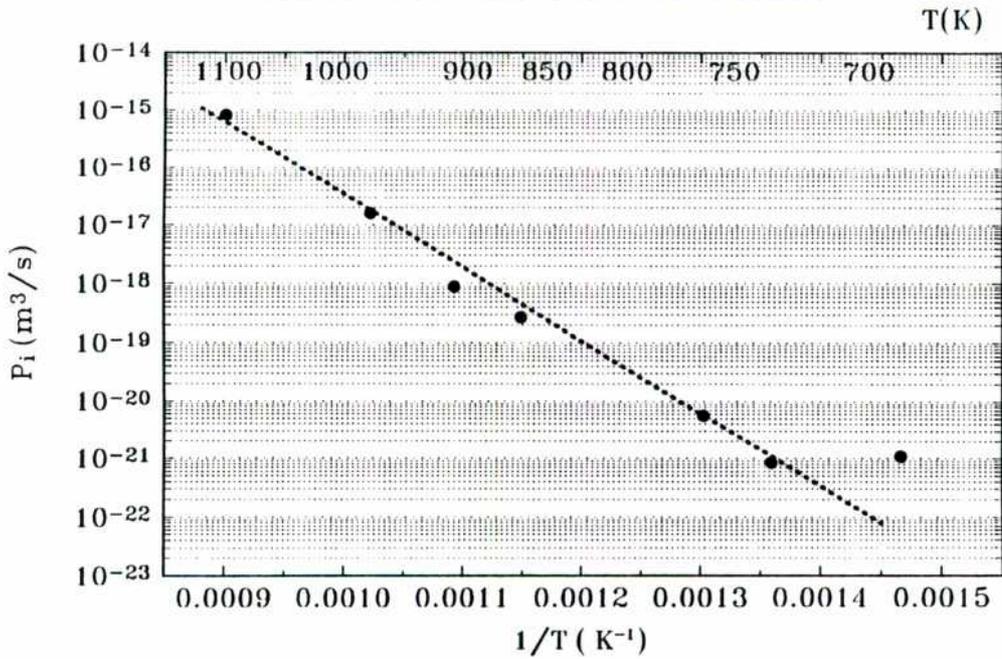


Figura V-19: Ni en Zr-2.5%Nb. Gráfico de Arrhenius.

## **VI. DISCUSION**

### **VI.1. La autodifusión en aleaciones de Zr-Nb**

#### **VI.1.1. La autodifusión en las fases $\alpha$ y $\beta$ .**

El Zirconio, elemento perteneciente al Grupo IV A de la Tabla Periódica, al igual que el Titanio y el Hafnio, presentan como característica común la existencia de una fase,  $\beta$ , bcc de alta temperatura desde la región de solidificación hasta la transición con la fase de baja temperatura,  $\alpha$ , hcp.

Desde el punto de vista de la difusión, estos tres elementos muestran un comportamiento "anómalo", como ya ha sido puesto de manifiesto por numerosos investigadores.

Los gráficos de Arrhenius para  $\beta$ -Ti [MUR64, WAL68, HER87] y  $\beta$ -Zr [KID61, FED63, GRA70, HER79, HER87] son manifiestamente curvos en comparación con el comportamiento de otros metales. Esta curvatura, positiva, conduce a la obtención de bajas energías de activación,  $Q$ , y factores de frecuencia,  $D_0$ , en rangos amplios de temperatura, particularmente en aquellos próximos a las temperaturas de transición  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Para el caso de la fase  $\alpha$ , el comportamiento desde el punto de vista de la difusión no es más claro. En efecto, refiriéndonos al caso de la autodifusión en Zr- $\alpha$ , desde un principio, las distintas mediciones arrojaron dispares resultados para  $Q$  y  $D_0$ , [GRU58, BOR58, LYA59, FLU63, LIB63, DYM68], fundamentalmente debido al estrecho rango de temperaturas estudiado, ya que la velocidad de migración del Zr en  $\alpha$ -Zr requería de la implementación de técnicas más finas. Un estudio posterior [HOR84], involucrando una distinta técnica experimental (ion beam sputtering) y efectuando mediciones en un amplio rango de temperaturas, permitió detectar mucho más claramente la naturaleza anómala de la autodifusión en  $\alpha$ -Zr, con una marcada curvatura negativa. La Figura VI-1 nos muestra la autodifusión en la fase  $\alpha$ . Los mecanismos operantes en cada una de las fases, como asimismo la presencia de impurezas que pudieran afectar las mediciones escapan al alcance de este trabajo, pero distintos modelos y teorías pueden verse en [HOO85], [FRA88] y [PER93].

## Autodifusion de Zr en Zr- $\alpha$

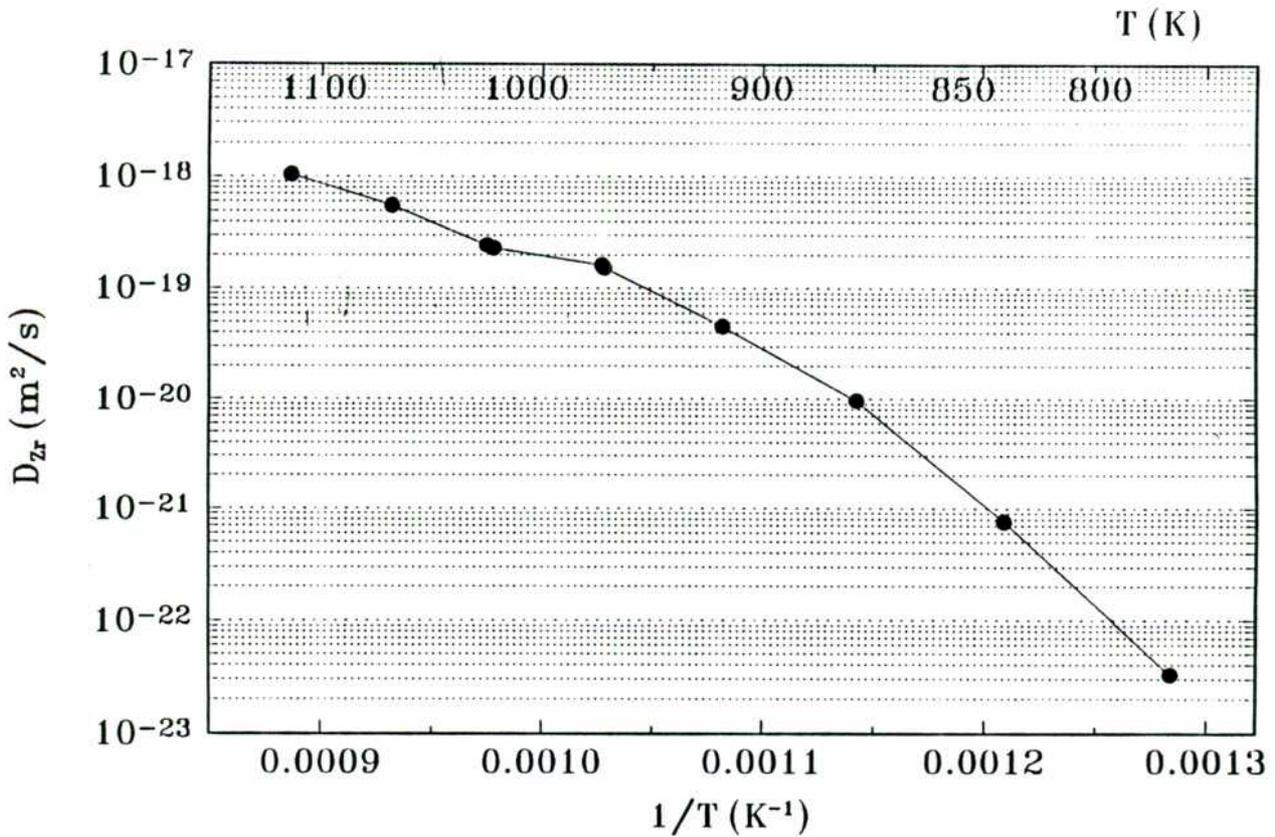


Figura VI.1: Autodifusión en Zr- $\alpha$

A fin de obtener información acerca de los mecanismos operantes en la fase  $\beta$ , Herzig y col. [HER87] realizaron un completo estudio de la difusión de Zr en  $\beta$ -Zr y en la fase  $\beta$  de aleaciones de Zr-Nb con distinto contenido de Nb, desde 5.5% at. hasta 28.1% at.. De este trabajo se extraen interesantes resultados: a) la difusividad del Zr disminuye a medida que aumenta el contenido de Nb, siendo esta disminución más evidente a medida que la temperatura baja; b) los gráficos de Arrhenius para la difusión de Zr (y también para Nb), tanto en Zr- $\beta$  como en la fase  $\beta$  de las aleaciones Zr-5.5%Nb, Zr-16.3%Nb y Zr-28.1%Nb son curvos, con concavidad positiva, es decir, con una tendencia a disminuir la pendiente a medida que la temperatura disminuye. Esto puede verse en la Figura VI-2.

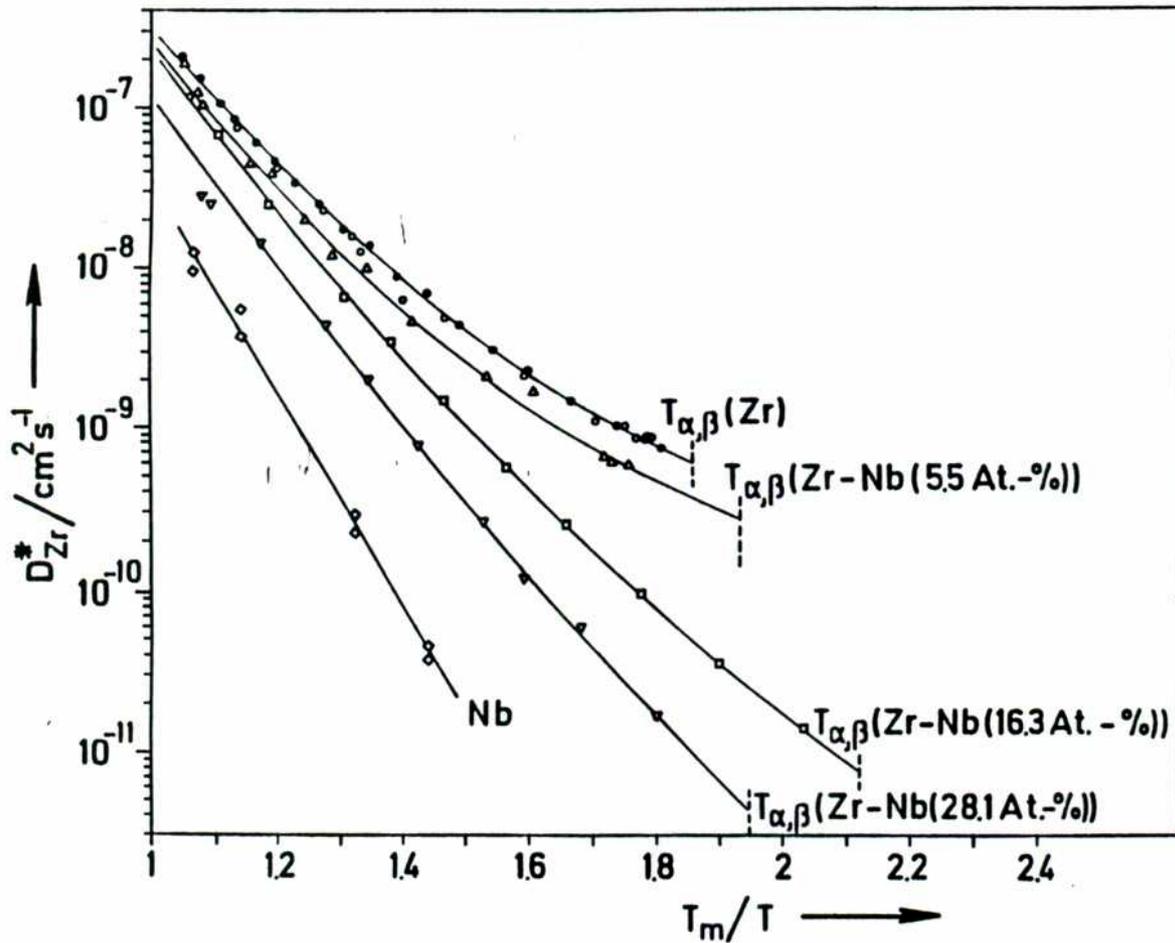


Figura VI-2: Difusión de Zr en Zr- $\beta$  y distintas aleaciones de Zr-Nb.[HER87a]

Para cada aleación estudiada se parametrizó la curva de Arrhenius modificando la ley de Arrhenius de la forma:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \cdot f(T) \quad (105)$$

donde  $Q = H_{0m} + H_{0f}$  representa la energía de activación, es decir la suma de las entalpías de migración y formación en ausencia de cualquier anomalía de la red,  $\gamma f(T) = \exp\left(\frac{G_0 T_0}{RT^2}\right)$

es el factor de desviación respecto del comportamiento "normal". La Tabla VI-1 muestra los parámetros de difusión de Zr para las aleaciones mencionadas anteriormente.

TABLA VI-1

Aleación\Parámetro	$D_0$ m <sup>2</sup> /s	Q (kJ/mol)	$G_0 T_0$ (kJ/mol°K)
Zr-β	$8.2 \times 10^{-3}$	331.0	$1.5 \times 10^8$
Zr-5.5%Nb	$4.4 \times 10^{-3}$	314.5	$1.3 \times 10^8$
Zr-16.3%Nb	$4.3 \times 10^{-3}$	284.6	$8.3 \times 10^7$
Zr-28.1%Nb	$1.3 \times 10^{-3}$	261.5	$5.5 \times 10^7$

Tabla VI-1: Parametrización de la variación con la temperatura de la difusión de Zr en β-Zr y aleaciones de Zr-Nb. [HER87a]

Los datos de las difusividades en volumen para cada temperatura, necesarios para el cálculo de los coeficientes de difusión aparente en borde de interfase se obtuvieron por extrapolación de las curvas de la Figura VI-2, parametrizadas según la Tabla VI-1.

### VI.1.2 La difusión de Zr en borde de grano de Zr-α.

El estudio de la autodifusión a lo largo de los bordes de grano de Zr-α fué encarado en la Universidad de Münster en la República Federal de Alemania, poco después de haberse iniciado en este laboratorio los correspondientes a las interfases α/β en el Zr-2.5%Nb, y en un marco de cooperación científica. Se emplearon técnicas de microseccionamiento con radiotrazadores, al igual que en el presente trabajo, y en el rango de temperaturas estudiado, [619-1127] K, los parámetros de difusión calculados resultaron:

$$Q_{bgZr} = 188 \text{ kJ/mol}$$

$$P_{obgZr} = 7.4 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{s}$$

Si recordamos que  $P_{bgZr} = s \cdot \delta \cdot D_{bgZr}$ , y considerando que el factor de segregación es igual a 1 (autodifusión) y  $\delta = 5 \times 10^{-10} \text{ m}$ , la comparación de los coeficientes de difusión en borde de grano  $D_{bgZr}$  y en volumen,  $D_{vZr}$ , nos muestra que la difusión en borde de grano se manifiesta entre 6 y 8 órdenes de magnitud más rápida que en volumen en todo el

rango considerado. En particular, a una temperatura próxima a  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ , esta relación es  $10^6$ , lo que coincide con el comportamiento en otros metales. No puede considerarse significativo hacer una comparación de los valores de energía de activación y del factor de frecuencia con los correspondientes al volumen en todo el rango de temperaturas por el ya apuntado comportamiento "anómalo" de la difusión de Zr en Zr- $\alpha$ , en donde estos parámetros no están unívocamente definidos en todo el rango.

### **VI.1.3. La difusión de Zr en los bordes de interfase $\alpha/\beta$ del Zr-2.5%Nb.**

Tal como puede verse en el Capítulo V, Resultados, el estudio de la difusión de Zr en las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb, nos permitió calcular los siguientes parámetros de difusión:

$$Q_{iZr} = (228 \pm 38) \text{ kJ/mol}$$

$$P_{oiZr} = (1.5 \pm 0.7) \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$$

Considerando el coeficiente de difusión aparente  $P_{iZr} = \delta \cdot s \cdot D_{iZr}$ , y teniendo en cuenta que  $s$  puede considerarse igual a la unidad (las interfases  $\alpha/\beta$  separan regiones de composiciones: fase  $\alpha \approx 99.6$  % Zr y fase  $\beta$  entre 3.5 y 20 % Zr, por lo que se está en presencia de un fenómeno de autodifusión) y  $\delta = 5 \times 10^{-10}$  m, podemos comparar los valores de los coeficientes de difusión  $D_{iZr}$  con los correspondientes a las fases  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $D_\alpha$  y  $D_\beta$  respectivamente, Tabla VI-2, lo que nos da idea de la velocidad de migración del Zr a lo largo de estas interfases en comparación con las del volumen de ambas fases.

La difusión a lo largo de las interfases es  $10^4$  veces más rápida que en la fase  $\beta$ , y  $10^8$  veces superior a la fase  $\alpha$  en el rango de existencia de la región bifásica  $\alpha + \beta$ .

La comparación con la difusión de Zr a lo largo de los bordes de grano  $\alpha$ , sección VI.1.2, resulta inmediata. En la Tabla VI-3, pueden verse los valores de los coeficientes de difusión en borde de grano de Zr- $\alpha$ , calculados en las mismas temperaturas que en la Tabla VI-2, y su comparación con los resultados en las interfases  $\alpha/\beta$ . Se considera ilustrativo colocar en la misma Tabla las relación entre las difusividades de Zr en Zr- $\alpha$  y Zr- $\beta$ .

TABLA VI-2

T (K)	$D_{\alpha}$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_{\beta}$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_{iZr}$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_{iZr}/D_{\alpha}$	$D_{iZr}/D_{\beta}$
1125	$1.0 \times 10^{-18}$	$5.4 \times 10^{-14}$	$8.3 \times 10^{-10}$	$8.0 \times 10^8$	$1.5 \times 10^4$
1075	$5.5 \times 10^{-19}$	$1.7 \times 10^{-14}$	$2.4 \times 10^{-10}$	$4.3 \times 10^8$	$1.4 \times 10^4$
1025	$2.4 \times 10^{-19}$	$5.9 \times 10^{-15}$	$7.2 \times 10^{-11}$	$3.0 \times 10^8$	$1.2 \times 10^4$
975	$1.6 \times 10^{-19}$	$1.6 \times 10^{-15}$	$1.7 \times 10^{-11}$	$1.1 \times 10^8$	$1.1 \times 10^4$
925	$4.5 \times 10^{-20}$	$4.1 \times 10^{-16}$	$3.9 \times 10^{-12}$	$8.5 \times 10^7$	$9.3 \times 10^3$

Tabla VI-2: Comparación de difusividades de Zr en las interfaces  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb [este trabajo] con las correspondientes a Zr- $\alpha$  [HOR84] y Zr- $\beta$  [HER87a]

En la Tabla VI-3 puede apreciarse que la difusión de Zr a lo largo de las interfaces  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb se revela entre 100 y 300 veces más rápida que la del mismo elemento a lo largo de los bordes de grano  $\alpha$  en Zr- $\alpha$ .

