

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

**Aplicación de la Técnica de LIBS a la detección de
trazas y estudios de su movilidad vía difusión en
materiales de uso nuclear**

por

Carlos Eduardo Ararat Ibarquen

Directores

*Dr. Rodolfo Ariel Pérez
Dr. Manuel Iribarren*

^(*)Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales*

República Argentina

2021

Resumen.

En este informe se presentan los trabajos realizados a partir de la adquisición de un equipo comercial LIBS y su adaptación para la determinación de coeficientes de difusión, particularmente en materiales metálicos de uso en instalaciones nucleares.

Se describen las operaciones de puesta a punto, optimización y calibración de las distintas etapas del equipo, que sirven además como base para la correcta utilización del mismo en variados trabajos. En particular, se adaptó la técnica a la determinación de coeficientes de difusión a dilución infinita, agregando a la única técnica (*único cráter*) reportada en la literatura hasta el momento de el planteamiento de esta tesis, y dos disposiciones adicionales: *barrido lateral* y *seccionamiento directo*, obteniéndose resultados comparables con técnicas convencionales de seccionamiento con radiotrazadores, encontrando una serie de ventajas simplificadoras a la técnica recién mencionada.

Se aplicó la técnica LIBS a la medición de Hidrógeno en aleaciones de base Zr, constituyendo las primeras mediciones en su tipo referenciadas en la literatura con este tipo de técnica, la que, además permite obtener los parámetros que rigen la difusión con una muy alta estadística de los puntos experimentales medidos.

Adicionalmente, se pudo estudiar la interdifusión entre elementos de aleaciones de base Zr con los correspondientes a aceros inoxidable, determinando en forma simultánea los parámetros que describen los complejos fenómenos de reacción-difusión que tienen lugar.

Por último, se enumeran una serie de trabajos llevados a cabo en forma paralela a los temas antes mencionados que abarcan un importante y diverso número de situaciones en variadas disciplinas.

Palabras claves: *LIBS, Difusión en estado Sólido, Aleaciones Base Zr, Difusión de H.*

Abstract.

This report presents the work carried out from the acquisition of a LIBS commercial equipment and its adaptation for the determination of diffusion coefficients, particularly in metallic materials used in nuclear facilities.

The operations of set-up, optimization and calibration of the different stages of the equipment are described, which also serve as a basis for the correct use of it in various jobs. In particular, the technique was adapted to the determination of diffusion coefficients at infinite dilution, adding to the only technique (single crater) reported in the literature up to the moment of the proposal of this thesis, and two additional provisions: lateral scanning and sectioning. direct, obtaining results comparable with conventional techniques of sectioning with radiotracers, finding a series of simplifying advantages to the technique just mentioned.

The LIBS technique was applied to the measurement of Hydrogen in Zr-based alloys, constituting the first measurements of its kind referenced in the literature with this type of technique, which, in addition, allows obtaining the parameters that govern diffusion with a very high statistic of the measured experimental points.

Additionally, it was possible to study the interdiffusion between elements of Zr-based alloys with those corresponding to stainless steels, simultaneously determining the parameters that describe the complex reaction-diffusion phenomena that take place.

Finally, a series of works carried out in parallel to the aforementioned topics are listed, covering an important and diverse number of situations in various disciplines.

Keywords: LIBS, Solid State Diffusion, Zr Base Alloys, H Diffusion.

Dedicatoria

A Dios todo poderoso

*A mi querida esposa y compañera Marcela Isabel, a mi linda amada Lucia, ambas los
ojos y luz de mi vida.*

*A mis padres y hermanos que desde de la distancia siempre han estado acompañando y
apoyando. Los Amo*

Agradecimientos

Esta tesis se ha realizado bajo el amparo del *Instituto Sábato* y la *Comisión Nacional de Energía atómica* CNEA, dos instituciones que, en todas sus instancias, me abrieron las puertas para que pudiera desarrollarme profesionalmente, por tal motivo, mi entero agradecimiento. A mis directores, el Dr. Manuel Iribarren y el Dr. Rodolfo Pérez por darme la oportunidad de caminar juntos en el desarrollo de este proyecto que ahora culmina con este informe y cuyo fruto le mismo ha sido de inspiración para otros sigan.

Agradecimientos a todos los integrantes del *División Difusión de la gerencia de Materiales*: Nicolás Di Lalla, Carolina Corvalán, Eduardo Vicente, Victor Vanzulli, Daniel Goicoechea, Horacio Dhers y Constanza Lugo.

A mis compañeros de oficina y laboratorio en especial al Gran Andrés Lucia, a Juan Carricondo y Martín Iofrida, también a Jorge Gordillo y Daiana Romero, a todos ellos gracias porque compartimos de primera mano grandes momentos.

A los integrantes de *División de Metalografía*, Ricardo Montero, Ramón Castillo y Guillermo Arnaldo y *Microscopia Electrónica*: Adriana, Domínguez, Gonzalo Zbihlei y la Dra. Patricia Bozzano, que siempre estuvieron para brindarme su colaboración.

A los integrantes de la *Departamento de Micro y Nano Tecnología*, en especial, al profesor Dr. Carlos Rinaldi y los Doctores Norberto Boggio, Juan Vorobioff y Marcelo Felix por darme la oportunidad de trabajar mano a mano y compartir experiencias en el uso operacional de la técnica LIBS.

También agradecimientos a los grupos de investigación con los que tuve la oportunidad de interactuar y realizar trabajos y que algunos de los resultados obtenidos los pueda presentar en esta tesis:

Gerencia de Investigación y Aplicaciones – CNEA, en especial la Dra. Mariela del Grosso, Dr. Manuel Suarez, Dra. Alma Bertolo y el Ing. Pedro Gaviola.

Dra. Gladys Domizzi, Dr. Lucio Ponzoni, Lic. Sebastián Müller y Dr. Ignacio Mieza de la *División Daño por Hidrógeno (DDH) de la Gerencia de Materiales* – CNEA.

Grupo de Fotónica Aplicada – UTN Campana, al Dr. Jorge Torga y el Dr. Marcelo Sallese.

Al Investigador Dr. Daniel Loponte del *Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano* (INAPL).

A la Dra. Marcela Barrera del *Departamento Energía Solar – GIyA- CNEA*.

Al Mag. Sergio Woloj de la *Facultad de Ingeniería de la Universidad Tecnológica Nacional UTN, Regional Campana*.

Al Mag. Nicolás Daverio y al Ing. Manuel Moreno de la *División de Materiales Avanzados, Gerencia de Materiales – CNEA*.

Al Dr. Martin Gómez y el Mag. Augusto Bonelli del *Grupo de Ondas Elásticas, ICES, GDTyPE, CNEA*.

A las integrantes del laboratorio de *Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del departamento de Química CNEA*.

A la Dra. Cintia Toro del *Laboratorio de Propulsión Láser del Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF)*.

Un agradecimiento muy especial para todos mis compañeros del instituto con los que tuve la oportunidad de cursar y a todos los profesores, tanto los que están y los que ya no están) por darme un pedazo de su vida compartiendo sus experiencias y saber.

A todos mis compañeros del centro atómico constituyentes, Pedro Ferreiros, Abrahan Becerra, Crispulo De Luque, Pablo Martínez, Jorge Acosta, Juan Barbona, Nelson Luque, Carolina Hurtado, Carolina Komar, Zaira Celiz y esposo, al Mag Rudy Carias, a Damian Vásquez, Mariana Lani, Edgar Hornus, Rodrigo Romero, Karim Bonifacio, Cecilia Albornoz y su esposo, Evelina Linardi y Ana Florencia Forte y su esposo. Sé que la lista es larga, pero a todo ellos, muy agradecido de conocerlos, de darme en algún momento su apoyo para continuar y hacer más agradable este camino.

Indice.

	Pag
Resumen	I
Abstract	II
Dedicatoria	III
Agradecimientos	IV
Lista de Figuras	X
Lista de Tablas	XV
Introducción	16
Capítulo 1. Teoría de la Difusión	19
1.0. Difusión en un sólido, Consideraciones generales	19
1.1. Primera y segunda Ley de Fick	20
1.2. Fuente instantánea	23
1.3. Fuente constante o concentración superficial constante	24
1.4. Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura	26
1.5. Dependencia del coeficiente de difusión con la concentración	26
1.5.1. Boltzmann-Matano	27
1.5.2. Difusión intrínseca y efecto Kirkendall	29
1.6. Obtención de perfiles de concentración	30
1.6.1. Métodos directos	31
1.6.2. Métodos indirectos	32
1.6.3. Métodos no destructivos	33
1.6.4. Valores medibles con cada método	35
1.7. Fenómenos de difusión en el Zr y en sus aleaciones	36
1.7.1. Autodifusión y difusión sustitucional	37
1.8. Fenómenos de difusión entre aleaciones de zirconio y aceros inoxidable	44
1.9. Referencias Bibliográficas	46
Capítulo 2. Espectroscopia de ablación inducida por láser (<i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS</i>)	49
2.1. Introducción	49
2.2. ¿En que consiste la técnica LIBS?	51
2.3. Configuración del equipo LIBS	52
2.3.1. Láser	52
2.3.2. Sistema Óptico	56

2.3.3. Sistema de detección (espectrómetro).....	59
2.3.4. Sistema de control.....	60
2.4. Ventajas y desventajas de la técnica LIBS.....	63
2.5. Interacción del pulso láser con la materia.....	64
2.6. Ablación láser.....	65
2.6.1. Ablación con láseres de pulsos cortos.....	67
2.7. Equilibrio termodinámico local del plasma. (<i>Local Thermodynamic Equilibrium, LTE</i>).....	69
2.7.1. Medición de la temperatura del plasma.....	71
2.8. LIBS y sus aplicaciones.....	76
2.9. LIBS en el estudio de la Difusión.....	76
2.10. Configuración del equipamiento y optimización de parámetros operacionales.....	77
2.10.1. Especificaciones y optimización de nuestro equipo LIBS.....	78
2.10.2. Optimización de los parámetros del LIBS.....	81
2.10.2.1. La potencia del láser.....	81
2.10.2.2. Distancia focal.....	84
2.10.2.3. El tiempo de retardo (t_d).....	89
2.10.3. Determinación de los coeficientes de difusión.....	91
2.11. Referencias Bibliográficas.....	96
Capítulo 3. Aplicación del LIBS en la detección de trazas en materiales y su movilidad: medición de D a dilución infinita.....	102
3.1. Dimensiones de las muestras.....	102
3.2. Preparación de las muestras para experimentos a dilución infinita.....	103
3.3. Selección de las señales LIBS.....	104
3.4. Mediciones de los perfiles de difusión.....	107
3.4.1. Medición por cráter único.....	108
3.4.2. Medición Lateral.....	110
3.4.3. Seccionamiento directo con pulidora de precisión.....	112
3.5. Perfiles de difusión LIBS.....	113
3.5.1. Perfiles obtenidos por el método de cráter único.....	114
3.5.2. Perfiles obtenidos por el método lateral.....	115
3.5.2. Perfiles obtenidos por seccionamiento directo.....	118
3.6. Análisis de los datos.....	118

3.7. Referencias Bibliográficas.....	125
Capítulo 4. Aplicación de la técnica LIBS en la medición de difusión de hidrógeno en aleaciones base Zr.....	127
4.1. Introducción.....	127
4.2. Preparación de las muestras.....	129
4.3. Carga y difusión de hidrógeno.....	129
4.3.1. Método de carga directa.....	129
4.4. Condiciones de trabajo para medición con LIBS.....	130
4.5. Perfiles preliminares de Difusión de H.....	135
4.6. Variación del coeficiente de D obtenido por LIBS en función de T para aleaciones de Excel.....	139
4.7. Variación del coeficiente de D obtenido por LIBS en función de T para aleaciones de Excel.....	140
4.8. Referencias Bibliográfica.....	147
Capítulo 5. Aplicación de la Espectroscopía de Ablación Inducida por Láser en estudios de procesos de Difusión – Reacción en pares de difusión.....	150
5.1. Introducción.....	150
5.2. Conformación de pares de difusión.....	151
5.3. Revelado de la microestructura del par de difusión.....	155
5.4. Utilización de la técnica LIBS en la obtención de los perfiles de difusión.....	157
5.5. Caracterización de las cuplas de difusión del sistema $Zr_{2,5}Nb$ / ASTM 410....	160
5.6. Cálculo de K_{RD} como parámetro asociado al procesos de Reacción difusión del sistema $Zr_{2,5}Nb$ / ASTM 410.....	171
5.7. Referencias Bibliográficas.....	177
Capítulo 6. Trabajos complementarios realizados usando la técnica LIBS.....	179
6.1. Introducción.....	179
6.2. Análisis LIBS de cerámicas arqueológicas del litoral bonaerense.....	179
6.2.1. Variación de la cantidad de Mn con la temperatura.....	182
6.3. Determinación cualitativa de elementos presentes en una pieza metálica de una extrusora.....	183
6.4. Identificación de elementos contaminantes en posible degradación de celdas solares.....	185
6.5. Perfil de penetración de recubrimientos de carburo de Si en substratos de Al y Acero Inoxidable.....	188
6.6. Caracterización por LIBS de recubrimientos de Al y P en Si monocristalino para uso en módulo fotovoltaico.....	190

6.7. Análisis por LIBS de muestras de depósitos de Ti hidrurado con Deuterio en substratos de Cu.....	192
6.8. Referencias Bibliográficas.....	196
Conclusiones Generales.....	198
Publicaciones y presentaciones a congresos.....	200
Proyectos Involucrados.....	203
Anexos.....	204

Lista de figuras.