TABLA VI-3

T (K)	$D_{iZr}$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_{bgZr}$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_{iZr}/D_{bgZr}$	$D_{\beta}/D_{\alpha}$
1125	$8.3 \times 10^{-10}$	$2.9 \times 10^{-12}$	$2.8 \times 10^2$	$5.2 \times 10^4$
1075	$2.4 \times 10^{-10}$	$1.0 \times 10^{-12}$	$2.3 \times 10^2$	$3.2 \times 10^4$
1025	$7.2 \times 10^{-11}$	$3.9 \times 10^{-13}$	$1.9 \times 10^2$	$2.4 \times 10^4$
975	$1.7 \times 10^{-11}$	$1.2 \times 10^{-13}$	$1.4 \times 10^2$	$1.0 \times 10^4$
925	$3.9 \times 10^{-12}$	$3.5 \times 10^{-14}$	$1.1 \times 10^2$	$9.2 \times 10^3$

Tabla VI-3: Comparación de las difusividades de Zr en borde de interfase [este trabajo] con las de borde de grano en Zr- $\alpha$ .

Si bien los modelos matemáticos describen a los bordes de grano e interfaces como independientes de las fases que lo rodean, resulta significativo el hecho que la Tabla VI-3 nos muestra una relación en el mismo sentido entre las difusividades en volumen y en los

bordes (grano o interfase); además, una comparación numérica de  $D_{iZr}/D_{bgZr}$  con  $D_B/D_\alpha$ , muestra que existe una relación parabólica entre ambas: el primero es aproximadamente la raíz cuadrada del segundo. Esto coincide con la relación entre el coeficiente de difusión en borde de grano o interfase y la correspondiente difusividad en volumen tanto en los modelos de Fisher-Martin y más aproximadamente Mishin-Suzuoka.

El análisis de los parámetros de difusión, energía de activación y factor de frecuencia para la difusión de Zr en los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb, no debe hacerse en forma aislada, sino en comparación con los correspondientes a las fases intervinientes y a la autodifusión en Zr- $\alpha$ . El cálculo de los parámetros de difusión de Zr en Zr- $\alpha$  es dificultoso por la no existencia de una única pendiente en el gráfico de Arrhenius en todo el rango donde fue medida. No obstante, en la Tabla VI-4 se calcularon estos parámetros en el rango de temperaturas que coincide con las mediciones en las interfases, es decir, en la región bifásica  $\alpha + \beta$ .

TABLA VI-4

Fase \ Parámetro	Q (kJ/mol)	$D_0, P_0$ ( $m^2/s, m^3/s$ )
$\alpha$ (volumen)	155	$2.2 \times 10^{-11}$
$\beta$ (volumen)	207	$2.1 \times 10^{-4}$
BG	188	$7.4 \times 10^{-13}$
BI	228	$1.5 \times 10^{-8}$

Tabla VI-4: Parámetros de difusión de Zr en Zr- $\alpha$  [HOR84], Zr- $\beta$  [HER87], bordes de grano de Zr- $\alpha$  y bordes de interfase  $\alpha/\beta$  de Zr-2.5%Nb [Este trabajo]

De los resultados experimentales se extrae que las energías de activación tanto en los bordes de grano de Zr- $\alpha$  como en los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb son mayores que las correspondientes al volumen en las fases respectivas. En el caso de las interfases, la comparación significativa es con respecto a la fase  $\beta$ , que es la de mayor difusividad y, por consiguiente, la que interviene en el proceso difusivo real. Este punto podría parecer conflictivo con lo que usualmente se conoce en cuanto a la relación de las energías de activación de volumen y de borde de grano. En efecto, en la mayoría de los

trabajos que pueden consultarse, y casi independientemente del sistema estudiado, la energía de activación en borde de grano se revela menor que en el volumen:  $Q_{bg} = 0.75 Q_v$  suele ser un número comunmente aceptado. Sin embargo, tanto en el caso de la difusión de Zr en borde de grano como en interfases esto no se cumple. Ello podría, en el caso de la fase  $\alpha$ , estar originado en que la autodifusión en volumen se revela anómala, sin tener definida una única energía de activación, y los cálculos parcializando el rango pueden dar valores de relativa significación. En el caso de la fase  $\beta$ , la situación es algo más compleja, por cuanto: a) la energía de activación en volumen considerada y que se encuentra en la Tabla VI-4 corresponde a un cálculo en base a distintas curvas experimentales (que arrojan un gráfico de Arrhenius recto) del que puede obtenerse un único valor de la energía de activación:  $Q_\beta = 207$  kJ/mol. La ecuación de la difusión que de ella se obtiene, representa el coeficiente de difusión correspondiente a cada temperatura y composición de equilibrio de la fase  $\beta$  a un lado de la interfase  $\alpha/\beta$ . Es decir, que si bien los valores de los  $D_\beta$  que se obtienen a partir de los parámetros de difusión dados por la Tabla VI-4 caracterizan correctamente la velocidad de migración en volumen del Zr según el diagrama de equilibrio (recordemos que el equilibrio termodinámico se consigue casi instantáneamente a cada lado de la interfase), no representan un único material real. b) la fase  $\beta$  de las aleaciones de Zr-Nb, tal como fué apuntado en la sección VI.1.3, muestran gráficos de Arrhenius curvos, lo que complica el análisis. Por lo tanto, a fin de analizar los valores relativos de las energías de activación del Zr en las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb, con el resto de los parámetros, es que se presentan en la Tabla VI-5 todos los valores de las energías de activación mencionadas.

De la Tabla VI-5, se ve que  $Q_i/Q_{bg}$  es aproximadamente igual a  $Q_\beta/Q_\alpha$  (1.21 frente a 1.34) si tomamos los parámetros de difusión de la fase  $\beta$  según fueron extrapolados de la Tabla VI-1. Además  $Q_i/Q_v$  como así también  $Q_{bg}/Q_v$  son mayores que la unidad, tal como ha sido aclarado en párrafos anteriores. No obstante, si comparamos los valores de  $Q_i$  frente a las energías de activación en volumen de Zr para distintas composiciones de Nb (Tabla VI-1 ó 7º columna de la Tabla VI-5), la relación se vuelve "normal", es decir que  $Q_i < Q_v$ , estando su cociente comprendido entre 0.69 y 0.87. La relación  $Q_i/Q_v$  aumenta a medida que aumenta el porcentaje de Nb, lo que es atribuible exclusivamente a la variación de  $Q_v$ , por cuanto, a pesar de variar para cada temperatura la composición de las fases adyacentes a la interfase  $\alpha/\beta$ , el valor de  $Q_i$  obtenido es único.

TABLA VI-5

	$Q_v$	$Q_{bg}$	$Q_i$	$Q_g/Q_\alpha$	$Q_{bg}/Q_v$	$Q_i/Q_v$	$Q_i/Q_{bg}$
Zr- $\alpha$	155	188			1.21	1.47	1.21
Zr- $\beta$ (1)	207			1.34		1.10	
Zr- $\beta$	331			2.14		0.69	
Zr-5.5%Nb	315			2.03		0.72	
Zr-16.3%Nb	285			1.84		0.80	
Zr-28.1%Nb	262			1.69		0.87	
$\alpha/\beta$			228				

Tabla VI-5: Energías de activación de Zr en Zr- $\alpha$ , Zr- $\beta$ , borde de grano de Zr- $\alpha$  y borde de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb. (1): parámetro calculado a partir de Tabla VI-4.

Por otra parte, la energía de activación del Zr en los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb es mayor que en los bordes de grano de Zr- $\alpha$ . Este hecho,  $Q_i > Q_{bg}$ , es una característica de muchos sistemas metálicos [KAU88b].

#### VI.1.4. La difusión de Nb en las fases $\alpha$ y $\beta$ .

Los primeros trabajos sobre la difusión de Nb en  $\alpha$ -Zr son de 1968 [DYM68]. Casi veinte años más tarde, Herzig y col. [VIE90] abordaron el tema, a fin de extender el rango de temperaturas. Se realizaron nuevas mediciones experimentales las que coincidieron con los datos de Dymant y col., y por medio de trabajos computacionales [RUI86] pudieron extrapolarse valores hasta temperaturas tan bajas como 870 K.

Con respecto a la difusión de Nb en la fase  $\beta$ , los primeros trabajos se remontan a 1963 [FED63]. Posteriormente, un trabajo similar al de la difusión de Zr en la misma fase, ([HER87]), fué realizado en la Universidad de Münster por Herzig y col. [HER87b]. Distintas aleaciones de Zr-Nb fueron empleadas, Figura VI-3 parametrizándose cada una de ellas de forma similar a la ecuación (105), Tabla VI-6.

TABLA VI-6

Aleación\Parámetro	$D_0$ ( $m_2/s$ )	$Q$ (kJ/mol)	$G_0T_0$ (kJ/molK)
Zr- $\alpha$	$3.0 \times 10^{-5}$	232	-
Zr- $\beta$	$6.7 \times 10^{-8}$	369	$1.5 \times 10^8$
Zr-5.5%Nb	$2.1 \times 10^{-4}$	343	$1.4 \times 10^8$
Zr-16.3%Nb	$1.7 \times 10^{-4}$	307	$8.1 \times 10^7$
Zr-28.1%Nb	$6.5 \times 10^{-5}$	298	$6.7 \times 10^7$

Tabla VI-6: Difusión de Nb en Zr- $\alpha$ , Zr- $\beta$  y aleaciones de Zr-Nb [HER87b].

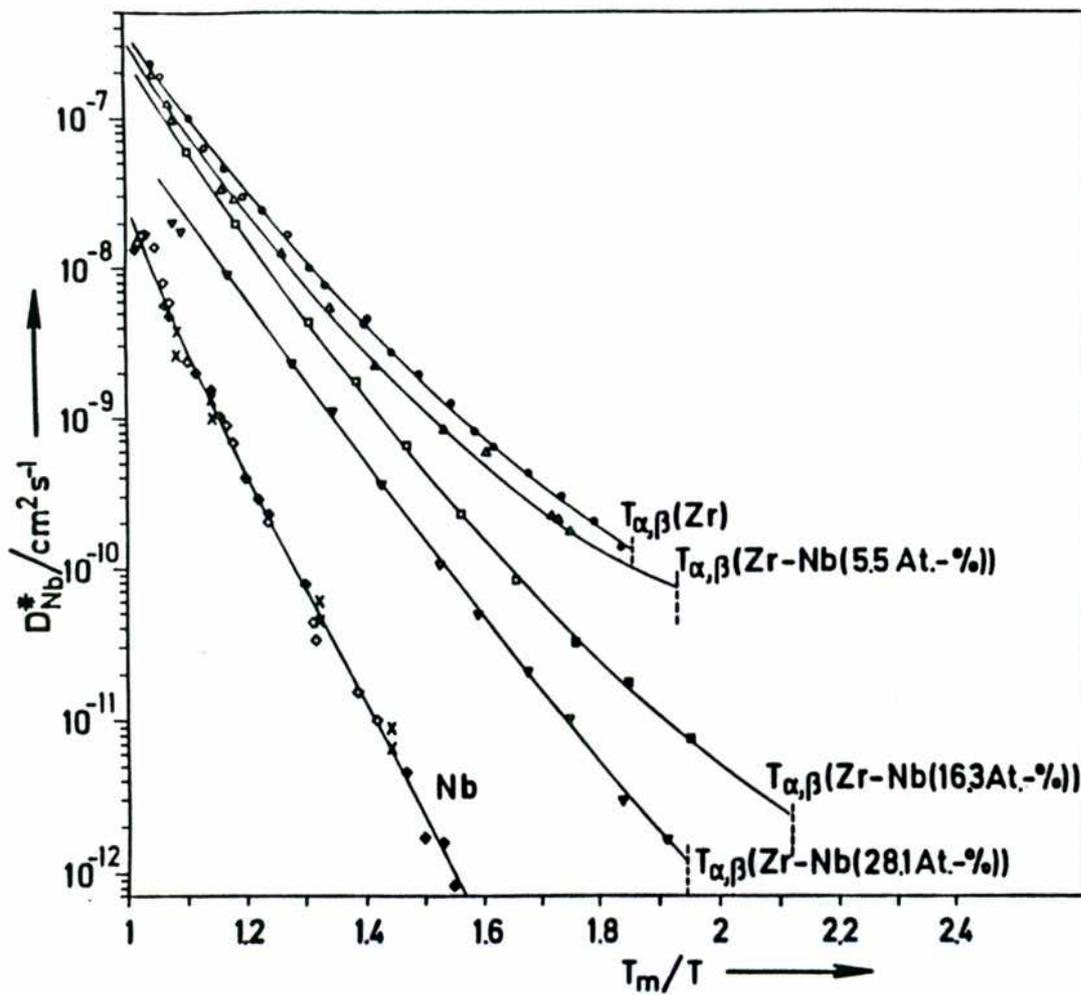


Figura VI-3: Difusión del Nb en Zr- $\beta$  y aleaciones de Zr-Nb [HER87b]

Estos parámetros son imprescindibles para el cálculo de los coeficientes de difusión de Nb, tanto en los bordes de grano de Zr- $\alpha$ , como en los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb.

#### ***VI.1.5. La difusión de Nb en los bordes de grano de Zr- $\alpha$ .***

El estudio de la difusión de Nb en los bordes de grano de Zr- $\alpha$  fué realizado en la Universidad de Münster, en Alemania, en forma simultáneamente a las mediciones en las interfases  $\alpha/\beta$  de la aleación Zr-2.5%Nb, empleándose técnicas similares a las descritas en este trabajo. Se estudió el rango de temperaturas [724-1127] K, y los parámetros de difusión calculados fueron:

$$Q_{bgNb} = 151 \text{ kJ/mol}$$

$$P_{obgNb} = 4.9 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{s}$$

Si recordamos que  $P_{bgNb} = s \cdot \delta \cdot D_{bgNb}$ , con  $\delta = 5 \times 10^{-10} \text{ m}$ , y considerando en primera aproximación el factor de segregación aproximadamente igual a 1, la comparación de  $D_{bgNb}$  con  $D_{vNb}$  nos muestra que la difusión por borde de grano es aproximadamente entre 5 y 6 órdenes de magnitud más rápida que en el volumen. Las relaciones entre las energías de activación en borde de grano y volumen, son analizadas en conjunto con los resultados de la difusión en interfases. (Se considera que la suposición de  $s = 1$  es lícita por cuanto la solubilidad del Nb en Zr- $\alpha$  llega hasta un valor cercano al 0.7 % atómico [ABR82], lo que se considera suficientemente alto para las mediciones de coeficientes de difusión por métodos convencionales en donde el difundente se encuentra en condiciones de "dilución infinita").

#### ***VI.1.6. La difusión de Nb en los bordes de interfase $\alpha/\beta$ del Zr-2.5%Nb.***

Las experiencias de difusión de Nb en las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb nos permitió calcular los parámetros de difusión:

$$Q_{iNb} = (165 \pm 28) \text{ kJ/mol}$$

$$P_{oiNb} = (2.9 \pm 1.5) \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{s}$$

Si consideramos nuevamente que  $P_{iNb} = s \cdot \delta \cdot D_{iNb}$ ,  $\delta = 5 \times 10^{-10} \text{ m}$  y  $s \approx 1$ , podemos comparar los resultados de los coeficientes de difusión en interfases, con cada una de las fases intervinientes, Tabla VI-7

TABLA VI-7

T (K)	$D_\alpha$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$D_\beta$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$D_{iNb}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$D_{iNb}/D_\alpha$	$D_{iNb}/D_\beta$
1125	$5.1 \times 10^{-16}$	$1.5 \times 10^{-14}$	$1.3 \times 10^{-10}$	$2.5 \times 10^5$	$8.2 \times 10^3$
1075	$1.6 \times 10^{-16}$	$5.0 \times 10^{-15}$	$5.6 \times 10^{-11}$	$3.5 \times 10^5$	$1.1 \times 10^4$
1025	$4.5 \times 10^{-17}$	$1.5 \times 10^{-15}$	$2.3 \times 10^{-11}$	$5.0 \times 10^5$	$1.6 \times 10^4$
975	$1.1 \times 10^{-17}$	$3.7 \times 10^{-16}$	$8.4 \times 10^{-12}$	$7.5 \times 10^5$	$2.2 \times 10^4$
925	$2.4 \times 10^{-18}$	$8.3 \times 10^{-17}$	$2.8 \times 10^{-12}$	$1.2 \times 10^6$	$3.4 \times 10^4$

Tabla VI-7: Difusividad del Nb en los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb y su comparación con el volumen de las fases intervinientes.

De la Tabla VI-7 se aprecia que la difusión de Nb a lo largo de las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb es entre 5 y 6 órdenes de magnitud más rápida que en la fase  $\alpha$  y 4 órdenes más rápida que la fase  $\beta$ .

La comparación de estos resultados con la difusión de Nb en los bordes de grano de Zr- $\alpha$  resulta significativa. En la Tabla VI-8, pueden verse los valores de los coeficientes de difusión de Nb en interfases y borde de grano, sus valores relativos y los correspondientes a las fases intervinientes. El rango de temperaturas en que se hace esta comparación es el de existencia de la región  $\alpha + \beta$ . Como se verá más adelante, en el caso de la difusión de elementos rápidos, esta limitación no es tan importante y las comparaciones pueden extenderse a temperaturas sensiblemente menores que el rango antes mencionado.

TABLA VI-8

T (K)	$D_{iNb}$ ( $m^2/s$ )	$D_{bgNb}$ ( $m^2/s$ )	$D_{iNb}/D_{bgNb}$	$D_{\beta}/D_{\alpha}$
1125	$1.3 \times 10^{-10}$	$9.6 \times 10^{-11}$	1.3	$3.0 \times 10^1$
1075	$5.6 \times 10^{-11}$	$4.5 \times 10^{-11}$	1.2	$3.1 \times 10^1$
1025	$2.3 \times 10^{-11}$	$2.0 \times 10^{-11}$	1.1	$3.3 \times 10^1$
975	$8.4 \times 10^{-12}$	$8.0 \times 10^{-12}$	1.1	$3.4 \times 10^1$
925	$2.8 \times 10^{-12}$	$2.8 \times 10^{-12}$	1.0	$3.5 \times 10^1$

Tabla VI-8: Difusividad del Nb en los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb [Este trabajo] y su comparación con la difusividad en borde de grano de Zr- $\alpha$  [HER87b].

Resulta significativo verificar que la velocidad de difusión del Nb a lo largo de las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb es prácticamente idéntica a la del mismo elemento en los bordes de grano de Zr- $\alpha$ . Este hecho no concuerda con lo que sucede con el Zr, en donde la difusión en interfases resulta ser entre 100 y 300 veces más rápida que en bordes de grano. Puede verse además que simultáneamente con la disminución del valor de  $D_i/D_{bg}$  para el Nb, se verifica una disminución en  $D_{\beta}/D_{\alpha}$ , comparando ambas relaciones con lo que sucede con el Zr. Cabe destacar que en la fase  $\alpha$ , la difusividad en volumen del Nb es mayor que la del Zr, estando esta diferencia comprendida entre 2 y 3 órdenes de magnitud, mientras que en la fase  $\beta$ , la relación se invierte y el Zr difunde más rápidamente que el Nb, aunque esta diferencia se manifiesta menor a un orden de magnitud y tiende a cero a medida que la temperatura aumenta. En particular, la extrapolación a altas temperaturas de la recta de Arrhenius de la difusión de Nb en la fase  $\alpha$ , muestra una coincidencia entre Zr en fase  $\beta$  y Nb en fases  $\alpha$  y  $\beta$ .

Para analizar los parámetros de difusión, energía de activación y factor de frecuencia, del Nb en las interfase  $\alpha/\beta$ , incluiremos además, en una primera Tabla, Tabla VI-9, los valores correspondientes a borde de grano y cada una de las fases intervinientes.

TABLA VI-9

Fase \ Parámetro	Q (kJ/mol)	$D_o, P_o$ ( $m^2/s, m^3/s$ )
$\alpha$ (volumen)	232	$3.0 \times 10^{-5}$
$\beta$ (volumen)	226	$4.8 \times 10^{-4}$
BG	151	$4.9 \times 10^{-13}$
BI	165	$2.9 \times 10^{-12}$

Tabla VI-9: Parámetros de difusión de Nb en los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb, bordes de grano de Zr- $\alpha$  y el volumen de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ .

De la Tabla VI-9 se ve que la energía de activación del Nb en interfaces es menor que en cualquiera de las fases intervinientes. Esto es consistente con lo que se registra para el Nb en los bordes de grano de Zr- $\alpha$ . La comparación respecto de la fase  $\beta$  merece la misma aclaración que en el caso del análisis de los datos de Zr: los parámetros considerados corresponden a la extrapolación, para cada temperatura y composición de equilibrio, de los valores de la Tabla VI-6. Tal cual fué hecho para el Zr, extenderemos las comparaciones de la Tabla VI-9 a las energías de activación del Nb en las diferentes composiciones estudiadas por Herzig y col. [HER87b], Tabla VI-10

De la Tabla VI-10 se ve que los valores de  $Q_{iNb}$  muestran un comportamiento "normal" si lo comparamos con cualquiera de los valores de las energías de activación de las fases intervinientes. La comparación más inmediata es con la energía de activación de la fase  $\beta$ , calculada según la Tabla VI-6:  $Q_{iNb}/Q_{\beta} = 0.73$ , y con la fase  $\alpha$ :  $Q_{iNb}/Q_{\alpha} = 0.71$  (en el rango de temperaturas donde se hace esta comparación, es posible definir una energía de activación única para la difusión en volumen en Zr- $\alpha$ ). Las relaciones con las energías de activación de cada una de las aleaciones estudiadas en [HER87b] toman valores inferiores aunque se manifiestan igualmente "normales".

Se verifica, igualmente que en el Zr, aunque de manera menos acentuada, que la energía de activación del Nb en interfaces es mayor que en los bordes de grano, al ser  $Q_{iNb}/Q_{bgNb} = 1.09$ .

TABLA VI-10

	$Q_v$	$Q_{bg}$	$Q_i$	$Q_g/Q_a$	$Q_{bg}/Q_v$	$Q_i/Q_v$	$Q_i/Q_{bg}$
Zr- $\alpha$	232	151			0.65	0.71	1.09
Zr- $\beta$ (1)	226			0.97		0.73	
Zr- $\beta$	369			1.59		0.45	
Zr-5.5%Nb	342			1.48		0.48	
Zr-16.3%Nb	307			1.32		0.54	
Zr-28.1%Nb	298			1.28		0.55	
$\alpha/\beta$			165				

Tabla VI-10: Energías de activación de Nb en Zr- $\alpha$ , Zr- $\beta$ , borde de grano de Zr- $\alpha$  y borde de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb.

#### VI.1.7. La difusión de Zr y Nb en Zr-Nb y Zr- $\alpha$ : mecanismo de vacancias.

En la Figura VI-4 pueden apreciarse en forma conjunta los gráficos de Arrhenius de Zr y Nb en los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb y en los bordes de grano de Zr- $\alpha$ , y en la Figura VI-5 se grafican los coeficientes de difusión en interfases y borde de grano,  $D_i$  y  $D_{bg}$ , juntamente con los de difusión en volumen,  $D_v$ , para Zr y Nb en las fases  $\alpha$  y  $\beta$ .

Un análisis de lo expuesto en los secciones VI.1.1 al VI.1.6, en conjunto con las Figuras VI-4 y VI-5 conduce a puntualizar:

a) La difusión del Zr y el Nb a lo largo de los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb y de los bordes de grano de Zr- $\alpha$  es, en todos los casos entre  $10^4$  y  $10^8$  veces más rápido que en el volumen de cualquiera de las fases. Si consideramos sólo las fases que intervienen decisivamente en los procesos de difusión por caminos rápidos (significa que, para el caso de las interfases, consideramos como representativa del sistema la fase  $\beta$ ) y que la difusión del Zr en la fase  $\alpha$  muestra un marcado comportamiento anómalo, esta banda se reduce a  $10^4$  a  $10^6$ .

b) Los gráficos de Arrhenius de ambos elementos en los dos tipos de caminos rápidos se manifiestan rectos, con parámetros de difusión únicos y definidos. Este hecho es significativo por cuanto, a pesar de las anomalías para la difusión, fundamentalmente del Zr en las fases  $\alpha$  y  $\beta$  y del Nb en la fase  $\beta$ , los bordes de grano e interfases parecen no reflejar este comportamiento. Esta reflexión resulta interesante desde un punto de vista tecnológico. En efecto, el cálculo de difusividades para borde de grano e interfases resulta más simple que para el caso del volumen, cualquiera sea el rango de temperaturas considerado. Desde un punto de vista estructural pueden hacerse las siguientes consideraciones:

AUTODIFUSION EN Zr- $\alpha$  y Zr-2.5%Nb  
Borde de grano e interfase

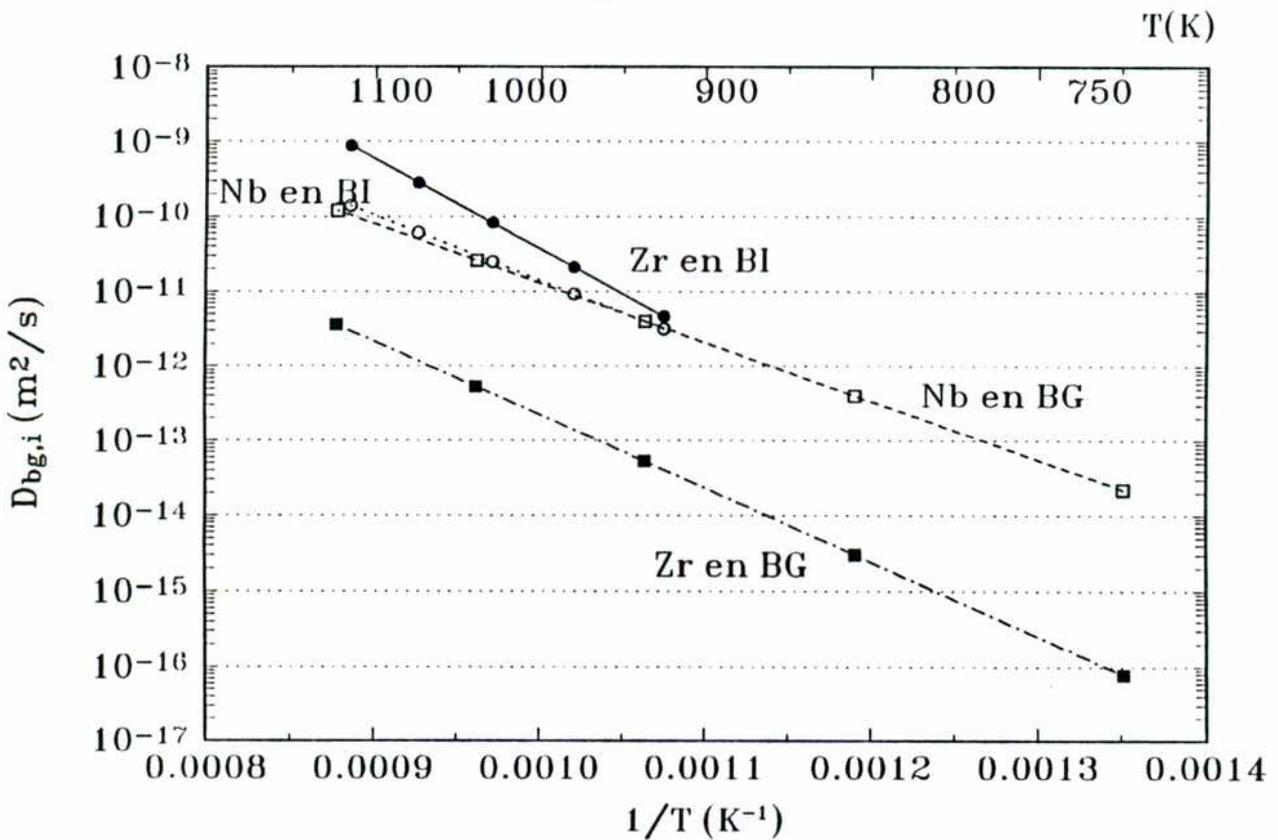


Figura VI-4: Difusión de Zr y Nb en bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb y en los bordes de grano de Zr- $\alpha$

AUTODIFUSION EN Zr- $\alpha$  y Zr-2.5%Nb  
Borde de grano, interfase y volumen

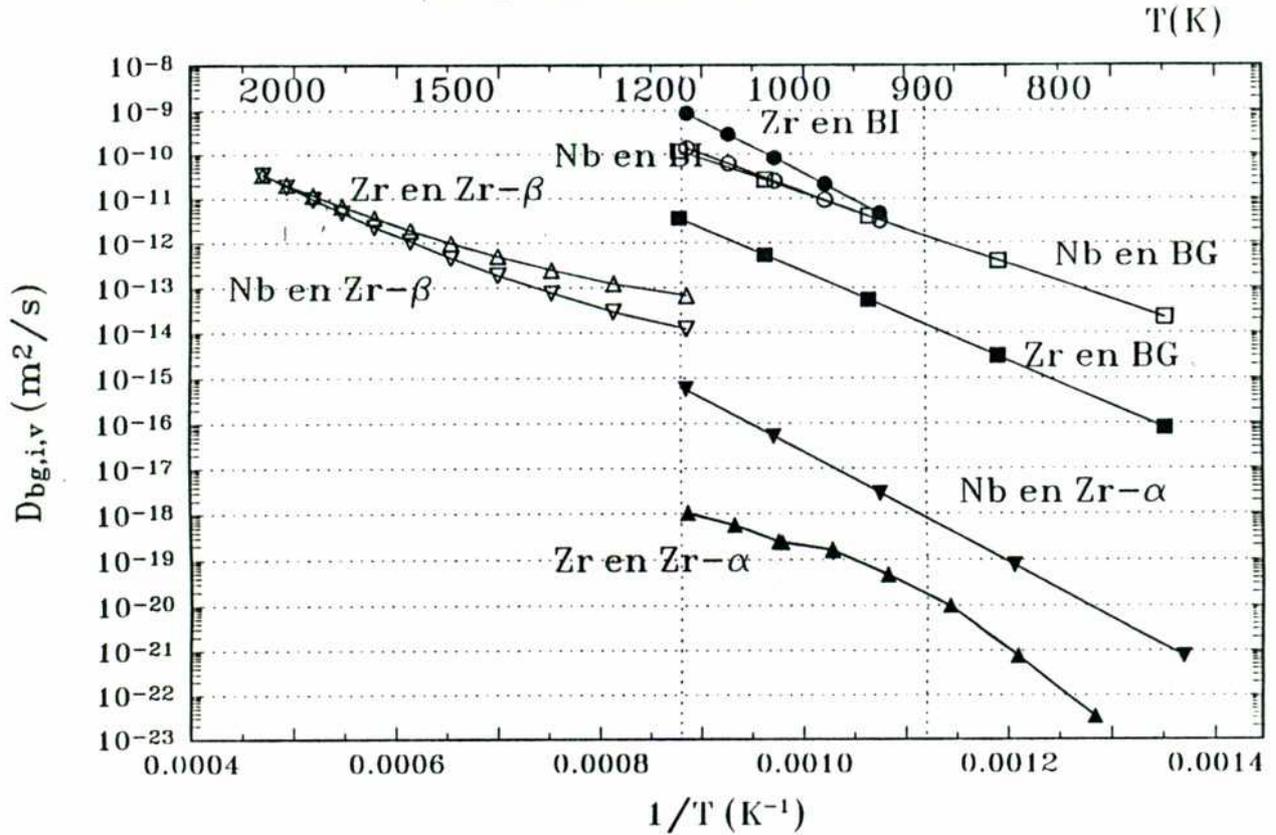


Figura VI-5: Difusividades de Zr y Nb en bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb, bordes de grano de Zr- $\alpha$  y en volumen de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ .

Durante mucho tiempo, podría decirse que hasta comienzos de los años 80, era frecuente encontrar en la literatura trabajos que se referían a los bordes de grano y los bordes de interfase como regiones altamente desordenadas y de estructura "amorfa", esto es, sin arreglo cristalino definido. Este concepto fué cambiando y gracias al advenimiento de técnicas de microscopía electrónica de transmisión muy refinadas, se puede afirmar hoy en día que los bordes de grano y/o interfase constituyen regiones cristalinas, de ancho comprendido entre  $5$  y  $10 \times 10^{-10}$  m, de estructura independiente de las fases

aledañas, pero correlacionadas con éstas a fin de garantizar la continuidad de la materia. Por otra parte, la diferencia entre la estructura de los bordes de grano e interfase no aparece tan clara. Desde un punto de vista termodinámico, los bordes de interfase (al menos los utilizados en este trabajo), son obtenidos por nucleación y crecimiento de la fase  $\alpha$  en los antiguos bordes de grano  $\beta$ , y por consiguiente la posibilidad de conformar una región cristalina más correlacionada con el volumen de las fases contiguas parecería ser mayor que en el caso de los bordes de grano [LAI79]. Sin embargo, en ninguno de los dos casos, y como resultado concreto de este trabajo, los parámetros de difusión calculados parecen guardar relación con el comportamiento de las fases. Esto significaría que aún en sistemas "poco normales" desde el punto de vista de la difusión en volumen, los parámetros de difusión en bordes de grano e interfases parecen responder a una estructura propia o con poca correlación con sus fases vecinas.

c) La relación de difusividades entre los bordes de grano e interfases respecto al volumen, sumado a la existencia de parámetros únicos de difusión a lo largo de los dos tipos de borde, permitiría afirmar que tanto el Zr como el Nb utilizan un mecanismo sustitucional (vacancias) en su migración tanto en borde de grano como en interfases. En efecto, la relación  $D_{bg,i}/D_v = [10^4-10^6]$  juntamente con  $Q_{bg,i}/Q_v \approx [0.65-0.85]$  es clásica de otros sistemas en donde se considera que el mecanismo de vacancias es el que opera. Esta última relación se cumple estrictamente para el Nb. En el caso del Zr, dicho cumplimiento depende de la matriz respecto de la cual se está comparando (ver Tabla VI-5).

d) La disposición conjunta los parámetros de difusión de Zr y Nb en bordes de grano y bordes de interfase, Tabla VI-11, permite afirmar:

TABLA VI-11

elem./parám.	$Q_i$ (kJ/mol)	$P_{oi}$ (m <sup>3</sup> /s)	$Q_{bg}$ (kJ/mol)	$P_{obg}$ (m <sup>3</sup> /s)
Zr	228	$1.5 \times 10^{-8}$	188	$7.4 \times 10^{-13}$
Nb	165	$2.9 \times 10^{-12}$	151	$4.9 \times 10^{-13}$

Tabla VI-11: Parámetros de difusión de Zr y Nb en bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb y en bordes de grano de Zr- $\alpha$ .

La energía de activación del Nb es menor que la del Zr tanto en los bordes de interfase de Zr-Nb como en los bordes de grano de Zr- $\alpha$ :  $Q_{iZr}/Q_{iNb} = 1.38$ ;  $Q_{bgZr}/Q_{bgNb} = 1.25$ , y lo mismo ocurre con los factores pre-exponenciales. Si se considera que el mecanismo de difusión preponderante es el de vacancias, la energía de activación es la suma de las entalpías de formación y migración:

$$Q = \Delta H_f + \Delta H_m \quad (106)$$

Tomando en cuenta que tanto en el caso de la difusión en borde de grano en Zr- $\alpha$  como en la difusión en borde de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb, el entorno de un átomo difundente es mayoritariamente Zr, la entalpía de formación de la vacancia no debería diferir mucho para Nb y Zr. Esto debe entenderse para cada borde en particular, es decir:

$$\Delta H_{fbg}^{Zr} \sim \Delta H_{fbg}^{Nb} \quad y \quad \Delta H_{fi}^{Zr} \sim \Delta H_{fi}^{Nb} \quad (107)$$

donde los índices fbg y fi se refieren a la formación en borde de grano e interfase respectivamente. Por todo esto, la diferencia en la energía de activación estaría relacionada con la entalpía de migración, menor para el Nb que para el Zr en ambos caminos rápidos.

e) Si bien cada sistema, Zr- $\alpha$  y Zr-2.5%Nb exhibe parámetros de difusión en volumen de características diferenciadas, se verifica una coincidencia entre los valores de las difusividades de Nb y Zr en los bordes de interfase del Zr-2.5%Nb con los del Nb en los bordes de grano de Zr- $\alpha$ . El Zr en los bordes de grano se revela más lento que los demás, en consonancia con el anómalo comportamiento del Zr en la fase  $\alpha$ .

### **VI. 1.8. Caminos cuadráticos medios de Zr y Nb en volumen, bordes de interfase y bordes de grano.**

Uno de los aspectos fundamentales que cualquier estudio de difusión debe abarcar, es el de establecer cuál es la capacidad de un sistema para permitir la migración de materia. En efecto, salvo ciertas transformaciones martensíticas, todos los fenómenos en estado sólido se basan en la redistribución de los átomos de la matriz o de los solutos

presentes en ella, en función del tiempo (leyes de Fick), y fuertemente dependientes de la temperatura, estructura, etc, (Ley de Arrhenius). Resulta imprescindible entonces analizar la capacidad de migración que presentan cada uno de los defectos estudiados en este trabajo. Esto se realiza, fundamentalmente, a partir del análisis de las penetraciones promedio o en su defecto camino cuadrático medio de cada uno de los elementos estudiados. Este tipo de cálculos, si bien son simples, tienen gran importancia desde un punto de vista práctico y son tecnológicamente útiles.

Las expresiones de los caminos cuadráticos medios para la difusión en volumen y borde de grano y/o interfase se obtienen de las expresiones Gaussianas y de Fisher-Martin. En éste último caso, por cuanto las expresiones de Suzuoka-Mishin no son manejables algebraicamente. Estas expresiones resultan:

$$l_m = (D_v \cdot t)^{\frac{1}{2}} \quad (108)$$

$$L_m = \frac{(\pi t)^{\frac{1}{4}} \cdot P_{i,bg}^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}} \cdot D_v^{\frac{1}{4}}} \quad (109)$$

donde  $l_m$  y  $L_m$  son los caminos cuadráticos medios en volumen y por bordes de interfase o grano según corresponda,  $t$  es el tiempo de difusión, y  $D_v$  y  $P_{i,bg}$  corresponden a las difusividades en volumen y aparentes en borde de interfase o grano respectivamente. En las Tablas VI-12 y VI-13 se calculan dichas penetraciones para distintos tiempos.