	Pag
Capítulo 1	
Figura 1.1. Movimiento de partículas de <i>B</i> en el material M_A	21
Figura 1.2. Dos materiales en contacto.....	22
Figura 1.3. Perfil de concentración del elemento <i>A</i> en el sistema <i>A-B</i>	28
Figura 1.4. Esquema del efecto <i>Kirkendall</i>	29
Figura 1.5. Auto y heterodifusión rápida en Zr puro, fases α y β	39
Figura 1.6. Autodifusión y difusión de Fe, Co y Ni en el volumen de α -Zr.....	39
Figura 1.7. Difusividad vs. radio atómico a 1100 K en α -Zr.....	42
Figura 1.8. Difusividad vs. solubilidad a 1100K en α -Zr.....	43
Figura 1.9. Difusión en función de <i>T</i> de elementos como Co y Ni en Zr puro y aleaciones base Zr en las fases α y β	43
 Capítulo 2	
Figura 2.1. Esquema de los componentes principales del equipo LIBS.....	52
Figura 2.2. Partes principales de un láser de estado sólido. Niveles electrónicos del átomo de Neodimio involucrados en la generación de radiación a 1064 nm usada para láser.....	54
Figura 2.3. Esquema de lente focalizador: distancia focal (<i>f</i>), diámetro del Haz (<i>D</i>), profundidad de foco (<i>l</i>), ángulo de divergencia (θ), plano focal (<i>p_f</i>) y diámetro del haz en el plano focal (<i>d</i>).....	57
Figura 2.4. Espectro de transmitancia de varias fibras ópticas tipo UV-SR de diámetro de núcleo de 600 μm y 1,88 m de longitud.....	58
Figura 2.5. Espectrómetro tipo Echelle.....	59
Figura 2.6. Esquema de un detector Dispositivo de Carga Acoplada CCD.....	60
Figura 2.7. Esquema de evolución temporal de la emisión de radiación producida por plasma LIBS.....	61
Figura 2.8. Secuencia de espectros LIBS de una muestra aleación de Zr-1,84%wt Sn en función del tiempo de retardo (<i>t_d</i>) realizado en el laboratorio – División Difusión, CAC.....	62
Figura 2.9. Secuencia de eventos en el fenómeno de ablación inducida por láser: a) Interacción láser-materia, b) calentamiento, c) expansión y formación de la onda de choque, d) emisión y enfriamiento, e) Redeposición de material en la superficie del material y f) reformación del cráter (se puede observar que parte del material redepositado cae dentro del cráter.....	66
Figura. 2.10. Esquema general de la morfología de los cráteres formados en la superficie para diferentes tipos de pulsos láser, a) microsegundos, b) nano segundos, c) picosegundos y d) femtosegundos.....	67
Figura 2.11. Evolución del plasma después del impacto de un pulso láser ($\lambda = 532\text{ nm}$, 170 mJ):a) 20 ns, b) 1 μs	68
Figura 2.12. Espectros de emisión de Ti con pulsos láser de diferente duración (en ns y fs).....	69
Figura 2.13. Gráfico de Boltzmann para las líneas de emisión de: a) Fe en una aleación de Al, b) constituyentes de una muestra de joyería.....	72
Figura 2.14. Curvas de calibración para la determinación de a) Nb y b) Sn en Zr..	74
Figura 2.15. Equipo de LIBS utilizado en esta tesis.....	78
Figura 2.16. Esquema temporal del funcionamiento del equipo LIBS.....	79

Figura 2.17. Imagen de la cámara de muestreo del equipo LIBS.....	80
Figura 2.18. Posicionamiento del sistema óptico LIBS.....	80
Figura 2.19. Respuesta del sensor en función de la energía del láser de referencia.....	82
Figura 2.20. Respuesta del sensor piezoeléctrico en función de la energía de la Flash-Lamp del láser del equipo LIBS.....	82
Figura 2.21. Respuesta del sensor en función de la energía de la Flash-Lamp del láser del equipo LIBS.....	83
Figura 2.22. Intensidad de espectral LIBS de la aleación Zr _{2,5} Nb en función de la energía del láser.....	84
Figura 2.23. Disparos LIBS a distancia focal de: a) 58 mm, b) 62 mm.....	85
Figura 2.24. Disparos LIBS a distancia focal de 62 mm.....	86
Figura 2.25. Imágenes de microscopía óptica de la secuencia de disparos a diferentes distancias de enfoque (arriba) y su correspondiente respuesta espectral (abajo).....	87
Figura 2.26. Calibración de la respuesta del sensor en (mJ) función de la energía del láser de referencia.....	88
Figura 2.27. Variación en función del tiempo de retardo o <i>delay time</i> (t_d) en: a) la intensidad espectral para una aleación Zr _{2,5} Nb y b) la intensidad de líneas de emisión de Zr, Nb, Cr y Fe.....	90
Figura 2.28. Espectro de emisión típico obtenido mediante el software <i>OOILIBS Plus 1.0</i>	92
Figura 2.29. Pagina WEB del NIST base de datos de espectroscopía atómica.....	92
Figura 2.30. Pagina WEB del NIST simulación del espectro LIBS con base de datos de espectroscopía atómica.....	93
Figura 2.31. Interfaz grafica del software <i>Spectragryph 1.2.1</i>	94
Figura 2.32. Calibración de Sn en Zr por medio de la técnica LIBS.....	95

Capítulo 3

Figura 3.1. Esquema del tubo de calandria, mostrando el tubo de presión de Zr _{2,5} Nb y seccionamiento para la obtención de muestras.....	104
Figura 3.2. Espectros de emisión LIBS: a) Zr _{2,5} Nb, b) Ampliación: Zr _{2,5} Nb con y sin depósito de Cr.....	106
Figura 3.3. Secuencia de 100 disparos LIBS en profundidad para el sistema Cr/Zr _{2,5} Nb: a) Nb ⁰ 415,02 nm y b) Cr ⁺ 425,43 nm.....	107
Figura 3.4. Esquema de medición por único cráter.....	108
Figura 3.5. Esquema del equipo de tomografía óptica de haz coherente (<i>OCT</i>).....	109
Figura 3.6. a) Fotografía con microscopio óptico 10X. b) Reconstrucción 3D a partir de los datos medidos. c) En negro se muestran algunos perfiles elegidos de una zona arbitraria de la superficie. d) Detalles de esos perfiles seleccionados.....	109
Figura 3.7. Calibración de Profundidad vs N° de disparos medidos por <i>OCT</i> de un muestra de Zr _{2,5} Nb.....	110
Figura 3.8. Esquema de configuración para medición lateral.....	111
Figura 3.9. Seccionadora de caras paralelas. Permite hacer seccionados de unos pocos μm	112

Figura 3.10. Esquema de medición por seccionamiento directo.....	112
Figura 3.11. Perfiles de difusión de Cr en Zr ₂ ,5Nb por penetración con tratamiento térmico a 900°C-1h. Línea de emisión utilizada: Cr ⁺ 425,23 nm.....	114
Figura 3.12. Redeposición de material en el final del proceso de ablación LIBS.....	115
Figura 3.13. Perfiles de difusión de Fe en Zr ₂ ,5Nb con tratamiento térmico de difusión a 900°C- 1h. Línea de emisión utilizada Fe ⁺ 374,56 nm: a) perfil por único cráter, b) perfil lateral, c) perfil por seccionamiento directo.....	117

Capítulo 4

Figura 4.1. Esquema de montaje de carga y difusión de H.....	130
Figura 4.2. Micrografía de corte lateral de la aleación Zr ₂ ,5Nb con difusión de H (300-327°C por 36 min) por medio de carga directa.....	130
Figura 4.3. Espectro LIBS en el rango de 432 – 436,5 nm y 485 – 487 nm identificando las señales de las líneas de emisión H _γ 434, nm y la línea H _β a 486 nm.....	132
Figura 4.4. a) Micrografía SEM de cráter formado por 10 disparos para una medición de LIBS para la difusión de H en aleación Excel con un tratamiento térmico de difusión de 15 minutos a 337 °C. b) Secuencia de mediciones obtenidas por LIBS, las señales son correspondientes a la línea de emisión H _β ⁰ a λ = 434,04 nm.....	133
Figura 4.5. Porta muestra del LIBS <i>Ocean Optics 2500+</i> . Se muestra la cámara portamuestra donde se muestra el sistema de inyección de gas (puede ser gas inerte Ar, He, y/o aire seco o N ₂).....	134
Figura 4.6. Superposición del perfil de H en Excel obtenido por LIBS y la micrografía óptica de la muestra 337 °C – 15 min.....	135
Figura 4.7. Micrografía por <i>Microscopio Electrónico de Barrido</i> (MEB) de tubo de presión de la aleación Excel <i>as received</i> [21]: a) sin tratamiento térmico; b) con tratamiento térmico de 980°C - 2h. Se identifican las fases α y β y los granos están alargados en sentido longitudinal del tubo.....	136
Figura 4.8. Perfiles de difusión de H en Aleaciones Excel y Zr ₂ ,5Nb a 287°C (560K) – 20 min.....	137
Figura 4.9. Regresión lineal de la función error para los perfiles LIBS de difusión de H en aleaciones Excel y Zr ₂ ,5Nb a 287°C (560K) – 20 min.....	138
Figura 4.10. Regresión lineal de la función error para los perfiles LIBS de difusión de H en la aleación Excel.....	140
Figura 4.11. Gráfico de Arrhenius para la difusión de H en α-Zr y sus aleaciones por varios autores, incluyendo esta tesis.....	142
Figura 4.12. Gráfico de Arrhenius para la difusión de H y Deuterio en Zr ₂ .5Nb y Excel usando técnicas que permiten buenas estadísticas.....	144

Capítulo 5

Figura 5.1. Micrografía por microscopio óptico del acero inoxidable martensítico ASTM 410.....	152
Figura 5.2. Montaje del tratamiento térmico de las culpas de difusión.....	153
Figura 5.3. Microestructuras del par de difusión Zr ₂ ,5Nb / ASTM 410 M. Izquierda: aleaciones de partida. Derecha: aleaciones luego del pegado (900°C, 3 h, 10 MPa).....	154

Figura 5.4. Muestra encapsulada en tubo de cuarzo en atmosfera de Argón.....	155
Figura 5.5. Micrografías obtenidas por microscopia óptica de las aleaciones ASTM 410 y Zr ₂ ,5Nb (testigos) recocidas por 483 h.....	156
Figura 5.6. a) micrografía del cráter después de una medición por LIBS (24 disparos); b) secuencia de disparos en aleación Zr ₂ ,5Nb.....	158
Figura 5.7. Secuencia de espectros LIBS normalizados de par de difusión Zr ₂ ,5Nb /ASTM 410.....	159
Figura 5.8. Micrografías por SEM del par de difusión Zr ₂ ,5Nb /ASTM 410 a 1173 K (900°C) - 3h (tratamiento térmico de pegado).....	161
Figura 5.9. Micrografías por SEM de pares de difusión Zr ₂ ,5Nb /ASTM 410 con recocido de 873 K (600°C) - 480 h.....	161
Figura 5.10. Micrografías por SEM de pares de difusión Zr ₂ ,5Nb /ASTM 410 con recocido de 1173 K (900°C) - 480 h.....	162
Figura 5.11. Perfil de LIBS del par de difusión Zr ₂ ,5Nb / ASTM 410 a 1173 K (900 °C) - 3 h, (tratamiento de pegado).....	165
Figura 5.12. Perfiles obtenidos por LIBS del par de difusión Zr ₂ ,5Nb / ASTM 410 con recocido a 873 K (600°C) - 480 h.....	165
Figura 5.13. Perfiles obtenidos por LIBS del par de difusión Zr ₂ ,5Nb / ASTM 410 con recocido a 1023 K (800°C) 480 h.....	166
Figura 5.14. Perfiles obtenidos por LIBS del par de difusión Zr ₂ ,5Nb / ASTM 410 con recocido a 1173 K (900°C) 480 h.....	166
Figura 5.15. Mapeo por EDS de el par de difusión Zr ₂ ,5Nb/ASTM 410 con recocido de 600 y 900°C – 480 h.....	167
Figura 5.16. Perfiles de LIBS de Fe (usando la línea de emisión de Fe ⁺ (259) del par de difusión Zr ₂ ,5Nb / ASTM 410 con tratamiento térmico de 873, 1073 y 1173 K – 480 h.....	168
Figura 5.17. Perfiles de LIBS de Cr (usando la línea de emisión de Cr ⁺ (276) del par de difusión Zr ₂ ,5Nb / ASTM 410 con tratamiento térmico de 873, 1073 y 1173 K – 480 h.....	168
Figura 5.18. Perfiles de LIBS de Si (usando la línea de emisión de Si ⁰ (251) del par de difusión Zr ₂ ,5Nb / ASTM 410 con tratamiento térmico de 873, 1073 y 1173 K – 480 h.....	169
Figura 5.19. Perfiles de LIBS de Zr (usando la línea de emisión de Zr ⁺ (339) del par de difusión Zr ₂ ,5Nb / ASTM 410 con tratamiento térmico de 873, 1072 y 1173 K – 480 h.....	169
Figura 5.20. Perfiles de LIBS de Nb (usando la línea de emisión de Nb ⁺ (316) del par de difusión Zr ₂ ,5Nb / ASTM 410 con tratamiento térmico de 873, 1072 y 1173 K – 480 h.....	170
Figura 5.21. Perfiles de LIBS de Fe, Cr, Si antes y después del tratamiento térmico al 1173 K 480 h.....	172
Figura 5.22. Perfiles de LIBS de Fe, Cr, Si antes y después del tratamiento térmico al 1173 K 480 h.....	173
Figura 5.23. Ubicación de los valores de coeficientes de difusión obtenidos por LIBS para Cr y Fe en Zr ₂ ,5Nb 1173 K 480 h, en comparación a los obtenidos en literatura para α - Zr puro.....	174
Figura 5.24. Coeficiente de interdifusión en función de la temperatura para el sistema U - Zr puro.....	175