Las Tablas VI-12 y VI-13, fueron confeccionadas tratando de cubrir un rango de temperaturas amplio [500-1100]K y empleando un tiempo corto ( $10^4$  s  $\approx$  3 horas) y un tiempo largo ( $10^8$  s  $\approx$  3.2 años). El propósito es claro: para tiempos cortos y temperaturas bajas, la difusión por caminos rápidos en aleaciones de base Zr como las estudiadas, nos muestra distancias típicas de difusión hasta de algunos micrones, mientras que la difusión en la matriz es absolutamente despreciable. A medida que el tiempo aumenta, el efecto de la difusión en interfases o borde de grano disminuye en comparación con el de volumen.

TABLAS VI-12 y VI-13

T (K)	t (s)	$l_m$ (m) Zr/Zr- $\alpha$	$l_m$ (m) Nb/Zr- $\alpha$	$L_m$ (m) Zr/Zr- $\alpha$	$L_m$ (m) Nb/Zr- $\alpha$
500	$10^4$	$< 10^{-10}$	$< 10^{-10}$	$6 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-6}$
500	$10^8$	$4 \times 10^{-10}$	$< 10^{-10}$	$6 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-5}$
700	$10^4$	$8 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-9}$	$3 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-6}$
700	$10^8$	$8 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-5}$
900	$10^4$	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-6}$	$9 \times 10^{-6}$
900	$10^8$	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-5}$
1100	$10^4$	$1 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-6}$	$9 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$
1100	$10^8$	$1 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4}$	$9 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$

T (K)	t (s)	$l_m$ (m) Zr/Zr- $\beta$	$l_m$ (m) Nb/Zr- $\beta$	$L_m$ (m) Zr/Zr-Nb	$L_m$ (m) Nb/Zr-Nb
500	$10^4$	$< 10^{-10}$	$< 10^{-10}$	$3 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-7}$
500	$10^8$	$2 \times 10^{-9}$	$3 \times 10^{-10}$	$3 \times 10^{-8}$	$2 \times 10^{-6}$
700	$10^4$	$3 \times 10^{-8}$	$8 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-6}$
700	$10^8$	$3 \times 10^{-6}$	$8 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$
900	$10^4$	$1 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$
900	$10^8$	$1 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$
1100	$10^4$	$2 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-6}$
1100	$10^8$	$2 \times 10^{-3}$	$9 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-5}$

Tablas VI-12 y 13: Caminos cuadráticos medios de Zr y Nb en volumen de Zr- $\alpha$ , Zr- $\beta$  y bordes de grano Zr- $\alpha$  y de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb.

A temperaturas tan bajas como 500K, el Nb luego de más de 3 años de difusión, migra aproximadamente 10 micrones en borde de grano y 2 micrones en borde de interfase. El Zr, por el contrario muestra una movilidad muy inferior, entre 2 y 3 órdenes de magnitud por debajo del Nb. La aleación Zr-2.5%Nb se muestra, para ambos difusores, Zr y Nb menos sensible que el Zr- $\alpha$ , a las modificaciones estructurales por movimientos atómicos en las vecindades de los caminos rápidos.

Las difusiones correspondientes en volumen en las fases  $\alpha$  y  $\beta$  son siempre menores a  $10^{-10}$  metros, lo que significa que mientras la migración por borde de grano e interfase toma valores no despreciables, la inmovilidad atómica por mecanismos de difusión en la matriz es prácticamente absoluta.

## ***VI.2 La difusión ultrarrápida en aleaciones de Zr-Nb.***

### ***VI.2.1. La difusión de Fe, Co y Ni en Zr- $\alpha$ . Contexto general.***

El fenómeno de la difusión ultrarrápida de elementos intersticiales de reducido tamaño atómico en el volumen de matrices de metales y aleaciones metálicas, ha sido objeto de numerosos trabajos de investigación en los últimos años.

En particular, los elementos Fe, Co y Ni, que constituyen impurezas normalmente presentes en las aleaciones de base Zr, en especial en Zr- $\alpha$ , muestran este comportamiento. Ciertos procesos metalúrgicos como la sinterización activada y la formación de fases amorfas por reacciones de difusión en estado sólido (SSAR), requieren de la existencia de elementos que difundan de manera extraordinariamente rápida y de caminos rápidos de una y dos dimensiones, como ser dislocaciones, bordes de grano y bordes de interfase. Por otra parte, los elementos de transición Fe, Co y Ni muestran una muy baja solubilidad en Zr- $\alpha$  [MAS86], con una gran cantidad de compuestos intermetálicos. Esta baja solubilidad sólida puede conducir a una fuerte segregación interfacial, dando origen a la nucleación de nuevas fases en los bordes de grano, por lo que éstos últimos podrían actuar como centros para procesos de nucleación o amorfización durante el SSAR. En virtud de lo anteriormente expuesto, un estudio conjunto de las características de la migración, tanto en volumen como en borde de grano de estos difusores ultrarrápidos,

puede brindar información esencial para entender mejor los procesos metalúrgicos antes mencionados.

Los coeficientes de difusión en volumen de Fe, Co y Ni en Zr- $\alpha$  (y también en Ti- $\alpha$ ) son extraordinariamente altos, con valores del mismo orden que los de difusión en borde de grano de átomos sustitucionales en el volumen, los que se supone que difunden por un mecanismo de vacancias en los bordes de grano. Si se toma en cuenta el modelo atómico de Benoist y Martin [BEN75a,BEN75b], podemos concluir que la frecuencia de salto atómico  $\Gamma$  de un difusor ultrarrápido en el volumen debe ser del mismo orden que la frecuencia observada usualmente a lo largo de un borde de grano,  $\Gamma_{gb}$ , es decir que la relación entre ambas cantidades es:

$$\Delta = \frac{\Gamma_{gb}}{\Gamma} \approx 1 \quad (110)$$

Pero si  $\Delta \approx 1$ , uno podría esperar que los bordes de grano no incrementarán la difusión ultrarrápida de estos elementos con respecto al volumen si se supone una difusión por vacancias. Este es uno de los puntos que, en base a mediciones experimentales del presente trabajo, se discutirá a continuación.

### **VI.2.2. Parámetros de difusión en volumen de Fe, Co y Ni en Zr- $\alpha$ .**

Los parámetros de difusión de Fe en Zr- $\alpha$  se deben a los trabajos de Nakajima, Hood y Schultz [NAK88] y Hood [HOO88], los de difusión de Co en Zr- $\alpha$  a Kidson [KID81], mientras que la obtención de los parámetros de difusión de Ni en Zr- $\alpha$  es más compleja por la dispersión de trabajos y se debe a Hood y Schultz [HOO72,HOO88] y a Azar, Iribarren y Dymant [AZA92]. En la Tabla VI-14 se muestran todos estos parámetros. En todos los casos, los parámetros de difusión calculados corresponden a los rangos de T en donde la dependencia del logaritmo de los coeficientes de difusión con la inversa de la temperatura da un gráfico recto. Los autores han detectado desviaciones de este comportamiento en todos los elementos estudiados. No obstante, esta aproximación, a los fines del presente trabajo, es enteramente válida, pues en las regiones de estudio de la difusión en borde de grano e interfases, las desviaciones no son importantes.

TABLA VI-14

elemento/parámetro	Q (kJ/mol)	D <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> /s)
Fe	165	3.9 x 10 <sup>-2</sup>
Co	214	3.8 x 10 <sup>-1</sup>
Ni	177	3.7 x 10 <sup>-2</sup>

Tabla VI-14: Parámetros de Difusión de Fe, Co y Ni en Zr- $\alpha$

En la Figura VI-6 se representan los gráficos de Arrhenius para la difusión de Fe, Co y Ni en Zr- $\alpha$ , de acuerdo a la Tabla VI-14, juntamente con la autodifusión de Zr.

DIFUSION ULTRARRAPIDA EN Zr- $\alpha$   
Fe, Co y Ni

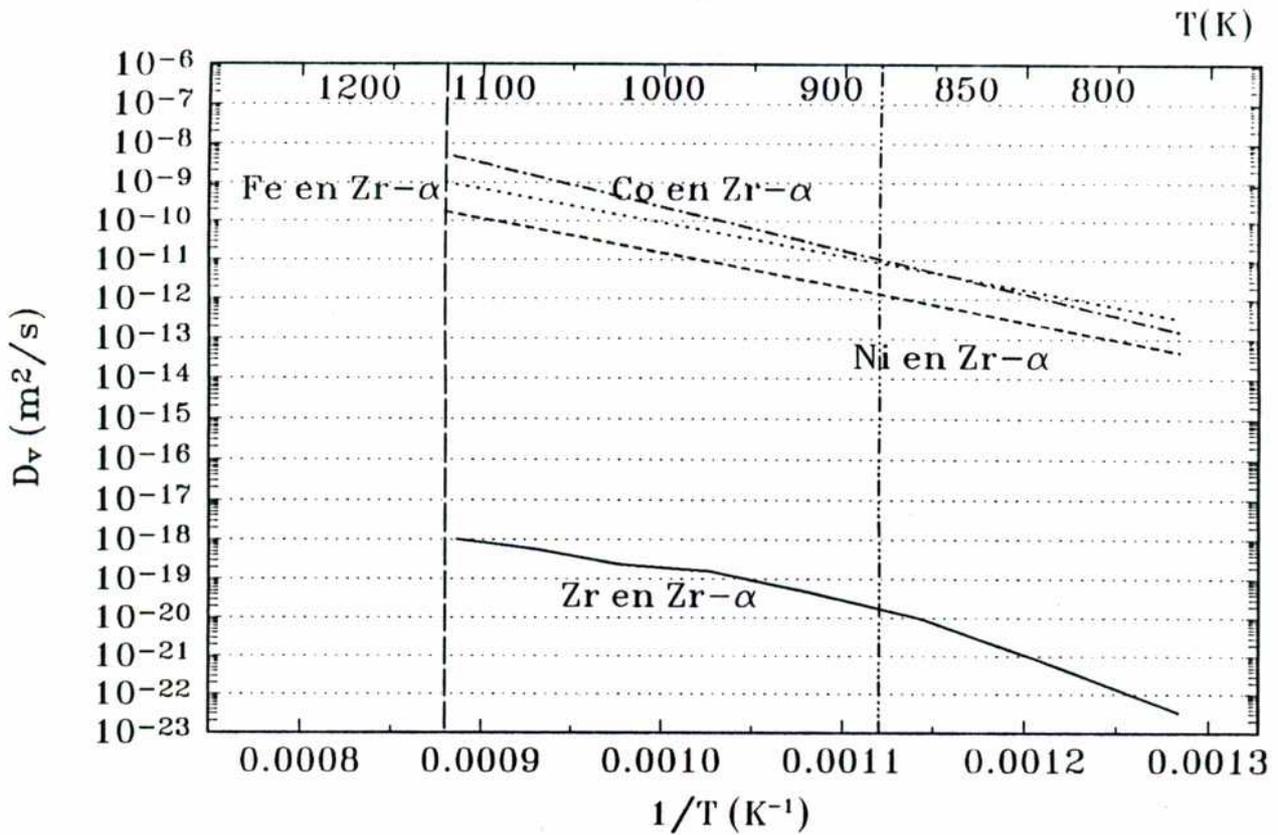


Figura VI-6: Autodifusión y heterodifusión de Fe, Co y Ni en Zr- $\alpha$ .

La difusión ultrarrápida de Fe, Co y Ni se pone de manifiesto si comparamos sus difusividades con algunos de los resultados de este trabajo. En efecto, en párrafos anteriores se mencionaron algunas de las características de los difusores ultrarrápidos como sus velocidades de migración aproximadamente 8 o 9 órdenes de magnitud mayores que la autodifusión (ver Figura VI-6) y comparables con los valores de la difusión de ciertos metales sustitucionales (que migran por vacancias) en borde de grano o interfase. Resulta particularmente significativa la comparación con la autodifusión en las interfases del sistema Zr-Nb. En la Tabla VI-15 se pueden ver, dentro del rango de existencia de la región bifásica  $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ , las extrapolaciones de las difusividades de Fe, Co y Ni y los valores de la difusión de Zr y Nb en las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb.

TABLA VI-15

T(K)	$D_{iNb}(m^2/s)$	$D_{iZr}(m^2/s)$	$D_{Fe}(m^2/s)$	$D_{Ni}(m^2/s)$	$D_{Co}(m^2/s)$
1125	$1.3 \times 10^{-10}$	$8.3 \times 10^{-10}$	$8.5 \times 10^{-10}$	$2.2 \times 10^{-10}$	$4.2 \times 10^{-9}$
1075	$5.6 \times 10^{-11}$	$2.4 \times 10^{-10}$	$3.7 \times 10^{-10}$	$9.1 \times 10^{-11}$	$1.4 \times 10^{-9}$
1025	$2.3 \times 10^{-11}$	$7.2 \times 10^{-11}$	$1.5 \times 10^{-10}$	$3.5 \times 10^{-11}$	$4.5 \times 10^{-10}$
975	$8.4 \times 10^{-12}$	$1.7 \times 10^{-11}$	$5.6 \times 10^{-11}$	$1.2 \times 10^{-11}$	$1.2 \times 10^{-10}$
925	$2.8 \times 10^{-12}$	$3.9 \times 10^{-12}$	$1.9 \times 10^{-11}$	$3.6 \times 10^{-12}$	$2.9 \times 10^{-11}$

Tabla VI-15: Comparación de las difusividades en volumen de Fe, Co y Ni en Zr- $\alpha$  con la autodifusión en las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb.

En la Figura VI-7 se aprecian en forma conjunta los coeficientes de difusión de Fe, Co y Ni en Zr- $\alpha$  y los coeficientes de difusión de Zr y Nb en los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb y en los bordes de grano de Zr- $\alpha$ .

El hecho de la coincidencia de las difusividades en volumen de las impurezas ultrarrápidas en Zr- $\alpha$  con las de los átomos de la matriz a lo largo de los bordes de grano implica que átomos de impureza que se desplazan en volumen en una matriz inmóvil ( $D_{Fe,Co,Ni} \gg D_{Zr,Nb}$ ), encuentran en su movimiento regiones del material en donde la movilidad de los elementos base es comparable. Análogamente, en tiempos de difusión en

volumen relativamente cortos, las regiones de alta movilidad (bordes de grano y bordes de interfase) recibirían flujos de impurezas para nada despreciables. Esto significa que la probabilidad de que ocurran procesos como la precipitación discontinua (gobernado por la difusión en borde de grano/interfase) seguido por el crecimiento del compuesto que nucleó (gobernado por la difusión en volumen de la impureza) aumenta considerablemente respecto de un caso clásico en el que la difusión por volumen de todos los elementos presentes es generalmente varios órdenes de magnitud menor que la correspondiente a los bordes de grano e interfases.

### DIFUSION ULTRARRAPIDA EN Zr- $\alpha$ Y AUTODIFUSION EN BG Y BI

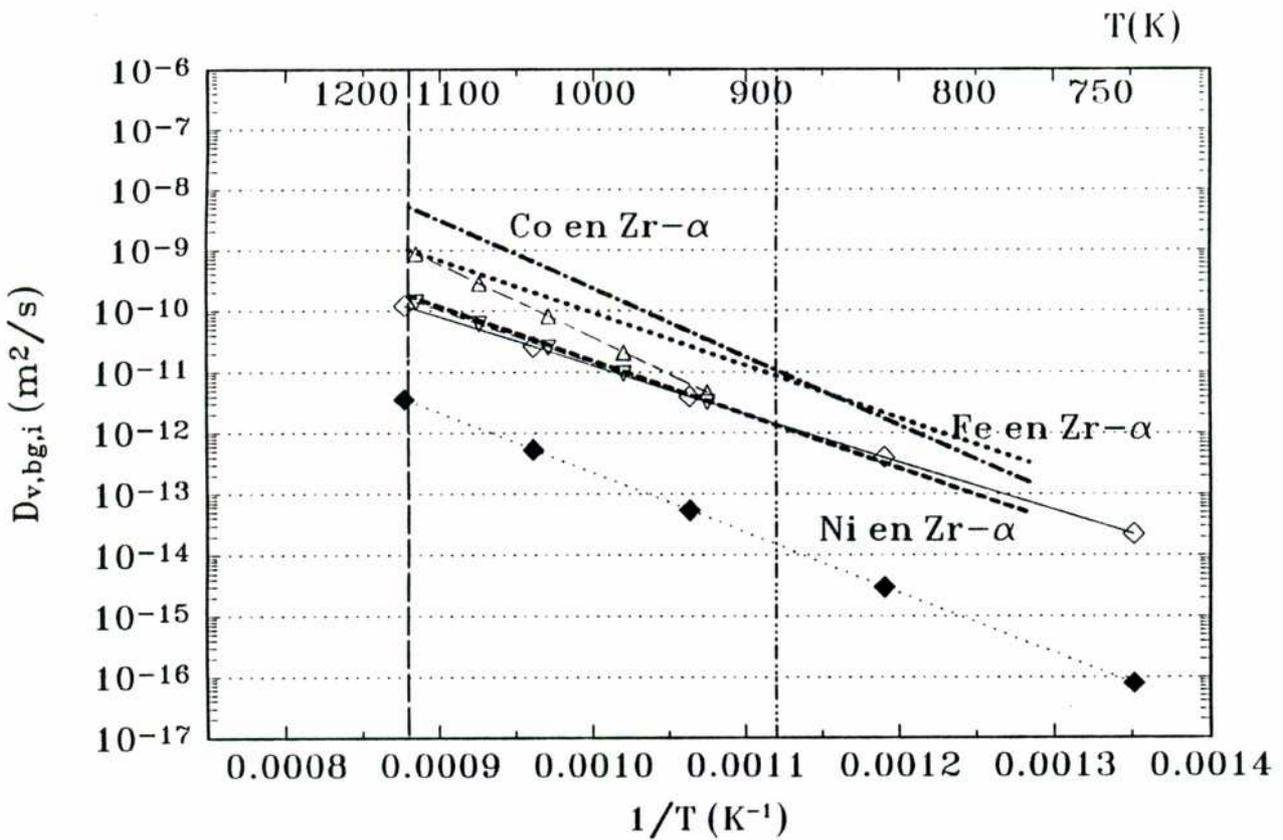


Figura VI-7: Difusión en volumen de Fe, Co y Ni en  $Zr-\alpha$  y difusión de Zr y Nb en BG y BI de aleaciones de base Zr: ( $\Delta$ ) Zr en BI; ( $\nabla$ ) Nb en BI; ( $\blacklozenge$ ) Zr en BG; ( $\diamond$ ) Nb en BG.

Este análisis podría ser aplicable al caso de la amorfización. En efecto, para que se genere un núcleo de un compuesto amorfo, se necesita, en una matriz como la de Zr- $\alpha$  velocidades de migración comparables de los elementos que formarían el precipitado, lo que se consigue sólo en las proximidades del borde de grano. Es por eso que sólo se consiguen amorfizaciones por SSAR en regiones con presencia de bordes de grano, y particularmente puntos triples de granos aproximadamente equiaxiados. La muy baja solubilidad de la impureza, es decir la alta segregación en los bordes, favorecería la nucleación inicial, aunque el progreso de la región amorfa dependería principalmente de la difusividad en volumen de la impureza.