Capítulo 6

Figura 6.1. Fotos de las piezas donde se realizaron los correspondientes muestreos. El análisis LIBS se realizó bajo dos tipos de muestra uno llamado de uso cotidiano y otro como ornamental.....	180
Figura 6.2. Señal de Mn $\lambda=348,2 \text{ nm}$ a) muestras de uso cotidiano (excepto la 13); b) ornamentales (excepto al 4); c) agrupadas juntas para evaluar el conjunto.....	180
Figura 6.3. Señal de Mn $\lambda=482,1 \text{ nm}$ a) muestras de uso cotidiano (excepto la 13); b) ornamentales (excepto al 4); c) agrupadas juntas para evaluar el conjunto.....	180
Figura 6.4. Simulación de NIST (línea llena verde) del triple pico de Mn observado en la muestra ornamental 11 (rojo+) que aparece atenuada en la muestra de uso cotidiano 8 (azul-x).....	181
Figura 6.5. Variación de la señal de Mn entre 402 y 404 nm en función de la temperatura de tratamiento térmico.	183
Figura 6.6. Pieza correspondiente un cabezal internos de una extrusora.....	184
Figura 6.7. Perfil de concentración relativa de los elementos identificados en este trabajo.....	184
Figura 6.8. a) Esquema del panel solar comercial; b) set de muestras pertenecientes a la parte del semiconductor que conforma la celda solar.....	186
Figura 6.9. Comparación de espectros en el rango 588- 590 nm de las muestras de vidrio, AIB2 y AIG1.....	186
Figura 6.10. Perfiles de concentración de Na en celdas de paneles solares.....	187
Figura 6.11. Calibración de número de disparos LIBS en cada uno de los sustratos.....	189
Figura 6.12. Perfiles de composición relativa en profundidad realizados por LIBS utilizando el método de único cráter.....	189
Figura 6.13. Secuencia de señales de emisión LIBS de Al ⁰ (308,2 y 309,2 nm) y P ⁰ (213,5 nm) para el sistema Al-P/Si.....	190
Figura 6.14. a) calibración en disparos en función del número de disparos LIBS por el método de único cráter. b) Perfiles de concentración relativa de Al y Si del sistema Al - P/ Si.....	191
Figura 6.15. Espectro LIBS del sistema Cu/TiD _x en el rango de detección 430 – 435 nm.....	192
Figura 6.16. Distribución de deuterio ($C_{D\gamma} = D_{(434)}/Ti_{(429)}$) en muestras de TiD _x /Al en función del número de disparos.....	194
Figura 6.17. Relación de señal $C_{D\gamma} = D_{(434)}/Ti_{(429)}$ en muestras de TiD _x /Cu a diferentes condiciones incorporación de deuterio.....	195
Figura 6.18. Comparación de la medida de deuterio en el sistema D-Ti/Cu por ERDA y LIBS.....	195

Lista de Tablas

	<i>Pag.</i>
Tabla 1.1. Diferentes métodos para estudio de difusión.....	31
Tabla 1.2. Valores de coeficiente de difusión accesibles para diferentes métodos.....	35
Tabla 1.3. Parámetros de auto y heterodifusión de Co, Ni, Fe y Cr en β -Zr.....	40
Tabla 1.4. Parámetros de auto y heterodifusión de diferentes elementos en α -Zr.	40
Tabla. 2.1. Técnicas que usan el plasma generado por láser.....	49
Tabla 2.2. Reseña histórica del LIBS.....	50
Tabla. 2.3. Calcificación de medios activos para láseres de uso común.....	55
Tabla 2.4. Patentes que muestran diferentes configuraciones de equipamiento para aplicaciones LIBS.....	62
Tabla 2.5. Límites de detección de varios especies reportados en diferentes matrices.....	75
Tabla 3.1. Composición química de la aleación Zr _{2,5} Nb en peso.....	103
Tabla 3.2. Coeficiente de Difusión de Fe y de Cr en Zr _{2,5} Nb.....	119
Tabla 4.1. Muestras y condiciones de trabajo.....	131
Tabla 4.2. Valores de coeficiente de difusión obtenidos con la técnica LIBS.....	139
Tabla 4.3. D _H en Excel en un rango de 196 – 387°C.....	140
Tabla 4.4. valores de parámetros de Arrhenius de la difusión de H en aleaciones de Zr.....	141
Tabla 5.1. Composición química para el acero inoxidable ASTM-410M.....	152
Tabla 5.2. Patrones de emisión de los elementos presentes.....	160
Tabla 5.3. Coeficientes de difusión D obtenidos por LIBS de Cr, Fe en Zr _{2,5} Nb con tratamiento térmico a 900 °C.....	174

Introducción.

El estudio de la movilidad de especies en una matriz, en particular en estado sólido, es una parte de la ciencia de materiales que permite entender una gran cantidad de fenómenos asociados a la transformación de los materiales, posibilita predecir el comportamiento de piezas conformadas y optimizar el desempeño de las mismas en servicio.

Normalmente, este estudio no se hace dinámicamente, es decir no se analiza el movimiento relativo de las especies en el momento mismo de su desarrollo, sino que los que se observan y analizan son, una vez alcanzados, sus diferentes estadios, los que se caracterizan en función de distintas variables, como ser el tiempo y la temperatura.

Como sabemos, refiriéndonos al estado sólido, existe una muy importante diferencia entre el movimiento atómico a temperatura ambiente comparado con el que puede producirse a temperaturas próximas a las de fusión del material. De hecho, la mayoría de las transformaciones y modificaciones de propiedades de muchos materiales necesitan, para concretarse, que la temperatura sea superior a $T_f / 2$, donde T_f es la *temperatura de fusión* del material en estudio. No obstante, la consecuencia del transporte de materia a altas temperaturas y la consiguiente alteración en las características de los materiales (cambios locales de composición, redistribución de elementos atómicos, cambios de estructura, etc.) solo pueden ser observados tras un “congelamiento” de la estructura en estudio al llevarlo a temperatura ambiente, donde la mayoría de las técnicas diseñadas a lo largo de la historia han permitido obtener parámetros que describen el movimiento de las especies. Seleccionando adecuadamente el rango de temperaturas y los tiempos durante los cuales los materiales fueron sometidos a esas temperaturas es que podemos encontrar cinéticas de movimiento de las especies y teorías que nos acerquen al entendimiento de las transformaciones sufridas por el material.

Las técnicas que permiten el análisis de la concentración de una especie en función de una cierta coordenada, nos acercan a lo que llamamos un perfil de concentración de una determinada especie. Cuando agregamos la variable tiempo, es decir analizamos los distintos perfiles de concentración en distintos intervalos de tiempo, decimos que estamos estudiando la difusión de dicho elemento.

En definitiva, el estudio de la difusión involucra un cuidadoso análisis de la distribución de las especies en función de alguna coordenada y el tiempo, por lo cual tanto la variación de la concentración como la precisa determinación de la coordenada a la que ésta es determinada son de crucial importancia.

Las diferentes técnicas de determinación de la concentración y la manera en que ésta va variando al ir moviéndonos en la muestra de estudio han ido aumentando en número y complejidad a lo largo del tiempo.

La *División Difusión, Departamento de Transformaciones y Propiedades* correspondiente a la *Gerencia de Materiales del Centro Atómico Constituyentes - CNEA*, ha estado trabajando desde hace más de 35 años en temas básicos y aplicados de difusión de elementos tales como Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Cr en aleaciones de base Zr y base Fe de interés nuclear como asimismo en aleaciones de Cu-Al y recientemente en intermetálicos de base Al. La determinación de estos coeficientes de difusión ha sido realizada, principalmente, usando las técnicas de Seccionamiento con *Radiotrazadores, Rutherford BackScattering (RBS)* y *Heavy Ions RBS (HIRBS)*. Dichas técnicas requieren del manipuleo de sustancias radioactivas o de la implementación de dispositivos complejos, en facilidades de uso restringido.

En este contexto, la técnica LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) es un tipo de espectroscopia de emisión atómica que emplea como fuente de excitación láseres de alta energía. Debido a que todos los elementos de la tabla periódica emiten luz cuando son excitados convenientemente, la técnica LIBS puede potencialmente resolver la composición elemental de una muestra y de acuerdo a lo previamente investigado, se puede hacer el análisis sin importar el estado de agregación de la muestra. El equipamiento el montaje del equipamiento no es costoso y complejo en comparación a las técnicas antes mencionadas.

Teniendo en cuenta las características antes mencionadas, en esta tesis, se propuso adaptar la técnica LIBS al estudio de la difusión en sólidos en especial en el estudio de materiales de uso nuclear, como el Zr y sus aleaciones, debido a que no existen reportes previos (documentados a la luz pública) del uso de esta técnica. Para ello, pusimos a punto un equipo comercial, adquirido por la *Gerencia de Materiales*, para estos fines.

Los objetivos fueron varios y los trataremos de sintetizar como sigue:

- a. Optimizar la detección del equipo en función de sus parámetros ópticos.

- b.* Asegurar su confiabilidad y repetitividad de sus resultados.
- c.* Aplicar la técnica a la determinación de coeficientes de difusión a dilución infinita, generando distintas maneras de medición de los perfiles de difusión.
- d.* Analizar casos de interdifusión complejos, con una determinación simultánea de perfiles de difusión de las especies intervinientes y abordar los fenómenos de reacción difusión de estas especies y las fases microestructurales asociadas.
- e.* Aprovechar una facilidad de la técnica, consistente en la determinación de concentraciones de la mayoría de los elementos, en particular elementos livianos. A tal fin se hará un estudio de la difusión de H en aleaciones de uso nuclear, esperando generar avances en este tipo de determinaciones.
- f.* Aplicar, paralelamente, esta técnica a un variado conjunto de situaciones, las que generaron importantes contribuciones al estudio de diversos temas, pero que, en esencia, contribuyeron a una permanente mejora en los ítems *a.* y *b.*, que retroalimentan la utilización de dicha técnica.

Este informe escrito consta de un capítulo introductorio sobre teoría de difusión y su estudio en materiales de uso nuclear, (ya que la mayoría de las determinaciones fueron en este tipo de materiales). Acto seguido, un capítulo dedicado a la descripción de la técnica LIBS y su uso en estudios de difusión.

En los capítulos que siguen, se presentan las consideraciones operacionales, así como sus precauciones que se tuvieron en cuenta de la técnica en sí para una correcta utilización en nuestros fines experimentales. Posteriormente las determinaciones de coeficientes de difusión a dilución infinita de algunos elementos de interés (previamente estudiados y referenciados), además de la determinación de la movilidad del H (como elemento liviano) en aleaciones nucleares. También la medición simultánea de especies interactuantes en fenómenos de reacción-difusión para el estudio de pares de interdifusión. Finalmente, un capítulo en el que se muestra una cuidadosa recopilación de trabajos realizados en paralelo a los consignados en los capítulos anteriores, pero que se consideran decisivos en el desarrollo de éstos.

En los capítulos 2 al 6, se remarcan explícitamente a lo largo del texto las consideraciones, logros o avances que se consideraron importantes, a fin de facilitar al lector un esquema de los aspectos relevantes de la presente tesis, capítulo por capítulo, y minimizar el texto de las Conclusiones Generales.

CAPÍTULO 1

Teoría de la Difusión.

En este capítulo se dará una breve descripción de la teoría de la difusión, las soluciones matemáticas más usualmente utilizadas (que fueron además empleadas en las distintas etapas de esta tesis), las técnicas experimentales más utilizadas y su alcance (a fin de mostrar la inserción de la técnica LIBS como un aporte a las mismas) y una reseña de los trabajos que hasta la fecha se registraban en el estudio de auto y heterodifusión en materiales nucleares, fundamentalmente de base Zr (para poder contextualizar las mediciones realizadas por medio de LIBS y su adecuada comparación).

1.0. Difusión en un sólido, consideraciones generales.

La difusión puede ser definida como el conjunto de mecanismos por los cuales la materia es transportada en y por la materia. Los átomos de los gases, líquidos y los sólidos están en constante movimiento y se desplazan en el espacio en el transcurso del tiempo. En un material sólido, los átomos mayoritariamente vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio.

Para poder oscilar, los átomos necesitan tener energía. En los materiales la energía requerida para causar la oscilación es proporcional a la temperatura absoluta del material. Cuando la temperatura tiende a 0 K, no existe ninguna vibración y por tanto los átomos están en reposo en su posición de equilibrio (este reposo absoluto es impedido por el principio de incertidumbre de Heisenberg, pero los fenómenos cuánticos no serán considerados en primera aproximación, ya que trabajaremos a temperatura superiores al ambiente). A medida que la temperatura aumenta, la vibración de los átomos aumenta. La temperatura de un material es entonces un reflejo de la energía vibratoria promedio que poseen sus átomos. Algunos átomos pueden llegar a vibrar con una amplitud mayor que otros, dando lugar a temperaturas no uniformes en partes localizadas del mismo.

Cuando en un material existen vacancias, por efecto de la vibración no homogénea en las cercanías de ella, puede suceder que el átomo se mueva al punto de red vacante. Si el material se interpreta como un modelo de esferas, esto es equivalente a que una de las

esferas se mueva bruscamente y pase a la posición contigua. A este movimiento de los átomos en la estructura del material se le llama difusión. La difusión depende de la vibración de los átomos alrededor de su posición de equilibrio y de la existencia de defectos, los cuales generan diversos mecanismos (ver **Anexo A.**). Como esa vibración depende de la temperatura del material, se concluye que la difusión es controlada por la temperatura. El movimiento M_a (saltos /s) dada por los átomos en un material puede describirse por medio de la ecuación de Arrhenius, que en una forma general puede expresarse como [1, 2]:

$$M_a(T) = k_M \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right) \quad (1.1)$$

donde:

k_M = Constante que depende de la naturaleza de los átomos que se mueven.

T = Temperatura absoluta (K).

R = Constante universal de los gases (8,3145 J/mol K).

Q = Energía de activación (J/mol).

Los átomos tienen reservada cierta cantidad de energía, la cual los mantiene oscilando alrededor de su posición de equilibrio. Cuando los átomos comienzan a moverse, se topan con una barrera energética que intenta obligarlos a quedarse en su posición de equilibrio. La energía de activación es, en forma simplificada, la energía que el átomo necesita disponer para vencer esa barrera y dejar su posición inicial para así llegar hasta la posición final, la cual puede ser una vacancia cercana, un sitio intersticial ó algún otro tipo de defecto del cristal.

1.1. Primera y segunda Ley de Fick.

Se dice que cuando átomos de un material B_i difunden en una matriz M_A , en dirección x , el flujo de este componente en esa dirección estará dado por la ecuación:

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial C_{B_i}}{\partial x} \right) \quad (1.2)$$

donde al factor de proporcionalidad D_i se lo denomina coeficiente de difusión del componente i en la matriz A . Esta ecuación se llama **primera Ley de Fick** [2, 3] y muestra el hecho empírico de que el flujo se hace cero cuando la muestra se homogeniza. El signo menos indica que el flujo está dirigido de la zona de mayor

concentración a la de menor concentración. Esta ley es formalmente idéntica a la de Fourier, de conducción del calor, que para el caso unidimensional de transferencia en la dirección x se expresa:

$$J_q = -k_T \frac{dT}{dx} \quad (1.3)$$

en este caso k_T es la conductividad térmica y J_q es el flujo de calor.

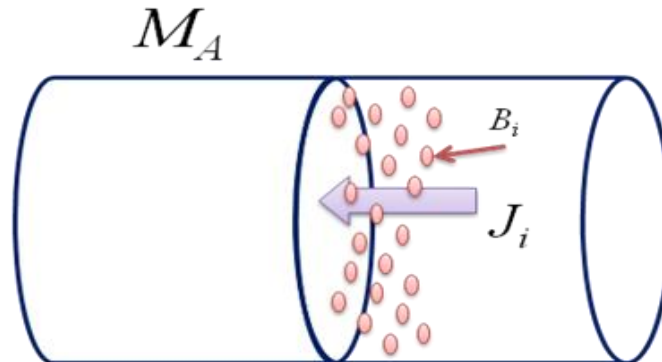


Figura 1.1. Movimiento de partículas de B en el material M_A .

Cuando D_i en la expresión (1.2) es independiente de la magnitud de $\partial c / \partial x$; la ecuación (1.3) es similar a la ley de *Ohm* donde la resistencia es independiente de la caída de tensión, o la ecuación de Fourier donde la conductividad es independiente del gradiente de temperatura, o sea depende de las características físicas propias de los componentes del sistema.

Si quisiéramos calcular coeficientes de difusión D disponiendo de la 1^{ra} Ley de Fick, deberíamos encontrar un arreglo experimental en el cual tanto J como $\overline{\nabla C}$ sean accesibles a la medición experimental. Esto sólo es posible en casos muy especiales.

La 1^{ra} Ley es la expresión adecuada para tratar problemas en régimen estacionario; es típicamente empleada para problemas de difusión de gases a través de membranas metálicas. Si la situación es tal que la concentración varía con el tiempo, que es el tipo de experiencia usual en el estado sólido, donde el gradiente, por débil que sea, disminuye con el tiempo, necesitamos una expresión que relacione el gradiente de concentración y la velocidad con que éste varía. Esto se logra combinando la 1^a Ley de Fick con una ecuación de balance de materia.

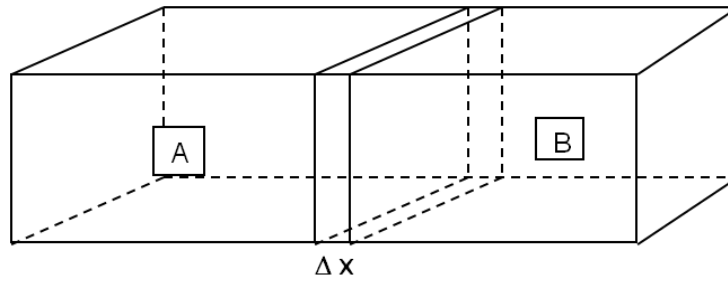


Figura 1.2. Dos materiales en contacto

Consideremos una barra de sección transversal A y dentro de ella un elemento de volumen de espesor Δx , (**Figura 1.2**). Por simplicidad consideraremos en este desarrollo que la concentración varía solamente en la dirección x .

$J(x)$ es el flujo a través de la cara izquierda y $J(x + \Delta x)$, el correspondiente a través de la cara derecha. La materia acumulada en un tiempo Δt en el volumen será:

$$[J(x) - J(x + \Delta x)] \cdot A \cdot \Delta t \quad (1.4)$$

ó expresada en función de la concentración:

$$[C(t + \Delta t) - C(t)] \cdot A \cdot \Delta x \quad (1.5)$$

si el volumen es muy delgado $\Delta x \rightarrow dx$ y si $\Delta t \rightarrow dt$:

$$[J(x) - J(x + \Delta x)] = -\frac{\partial J}{\partial x} dx \quad (1.6)$$

$$[C(t + \Delta t) - C(t)] = \frac{\partial C}{\partial t} dt \quad (1.7)$$

por lo que igualando (1.4) y (1.5), y reemplazando los términos de (1.6) y (1.7), resulta por conservación de la masa

$$\frac{\partial C}{\partial t} dt \cdot A \cdot dx = -\frac{\partial J}{\partial x} dx \cdot A \cdot dt \quad (1.8)$$

simplificando y teniendo en cuenta que la 1ª Ley de Fick es válida a cada instante, utilizando la expresión (1.8) se obtiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (1.9)$$

Si consideramos que existen fuerzas externas (término de arrastre), que pueden representarse por medio de la expresión $\bar{v} \cdot C$, se modifica el desarrollo como sigue:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial C}{\partial x} + \bar{v} \cdot C \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\bar{v} \cdot C) \quad (1.10)$$

La ecuación general de la difusión es una ecuación diferencial parcial de segundo orden. Ésta no puede ser resuelta analíticamente si D y \bar{v} dependen de la concentración, por lo tanto, de x y t . La solución se simplifica si D y \bar{v} son independientes de la concentración, lo que ocurre en los sistemas que permanecen químicamente homogéneos (por ej. autodifusión). En ese caso la ecuación (1.7) resulta:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \bar{v} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.11)$$

donde C es la concentración de la especie difundente. Si no hay un término de arrastre, la ecuación (1.11) se reduce a

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.12)$$

llamada **segunda Ley de Fick**. Esta es una ecuación homogénea que tiene diferentes soluciones analíticas correspondientes a las distintas condiciones iniciales y de contorno. Las soluciones expresan la forma del perfil de concentración o perfil de penetración $C(x,t)$ y permiten el cálculo del coeficiente de difusión D a partir de dicho perfil obtenido experimentalmente.

1.2. Fuente instantánea.

Una condición experimental que se satisface en muchos casos es la conocida como depósito delgado en muestra semi-infinita. El depósito delgado es la fuente constituida por una delgada capa del material a difundir, ubicado sobre la superficie de la muestra ($x = 0$) que inicialmente se encontraba libre de difundente, $C(x,0) = 0$ para $x > 0$. El espesor del difundente debe ser en este caso mucho menor que el camino libre medio recorrido por el difundente. La solución de la ecuación (1.12), conocida como “gausiana”, resulta:

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right) \quad (1.13)$$

donde: M es la cantidad de difundente depositado por unidad de área, y t es el tiempo medido a partir de $t = 0$, durante el cual ocurrió el proceso de difusión a una temperatura

fija T . Esta ecuación muestra que, para un proceso de difusión en volumen, unidireccional en x , los perfiles de isoconcentración corresponden a planos paralelos a la superficie de la muestra, $x = 0$. Por lo cual la concentración medida a una profundidad x a partir de la superficie de la muestra es:

$$\langle C(x,t) \rangle = A \cdot C(x,t) \quad (1.14)$$

donde A es el área de la muestra $\langle C(x,t) \rangle$ es la concentración por unidad de longitud y la relación,

$$\frac{d\langle \ln(C) \rangle}{d(x^2)} = -\frac{1}{4 \cdot D \cdot t} \quad (1.15)$$

permite obtener finalmente D :

$$D = -\frac{1}{4 \cdot t \cdot \frac{d\langle \ln(C) \rangle}{d(x^2)}} \quad (1.16)$$

1.3. Fuente constante o concentración superficial constante.

Si durante todo el tiempo que dura el experimento de difusión la cantidad de material a difundir en la superficie de la muestra no cambia, se considera que se tiene en $x = 0$ una fuente constante, donde $C(0,t) = C_0$ para todo t . En esta situación, la solución de la 2^{da} ley de Fick es la llamada función error complementaria:

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_s - C_0} = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \quad (1.17)$$

donde C_s es la concentración del difundente al inicio del experimento (en el caso más simple es 0) o, equivalentemente, su valor en el infinito ($C(\infty,t) = C_s$, para todo t) y la $\text{erfc}(z)$ se define como:

$$\text{erfc}(z) = 1 - \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy \right] \quad (1.18)$$

En este caso, para calcular el valor de D , la función es evaluada en función del cambio de la concentración de C transformando la ecuación (1.17) en:

$$\text{erfc}^{-1}\left(\frac{C(x,t) - C_0}{C_s - C_0}\right) = \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \quad (1.19)$$

en donde calcular $erfc^{-1}(x)$ consiste en encontrar el número z tal que al integrar entre 0 y z la función $exp(-y^2)$, multiplicarla por $2/\sqrt{\pi}$ y restar todo esto a 1, obtenemos x . Este cálculo se puede hacer en forma numérica. Una forma simple, aunque no muy eficiente, de hacerlo sería elegir un valor inicial arbitrario para $z = zIn$ y evaluar la expresión:

$$1 - \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{zIn} e^{-y^2} dy \right],$$

si tiene un valor mayor que $(C(x,t)-C_0/C_s-C_0)$ se debe usar una cantidad ε muy pequeña ($0 < \varepsilon \ll 1$) y volver a integrar pero cambiando el límite superior de integración por $(zIn + \varepsilon)$. Repetir el cálculo, y si la cantidad vuelve a ser mayor, cambiar por $(zIn + 2\varepsilon)$; iterar el proceso i veces hasta que $(zIn + i \varepsilon)$ sea igual o levemente menor a $(C(x,t)-C_0/C_s-C_0)$ y tomarlo como

$$erfc^{-1}\left(\frac{C(x,t)-C_0}{C_s-C_0}\right) = (zIn + i\varepsilon) \quad (1.20)$$

Análogamente, si la evaluación inicial es menor a $(C(x,t)-C_0/C_s-C_0)$ las ε se restan hasta obtener un valor igual o levemente mayor. Este cálculo se efectuará para cada par $x, C(x)$.

Distintos lenguajes computacionales permiten hacer este cálculo en forma más eficiente, por ejemplo, evaluando también el cambio en el gradiente de la función. Nosotros usamos el lenguaje *Mathcad*, en particular la rutina [*Given ... Find*].

El coeficiente de difusión D puede ser obtenido de la pendiente de la recta (m) que se obtiene al graficar x vs $erfc^{-1}(C(x,t)-C_0/C_s-C_0)$. Como C se mide en unidades arbitrarias, C_0 queda fijada por la condición de que la ordenada al origen de esta recta es 0. Finalmente nos queda:

$$D = \left(\frac{1}{4m^2t} \right) \quad (1.21)$$

Puede verse que para ambos tipos de soluciones (fuente instantánea y constante) el argumento contiene la misma relación $x^2/4Dt$, característico de un proceso de movimiento aleatorio [2, 4, 5].

1.4. Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura.

La dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura obedece, en general, una relación de tipo Arrhenius, que en el caso de un proceso de difusión de materia conviene escribirlo como:

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right) \quad (1.22)$$

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. El significado físico está dado por la teoría atómica de la difusión:

$$D_0 = \alpha \cdot a^2 \nu_D f_0 \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right) \quad (1.23)$$

$$Q = \Delta H_f + \Delta H_m \quad (1.24)$$

donde α es un factor geométrico, a es el parámetro de red de la matriz, ν_D es la frecuencia de *Debye* y f_0 es un factor de correlación que aparece cuando hay correlación entre los saltos sucesivos del átomo que difunde. ΔS_f y ΔS_m son las entropías de formación de defectos y de migración de los mismos respectivamente. ΔH_f y ΔH_m son las entalpías de formación y migración de defectos. Un análisis más detallado de las ecuaciones de la difusión y sus condiciones de contorno e iniciales más frecuentes, puede ser consultado en [2, 4]

1.5. Dependencia del coeficiente de difusión con la concentración.

Hasta ahora se ha asumido que el gradiente de concentraciones es el único responsable del flujo de materia. *Darken* estableció que la fuerza impulsora de la difusión es el gradiente de potencial químico μ_i .

Si se considera un par de difusión formado por dos aleaciones diferentes enfrentadas, existe una diferencia de concentraciones grande. Los átomos entonces experimentan diferentes entornos químicos y por lo tanto tienen diferentes coeficientes de difusión. Esta situación es llamada interdifusión o difusión química. Se usa el símbolo para

indicar que este coeficiente es \tilde{D} dependiente de la concentración. Si se expresa la segunda ecuación de *Fick* con este parámetro:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D}_{(C)} \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \tilde{D}_{(C)} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial \tilde{D}_{(C)}}{\partial C} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 \quad (1.25)$$

El segundo término representa una fuerza impulsora interna. Matemáticamente, esta ecuación diferencial parcial es no lineal. Usualmente no puede ser resuelta analíticamente para una dependencia de concentración arbitraria de $\tilde{D}_{(C)}$, justamente en este caso resulta de mayor importancia el cálculo numérico. Es posible determinar, sin embargo, bajo condiciones particulares, la difusividad dependiente de la concentración en función de la profundidad por los métodos *Boltzmann-Matano* y *Sauer-Freise* [3, 4, 6].