### VI.2.3. La difusión de Fe, Co y Ni en bordes de grano de Zr- $\alpha$

Recientemente, se determinaron experimentalmente las difusividades de Fe, Co y Ni en los bordes de grano de Zr- $\alpha$ . Los dos primeros, en la Universidad de Münster, Alemania [VIE90a, VIE90b], y el tercero en el grupo Difusión del Dpto de Materiales de CNEA [AZA92]. En la Tabla VI-16 se encuentran los parámetros de difusión de cada elemento, como asimismo los rangos de temperatura en los que fueron medidos. Todas las mediciones fueron hechas por medio de técnicas de microseccionamiento con radiotrazadores, en coincidencia con las de este trabajo.

TABLA VI-16

elemento/parámetro	Rango de T (K)	$Q_{bg}$ (kJ/mol)	$P_{obg}$ (m <sup>3</sup> /s)
Fe	360-700	155	$2.1 \times 10^{-5}$
Co	450-810	197	$5.3 \times 10^{-4}$
Ni	500-858	270	$8.0 \times 10^{-1}$

Tabla VI-16: Parámetros de difusión de Fe, Co y Ni en borde de grano de Zr- $\alpha$ .

Como puede apreciarse, la difusividad de estos elementos en los bordes de grano de Zr- $\alpha$  es sumamente elevada. Por este motivo, los rangos de medición, del orden de

300 a 350 K en cada elemento, involucran temperaturas bajas, sobre todo si tomamos en cuenta tanto la temperatura de fusión  $T_f$ , como la de transformación  $T_{\alpha/\beta}$  del Zr. Más adelante, se analizarán estos resultados en consonancia con las mediciones de Ni en los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb.

#### **VI.2.4. La difusión de Ni en el volumen de la fase $\beta$ del Zr-Nb. Distintas composiciones.**

Los parámetros de difusión del Ni en la fase  $\beta$  de aleaciones de Zr-Nb son de gran importancia por cuánto en los tubos de presión de los reactores tipo CANDU, la estructura que presentan los mismos está constituida por granos  $\alpha$ , alargados, rodeados por una fina estructura de fase  $\beta$ , de composición cercana al Zr-20%Nb. Además, para la determinación cuantitativa de los coeficientes de difusión en las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb, es necesario conocer las difusividades en volumen de ambas fases. En este trabajo se midieron los parámetros de difusión del Ni en Zr-20%Nb en el rango de temperaturas [919-1152]K y en Zr-2.5%Nb en el rango de temperaturas [682-1111]K.

Zr-20%Nb:

$$Q_v = (143 \pm 19) \text{ kJ/mol} \quad D_o = (9.9 \pm 5.0) \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$$

Zr-2.5%Nb

$$Q_v = (155 \pm 26) \text{ kJ/mol} \quad D_o = (6.7 \pm 3.4) \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}$$

En la Tabla VI-17 se representan los valores de los parámetros de difusión en volumen de la fase  $\beta$  de Ni en Zr-2.5%Nb, Zr-20%Nb y Zr- $\alpha$  a fin de compararlos, y en la Figura VI-8 pueden verse estos resultados representados en forma de Gráfico de Arrhenius.

TABLA VI-17

Elemento/parámetro	Rango de T (K)	Q (kJ/mol)	$D_0$ ( $m^2/s$ )
Zr-20%Nb	919-1152	143.0	$9.9 \times 10^{-6}$
Zr-2.5%Nb	682-1111	155.0	$6.7 \times 10^{-5}$
Zr- $\alpha$	500-858	177.2	$3.7 \times 10^{-2}$

Tabla VI-17: Parámetros de difusión de Ni en la fase  $\alpha$  y fase  $\beta$  de aleaciones de base Zr.

Ni en Zr- $\alpha$  y fase  $\beta$  de aleaciones de Zr-Nb  
Difusión en volumen

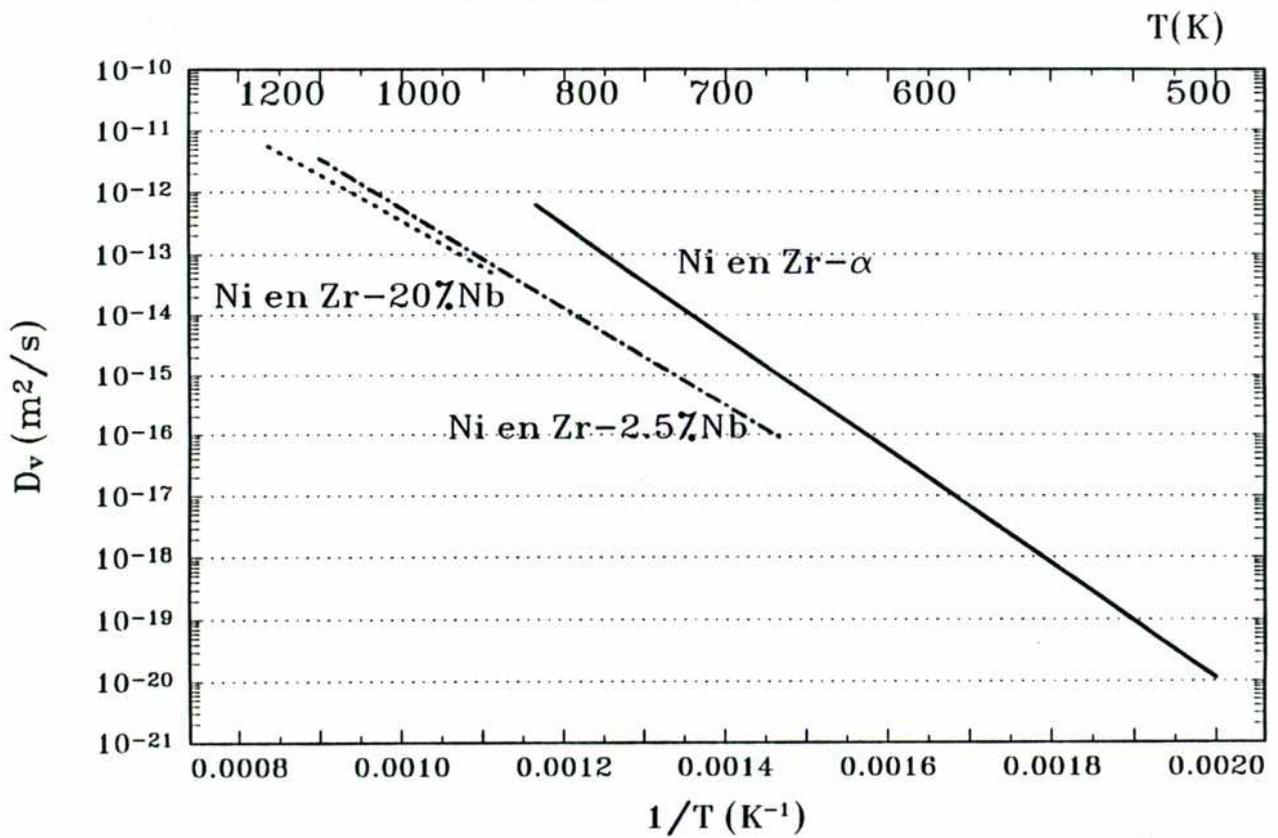


Figura VI-8: Difusión de Ni en el volumen de Zr- $\alpha$  y Zr- $\beta$  (Zr-2.5%Nb y Zr-20%Nb).

Si comparamos las difusividades del Ni en los 3 sistemas mencionados, vemos que el coeficiente de difusión disminuye al aumentar el contenido de Nb. Esta variación es más pronunciada en el caso de cambiar la estructura, es decir al pasar de la fase  $\alpha$  (hcp) a la  $\beta$  (bcc). Las comparaciones directas y completas de las tres aleaciones, sin embargo, deben hacerse con la extrapolación de los resultados de la fase  $\alpha$  a altas temperaturas.

Las difusividades medidas del Ni en la fase  $\beta$  de las aleaciones utilizadas muestran un comportamiento singular con respecto a la autodifusión. Compararemos en la Tabla VI-18 los valores de las difusividades del Zr y Nb con las del Ni, dentro del rango de existencia de la región  $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ . Utilizaremos como parámetros de comparación para autodifusión los valores calculados por extrapolación de las Tablas VI-1 y VI-6, esto es, tal como fueron utilizados los  $D_v$  en los cálculos de los coeficientes de difusión en interfases.

TABLA VI-18

T (K)	$D_{Zr}$ ( $m^2/s$ )	$D_{Nb}$ ( $m^2/s$ )	$D_{Ni}$ ( $m^2/s$ ) (Zr-2.5%Nb)	$D_{Ni}$ ( $m^2/s$ ) (Zr-20%Nb)
1125	$5.4 \times 10^{-14}$	$1.5 \times 10^{-14}$	$4.3 \times 10^{-12}$	$2.3 \times 10^{-12}$
1075	$1.7 \times 10^{-14}$	$5.0 \times 10^{-15}$	$2.0 \times 10^{-12}$	$1.1 \times 10^{-12}$
1025	$5.9 \times 10^{-15}$	$1.5 \times 10^{-15}$	$8.5 \times 10^{-13}$	$5.1 \times 10^{-13}$
975	$1.6 \times 10^{-15}$	$3.7 \times 10^{-16}$	$3.3 \times 10^{-13}$	$2.2 \times 10^{-13}$
925	$4.1 \times 10^{-16}$	$8.3 \times 10^{-17}$	$1.2 \times 10^{-13}$	$8.4 \times 10^{-14}$

Tabla VI-18: Difusión de Zr, Nb y Ni en fase  $\beta$  de Zr y aleaciones de Zr-Nb.

La difusión de Ni en la fase  $\beta$  de aleaciones de Zr-Nb se manifiesta entre 2 y 3 órdenes de magnitud más rápida que la de Nb y Zr en los mismos materiales, ver Figura VI-9. Esta relación, si bien no es tan pronunciada como la que se registra en Zr- $\alpha$ , donde la diferencia entre las difusividades de Fe, Co y Ni con respecto a la autodifusión llega a ser de 8 órdenes de magnitud, indica de todas formas que el mecanismo operante de difusión no es el de vacancias, sino alguno de marcada predominancia intersticial, al igual

que en el volumen de la fase  $\alpha$ . El paulatino aumento del contenido de Nb afecta la difusividad del Ni, disminuyéndola, aunque de manera significativamente menor que en el caso del Nb y del Zr, Figuras VI-2 y VI-3. Esto es consistente con los diferentes mecanismos de difusión operantes para ambos difundentes: la difusión vía intersticiales debería ser menos dependiente de los cambios sustitucionales de la red bcc de la fase  $\beta$  de las aleaciones Zr-Nb.

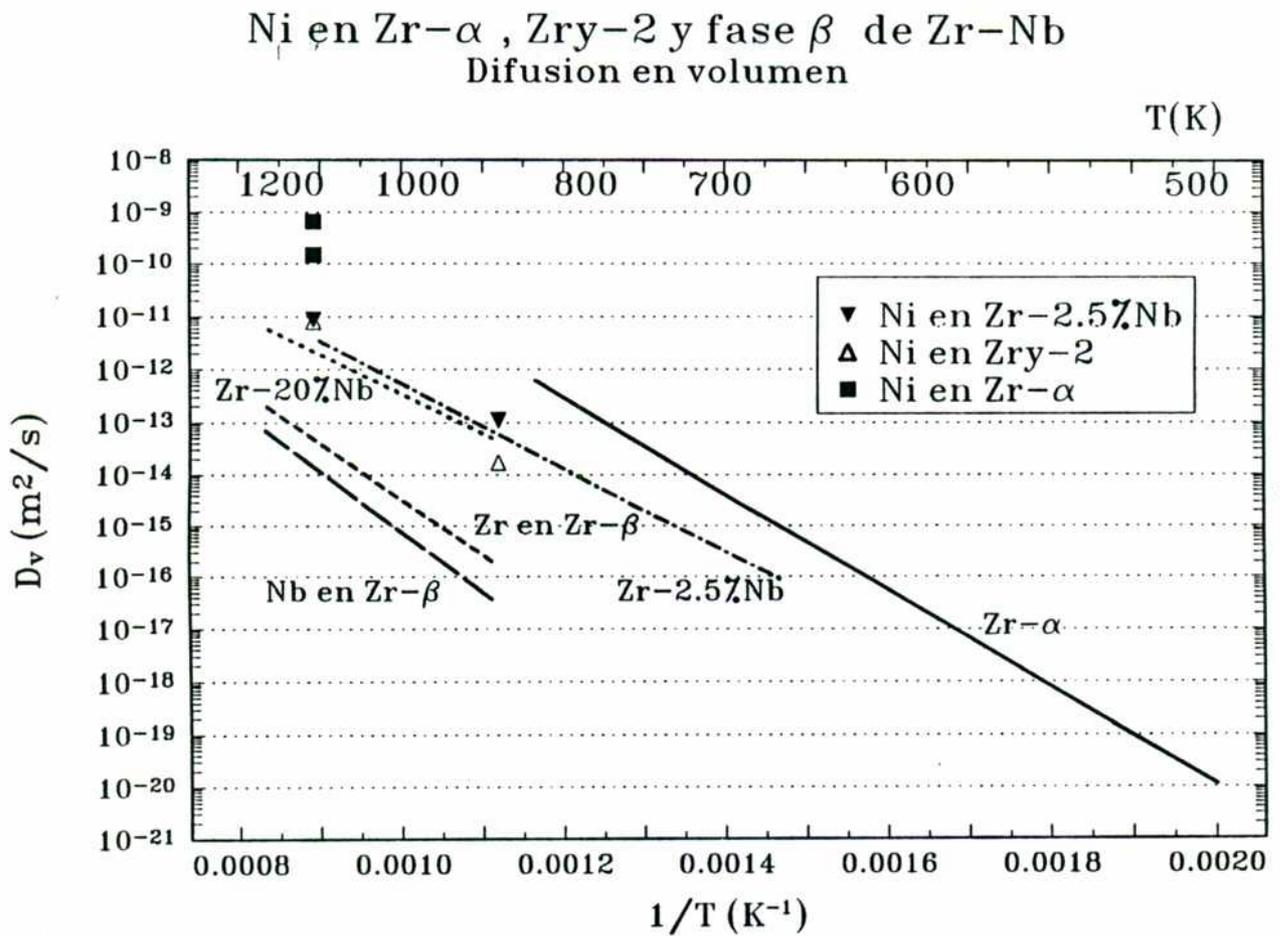


Figura VI-9: Difusión de Zr y Nb en Zr- $\beta$ ; Ni en Zr- $\alpha$ , Zr-20%Nb y Zr-2.5%Nb (líneas). Difusión de Ni en Zr- $\alpha$ , Zr-2.5%Nb y Zry-2 (puntos) [H0087].

Las energías de activación y los factores de frecuencia también muestran un comportamiento similar. En efecto, a medida que aumenta el contenido de Nb la energía de activación y el factor preexponencial disminuyen. Esta disminución, en particular la

referente a la energía de activación, es consistente con la que se observó en la difusión de Zr y Nb en Zr-β y distintas aleaciones de Zr-Nb, Tablas VI-1 y VI-6. Los valores absolutos de las energías de activación, sin embargo, son, para el Ni menores que para Zr y Nb, cualquiera sea la aleación que se compare (no obstante, es necesario recordar que la difusión de Zr y Nb en Zr-β y sus aleaciones muestra un gráfico de Arrhenius no recto, con una parametrización dada por la ecuación (105)). Análogamente a lo hecho en el caso de las difusividades, Tabla VI-18, se compararán los valores de las energías de activación y factores de frecuencia de Ni en la fase β de ambas aleaciones con las de Zr y Nb en Zr-β; ver Tabla VI-19.

TABLA VI-19

elem/parám.	$Q_v$ (kJ/mol)	$D_0$ ( $m^2/s$ )	$Q_v^{Ni}/Q_{Zr}$	$Q_v^{Ni}/Q_{Nb}$
Ni/Zr-20%Nb	143	$9.9 \times 10^{-8}$	0.69	0.63
Ni/Zr-2.5%Nb	155	$6.7 \times 10^{-5}$	0.75	0.69
Zr en Zr-β	207	$2.1 \times 10^{-4}$	1.00	0.92
Nb en Zr-β	226	$4.8 \times 10^{-4}$	1.09	1.00

Tabla VI-19: Energías de activación de Ni, Zr y Nb en fase β de aleaciones de Zr-Nb.

De la Tabla VI-19 apreciamos que la diferencia entre las energías de activación del Ni con respecto al Nb y Zr es significativa (alrededor de un 30% inferior), característico de un proceso de difusión por intersticiales.

Estas mediciones coinciden con los escasísimos datos de la literatura. Un trabajo de G.M. Hood y col. [HOO87] muestran mediciones de Ni en Zr-α, Zr-2.5%Nb y Zircaloy-2, ver Figura VI-9. a) Los valores medidos por estos investigadores en Zr-2.5%Nb coinciden con todo los de este trabajo. b) Los resultados en Zircaloy-2 indican que el agregado de aleantes al Zr-α (los aleantes principales del Zry-2 son Sn:1.15; O:0.62; Fe:0.24; Cr:0.21 y Ni:0.09) induce una disminución en la velocidad de difusión del Ni, en concordancia con lo que sucede con el agregado de Nb en las aleaciones de Zr-Nb.

### **VI.2.5. La difusión de Ni en los bordes de interfase $\alpha/\beta$ del Zr-2.5%Nb.**

Tal como fuera señalado anteriormente, el Ni es un difusor ultrarrápido en Zr- $\alpha$ , al igual que el Fe y el Co. Presenta además velocidades de difusión altas tanto en Zr- $\beta$  como en la fase  $\beta$  de aleaciones de Zr-Nb. En la región bifásica  $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$  del sistema Zr-2.5%Nb, coexisten entonces dos fases de estructura diferente en las que la difusión del Ni es elevada. El estudio de la difusión de Ni a lo largo de los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  de esta aleación tiene particular importancia en el contexto de verificar si esta es aún varios órdenes de magnitud mayor que en el volumen de ambas fases, teniendo en consideración las características particulares de las fases adyacentes. Las características de difusión del Ni, por otra parte, permite, a diferencia de lo que ocurre con los elementos de la matriz, Zr y Nb, extender el rango de medición hasta temperaturas inferiores a la de transformación ( $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ )  $\rightarrow$  ( $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$ ). En efecto, considerando los tiempos de difusión utilizados en este trabajo, a temperaturas bajas la movilidad del Zr y del Nb es despreciable, por lo que puede considerarse que la morfología de los bordes de interfase y la composición y estructura de las fases adyacentes no cambia durante la difusión del Ni. Las mediciones de difusión de Ni en las interfases  $\alpha/\beta$  abarcaron el rango de temperaturas [682-1111] K. Los parámetros de difusión calculados, tal como se puede ver en el capítulo de resultados, son:

$$Q_{iNi} = (210 \pm 36) \text{ kJ/mol}$$

$$P_{oiNi} = (2.1 \pm 1.1) \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

La comparación de los valores de los coeficientes de difusión del Ni en las interfases  $\alpha/\beta$  con las difusividades en volumen de ambas fases, tanto de Ni como de Zr y Nb no resulta tan inmediata como en el caso de la autodifusión. En efecto, si tomamos en cuenta que  $P_{i,bg} = \delta \cdot s \cdot D_{i,bg}$  y en el caso de la autodifusión podíamos tomar  $\delta = 1$  descontando el valor de  $\delta$  obteníamos el valor de  $D_{i,bg}$ . En el caso de la heterodifusión de un elemento ultrarrápido como el Ni, tanto en borde de interfase como en borde de grano (lo mismo sucede con el Fe y el Co), la obtención del valor de  $D_{i,bg}$  no resulta tan inmediata pues la segregación del elemento difundente en los bordes de grano o de interfase no resulta ni despreciable ni fácil de calcular. Si bien un análisis de la influencia

de la segregación en la difusión de Fe, Co y Ni en bordes de grano de Zr- $\alpha$  se desarrollará en párrafos que siguen, podemos ver que en el caso de la difusión de Ni en los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb, la presencia de la fase  $\beta$  inhibe la fuerte segregación del difundente en los bordes. En efecto, la muy baja solubilidad del Ni en fase  $\alpha$ , induce una fuerte tendencia a la segregación en regiones bidimensionales de la matriz, como los bordes de grano en Zr- $\alpha$ . Cuando la matriz está constituida por la fase  $\alpha$  y por la fase  $\beta$ , la relativamente alta solubilidad del Ni en esta estructura bcc, hace que el Ni pueda difundir sin problemas de saturación tanto en el volumen de la fase  $\beta$  como intercambiar posiciones desde la interfase hacia la matriz, verificándose una continuidad entre la concentración de la región del borde y las fases adyacentes.