1.5.1. Boltzmann-Matano.

La ecuación diferencial parcial no lineal puede ser transformada a una ecuación diferencial normal si se toma como una función sólo de $C(\eta)$ al definir la variable η combinación de \tilde{D} las variables de espacio y tiempo tomando un plano de referencia llamado *plano de Matano* x_M , se puede expresar:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D}_{(C)} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) = \frac{d}{d\eta} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\tilde{D}_{(C)} dC}{2\sqrt{t} d\eta} \right) = \frac{d}{d\eta} \frac{1}{4t} \left(\tilde{D}_{(C)} \frac{dC}{d\eta} \right) \quad (1.26)$$

Recombinando los lados de la ecuación y usando la variable de *Boltzmann* se obtiene la segunda ley de *Fick* como una ecuación diferencial ordinaria para $C(\eta)$:

$$-2\eta \frac{dC}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(\tilde{D}_{(C)} \frac{dC}{d\eta} \right) \quad (1.27)$$

Esta ecuación permite deducir el coeficiente de interdifusión dependiente de la concentración a partir de un perfil de concentración en función de profundidad $C(x)$ experimental. *Matano* considera un par de difusión consistente en dos barras semi-infinitas unidas a tiempo cero. Es requerimiento para este método que no se hayan alcanzado cambios de concentración en los bordes del sistema. Bajo las condiciones de contorno:

$$C = C_L \text{ para } (x < 0, t = 0)$$

$$C = C_R \text{ para } (x > 0, t = 0)$$

Durante un tratamiento térmico, el perfil $C(x)$ evoluciona. Se obtiene la ecuación Boltzmann-Matano:

$$\tilde{D}_{(C^*)} = \frac{1}{2t} \frac{\int_{C_L}^{C^*} (x - x_M) dC}{\left(\tilde{D}_{(C)} \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{C^*}} \quad (1.28)$$

C^* es la concentración en cada punto de un perfil experimental concentración-distancia, del cual es posible determinar \tilde{D} conociendo el plano de Matano x_M , **figura 1.3**. Luego de definir x_M y determinarlo, e integrar por partes, la variable pasa a ser C en vez de x . Si se toma que x_M está en el inicio del eje x :

$$\int_{C_R}^{C_M} x dC + \int_{C_M}^{C_L} x dC = 0 \quad (1.29)$$

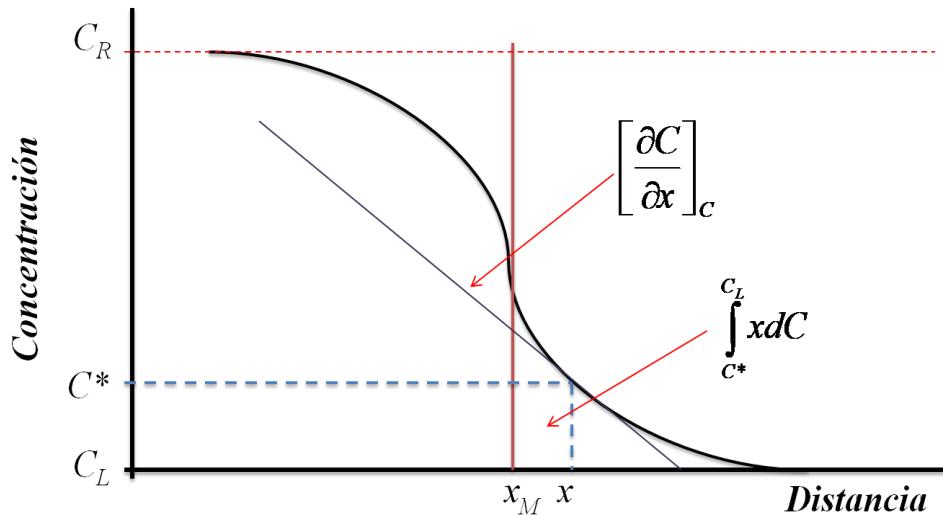


Figura 1.3. Perfil de concentración del elemento A en el sistema A-B .

Este método fue modificado por *Sauer y Freise*, y luego por *den Broeder*. Introducen la variable Y :

$$Y = \frac{C - C_R}{C_L - C_R} \quad (1.30)$$

Si no ocurre cambio de volumen, se puede omitir la determinación del plano de Matano al escribir la ecuación como:

$$\tilde{D}_{(C^*)} = \frac{1}{2t \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x^*}} \left[\int_{x^*}^{\infty} (C - C_R) dx + Y \int_{-\infty}^{x^*} (C_L - C^*) dx \right] \quad (1.31)$$

Si ocurren cambios de volumen, puede aplicarse el método *Sauer-Freise*.

1.5.2. Difusión intrínseca y efecto Kirkendall.

Se ha descrito la difusión de un sistema de dos componentes por un solo coeficiente que depende de la composición. En general, la velocidad de transferencia de átomos de un elemento es mayor o menor que las del otro. Por lo tanto, si se llama *A* y *B* a cada uno, existen dos coeficientes de difusión, los cuales son los coeficientes de difusión intrínsecos de los componentes dependientes D^I_A D^I_B de concentración. A pesar de ser dos coeficientes diferentes, existe un solo proceso de difusión, que es la interpenetración de *A* y *B*. Se sabe que los átomos en un sólido cristalino están en posiciones de la red, mientras que el flujo cumple la primera ley de Fick según su entorno local, determinando los flujos difusivos locales:

$$j_A = D^I_A \frac{\partial C_A}{\partial x}, j_B = D^I_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \tag{1.32}$$

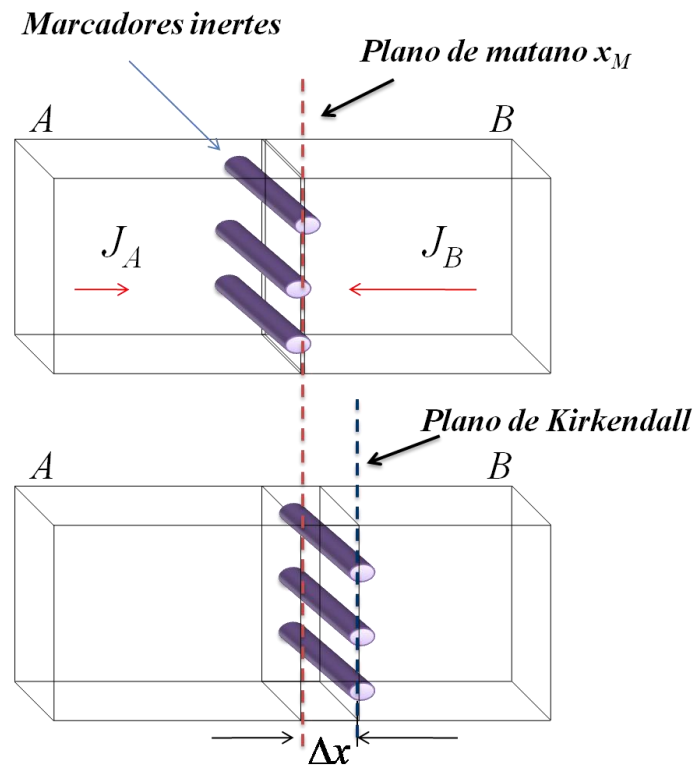


Figura 1.4. Esquema del efecto Kirkendall.

La diferencia entre estos flujos, de sentidos inversos, genera que el proceso de interdifusión esté acompañado con un flujo de masa de la red cristalina, lo que produce que el par de difusión se encoja de un lado y crezca del otro. Esta observación es llamada *efecto Kirkendall* [2, 6].

Puede ser observado incorporando inclusiones inertes, llamadas *marcadores* (como W o ThO_2), en la interfase donde se une inicialmente el par de difusión. Usualmente, para

tiempos distintos a cero en la difusión de un par, la posición del *plano de Matano* y el del *plano de Kirkendall* son diferentes. El efecto *Kirkendall* es un fenómeno común en interdifusión de aleaciones sustitucionales.

La posición del *plano de Kirkendall* se mueve de manera parabólica respecto al tiempo, lo que indica que es un proceso controlado por difusión, y el descubrimiento de este efecto fue considerado como evidencia para la difusión mediada por vacancias en sólidos. Diversas ecuaciones describen su posición, velocidad y las difusividades intrínsecas.

Las interacciones que acompañan al efecto pueden inducir tensiones e incluso deformación a escala macroscópica. También puede causar la migración de inclusiones dentro de zonas de reacción y porosidades. Para que el efecto *Kirkendall* ocurra, las vacancias deben crearse en un sitio e inhibirse en el otro lado de la zona de interdifusión, así que un flujo de vacancias es creado para mantener un equilibrio local. Esto implica que las fuentes y sumideros de vacancias son abundantes en el par de difusión. El flujo crea un efecto llamado “viento de vacancias”.

1.6. Obtención de perfiles de concentración.

Como se ha mencionado anteriormente, el estudio de la difusión trata de relacionar la variación de concentración dC de una especie determinada A (ó difundente) en función de la variación de la distancia dx . *Generalmente, las formas experimentales para hacer estudios de este tipo* consisten en difundir la especie a estudiar en una determinada matriz ó haciendo pares (algunos autores también las llaman cuplas) de difusión. Para cualquiera de los casos mencionados, existen métodos que permiten obtener, en forma directa o indirecta, la variación de la concentración del difundente C en función de la profundidad alcanzada en la matriz x (la relación de estas dos variables conoce como perfiles de concentración), teniendo en cuenta los tiempos y temperaturas de recocido que experimentalmente se mantienen fijos.

En el libro del *Dr. H. Mehrer* “Diffusion in solids” [2], hace una descripción de manera detallada de diversas técnicas experimentales convencionales que sirven para la construcción de los perfiles de concentración que posteriormente serán utilizados para calcular los parámetros de interés en el estudio de la difusión. En esta tesis están resumidas en la Tabla 1.1. Cada uno de estos métodos ofrece poder medir hasta la mínima cantidad de concentración de difundente compatible con una mínima resolución

espacial; por ende, el límite entre estas dos variables, define la utilización de una técnica u otra y en algunos casos la combinación de técnicas para el estudio de difusión en un sistema dado. A continuación, comentaremos de forma breve algunas de estas técnicas.

1.6.1. Métodos directos.

Los métodos directos de análisis son, en esencia, destructivos y están basados en el análisis de la cantidad de material difundente que se encuentra en una capa de muestra difundida. Estas capas son seccionadas en forma sucesiva y en dirección perpendicular a la dirección de difusión. Después del seccionamiento, las muestras son analizadas químicamente. Estos métodos se basan en *técnicas de seccionamiento*, las que *normalmente* son de tipo mecánico (torno de precisión, micrótopo u algún tipo de abrasión mecánica por frotamiento), aunque en ciertos metales sensibles a la oxidación anódica existen procedimientos por medio del *Peeling químico o electroquímico*, donde secciones de unas pocas decenas de Angstroms pueden ser removidas aprovechando esta propiedad.

Tabla 1.1. Diferentes métodos para estudio de difusión [3].

<i>Métodos directos</i>	<i>Métodos indirectos</i>
Difusión de trazadores Perfiles en profundidad	Espectroscopia mecánica (fricción interna, efecto Gorski)
Difusión química	Relajación magnética (para materiales ferromagnéticos)
Técnicas para obtener perfiles	Resonancia Magnética Nuclear (NMR)
-Perfilado Mecánico y pulverización	-Espectroscopia por forma de línea
-Espectroscopia de iones secundarios (SIMS)	-Resonancia de spin-lattice
-Análisis por microsonda de electrones (EPMA)	-Experimentos de alineación de spin (SAE)
-Espectroscopia por electrones Auger (AES)	
Perfiles por cambio de resistencia Para semiconductores	Espectroscopia de impedancia Para conductores iónicos
Rutherford backscattering (RBS)	Espectroscopia Mössbauer (MBS)
Análisis de Reacciones Nucleares	Dispersión Cuasi-elástica de Neutrones (QENS)
Espectroscopia alfa	
Auto radiografía	
Radiación residual	
RMN por gradiente de Campo (FG-NMR)	
RMN por gradiente de campo pulsado (PFG-NMR)	

El *Ion Beam Sputtering* (IBS) es otra técnica de desbaste donde la esencia consiste en bombardear la muestra con iones de un gas inerte, generalmente argón. El número de átomos ionizados de la muestra que son arrancados por cada ion primario incidente es lo que se conoce como tasa de erosión (o tasa de sputtering). Los iones eyectados inciden en una folia, generalmente de *mylar* (nombre comercial del tereftalato de polietileno, material que no se degrada en vacío). En su superficie se acumula el material eyectado en el ángulo sólido subtendido por la folia. Luego de un período de acumulación, la porción de la folia que estuvo expuesta es enrollada en un rodillo móvil y una nueva porción virgen es colocada para un nuevo período de acumulación. La cantidad de material recogido en cada sección de la folia es directamente proporcional al material presente en la capa erosionada durante el período de acumulación.

Luego de hacer el seccionamiento, se realizan los análisis de composición correspondientes. Los más importantes son: *Análisis químico*, que se utiliza cuando se dispone de una gran cantidad de material para obtener resultados fiables, lo que los hace muy poco utilizados en la actualidad; o más generalmente, la utilización de *radiotrazadores*. Si el difundente es un material radiactivo, la actividad del radiotrazador utilizado es proporcional a la cantidad total de difundente que hay en cada capa seccionada. Este método es el que brinda los resultados más fiables, aunque presenta el inconveniente de que el elemento cuya difusividad quiere determinarse debe tener un trazador de razonable vida media y baja actividad para favorecer su manipulación. Existen distintas variantes conocidas como métodos de seccionamiento directo u otros como el de actividad residual (*Gruzin*). Este último método puede aplicarse además cuando la radiación a ser detectada cumple con la ley de absorción exponencial y el coeficiente de absorción lineal μ es una cantidad definida y conocida.

1.6.2. Métodos indirectos.

Como su nombre lo indica, la medida de una variable o una propiedad determinada, permite calcular (en nuestro contexto) la concentración de la especie difundente a estudiar. A continuación, describiremos algunas de las técnicas más utilizadas:

Metalográficas: Los métodos metalográficos permiten determinar la profundidad de penetración del difundente, basándose en la investigación de la microestructura de las distintas capas que se van formando en la zona de difusión.

Autorradiográficas: Sobre la superficie de la matriz, en la que previamente se ha depositado una capa de radiotrazador y se ha realizado el recocido de difusión, se aplica una capa de emulsión fotográfica. Después de la exposición, se mide la densidad del ennegrecimiento con un microfotómetro. Se considera que la densidad de ennegrecimiento es directamente proporcional a la concentración de isótopo radioactivo. En caso de necesitar cifras absolutas, el factor de proporcionalidad se halla con la ayuda de muestras patrón. La mejor resolución del método ($\approx 5 \mu m$) se consigue usando emisores β de baja energía (unos pocos keV) y con emulsiones líquidas.

Decrecimiento de la actividad superficial de un radiotrazador: Existen distintas variantes de los procedimientos de absorción, basados en que la intensidad de la radiación disminuye a medida que aumenta la profundidad a que va penetrando el radioisótopo, debido a la intensificación de la absorción de la muestra en este contexto, la técnica de espectrometría de radiación α es una de ellas [7].

1.6.3. Métodos no destructivos.

Por definición, un método de determinación no destructivo está definido como *el método de análisis que no altere de forma permanente las propiedades fisicoquímicas y funcionales de la muestra*. En este contexto, existen técnicas como la *Espectroscopía de fotoelectrones y de electrones Auger*, poco usada para determinaciones de coeficientes de difusión, dado que las profundidades desde las cuales los electrones detectados pueden escapar son de algunas pocas decenas de Å , y la *Retrodispersión de iones* (RBS), aplicable para la difusión de un elemento más pesado que la matriz, sin necesidad de ser un isótopo radioactivo. Aquí el experimento de difusión se produce irradiando la muestra con un haz de iones monoenergéticos colimado. Los iones son retrodispersados en forma elástica, quedando luego de la colisión con una energía que depende de la masa del átomo blanco (mayor energía para colisiones con átomos del difundente que es más pesado) y de la profundidad a la que ocurrió la colisión. Con un detector de estado sólido, colocado en ángulo trasero, se obtienen los espectros de energías de los iones retrodispersados por el par difusivo.

Pueden usarse además *reacciones nucleares*, empleadas para medir la difusión de elementos de masa atómica pequeña (H, Li, C, N, O, F, Al, Si, P), dado que se usan iones livianos de aproximadamente 2 MeV para los cuales la sección eficaz de reacción es muy pequeña para blancos de $M > 40$, debido a la repulsión coulombiana. Se

produce, entonces, la reacción, formándose un núcleo compuesto en un estado excitado, que decae emitiendo una partícula característica cuya energía disminuye al ir atravesando el material, de forma tal que al llegar a la superficie tendrá una energía menor cuanto mayor sea la profundidad a la cual el núcleo compuesto (ión + difundente) del cual fue emitida, se encuentre. La resolución en profundidad es del orden de $0,1 \mu m$, pero puede ser mejorada hasta $200-500 \text{ \AA}$ cuando la reacción nuclear es una resonancia, es decir, cuando la sección eficaz de reacción tiene un pico estrecho centrado en una energía de la partícula incidente determinada.

Microanálisis sobre una sección transversal (o análisis lateral). El perfil de difusión se obtiene de la sección transversal a la dirección de difusión, disponiendo de un método que permita analizar pequeñas porciones (spots) de dicha sección, como por ejemplo los equipos en base al *Microanálisis de Electrones Castaing*. Una óptica electrónica de 2 o 3 lentes, enfoca un haz de electrones, acelerados en un rango de energías entre 5 - 40 KeV, sobre la superficie. El tamaño del spot está determinado por la aberración de la última lente, sin embargo, la resolución lateral y en profundidad está dada por la dispersión y la penetración de los electrones respectivamente. La resolución típica es de $1 \mu m$, pero puede ser mejorada hasta 100 \AA en muestras muy finas (*Scanning Transmission Electron Microscope STEM*). Los rayos X característicos de los elementos químicos presentes son emitidos (siguiendo la ley de *Moseley*) debido a la ionización de niveles atómicos profundos por los electrones incidentes. Se analizan entonces las longitudes de onda de los rayos X (*Wave-length Dispersive Spectrometer WDS*) o sus energías, con un detector proporcional de estado sólido (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer EDX*). La intensidad de los rayos X da un valor absoluto de concentración del difundente por comparación con standards de material puro, después de hacer ciertas correcciones, que deben ser verificadas experimentalmente.

SIMS (Secondary Ions Mass Spectrometry). Es posible aplicar el método de SIMS al análisis de una sección transversal. En la actualidad estos equipos vienen provistos con un cañón de iones capaz de proveer un haz submicrónico. En esta modalidad el haz arranca átomos de la superficie de la muestra solamente, sin desbastar a través del proceso de *sputtering*, esto evita los problemas mencionados al describir el método de IBS, pero la resolución, (que era de 50 a 100 \AA en IBS combinado con SIMS), es ahora del orden del micrón (para SIMS aplicado en la modalidad análisis de una sección transversal).

1.6.4. Valores medibles con cada método.

Sin importar la solución a la ley de Fick que le corresponde a cada técnica, podemos decir que \sqrt{Dt} (D : coeficiente de difusión, t : tiempo de recocido) es un buen indicador del valor medio de la distancia recorrida por el difundente. Las medidas experimentales deben ser realizadas de forma tal de cubrir un amplio rango de concentraciones del difundente y de penetraciones. Típicamente, la penetración será varias veces \sqrt{Dt} (generalmente un mínimo de 4); la variación en la concentración debe extenderse a por lo menos dos décadas, especialmente en perfiles gaussianos.

Para cumplir estos requisitos, generalmente debe verificarse:

1. Medir entre 10 y 15 secciones de ancho Δx , donde Δx será el espesor de cada capa en los métodos de seccionamiento que determina la resolución en profundidad como, por ejemplo, en la técnica SIMS.
2. Considerar un tiempo de recocido mínimo de 10^3 s, orden de tiempo requerido para que una muestra macroscópica pequeña pueda alcanzar la temperatura de difusión desde la temperatura ambiente
3. Un tiempo máximo de 10^7 s, aproximadamente 3 meses (en el caso de usar radiotrazadores se usará 2 o 3 vidas media como $t_{m\acute{a}x}$).

Tabla 1.2. Valores de coeficiente de difusión accesibles para diferentes métodos [3].

Método	Δx	$D(m^2/s)$
<i>Seccionamiento con torno</i>	10 - 250 μm	10^{-15} - 10^{-10}
<i>Pulidora</i>	1 - 100 μm	10^{-17} - 10^{-11}
<i>Micrótomo</i>	1 - 10 μm	10^{-17} - 10^{-12}
<i>Peeling electroquímico</i>	50 nm	10^{-20} - 10^{-17}
<i>IBS</i>	5 - 100 nm	10^{-22} - 10^{-17}
<i>SIMS</i>	1 - 100 nm	10^{-23} - 10^{-17}
<i>RBS</i>	50 - 300 nm*	10^{-22} - 10^{-19}
<i>HIRBS</i>	0,5 - 5 μm *	10^{-21} - 10^{-16}
<i>Reacciones Nucleares</i>	20 - 100 nm*	5×10^{-21} - 10^{-16}
<i>Análisis de electrones Castaing</i>	> 2 μm	10^{-16} - 10^{-12}

Teniendo en cuenta estos tres factores, el rango de valores medibles por una técnica en particular estará dado por:

$$D_{m x-m \dot{n}} = \frac{(10-15 \Delta x)}{8 t_{\min -m x}} \quad (1.33)$$

Teniendo en cuenta esta expresión, en la *Tabla 1.2* están consignados los valores de Δx para estos métodos. En el caso de análisis con iones retrodispersados, el término de la ecuación (1.33) $10-15 \Delta x$ (la zona total de difusión estudiada) se cambia por separación energética entre las masas del difundente y la matriz, dividida por el poder de frenado del ión utilizado. Hay que aclarar que los valores de las técnicas que están marcados con asterisco (*) el valor de Δx representan a todo el rango de penetración que puede ser medido por estas técnicas.

1.7. Fenómenos de difusión en el Zr y en sus aleaciones.

El Zr es el material utilizado por excelencia en los *reactores de agua a presión PWR* y *reactores de agua pesada a presión PHWR* debido a sus buenas propiedades mecánicas, baja sección eficaz de captura neutrónica y su buena resistencia a la corrosión. Presenta dos fases cristalinas: α , hexagonal compacta (*hcp*) a bajas temperaturas, hasta 863 °C (1136 K) donde cambia a fase β , cúbica de cuerpo centrado (*bcc*) hasta la temperatura de fusión.

Se desarrollaron varias aleaciones comerciales de base Zr siendo las más comunes: Zircaloy-2, Zircaloy-4 y las aleaciones Zr-Nb, siendo la más utilizada el Zr-2,5%wtNb. En las aplicaciones tecnológicas y las temperaturas de trabajo, encontramos en el caso del Zircaloy, un material con una única fase, policristalino, con alta densidad de bordes de grano y para el Zr-2,5%wtNb, un material bifásico, con alta densidad de bordes de interfases (ambos constituyen caminos rápidos para la difusión) [8]. Las centrales nucleares argentinas, como *Atucha I y II* y *Embalse*, poseen elementos estructurales de Zircaloy (vainas de elementos combustibles para ambos reactores, *Atucha I y II*) y Zr-2,5%wtNb (tubos de presión para el reactor *CANDU* de Embalse) respectivamente, por lo cual estas aleaciones son de nuestro interés.

La mayoría de los cambios microestructurales que se producen en los materiales sólidos, que determinarán sus propiedades en servicio, responden a procesos térmicamente activados y controlados por difusión. *Bordes de grano* (BG) y *bordes de interfase* (BI) son considerados cortocircuitos para la difusión, ya que por ellos el

transporte de materia es mucho más rápido que en el volumen. A temperaturas en que esta última es prácticamente despreciable, una considerable cantidad de materia puede estar desplazándose por estos caminos rápidos, acelerando en forma asociada, fenómenos como: deformación plástica y corrosión a alta temperatura, estabilidad de precipitados en una matriz, sinterizado, transformaciones en estado sólido en general, etc. Además, Investigadores como *G.M. Hood et al.* [11, 25] afirman que otras propiedades de las especies difundentes en estas matrices también deberían ser tenidas en cuenta, como la solubilidad del soluto, la electronegatividad y su valencia.

En la década del 60 del siglo pasado sólo se conocía la autodifusión en la fase β de Ti y Zr, cuyos gráficos de Arrhenius presentaban una curvatura que en esos tiempos no se pudo justificar. También se conocía la autodifusión de Zr en su fase α , en rangos muy cortos de temperatura, que mostraba variaciones muy grandes entre los diversos trabajos, atribuibles a razones experimentales.

F. Dymont et al. [9] comenzó a investigar la autodifusión en volumen de Ti, Zr y Hf en fase α intentando ampliar el rango de temperaturas incorporando el uso de técnicas novedosas para la época. En α -Zr pudo estudiar la autodifusión y difusión de ^{95}Zr y ^{95}Nb . Se encontró que la difusión en la fase α , al igual que en la fase β , presentaba características “*anómalas*” respecto al comportamiento del grueso de los metales investigados hasta ese momento. En orden histórico, la fase β fue la que se estudió primeramente, en virtud de que los órdenes de magnitud de los coeficientes de difusión involucrados eran accesibles experimentalmente con las técnicas convencionales existentes en esa época.

1.7.1. Autodifusión y difusión sustitucional.

Para la autodifusión en fase β de Ti y Zr, los gráficos de Arrhenius muestran una importante curvatura en el extendido rango de temperaturas que ambos poseen en dicha fase; no así el Hf, que tiene un rango muy angosto de existencia de su fase β . Dichas curvaturas muestran un incremento en los valores de los coeficientes de difusión hacia bajas temperaturas, dando lugar a energías de activación, Q , y factores de frecuencia, D_0 , mucho menores que los de la mayoría de los metales. En particular, los muy bajos valores de D_0 no pueden ser explicados si se supone que el mecanismo de difusión operante es el de vacancias.

Fueron muchos los trabajos publicados en los que se intentó dar una explicación a la difusión “*anómalamente*” incrementada hacia bajas temperaturas, particularmente cerca de la de transición $T_{\beta \rightarrow \alpha}$. Además de los defectos generados por vacancias, se planteó otro tipo de defecto, que operara junto con las vacancias tales como: impurezas interactuantes con las vacancias, divacancias, dislocaciones, intercambio directo de átomos ó saltos a segundos vecinos [3, 10, 11]. Otra aproximación al problema consistió en explicar la curvatura como resultado de un cambio en las entalpías de formación y/o migración de las monovacancias [12, 13]. Investigadores como A. Seeger [14] señalaron que el cambio de entalpía de formación de mono-vacancias con la temperatura debe ser tomado en cuenta inevitablemente, si se quiere obtener resultados aceptables de la concentración de vacancias a la temperatura de fusión.

De todas las posibles explicaciones, los investigadores U. Koehler y Chr. Herzig [12, 15] plantean que dicho comportamiento “*anómalo*”, en autodifusión en la fase β , se relaciona con características específicas del espectro fonónico de estos metales *bcc*; principalmente a la amplitud de los fonones relevantes para la difusión en la vecindad de los longitudinales LA $2/3 \langle 111 \rangle$ y transversales TA $1/2 \langle 110 \rangle$. El ablandamiento de estos modos se incrementa con la disminución de la temperatura en los metales *bcc* del grupo IV [16] y puede facilitar el salto atómico conduciendo a un aumento de la difusividad [17, 18], por consiguiente, la influencia en la curvatura del gráfico de Arrhenius. El grado de esta curvatura, y paralelamente el ablandamiento fonónico, decrece sistemáticamente de los metales de transición del grupo IV al los metales del grupo VI; esto es acompañado por un incremento en la concentración de electrones del subnivel electrónico *d*. El estudio de la dispersión fonónica en todos los metales de transición, muestra que el grado de ablandamiento de los fonones de baja energía como los modos longitudinal L $2/3[111]$ y transversal T $1/2[110]$, dependen de la concentración de electrones *d*. En efecto, el ablandamiento de estos modos se incrementa sistemáticamente del grupo VI al grupo III, en concordancia tanto con la disminución de la masa atómica y el aumento de las velocidades de difusión.