Sólo en este caso (interfases  $\alpha/\beta$ ) es posible la comparación de los  $D_{Ni}$  con coeficientes de difusión en volumen o de difusión en borde de grano e interfase de elementos como el Zr y Nb, Tablas VI-20 y VI-21.

TABLA VI-20

T (K)	$D_{BNb}$ ( $m^2/s$ )	$D_{BZr}$ ( $m^2/s$ )	$D_{BNi}$ ( $m^{2/\beta}$ )	$D_{iNi}$ ( $m^2/s$ )
1125	$1.5 \times 10^{-14}$	$5.4 \times 10^{-14}$	$2.3 \times 10^{-12}$	$7.5 \times 10^{-7}$
1075	$5.0 \times 10^{-15}$	$1.7 \times 10^{-14}$	$1.1 \times 10^{-12}$	$2.6 \times 10^{-7}$
1025	$1.5 \times 10^{-15}$	$5.9 \times 10^{-15}$	$5.1 \times 10^{-13}$	$8.4 \times 10^{-8}$
975	$3.7 \times 10^{-16}$	$1.6 \times 10^{-15}$	$2.2 \times 10^{-13}$	$2.4 \times 10^{-8}$
925	$8.3 \times 10^{-17}$	$4.1 \times 10^{-16}$	$8.4 \times 10^{-14}$	$5.8 \times 10^{-9}$

Tabla VI-20: Difusión de Ni en volumen e interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb. Comparación con auto y heterodifusión en Zr- $\beta$ .

En la Tabla VI-20 se tomó como representativa de la difusión de Ni en la fase  $\beta$  a la aleación Zr-20%Nb, ya que la difusión del Ni en Zr- $\beta$  no está medida al presente. Esta falta de datos sobre la difusión de Ni en la fase Zr- $\beta$  constituye un punto de partida para futuras investigaciones. De todas formas, no interviene directamente en nuestros cálculos.

La difusividad del Ni en las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb se revela entre 7 y 8 órdenes de magnitud más rápida que la autodifusión en el volumen de la fase  $\beta$  (tomada como representativa de la matriz en vez de la  $\alpha$  para esta aleación) y 5 órdenes de magnitud superior a la heterodifusión del Ni en la fase  $\beta$ . Este último dato indica que a pesar de tratarse de un difusor ultrarrápido en Zr- $\alpha$  y Zr- $\beta$ , las interfases constituyen caminos rápidos para la difusión con una relación  $D_i/D_v \approx 10^5$ . Esto constituye la respuesta a uno de los interrogantes básicos de este trabajo: verificar que los bordes de interfase de un material en el que un difundente es ultrarrápido en la matriz, se comportan acelerando los procesos difusivos con relaciones como la señalada.

En la Tabla VI-21 se muestran comparativamente las velocidades de difusión de Zr, Nb y de Ni en las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb y la de Ni en borde de grano de Zr- $\alpha$ .

TABLA VI-21

T(K)	$P_{iNb}(m^3/s)$	$P_{iZr}(m^3/s)$	$P_{iNi}(m^3/s)$	$P_{bgNi}(m^3/s)$
1125	$3.8 \times 10^{-20}$	$4.2 \times 10^{-19}$	$3.8 \times 10^{-16}$	$2.3 \times 10^{-13}$
1075	$2.8 \times 10^{-20}$	$1.2 \times 10^{-19}$	$1.3 \times 10^{-16}$	$6.1 \times 10^{-14}$
1025	$1.2 \times 10^{-20}$	$3.6 \times 10^{-20}$	$4.2 \times 10^{-17}$	$1.4 \times 10^{-14}$
975	$4.2 \times 10^{-21}$	$8.5 \times 10^{-21}$	$1.2 \times 10^{-17}$	$2.7 \times 10^{-15}$
925	$1.4 \times 10^{-21}$	$2.0 \times 10^{-21}$	$2.9 \times 10^{-18}$	$4.5 \times 10^{-16}$

Tabla VI-21: Coeficientes de difusión aparentes de Zr, Nb y Ni en los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb y de Ni en los bordes de grano de Zr- $\alpha$ .

La Tabla VI-21 nos muestra que la difusión aparente del Ni a lo largo de los bordes de interfase es entre 3 y 4 órdenes de magnitud mayor que la difusión de Zr y Nb en las mismas interfases. Resultan sin embargo entre 2 y 3 órdenes de magnitud menor que la difusión de Ni en los bordes de grano de Zr- $\alpha$ . Esto puede deberse a la diferencia entre los valores de los factores de segregación del Ni para las fases  $\alpha$  y  $\beta$  (es razonable suponer un coeficiente de segregación próximo a la unidad para el Ni en los bordes de interfase  $\alpha/\beta$ ). Es posible deducir entonces, que de los resultados que pueden verse de las Tablas

VI-20 y VI-21 (la difusión por interfases es 5 órdenes de magnitud mayor que la correspondiente al volumen y es entre 3 y 4 órdenes de magnitud superior a la autodifusión en las mismas interfases), la difusión de Ni a lo largo de las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb se realiza por algún mecanismo de tipo intersticial y no por uno de vacancias (o tipo sustitucional) como en el caso de la autodifusión.

El estudio conjunto de la difusión de los elementos Fe, Co y Ni en los bordes de grano e interfase de Zr- $\alpha$  y Zr-2.5%Nb (ver Figura VI-10) es de gran importancia, tanto básica como tecnológica. Desde un punto de vista básico por constituir un esquema de difusores ultrarrápidos en regiones de difusión acelerada, y porque, desde una perspectiva tecnológica estos elementos constituyen, precisamente, impurezas siempre presentes en la aleaciones de uso nuclear como Zry-2 y 4 y Zr-2.5%Nb, matrices de estructuras policristalinas (en servicio) con una alta densidad de defectos bidimensionales: bordes de grano y bordes de interfase. Al disponerse al presente de mediciones de Fe, Co y Ni tanto en bordes de grano como en bordes de interfase en rangos extensos de temperatura, el propósito inicial se ve simplificado.

Analícemos a continuación, en forma conjunta, las velocidades de migración aparentes y parámetros de difusión de ellos en un rango de temperatura coincidente (Tabla VI-22 y VI-23).

TABLA VI-22

T (K)	$P_{Febg}$ ( $m^3/s$ )	$P_{Cobg}$ ( $m^3/s$ )	$P_{Nibg}$ ( $m^3/s$ )	$P_{Nii}$ ( $m^3/s$ )
600	$6.7 \times 10^{-19}$	$3.8 \times 10^{-21}$	$2.5 \times 10^{-24}$	$1.1 \times 10^{-24}$
700	$5.7 \times 10^{-17}$	$1.1 \times 10^{-18}$	$5.7 \times 10^{-21}$	$4.5 \times 10^{-22}$
800	$1.6 \times 10^{-15}$	$7.3 \times 10^{-17}$	$1.9 \times 10^{-18}$	$4.1 \times 10^{-20}$
900	$2.1 \times 10^{-14}$	$2.0 \times 10^{-15}$	$1.7 \times 10^{-16}$	$1.4 \times 10^{-18}$
1000	$1.7 \times 10^{-13}$	$2.7 \times 10^{-14}$	$6.3 \times 10^{-15}$	$2.3 \times 10^{-17}$

Tabla VI-22: Difusividades aparentes de difusores ultrarrápidos en Zr- $\alpha$  y Zr-2.5%Nb.

TABLA VI-23

parám/elem	Fe	Co	Ni
$Q_{bg}$ (kJ/mol)	155	197	270
$Q_i$ (kJ/mol)	-	-	210
$P_{obg}$ ( $m^3/s$ )	$2.1 \times 10^{-5}$	$5.3 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-1}$
$P_{oi}$ ( $m^3/s$ )	-	-	$2.1 \times 10^{-6}$

Tabla VI-23: Parámetros de difusión de Fe, Co y Ni en bordes de grano de Zr- $\alpha$  y bordes de interfase de Zr-2.5%Nb.

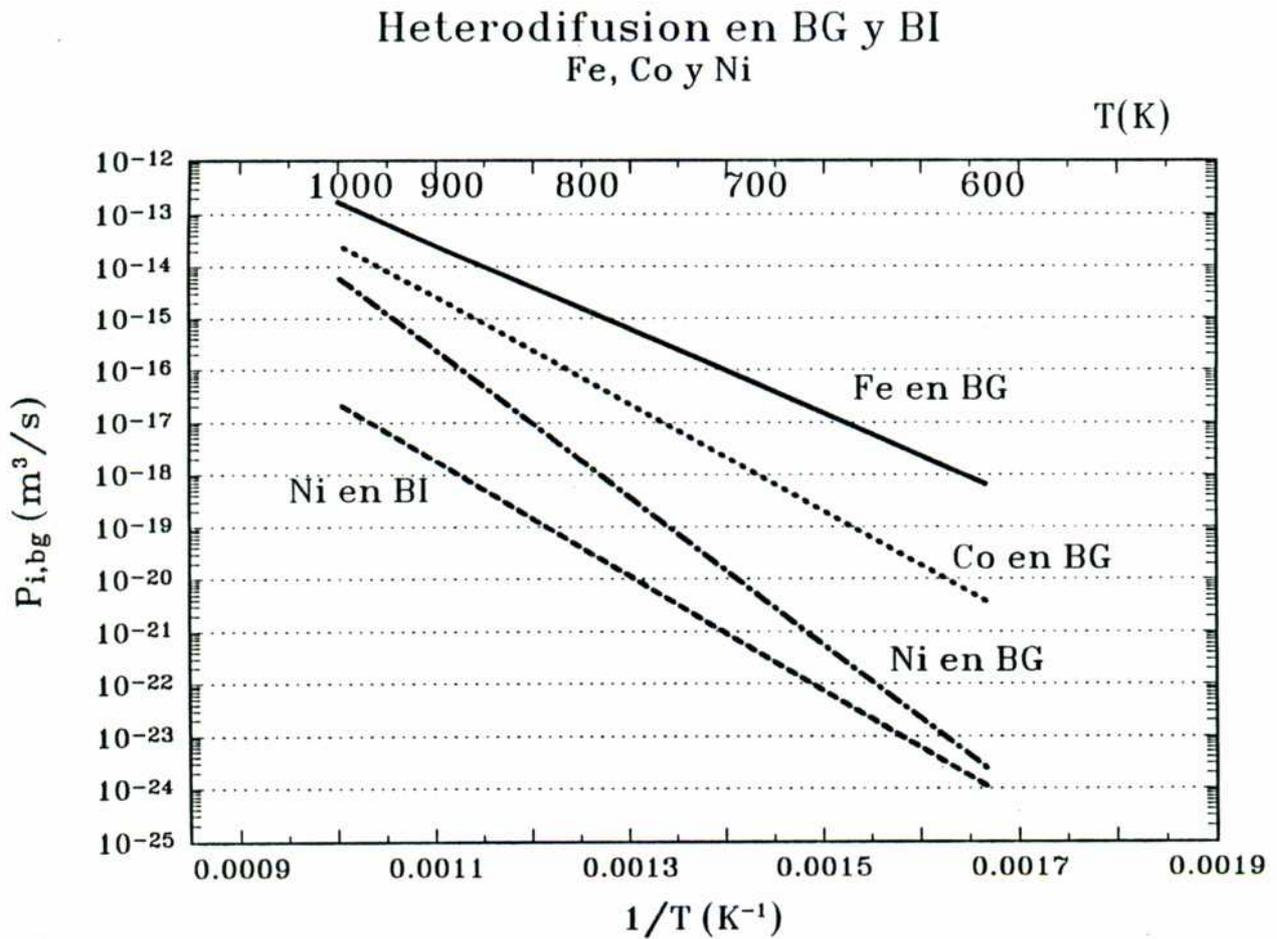


Figura VI-10: Difusión de Fe, Co y Ni en borde de grano de Zr- $\alpha$  y borde de interfase de Zr-2.5%Nb.

Como ha quedado expresado en la Tabla VI-22, la comparación de las velocidades de difusión de los elementos Fe, Co y Ni en los bordes de grano y bordes de interfase, queda restringida a una comparación relativa de los coeficientes aparentes de difusión y no a los coeficientes de difusión en borde de grano o interfase propiamente dicho.

Ahora bien, el coeficiente aparente de difusión es el producto de tres factores:

$$P = s\delta D_b = \exp\left(\frac{S_s}{R}\right) \exp\left(\frac{-H_s}{RT}\right) \delta D_b^o \exp\left(\frac{-H_b}{RT}\right) \quad (111)$$

donde hemos llamado:

$$s = \exp\left(\frac{-\Delta G_s}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-(\Delta H_s - T\Delta S_s)}{RT}\right) \quad (112)$$

siendo  $\delta = 5 \times 10^{-10}$  m el ancho de la interfase o borde (simbolizado genéricamente con el subíndice b),  $H_s$  y  $H_b$  las entalpías de segregación y migración en el borde,  $S_s$  la entropía de segregación y  $D_b^o$  el factor preexponencial (independiente de la temperatura) para la difusión en borde de grano o interfase. El término entrópico de la segregación ha sido estudiado por Seah and Lea [SEA75], estimándose que puede ser obviado en la mayoría de los casos.

Al presente, no existen mediciones experimentales de segregación en borde de grano de los elementos de transición Fe, Co y Ni, por lo que, en principio no sería posible "desacoplar"  $\delta$ ,  $s$  y  $D_b$  de la ecuación (111).

Sin embargo, de los resultados de este trabajo se puede extraer información acerca de los factores de segregación. Tomemos el ejemplo de la difusión del Ni en las interfases  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb y en los bordes de grano de Zr- $\alpha$ . Si suponemos que el espesor del borde es  $\delta = 5 \times 10^{-10}$  m tanto para bordes de grano como para interfase, y admitiendo un mismo mecanismo de difusión vía intersticiales para ambos, los coeficientes de difusión propiamente dichos no deberían diferir mayormente (es decir  $D_{b\text{Ni}} \approx D_{i\text{Ni}}$ ). Esta suposición se ve sustentada además por el hecho que los coeficientes de difusión del Nb, tanto a lo largo de los bordes de grano como en interfases, muestran valores coincidentes, ver sección VI.1.7. Por lo tanto, el cociente entre los coeficientes de difusión aparentes en borde de grano e interfase debe representar el factor de segregación  $s$ . En el rango de temperaturas en que se superponen las mediciones en borde de grano e interfases [670-850] K, dicho cociente varía entre 1 y 2 órdenes de magnitud. Si

extrapolamos estos resultados hacia el rango de medición de Ni en interfaces, este cociente se estabiliza en un factor más próximo a  $10^2$ . Esto permitiría inducir un valor medio del factor de segregación de aproximadamente 100. Este valor es consistente con la aproximación hecha en los modelos matemáticos en donde se consideró que la muy baja solubilidad del Ni en Zr- $\alpha$  permite despreciar la difusión en esa fase en comparación con la fase  $\beta$ .

Los valores resultantes de los coeficientes de difusión de Ni tanto en los bordes de grano de Zr- $\alpha$  como en los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb pueden compararse con los obtenidas por Vieregge y col. [VIE90a,VIE90b] para la difusión de Fe y Co en los bordes de grano de Zr- $\alpha$ , estimando los factores de segregación en base a una elaboración cuidadosa de los escasos datos de la literatura.(ver Tabla VI-25). En dicho análisis, los autores tomaron en consideración los datos de las mediciones experimentales de solubilidad de Fe en el volumen de Zr- $\alpha$  [STU85], que son los únicos disponibles en la literatura y los hicieron extensivos, en primera aproximación al Co. Siguiendo la aproximación de Hondros y Seah [HON77], quienes suponen la formación de una monocapa de impureza como límite de saturación en el borde de grano, y suponiendo que en aleaciones diluídas la segregación puede ser extrapolada a partir de las líneas de solubilidad sólida del diagrama de equilibrio de acuerdo con la teoría BET [BRU38], el valor máximo del factor de segregación  $s$  puede ser estimado como:

$$s = \frac{(1-10)}{X_{sol}} \quad (113)$$

donde  $X_{sol}$  representa la concentración de la impureza (Fe) en el volumen (Zr- $\alpha$ ) en el límite de solubilidad. Combinando la ecuación anterior con los datos de [STU85], obtienen:  $5000 < s_{max} < 50000$  a una temperatura de 900 K. Los autores consideran que este rango de valores constituye un límite superior por cuanto sólo un número limitado de sitios de la interfase pueden ser ocupados por las impurezas.

Con lo anteriormente expuesto, y a la temperatura  $T = 800$  K (temperatura en donde existen datos de todos los elementos estudiados), podemos comparar los valores de los coeficientes de difusión de Ni en las interfaces  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb y en borde de grano de Zr- $\alpha$  y los de Fe y Co en los mismos bordes, con los correspondientes de Fe, Co y Ni en Zr- $\alpha$ . Esto se encuentra en la Tabla VI-24.

Para los cálculos de la Tabla VI-24, se utilizaron los datos de la difusividad en volumen del Ni en Zr-20%Nb como representativo de la fase  $\beta$ . La característica ultrarrápida del Fe y Co en Zr- $\alpha$  se ve reflejado en el hecho que las relaciones  $D_{bg}/D_v$  para estos elementos en la Tabla VI-24 son bajas, especialmente si tomamos en cuenta la relación usual entre la difusividad en borde de grano y el volumen: ( $10^4$ - $10^6$ ) [KAU88a].