Existe, por otra parte, una característica que afecta a la difusión de ciertas impurezas, normalmente presentes en estos materiales: la heterodifusión rápida o ultrarrápida. A continuación, se presenta el gráfico de Arrhenius de difusores rápidos como Co, Fe, Cr y Ni en Zr (en las fases α y β), incluyendo hidrógeno, oxígeno y los valores de autodifusión de Zr para cada una de las fases (**figura 1.5**).

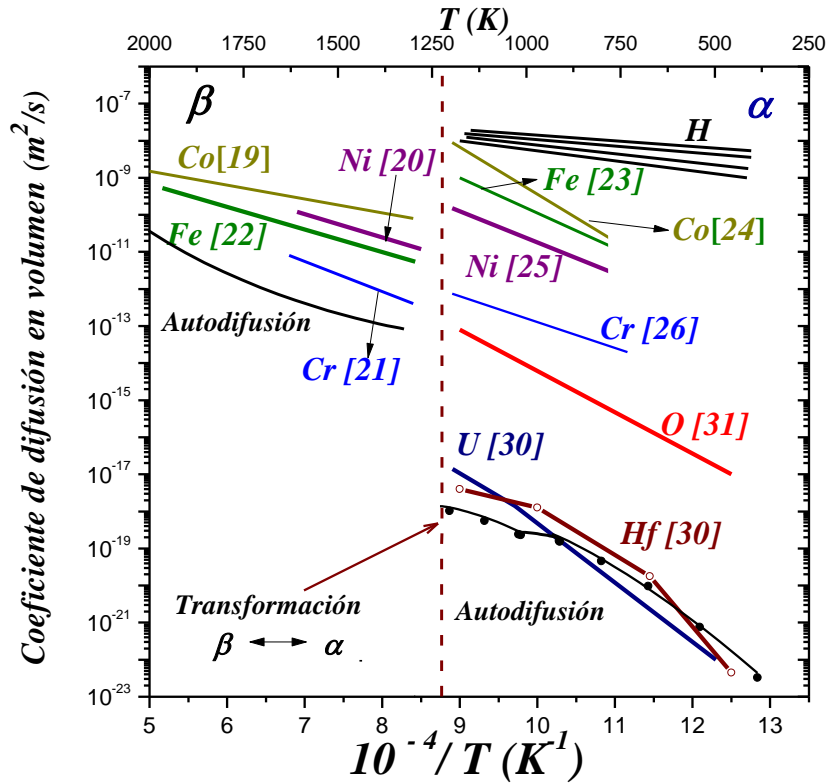


Figura 1.5. Auto y heterodifusión rápida en Zr puro, fases α y β .

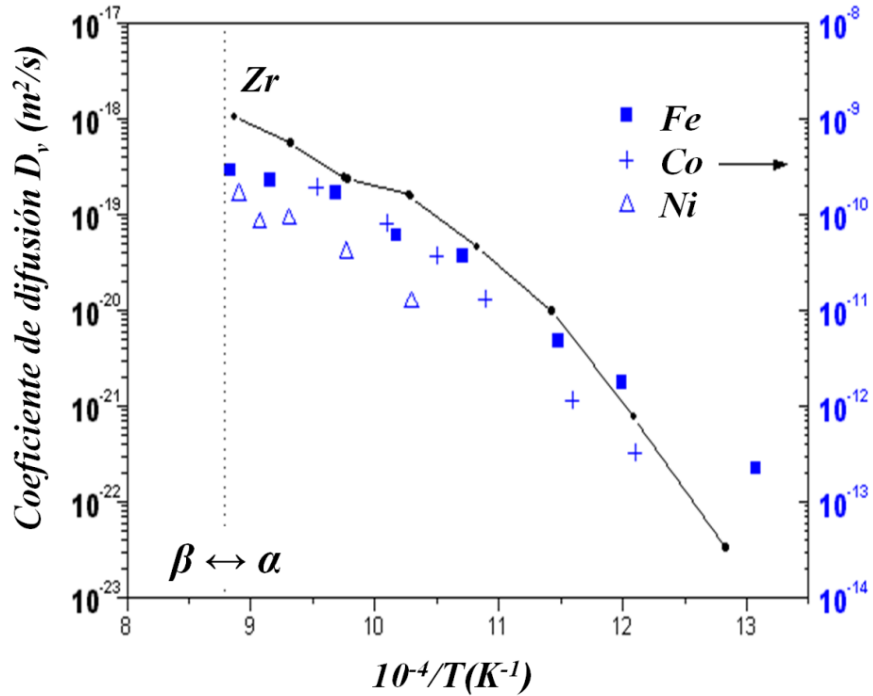


Figura 1.6. Autodifusión y difusión de Fe, Co y Ni en el volumen de α -Zr.

Tabla 1.3. Parámetros de auto y heterodifusión de Co, Ni, Fe y Cr en β -Zr.

<i>Elemento</i>	<i>Q (kJ/mol)</i>	<i>D₀ (m²/s)</i>	<i>Temperaturas (K)</i>	<i>Ref.</i>
Co	218	$3,2 \times 10^{-7}$	1193-1973	[19]
Ni	121	$2,8 \times 10^{-6}$	1175-1448	[20]
Cr	142	$7,0 \times 10^{-7}$	1187-1513	[21]
Fe	108	$7,4 \times 10^{-7}$	1125-1645	[22]

Tabla 1.4. Parámetros de auto y heterodifusión de diferentes elementos en α -Zr.

<i>Cerca a la transición α/β</i>				
<i>Elemento</i>	<i>Q (kJ/mol)</i>	<i>D₀ (m²/s)</i>	<i>Temperaturas (K)</i>	<i>Ref.</i>
Fe	165	$3,9 \times 10^{-2}$	765-1193	[23]
Co	214	$3,8 \times 10^1$	825-1103	[24]
Ni	177	$3,7 \times 10^{-2}$	673-1123	[25]
Cr	126	$4,9 \times 10^{-7}$	838-623	[26]
Pb	225	$1,9 \times 10^{-7}$	900-1136	[27]
Hf	188	$4,6 \times 10^{-9}$	923-1111	[27, 28]
Au	131	$1,8 \times 10^{-7}$	900-1136	[29]
U	259	$1,6 \times 10^{-5}$	1074-1123	[30]
O	547	16,5	650-1500°C	[31]
<i>A bajas Temperaturas fuera de T α/β</i>				
<i>Elemento</i>	<i>Q (kJ/mol)</i>	<i>D₀ (m²/s)</i>	<i>Temperaturas (K)</i>	<i>Ref.</i>
Pb	319	0,053	823-900	[32]
Hf	188	$4,6 \times 10^{-9}$	799-900	[28]
Au	131	$1,8 \times 10^{-7}$	823-900	[29]
U	305	$6,3 \times 10^{-3}$	813-913	[30]
O	23	$3,1 \times 10^{-6}$	438-503	[33]

En el gráfico se puede apreciar que el rango de temperaturas representado es lo suficientemente corto y enfocado a la temperatura de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$, siendo válido considerarlos con un comportamiento lineal, Además, estos metales de transición son más lentos que el hidrógeno, pero más rápidos que el oxígeno. En la fase β , los elementos Co, Ni y Cr muestran valores de difusión entre dos y cuatro órdenes de

magnitud superiores a los correspondientes a la autodifusión. A diferencia de la fase α , todos estos elementos presentan un comportamiento lineal en los gráficos de Arrhenius con los datos cercanos a la temperatura de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$, o sea, con una única energía de activación. Sin embargo, se debe tener presente que para el caso del Ni, las mediciones realizadas en la fase β son escasas.

En las *Tablas 1.3 y 1.4* se presentan los parámetros de difusión de los elementos anteriormente analizados en las fases α y β . Como se ha mencionado anteriormente, el comportamiento no lineal de la autodifusión de Zr en ambas fases es observada. La **figura 1.6**, que es una ampliación de la figura anterior enfocada en la zona α -Zr, en este caso se realizaron mediciones a temperaturas más bajas (alejándose de la zona de transformación) para los elementos Co, Fe y Ni, se puede apreciar el comportamiento no lineal muy parecido a la autodifusión, pero con valores entre 4 y 5 órdenes de magnitud superior.

Queda evidenciado que la matriz de α -Zr admite difusión rápida de determinados solutos. La velocidad de difusión de algunos elementos como elementos como Fe, Co, Ni, y Cr muestra valores entre cinco y ocho órdenes de magnitud superiores que los correspondientes a la autodifusión en volumen. Esto implica aceptar que dichos solutos pueden estar presentes en posiciones parcialmente sustitucionales e intersticiales, lo que fue corroborado experimentalmente (para otros sistemas que muestran la misma característica de difusión ultrarrápida) en dos trabajos que involucran técnicas distintas como la de difusión asistida por centrifugación y la técnica de TDPAC (*Time Differential Perturbed Angular Correlation*). Cabe acotar que estas investigaciones involucran matrices y difusores que cumplen las mismas reglas de tamaño atómico, iónico, solubilidad y electronegatividad que los considerados en este trabajo.

En el siguiente gráfico de la **figura 1.7** muestra la relación entre la velocidad de difusión y el radio atómico de diferentes elementos medidos en α -Zr a una temperatura de 1100 K, Los datos que se presentan es el promedio de las difusividades en paralelo ($D_{||}$) y perpendicular (D_{\perp}) al eje c de la estructura *hcp* de la fase α . De este gráfico se puede apreciar la fuerte tendencia a disminuir la velocidad de difusión a medida que el radio atómico del soluto aumenta. Esto se verifica estrictamente al comparar los valores del conjunto Fe, Co, y Ni (con sus respectivos valores de radios atómicos muy próximos) con los valores de Zn, Au y Ag como ejemplo, que presentan un radio

atómico claramente superior y poseen una velocidad de difusión casi 5 órdenes de magnitud (*aprox*) menor.

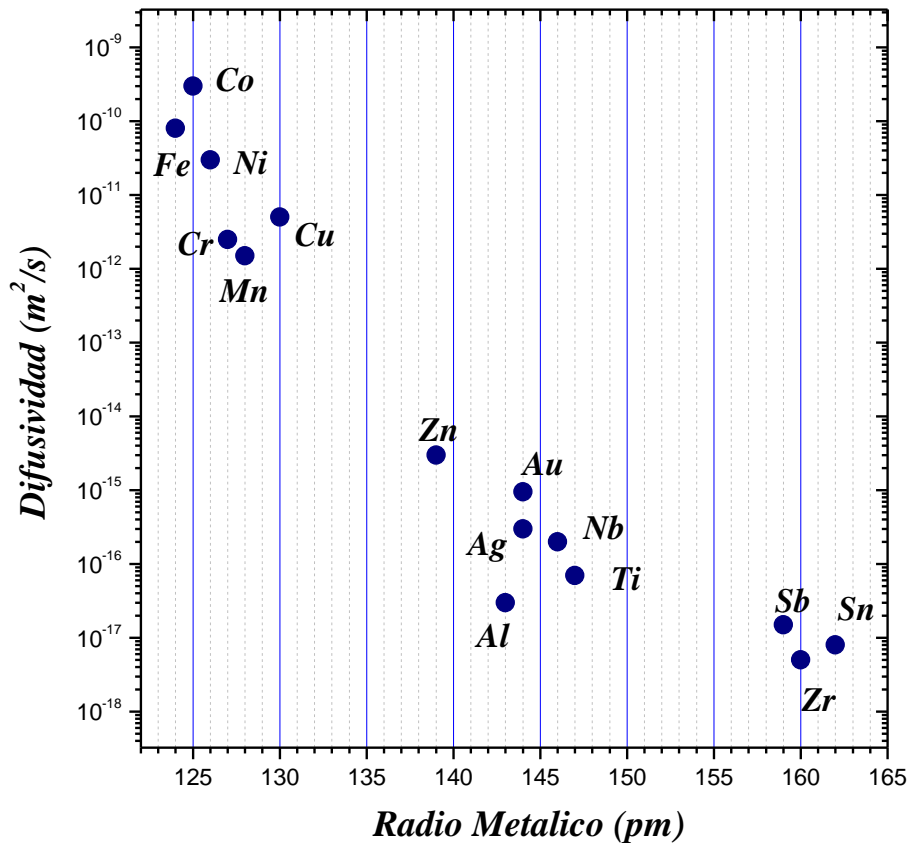


Figura 1.7. Difusividad vs. radio atómico a 1100 K en α -Zr [29].

De la misma manera, la relación difusión-solubilidad, la cual se presenta en la **figura 1.8** en las mismas condiciones, muestra una fuerte tendencia a disminuir la velocidad de difusión a medida que la solubilidad del difundente aumenta. Sin embargo, para elementos con valores de solubilidad en principio similares, como por ejemplo Fe, Co y Ni, esta relación no se verifica. De todos modos, el análisis de los datos en conjunto permite aseverar que cuanto menor es la solubilidad del soluto en la matriz, mayor será su velocidad de difusión.

Lo presentado anteriormente se puede inferir que la difusión de impurezas en α -Zr de átomos de tamaño pequeño y baja solubilidad, se caracteriza por ser rápida, operando un mecanismo con una fuerte componente intersticial.

También la presencia de un elemento constituyente de la matriz cambia el comportamiento de la difusión de una determinada especie. La gráficos de Arrhenius en

volumen de la **figura 1.9** para Co y Ni tiene comportamientos diferentes cuando a la matriz de Zr puro se le adiciona cantidades significativas de Nb (Zr-2,5%wtNb y Zr-20%wtNb) [34, 35].