TABLA VI-24

	$D_i$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_{bg}$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_i/D_{v\alpha}$	$D_i/D_{v\beta}$	$D_{bg}/D_{v\alpha}$
Fe	1	$3.2 \times 10^{-10}$			$6 \times 10^2$
Co		$1.5 \times 10^{-11}$			$4 \times 10^1$
Ni	$8.2 \times 10^{-11}$	$8.2 \times 10^{-11}$	$8 \times 10^3$	$1.8 \times 10^4$	$8 \times 10^3$

Tabla VI-24: Comparación de los coeficientes de difusión de Fe, Co y Ni en borde de grano e interfase con el volumen en fase  $\alpha$  y  $\beta$ .

Esta Tabla muestra que los coeficientes de difusión de los elementos ultrarrápidos Fe, Co y Ni no difieren en más de un orden de magnitud y sus velocidades de migración resultan independientes, en primer orden, del tipo de defecto que se considere, borde de grano o borde de interfase. Destaca además, por comparación con la Tabla VI-22, la existencia de los altos factores de segregación de Fe y Co en Zr- $\alpha$ .

Por otra parte, y refiriéndonos a nuestro trabajo, el Ni muestra un comportamiento, tanto para borde de grano como de interfase con mayor similitud a sistemas "normales", con relaciones  $D_i/D_v$  cercanos a  $10^4$  (la suposición de que la diferencia entre los coeficientes de difusión aparentes del Ni en borde de grano y de interfase se debe sólo al factor de segregación aparece explícitamente en la igualdad  $D_{bg} = D_i$ ). Para este difusor, la influencia de la segregación es sensiblemente menor que para Fe y Co.

En virtud de todo lo expuesto en los párrafos precedentes, la comparación de los valores de las difusividades en borde de grano e interfase de Fe, Co y Ni con la autodifusión en borde de grano de Zr- $\alpha$  y borde de interfase de Zr-2.5%Nb, nos conduce, siempre a la temperatura de 800 K, a las relaciones:

Borde de grano:

$$D_{Fe}/D_{Zr} = 4 \times 10^5$$

$$D_{Co}/D_{Zr} = 2 \times 10^4$$

$$D_{Ni}/D_{Zr} = 1 \times 10^5$$

Borde de interfase:

$$D_{Ni}/D_{Zr} = 2 \times 10^3$$

$$D_{Ni}/D_{Nb} = 9 \times 10^2$$

La posibilidad de comparación de estas magnitudes en todo el rango de temperatura se ve dificultada principalmente por factores como la no superposición de los rangos de mediciones experimentales y la imposibilidad de tener datos de los factores de segregación en forma confiable al menos en algún rango de temperatura.

Se aprecia sin embargo que los coeficientes de difusión de Fe, Co y Ni, tanto en borde de grano como de interfase son entre 3 y 5 órdenes de magnitud mayores que los de la autodifusión, detectándose las mayores diferencias para la difusión por borde de grano.

#### ***VI.2.6. Caminos cuadráticos medios de difusores rápidos en volumen, borde de grano e interfases.***

En forma similar a lo descrito en la sección VI.1.8, se muestran en la Tabla VI.25 los valores de los caminos cuadráticos medios en volumen y a lo largo de bordes de grano e interfase de Fe y Ni como elementos representativos de los difusores ultrarrápidos.

Resulta importante verificar que la presencia de la fase  $\beta$  en los bordes de interfase inhibe la segregación, por lo que la velocidad de migración aparente resultante es sensiblemente menor en las estructuras bifásicas que en las monofásicas de Zr- $\alpha$ . Esto se ve reflejado en los órdenes de magnitud de diferencia en los caminos cuadráticos medios de Fe en borde de grano y Ni en Zr-2.5%Nb.

TABLA VI-25

T (K)	t (s)	$l_m$ (m) Ni/Zr- $\beta$	$l_m$ (m) Fe/Zr- $\alpha$	$L_m$ (m) Ni/Zr-Nb	$L_m$ (m) Fe/Zr- $\alpha$
500	$10^4$	$7 \times 10^{-9}$	$5 \times 10^{-8}$	$2 \times 10^{-8}$	$2 \times 10^{-5}$
500	$10^8$	$7 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-4}$
700	$10^4$	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-4}$
700	$10^8$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-3}$
900	$10^4$	$3 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-5}$	$8 \times 10^{-4}$
900	$10^8$	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-3}$
1100	$10^4$	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-3}$
1100	$10^8$	$2 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-2}$

Tabla VI-25: Caminos cuadráticos medios de Fe y Ni en volumen de Zr- $\alpha$  y Zr- $\beta$ , bordes de interfase  $\alpha/\beta$  y bordes de grano de Zr- $\alpha$ .

### VI.2.7. Probabilidad de amorfización en aleaciones de base Zr.

Las estructuras Zr- $\alpha$  y Zr-2.5%Nb exhiben procesos de difusión y fenómenos de segregación con marcadas diferencias, tal como puede concluirse de las secciones anteriores. Esto puede resultar significativo si analizamos nuevamente la posibilidad de amorfización por difusión, tal como fué discutido en la sección VI.2.2. En esta dirección podemos decir sintéticamente:

#### Zr- $\alpha$ (estructura de Zircaloy):

- i) Alta densidad de bordes de grano.
- ii) Bajo coeficiente de difusión de Zr en Zr- $\alpha$ . Se acentúa a bajas temperaturas.
- iii) Difusión ultrarrápida de Fe, Co y Ni en el volumen de Zr- $\alpha$ . Extremadamente baja

solubilidad en esta matriz.

iv) Difusión sustitucional (Zr y Nb) por bordes de grano alta. Comparable a la difusión ultrarrápida en volumen de Fe, Co y Ni.

v) Difusividades aparentes extremadamente elevadas para Fe, Co y Ni en borde de grano de Zr- $\alpha$ .

vi) Altos factores de segregación para Fe y Co y menores para el Ni (fases adyacentes de baja solubilidad).

***-Probabilidad de amorfización en bordes de grano por difusión en estado sólido, SSSR, (especialmente en puntos triples): alta.***

***Zr-2.5%Nb (estructura de tubo de presión):***

i) Alta densidad de bordes de interfase  $\alpha/\beta$ .

ii) Bajos coeficientes de difusión para Zr y Nb en la fase  $\alpha$  (Zr-[0.2-0.6]%Nb). Difusividades más altas en la fase  $\beta$  (Zr-20%Nb).

iii) Difusión ultrarrápida de Fe, Co y Ni en fase  $\alpha$ . Ligeramente menor para Ni en fase  $\beta$  (2.5%Nb y 20%Nb).

iv) Difusión sustitucional (Zr y Nb) por bordes de interfase alta. Comparable a la difusión ultrarrápida de Fe, Co y Ni en Zr- $\alpha$ .

v) Difusividad aparente elevada para el Ni en bordes de interfase  $\alpha/\beta$ . Varios órdenes menor que la de Fe y Co en Zr- $\alpha$  y ligeramente menor que la de Ni en Zr- $\alpha$ .

vi) Bajo factor de segregación de Ni en fase  $\beta$ . Las impurezas se localizan preferencialmente en esa estructura.

***-Probabilidad de amorfización en bordes de interfase por difusión en estado sólido, SSSR, (puntos triples de más difícil concepción): baja para el Ni e hipotéticamente similar para Fe y Co.***

La estructura bifásica  $\alpha+\beta$  de la aleación Zr-2.5%Nb aparece entonces como menos propicia para procesos de amorfización por difusión al estado sólido que el Zr- $\alpha$ . La presencia de la fase  $\beta$  determina que desaparezca uno de los factores propiciantes de la amorfización: la segregación. Por consiguiente, y desde el punto de vista de la difusión,

la estructura bifásica muestra diferentes propiedades ante fenómenos relacionados directamente con el movimiento atómico, especialmente de impurezas normalmente presentes en estos materiales como Fe, Co y Ni.

## VII. CONCLUSIONES

a) La difusión del Zr y el Nb a lo largo de los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb y de los bordes de grano de Zr- $\alpha$  es, en todos los casos entre  $10^4$  y  $10^8$  veces más rápido que en el volumen de cualquiera de las fases. Si consideramos sólo las fases que intervienen decisivamente en los procesos de difusión por caminos rápidos (significa que, para el caso de las interfases, consideramos como representativa del sistema la fase  $\beta$ ) y que la difusión del Zr en la fase  $\alpha$  muestra un marcado comportamiento anómalo, esta banda se reduce a  $10^4$  a  $10^6$ .

b) Los gráficos de Arrhenius de ambos elementos en los dos tipos de caminos rápidos se manifiestan rectos, con parámetros de difusión únicos y definidos. Este hecho es significativo por cuanto, a pesar de las anomalías para la difusión en volumen que se observan en Zr y Nb, tanto en fase  $\alpha$  como en fase  $\beta$ , los bordes de grano e interfases no reflejan este comportamiento. Esto facilita cualquier cálculo que involucre coeficientes de autodifusión en borde de grano e interfase en aleaciones de base Zr.

c) La relación de los coeficientes de difusión entre los bordes de grano e interfases respecto al volumen, sumado a la existencia de parámetros únicos de difusión a lo largo de los dos tipos de borde, permite afirmar que tanto el Zr como el Nb utilizan un mecanismo de tipo sustitucional (vacancias) en su migración tanto en borde de grano como en interfases.

d) La energía de activación del Zr es mayor que la del Nb tanto para la difusión en borde de interfase como en borde de grano:

$$Q_{iZr}/Q_{iNb} = 1.38$$

$$Q_{bgZr}/Q_{bgNb} = 1.25$$

En virtud del entorno similar de átomos que encuentra el difundente en su migración, las entalpías de formación serían similares, estando la diferencia localizada en el término de la entalpía de migración.

e) Los cálculos de los caminos cuadráticos medios para la difusión de Zr y Nb en volumen, interfases y en bordes de grano indican que, a temperaturas de trabajo de reactor, la movilidad del Nb en bordes de grano y en bordes de interfase puede generar fenómenos de modificación estructurales en tiempos en los que la difusión en volumen es despreciable. Se obtienen, para un tiempo testigo de 3 años, distancias típicas de migración comprendidas entre 2 y 10 micrones.

f) La difusión en volumen de Ni en la fase  $\beta$  de aleaciones de Zr-Nb se manifiesta entre 2 y 3 órdenes de magnitud más rápida que la de Nb y Zr en los mismos materiales. Esto indica que en el proceso de difusión interviene decisivamente algún mecanismo intersticial, al igual que lo que ocurre en la difusión de Fe, Co y Ni en el volumen de la fase  $\alpha$ .

g) El paulatino aumento del contenido de Nb disminuye la difusividad del Ni. Las energías de activación y los factores de frecuencia también muestran un comportamiento similar, disminuyendo los valores de la energía de activación y factor preexponencial a medida que aumenta el contenido de Nb: La comparación con los parámetros de difusión en Zr- $\alpha$  indica:

$$Q_{Zr20\%Nb}/Q_{Zr-\alpha} = 0.81$$

$$Q_{Zr2.5\%Nb}/Q_{Zr-\alpha} = 0.87$$

Se verifica un comportamiento idéntico al caso de la difusión de Zr y Nb para diferentes aleaciones de Zr-Nb.

h) La difusión aparente del Ni a lo largo de los bordes de interfase  $\alpha/\beta$  del Zr-2.5%Nb es entre 3 y 4 órdenes de magnitud mayor que la difusión de Zr y Nb en las mismas interfases (autodifusión). La suposición de un factor de segregación próximo a 1 nos permite calcular que los coeficientes de difusión propiamente dichos en interfase resultan 5 órdenes de magnitud mayores que en el volumen, lo que indicaría que la difusión del Ni en estas interfases se realiza por algún mecanismo de intersticiales.

i) Los coeficientes de difusión aparentes de Ni en borde de interfase son entre 4 y 5 órdenes de magnitud menores que los de Fe y Co en borde de grano de Zr- $\alpha$  y entre 1

y 2 órdenes de magnitud menores que el Ni en los mismos bordes de grano. Esta diferencia estaría relacionada con los factores de segregación, más elevados en borde de grano que en borde de interfase, en donde la presencia de la fase  $\beta$  inhibe la segregación.

j) A una temperatura de 800 K, la comparación de todos los difusores ultrarrápidos estudiados al presente, tanto en borde de grano como en borde de interfase, muestra:

Borde de grano:

$$D_{\text{Fe}}/D_{\text{Zr}} = 4 \times 10^5$$

$$D_{\text{Co}}/D_{\text{Zr}} = 2 \times 10^4$$

$$D_{\text{Ni}}/D_{\text{Zr}} = 1 \times 10^5$$

Borde de interfase:

$$D_{\text{Ni}}/D_{\text{Zr}} = 2 \times 10^3$$

$$D_{\text{Ni}}/D_{\text{Nb}} = 9 \times 10^2$$

Esto reafirma la existencia de mecanismos de vacancias para la difusión de Zr y Nb y la de algún tipo de mecanismo intersticial para Fe, Co y Ni.

k) Los caminos cuadráticos medios del Ni en Zr-2.5%Nb y Fe en Zr- $\alpha$  resultan elevados en comparación con los de autodifusión. Dichos valores resultan varios órdenes de magnitud mayores en las aleaciones monofásicas (Zr- $\alpha$ , Zry) que en las bifásicas (Zr-2.5%Nb).

l) En base a los resultados de este trabajo y su comparación con los de borde de grano en Zr- $\alpha$ , sugerimos que la probabilidad de amorfización por difusión al estado sólido en aleaciones monofásicas de interés nuclear (Zry, Zr- $\alpha$ ) es mayor que en las aleaciones bifásicas (Zr-2.5%Nb).

## **APENDICE I**

### **A.I. Cálculo de los tiempos de recocido efectivos por difusión en borde de grano. Solución de Fisher.**

Uno de los inconvenientes frecuentemente encontrados en la medición de coeficientes de difusión en borde de grano e interfase, es la de establecer la verdadera duración de un recocido de difusión, ya que la temperatura del horno no es inmediatamente transmitida a la probeta, sino que ésta tarda un cierto tiempo en alcanzarla. Este tiempo depende de una gran cantidad de factores como ser masa y tipo de material de la probeta y sus soportes, inercia térmica del horno, posibilidad de precalentamiento de los sistemas de soporte de la probeta, etc.

Aún cuando se extremen todas las precauciones para que los factores antes mencionados tengan la menor incidencia posible, los procesos difusivos a lo largo de caminos rápidos están caracterizados por tiempos de difusión cortos, por lo que el error con que se puede medir el tiempo de difusión resulta, en algunos casos, significativo.

Por ello, y al no existir en la literatura trabajos acerca de tiempos efectivos de medición de difusión por borde de grano, se trabajó a fin de obtener una expresión manejable para estos procesos.

#### **A.I.1. Solución para el caso de difusión en volumen.**

Consideremos una solución tipo Gaussiana:

$$C(x,t) = C_0 \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (114)$$

A partir de ella, el camino cuadrático medio se calcula como:

$$x_{med}^2 = 4Dt \quad (115)$$

Cuando la temperatura se mantiene constante durante todo el tratamiento térmico, la

única variable a tener en cuenta es el tiempo  $t$ . Cuando la temperatura varía, es necesario corregir la expresión del camino cuadrático medio de la forma:

$$x_{med}^2 = \int_0^{t_1} 4D(T)dt \quad (116)$$

donde  $t_1$  es el tiempo que demora el sistema probeta-soporte en llegar a la temperatura deseada,  $T_0$ . Se desea entonces encontrar un valor  $t_2$  que cumpla:

$$4D(T_0)t_2 = \int_0^{t_1} 4D(T)dt \quad (117)$$

esto es:

$$t_2 = \frac{\int_0^{t_1} D(T)dt}{D(T_0)} \quad (118)$$

### Correccion de Temperatura

$$t_{ef} = (t_0 - t_1) + t_2$$

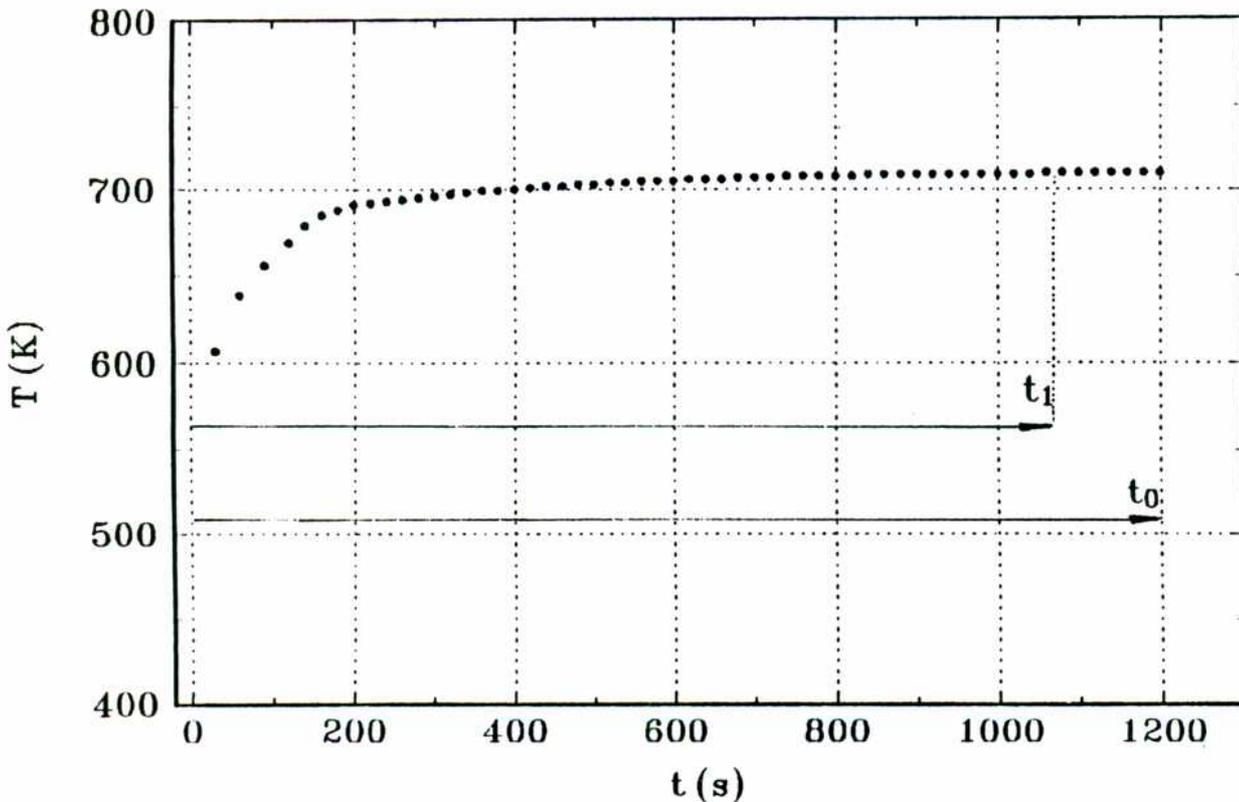


Figura A-1: Perfil típico de incremento de temperatura en un recocido de difusión.

Entonces, el tiempo efectivo de un recocido de duración  $t_0$ , ver Figura A.I.1 se puede calcular fácilmente como:

$$t_{ef} = (t_0 - t_1) + t_2 \quad (119)$$

Reemplazando los valores de  $D(T)$  y  $D(T_0)$  por sus expresiones de Arrhenius, llegamos a la expresión final:

$$t_2 = \frac{\int_0^{t_1} \exp\left(-\frac{Q}{RT(t)}\right) dt}{\exp\left(-\frac{Q}{RT_0}\right)} \quad (120)$$

### A.I.2. Solución para el caso de difusión en borde de grano.

En el caso de la difusión en borde de grano, de la ecuación 39 del Capítulo II, calculamos el camino cuadrático medio como:

$$x_{med} = \frac{(\delta D_b)^{1/2} (\pi t)^{1/4}}{2^{1/2} D^{1/4}} \quad (121)$$

donde  $D_b$  es el coeficiente de difusión en borde de grano y  $D$  es el coeficiente de difusión en volumen. Reagrupando adecuadamente algunos factores:

$$\left(\frac{x_{med} 2^{1/2}}{\delta^{1/2} \pi^{1/4}}\right)^4 = \frac{D_b^2 t}{D} \quad (122)$$

Cuando la temperatura varía en el tiempo, podemos calcular, en analogía con el caso de volumen:

$$\frac{D_b^2 t_2}{D(T_0)} = \int_0^{t_1} \frac{D_b^2(T) dt}{D(T)} \quad (123)$$

Reemplazando por las expresiones de Arrhenius para borde de grano y volumen:

Si, por ejemplo, consideramos que  $Q_b = 0.75Q$ , lo que es bastante usual en la

$$t_2 = \frac{\int_0^{t_1} \exp\left(\frac{-2Q_b+Q}{RT(t)}\right) dt}{\exp\left(\frac{-2Q_b+Q}{RT_0}\right)} \quad (124)$$

literatura para procesos de difusión sustitucionales, la expresión anterior se transforma en:

$$t_2 = \frac{\int_0^{t_1} \exp\left(\frac{-Q}{2RT(t)}\right) dt}{\exp\left(\frac{-Q}{2RT_0}\right)} \quad (125)$$

Se puede verificar que de la comparación de los tiempos efectivos de difusión por volumen y borde de grano,  $t_{2bg} > t_{2v}$ , por lo que el error en el tiempo de recocido que se comete en la difusión por borde de grano es menor que en el caso de volumen.

## **APENDICE II**

### **A.II. Evaluación de errores.**

Se hará en esta sección una breve descripción de las principales fuentes de errores, tanto en la determinación de los coeficientes de difusión como en la de los parámetros  $Q$ ,  $D_0$  y  $P_0$ , según hayan sido las mediciones en volumen o bordes de interfase/grano.

#### **A.II.1. Errores en la determinación de los coeficientes de difusión.**

Las principales fuentes de error surgen de un análisis de los pasos experimentales descritos en el Capítulo IV:

- a) medición de los tiempos de difusión.
- b) determinación del espesor de cada capa seccionada (medición de diámetros y pesos de probetas, soportes y/ capas delgadas).
- c) medición de la actividad (específica o residual) y cálculo de los períodos de decaimiento de los distintos radiotrazadores.
- d) determinación de pendientes en los gráficos de penetración.

Los puntos a)-d) constituyen las fuentes de error "clásicas" para coeficientes de difusión en volumen por métodos convencionales de seccionamiento con radiotrazadores. Los puntos b) y c) son los que muestran mayor incidencia en el cálculo final del coeficiente de difusión al implicar mayor número de tareas sucesivas experimentales. Para el desarrollo de los cálculos puede consultarse [IRI83, AZA92b, AZA93]. El punto a) es importante en los casos de tratamientos térmicos de escasa duración, aunque en nuestro caso, todos los valores de los tiempos de difusión involucrados fueron corregidos y/o evaluados por medio del desarrollo que puede encontrarse en el Apéndice I.

***En este trabajo se ha evaluado un error comprendido entre el 7 y el 10% para cada uno de los coeficientes de difusión en volumen, lo que es coincidente con los trabajos de la literatura en donde los errores se encuentran explicitados.***

En el caso de tratarse de determinaciones de coeficientes de difusión por bordes de grano o bordes de interfase, es necesario agregar los errores inherentes a la utilización de los valores de los coeficientes de difusión en volumen de la o las fases intervinientes, lo que, en algunos casos constituye una fuerte contribución en la incerteza final. Además, los perfiles de penetración muestran, en la generalidad de los casos encontrados en la literatura, una estadística menos confiable por ser mucho menor el número de átomos (tanto de la matriz como del trazador) involucrado en el proceso. ***En nuestro caso, los errores en los coeficientes de difusión aparentes medidos, se estimaron entre un 12 y un 15% del valor más probable, también coincidente con datos de la literatura.***

#### ***A.II.2. Errores en las determinación de los parámetros de difusión.***

Para la determinación de los parámetros de difusión, intervienen 2 elementos:

- a) los coeficientes de difusión.
- b) la temperatura.

Los errores del ítem a) ya fueron aclarados en la sección A.II.1, mientras que los del ítem b) reconocen dos fuentes:

- b1) la exactitud en el valor de la temperatura.
- b2) la estabilidad de la misma.

La primera depende fundamentalmente del elemento sensor de la misma (en nuestro caso termocuplas calibradas y en algunos casos termocuplas "patrones"), y la segunda, de la calidad y estado del horno (se usaron siempre hornos de precisión utilizados con exclusividad para este tipo de tratamientos). En nuestro caso, el error en la temperatura no fué significativo para ninguno de los experimentos.

***Los errores porcentuales en Q resultantes fueron de aproximadamente de 13 % para volumen y 17 % para borde de interfase. La incerteza en los factores preexponenciales es alta, resultando del 50%.***

## REFERENCIAS

- [ABR82] Abriata J.P. and Bolcich J. C.; Bull. of Alloy Phase Diagr. **3** (1982) 34.
- [ALD72] Aldridge S.A. and Cheadle B.A.; J.Nucl.Mater. **42** (1972) 32.
- [AUF80] Aufray B., Gas P., Bernardini J. and Cabane-Brouty F.; Scripta Met. **14** (1980) 1279.
- [AZA92] Azar J.L., Iribarren M.J. y Dymont F. Asociación Física Argentina. Anales 1992.
- [AZA92b] Azar J.L.; Trabajos de Laboratorio II. FCEyN. UBA. (1992).
- [AZA93] Azar J.L.; Trabajos de Seminario. FCEyN. UBA. (1993).
- [BAR50] Barnes R.S.; Nature **166** (1950) 1032.
- [BEN75a] Benoist P. and Martin G.; Thin Solid Film **25** (1975) 181.
- [BEN75b] Benoist P. and Martin G.; J. Physique C4 (1975) 213.
- [BER76] Bernardini J. and Martin G.; Scripta Met. **10** (1976) 833.
- [BER82] Bernardini J., Gas P., Hondros E.D. and Seah M.P.; Proc. Royal Soc. London **A 379** (1982) 229.
- [BLU91] Blum, B.; Informe a la OEA; PMM OEA-CNEA; Subprograma Caracterización y Procesamiento de Materiales; Tema: Naturaleza de Bordos  $\alpha/\beta$  en Zr-Nb y Bordos de Grano en Zry. (1991).
- [BOK58] Bokshstein B.S., Magidson I.A. and Svetlov I.L.; Phys. Met. Metallogr. **6** (6) (1958) 81.
- [BON71] Bondy A., Regnier P. and Levy V.; Scripta Met. **5** (1971) 345.
- [BOR58] Borisov E.V., Godin Yu G., Gruzin P.L., Yevstyukin A.I. and Emelyanov V.S.; Metall Metallov. Isdatel'stvo Akad. Nauk SSSR (1958) 196.
- [BRU38] Brunaver S., Emmett P.H. and Teller E.; J. Am. Chem. Soc. **60** (1938) 309.
- [CLA27] Clausing P.; Physica **7** (1927) 193.
- [COX85] Cox B. Atomic Energy of Canada Limited. Reporte interno **AECL-8702** (1985).
- [CRA64] Crank J.; "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford (1964).
- [CRE85] Crespi J.C., De Micheli S.M., Harriague S., Iorio A.F., Ipohorski M., Lanzani L., Rodriguez C., Savino E.J. and Terlisky S.; "Propiedades y Procesos de Zry-2 y Zr-2.5%Nb" CNEA NT 15/85 (1985).
- [CHE73] Cheadle B.A. and Aldridge S.A.; J. Nucl. Mater. **47** (1973) 255.

- [CHE74] Cheadle B.A. "The Physical Metallurgy of Zirconium Alloys" CRNL-12, Atomic Energy of Canada Limited (1974).
- [DOU71] Douglas D.L.; "The Metallurgy of Zirconium", Atomic Energy Review, IAEA, Vienna (1971).
- [DYM68] Dymant F. and Libanati C.M.; J. Mat. Science **3** (1968) 349.
- [DYM91] Dymant F., Iribarren M.J., Vieregge K. and Herzig Chr.; Phil. Mag. A **63(5)** (1991) 959.
- [EHR88] Ehrhart R.S., Averback R.S., Hahn H., Yadavalli S. and Flynn C.P.; J. Mat. Research **3** (1988) 1276.
- [FED63] Federer J.I. and Lundy T.S.; Trans. AIME **227** (1963) 592.
- [FEN50] Fensham P.J.; Australian J. Sci. Res. **3** (1950) 105.
- [FIC55] Fick A.; Pogg. Ann. **94** (1855) 59.
- [FIS51] Fisher J.C.; J. Appl. Phys. **22** (1951) 74.
- [FLU63] Flubacher P.; Selbst-Diffusionsversuche in  $\alpha$ -Zirkon, EIR-Bericht **N°49** (1963).
- [FRA88] Frank W.; J. Nucl. Mater. **159** (1988) 122.
- [GHE70] Ghez R.; Surf. Sci. **20** (1970) 326.
- [GIB66] Gibbs G. B.; Phys. Stat. Solidi **16** (1966) K 27.
- [GRA70] Graham D. and Hanes E.R.; NASA TND-5905 (no publicado).
- [GRU52] Gruzin P.L.; Dokl. Akad. Nauk. SSSR **86** (1952) 289.
- [GRU58] Gruzin P.L., Enelyanov V.S., Riabova G. and Fedorov G.B.; 2° U.N. International Conference for Peaceful Uses of Atomic Energy **19** (1958) 187.
- [GRU68] Gruzin P.L.; Zaved Lab. **34** (1968) 536.
- [HAß72] Haßner A.; Freiburger Forschungshefte **B168 2Aa757**, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1972) 5.
- [HAR57] Hart E.W.; Acta Met. **5** (1957) 597.
- [HAR61] Harrison L.G.; Trans. Faraday Soc. **57** (1961) 1191.
- [HER79] Herzig Chr. and Ecksele H.; Z. Metallkunde **70** (1979) 215.
- [HER87] Herzig Chr. and Kohler U.; Mater. Sci. Forum **15-18** (1987).
- [HOO72] Hood G.M. and Schultz R.J.; Phil. Mag. **26** (1972) 329.
- [HOO85] Hood G.M.; J. Nucl. Mater. **135** (1985) 292.
- [HOO87] Hood G.M. and Schultz R.J., Mat. Science Forum **15-18** (1987) 475.
- [HOO88a] Hood G.M.; J. Nucl. Mater. **159** (1988) 149.

- [HOO88b] Hood G.M. and Schultz R.J.; "Diffusion of 3d Transition Elements in Zr and Zr Alloys" Preprint. (Trabajo no publicado) (1988).
- [HON77] Hondros E.D. and Seah M.P.; *Int. Met. Rev.* **222** (1977) 262.
- [HOR84] Horvath J., Dymont F. and Mehrer H.; *J. Nucl. Mater.* **126** (1984) 206.
- [IRI83] Iribarren M.J.; *Trabajos de Seminario. FCEyN. UBA.* (1983).
- [IRI89] Iribarren M.J. and Dymont F.; *J. Nucl. Mater.* **161** (1989) 148.
- [KAU88a] Kaur I. and Gust W.; "Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion", Ziegler Press. Stuttgart (1988).
- [KAU88b] Kaur I., Kozma L, and Gust W.; "Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data", Ziegler Press, Stuttgart (1988).
- [KAY68a] Kaygodorov V.N., Klotsman S.M. and Timofeyev A.N.; *Phys. Met. Metallogr.* **25(5)** (1968) 150.
- [KAY68b] Kaygodorov V.N., Klotsman S.M. and Timofeyev A.N.; *Phys. Met. Metallogr.* **25(6)** (1968) 143.
- [KID61] Kidson G. and Mc Gurn J.; *Can. J. Phys.* **39** (1961) 1196.
- [KID81] Kidson G.; *Phil. Mag.* **44** (1981) 341.
- [LAN34] Langmuir I.; *J. Franklin Inst.* **217** (1934) 543.
- [LEC51] Le Claire A.D.; *Phil. Mag.* **42** (1951) 468.
- [LEC63] Le Claire A.D.; *Brit. J. Appl. Phys.* **14** (1963) 351.
- [LEV60] Levine H.S. and Mc Callum J.; *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 595. [LEY63] Leymonie C; "Radioactive Tracers in Physical Metallurgy" Chapman and Hall, London (1963).
- [LYA59] Lyashenko V.S., Bikov B.N. and Pavlinov L.V.; *Phys. Metall. Metallov.* **8** (1959) 362.
- [MAR75] Martin G.; *Acta Met.* **23** (1975) 697.
- [MAS86] Massalski Th. B., Murray J.L., Bennet L.H., Bakker H. and Kacprzak L. Eds. in "Binary Alloy Phase Diagrams" *Vol 1 and 2*, ASM, Metals Park, Ohio (1986).
- [MCL57] Mc Lean D.; "Grain Boundaries in Metals" Oxford University Press, London (1957).
- [MIS92] Mishin M. and Razumovskii I.M.; *Acta Metall. et Mater.* **40(3)** (1992) 597.
- [MON29] Montel E.; *J. Phys. Rad.* **10** (1929) 78.
- [MUR64] Murdock J.F., Lundy T.S. and Stansbury E.E.; *Acta Met.* **12** (1964) 1033.
- [NAK88] Nakajima H., Hood G.M. and Schultz R.J.; *Phil. Mag.* **B58** (1988) 319.

- [PER90] Peruzzi A. and Bolcich J.; *J. Nucl. Mater.* **174** (1990) 1.
- [PER93] Perez R.A.; Tesis Doctoral. FCEyN. UBA (1993).
- [PIO81] Piotrkowski R., Neuman C. and Dymont F.; *Scripta Met.* **15** (1981) 303.
- [PIO86] Piotrkowski R. and Dymont F.; *J. Nucl. Mater.* **137** (1986) 94.
- [PET78] Peterson N.L.; *Comm. Solid St. Phys.* **8** (1978) 93.
- [PRI85] Price E.G.; "Highlights of the Metallurgical Behaviour of CANDU Pressure Tubes", Atomic Energy of Canada Limited (1985).
- [RUI86] Ruijven L.J.; Diplomarbeit, Univ. Amsterdam (1986).
- [RUZ80] Ruzzante E.J., Kurokawa S., García E.A. and Dymont F.; *Acta Metall.* **28** (1980) 699.
- [SAN73] Santos E. and Dymont F.; *Plating* **60** (1973) 821.
- [SEA75] Seah M. P. and Lea C.; *Phil. Mag.* **31** (1975) 627.
- [SIK82] Sikka S.K., Vohra Y.K. and Chidambaran R.; *Progress in Mat. Sci.* **27** (1985) 245.
- [STU85] Stuppel M.M., Bamberger M. and Weiss B.Z.; *Scripta Met.* **19** (1985) 739.
- [SUZ61] Suzuoka T.; *Trans. Jap. Inst. Metals* **2** (1961) 25.
- [TUR55] Turnbull D.; *Acta Met.* **3** (1955) 55.
- [VIE90a] Vieregge K. and Herzig Chr.; *J. Nucl. Mat.* **175** (1990) 29.
- [VIE90b] Vieregge K., Willecke R. and Herzig Chr.; *J. Phys., Paris*, **51-C1** (1990) 691.
- [VRE86] Vredenberg A.M., Westendorp J.F.M., Saris F.W, van der Pers N.M. and Keijser Th.H.; *J. Mater. Research* **1** (1986) 774.
- [WAL68] Walsoe de Reça N.E. and Libanati C.M.; *Acta Met.* **16** (1968) 1297.
- [WHI54] Whipple R.T.P.; *Phil. Mag.* **45** (1954) 1225.



## **NOTAS ADICIONALES**

Se enumeran a continuación las Publicaciones y presentaciones a Congresos referidas directamente al tema de esta Tesis, efectuadas durante el desarrollo de la misma.

### **Publicaciones**

"Ni63 Bulk Diffusion in Zr-20Nb".

M. Iribarren and F. Dymont.

Defect and Diffusion Forum, **66-69** (1989) 515.

"Zr95 Diffusion Along  $\alpha/\beta$  interphase boundaries in Zr-2.5Nb".

M. Iribarren and F. Dymont.

Defect and Diffusion Forum, **66-69** (1989) 875.

"Zr95 Diffusion Along the  $\alpha/\beta$  Interphase Boundaries of a Zr-2.5Nb Alloy"

M. Iribarren and F. Dymont.

J. of Nucl. Mat. **161** (1989) 148.

"Comparison between interphase and grain boundary diffusion in zirconium-based materials"

F. Dymont, M. Iribarren, K. Vieregge and Chr. Herzig

Phil. Mag. A, **63 N°5**, (1991) 959.

"Auto and heterodiffusion along grain and interphase boundaries in  $\alpha$ -Zr and Zr-2.5wt%Nb"

F. Dymont, M. Iribarren, K. Vieregge and Chr. Herzig.

Materials Science Forum. **126-128** (1993) 395.

## **Congresos**

Se presentaron trabajos relativos al tema en:

- \* XI Jornadas Metalúrgicas de la SAM. Buenos Aires. 1987.
- \* X SLAFES. La Habana. Cuba. 1987.
- \* XII Jornadas Metalúrgicas de la SAM. La Plata. 1988.
- \* 8th International Symposium in the Nuclear Industry. San Diego. USA. 1988.
- \* DIMETA 88 - Conference on Diffusion in Metals and Alloys - Balatonfured, Hungría. 1988.
- \* Asociación Física Argentina. Mar del Plata. 1988.
- \* XVI Reunión Anual de la AATN. Mendoza. 1988.
- \* Asociación Física Argentina. San Luis. 1989.
- \* XVII Reunión Anual de la AATN. Buenos Aires. 1989.
- \* Asociación Física Argentina. La Plata. 1990.
- \* Adriático Research Conference "Defects in Hexagonal Close Packed Crystals" ICTP. Trieste. Italia. 1990.
- \* XVIII Reunión Anual de la AATN. Buenos Aires. 1990.
- \* Jornadas Metalúrgicas de la SAM y II Congreso ALAMET. Buenos Aires. 1991. (Se obtuvo el premio JORGE KITTL al mejor Trabajo de Investigación Científica).
- \* Asociación Física Argentina. Tucumán. 1991.
- \* Asociación Física Argentina. Buenos Aires. 1992.
- \* Segundo Congreso Iberoamericano de Metalurgia e Ingeniería de Materiales. IBEROMET II. México D.F. México. 1993.
- \* Asociación Física Argentina. Rosario. 1993.
- \* XXI Reunión de la AATN. Mar del Plata. 1993.
- \* VI International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials. Tsalónica. Grecia. 1993.