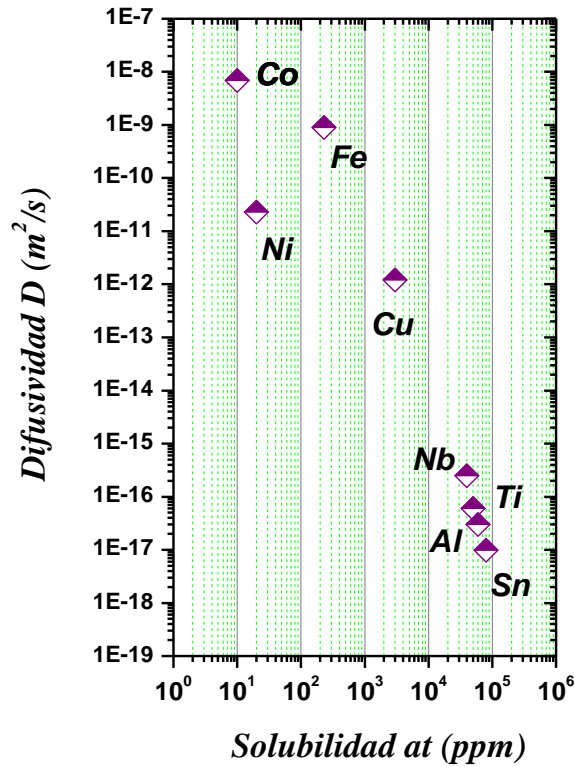


Figura 1.8. Difusividad vs. solubilidad a 1100K en α -Zr [29].

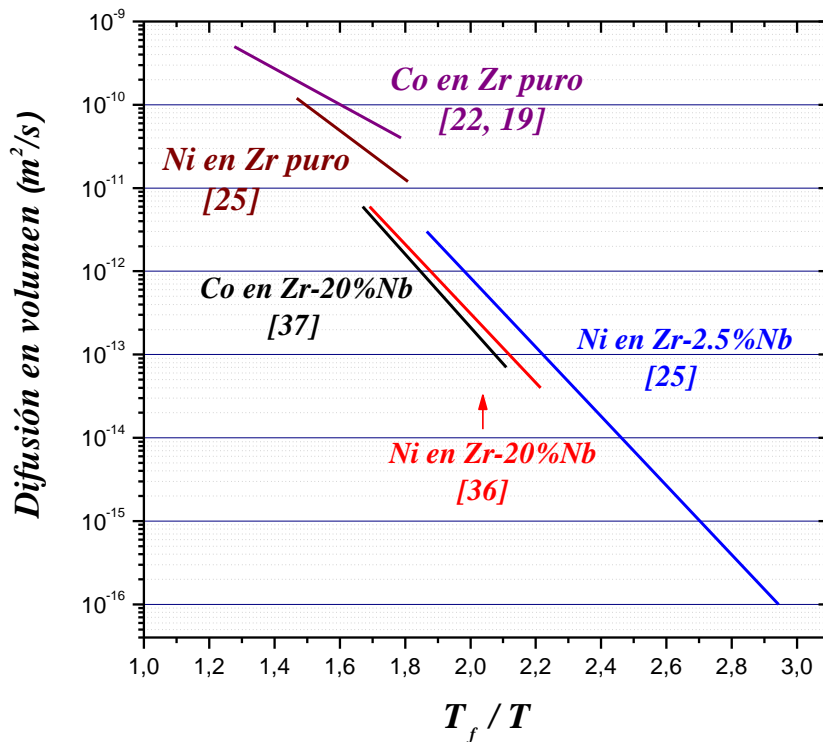


Figura 1.9. Difusión en función de T de elementos como Co y Ni en Zr puro y aleaciones base Zr en las fases α y β [36, 37].

1.8. Fenómenos de difusión entre aleaciones de zirconio y aceros inoxidable.

La presencia simultánea de aceros al carbono en la parte externa y aceros inoxidable en zonas internas del núcleo del reactor, así como las aleaciones de zirconio, son de particular interés en la industria nuclear. Las juntas más comunes en estos materiales se encuentran en la parte terminal entre los tubos de presión y las ranuras de la carcasa de calandria. La soldadura por fusión convencional (*welding*) entre aleaciones de Zr y aceros es inaceptable debido a la formación de compuestos intermetálicos frágiles en la zona de fusión, tales como $ZrFe_2$ y $ZrFe_3$; en estas regiones se produce una alta concentración de tensiones, lo que las hace funcionar como centros activos para la acumulación de hidrógeno que, como consecuencia, puede resultar en fisuras. Por consiguiente, se utilizan una variedad de uniones mecánicas para los componentes del núcleo de los reactores PHWR con una amplia gama de geometrías incluyendo las juntas antes mencionadas.

En vista de estas circunstancias, se han realizado estudios para intentar unir estos materiales en estado sólido. Esto implica uniones a temperaturas entre 50 y 70 % del material de mayor punto de fusión, con tiempos y presiones de contacto determinadas. *Shaaban et al.* [38, 39] y *Lucuta et al.* [40] llevaron a cabo la unión por difusión directa entre Zircaloy-4 y Zircaloy-2 con el acero austenítico 304, observando por técnicas metalográficas la formación de compuestos intermetálicos frágiles en la zona de difusión. Posteriormente, *Taouinet et al.* [41] han presentado un análisis de este sistema utilizando DRX como técnica complementaria para la identificación de las fases presentes.

Varios trabajos utilizan diferentes barreras de difusión para minimizar o prevenir la formación de compuestos frágiles y facilitar una buena unión estado sólido. *Bhanumurthy et al.* [42] utilizaron multicapas de Nb, Cu y Ni para la unión de Zircaloy-2 y aceros inoxidable austeníticos. *Wayman et al.* [43] realizaron uniones entre la aleación $Zr-2,5\%wtNb$ y acero al carbono ASTM A106 B empleando una capa intermedia de Pt en el rango de temperaturas entre 1273 y 1573 K y un rango de presiones neumáticas de 9 a 35 MPa. Si bien estos estudios presentaron una unión satisfactoria, se confirmó la formación de los compuestos intermetálicos Pt_3Zr y $Pt_{11}Zr_9$ en la zona de reacción.

Existe un informe de *M.H. Cooper*, presentado en el *CAN Conference, Ottawa* 1983, que se utiliza como referencia en el trabajo de *K. Bhanumurthy et al.* [44], donde se

presentan uniones directas de Zr-2,5%wtNb con un acero al carbono ASTM A 106B, sin el empleo de materiales intermedios. En este trabajo no se realizó una caracterización detallada de la microestructura en la interfase.

Asimismo *K. Bhanumurthy* realizó uniones directas de Zr-2,5%wtNb pero en este caso con el acero inoxidable martensítico ASTM 403, en el rango de temperaturas 1023-1123 K. En ese trabajo se hizo una descripción más detallada de los cambios microestructurales en los dos materiales mostrando la presencia y crecimiento de α -Zr adyacente en la zona de interdifusión.

1.9. Referencias Bibliográficas.

- [1] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, Oxford (1947) 12.
- [2] J. Crank, *Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford (1975) 1-27.
- [3] H. Mehrer. *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [4] P. Shewmon. *Diffusion in Solids*. 2nd ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2016).
- [5] R. H. Barrer. *Diffusion In And Through Solids*. Cambridge University Press (1951) 47-50.
- [6] A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen, S.V. Divinski. *Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2014) 239-291
- [7] C. Corvalán Moya, M. Iribarren, N. Di Lalla, & F. Dymant. *Grain boundary diffusion and segregation of Cr in α -Zr*. *Journal of Nuclear Materials*, **382**(1) (2008) 35–38.
- [8] K. Linga Murty and I. Charit. *An Introduction to Nuclear Materials*. Wile-VCH Singapore (2013) 11-27.
- [9] F. Dymant & C.M. Libanati. *Self-diffusion of Ti, Zr, and Hf in their hcp phases, and diffusion of Nb95 in hcp Zr*. *Journal of Materials Science*. **3**(4)(1968) 349–359.
- [10] M. Neumann, P. Scharwaechter, A. Seeger, W. Frank, K. Freitag, M. Konuma & G. Majer. *Radiotracer Study of the Self-Diffusion in Sodium at Low Temperatures*. *Defect and Diffusion Forum*. **143-147** (1997) 85–90.
- [11] G.M. Hood. *Point defect diffusion in α -Zr*. *Journal of Nuclear Materials*. **159** (1988) 149–175.
- [12] U. Köhler & C. Herzig. *On the correlation between self-diffusion and the low-frequency LA $\frac{2}{3}$ (111) phonon mode in b.c.c. metals*. *Philosophical Magazine A*, **58**(5) (1988) 769–786.
- [13] G. Neumann. *Diffusion Mechanisms in Metals*. *Defect and Diffusion Forum*, **66-69** (1991) 43–64.
- [14] A. Seeger. *A Critical Look at the Mechanisms of Self-Diffusion in Metals*. *Defect and Diffusion Forum*. **143-147**(1997) 21–36.
- [15] C. Herzig. *Soft Phonons and Diffusion Systematics in BCC Transition Metals and Alloys*. *Defect and Diffusion Forum*. **95-98** (1993) 203–220.
- [16] C. Herzig, U. Köhler & S.V. Divinski. *Tracer diffusion and mechanism of non-Arrhenius diffusion behavior of Zr and Nb in body-centered cubic Zr–Nb alloys*. *Journal of Applied Physics*. **85**(12)(1999), 8119–8130.
- [17] C. Herzig & U. Köhler. *The influence of scandium on the anomalous self-diffusion in b.c.c.-zirconium*. *Acta Metallurgica*. **35**(7) (1987). 1831–1837.
- [18] G. Neumann, V. Tölle, C. Tuijn & H. Bakker. *A modified thermodynamic model for the impurity diffusion via nearest- and next-nearest neighbour jumps in body-*

- centred cubic metals of the groups V and VI. Physica B: Condensed Matter*, **233**(2-3 (1997) 161–172.
- [19] G.V. Kidson, G.J. Young, *Self and solute diffusion in zirconium I. The diffusion of ^{60}Co in β Zr*. *Phil. Mag.* **20** (1969) 1047-1055.
- [20] J.L. Azar, *Difusión de Ni en volumen de Zr y aleaciones de Zr-Nb*, Tesis de Maestría, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires, Argentina (1995).
- [21] L.I. Nicolai, R.H. de Tendler. *Chromium diffusion in zircaloy-4*. *Journal of Nuclear Materials.* **82** (1979) 439-443.
- [22] C. Herzig, J. Neuhaus, K. Vieregge, & L. Manke. *Fast Impurity Diffusion of Co and Fe in β -Zr and β -Zr-Alloys*. *Materials Science Forum.* **15-18** (1987) 481–486.
- [23] H. Nakajima, G.M. Hood, R.J. Schultz, *Diffusion of ^{59}Fe in single-crystal α -Zr*. *Philosophical Magazine B.* **58** (1988) 319-337.
- [24] G.V. Kidson, *The diffusion of ^{58}Co in oriented single crystals of α -zirconium*. *Philosophical Magazine A.* **44** (1981) 341-355.
- [25] G.M. Hood, R.J. Schultz, *Ni diffusion in Zr and Zr alloys*, *Mater. Sci. Forum* **15**. (1987) 475-480.
- [26] R. Tendler, C.F. Varotto, *Chromium diffusion in α -zirconium*. *Journal of Nuclear Materials.* **44** (1972) 99-101.
- [27] R.A. Pérez & F. Dymont. *Lead diffusion in α -Zr*. *Applied Physics A: Materials Science & Processing.* **68**(6) (1999) 667–671.
- [28] G.M. Hood, H. Zou, R.J. Schultz, J.A. Roy and J.A. Jackman. *Hf diffusion in pure and ultrapure α -Zr*. *Journal of Nuclear Materials.* **189** (1992) 226-230.
- [29] R.A. Pérez, H. Nakajima & F. Dymont. *Diffusion in α -Ti and Zr*. *Mater Trans.* **44**(1) (2003) 2–13.
- [30] J.A. Gordillo, R.A. Pérez, M. Iribarren & N. Di Lalla. *Experimental determination of U diffusion in α -Zr*. *Journal of Nuclear Materials.* **462** (2015) 85–90.
- [31] I. Ritchie & A. Atrens. *The diffusion of oxygen in alpha-zirconium*. *Journal of Nuclear Materials.* **67**(3)(1977)254–264.
- [32] R.A. Pérez & F. Dymont. *Lead diffusion in α -Zr*. *Applied Physics A: Materials Science & Processing.* **68**(6) (1999) 667–671.
- [33] C.O. De González & E.A. García. *Determination of the diffusion coefficients of oxygen in zirconium by means of XPS*. *Applied Surface Science.* **44**(3) (1990) 211–219.
- [34] M.J. Iribarren. *Difusión en interfaces : sistema Zr-Nb*. Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires (1994).
- [35] M.J. Iribarren & F. Dymont. *^{95}Zr Diffusion along the α/β interphase boundaries of a Zr-2.5Nb alloy*. *Journal of Nuclear Materials.* **161**(2)(1989) 148–152

- [36] M.J. Iribarren, O. Agüero & F. Dymont. *Co-Diffusion Along the Alpha/Beta Interphase Boundaries of a Zr-2.5%Nb Alloy*. *Defect and Diffusion Forum*. **194-199** (2001) 1211–1216.
- [37] M.J. Iribarren & F. Dymont. *⁶³Ni Bulk Diffusion in Zr-20%Nb*. *Defect and Diffusion Forum*. 66-69 (1991) 515–520.
- [38] H.I.Shaaban, F.H. Hammad, *Investigation of Diffusion-Bonding Between Zircaloy-4 and 304 Stainless Steel*. *Journal of Nuclear Materials*. **71** (1978) 277-285.
- [39] H.I. Shaaban, F.H. Hammad, J.L. Baron, *Diffusion-Bonding of Stainless Steel to Zircaloy-4 in the Presence of an Iron Intermediate Layer*. *Journal of Nuclear Materials*. **78** (1978) 431-433.
- [40] P.Gr. Lucuta , I. Patru, F. Vasiliu, *Microstructural Features of hot Pressure Bonding Between Stainless Steel type AISI-304 L and Zircaloy-2*. *Journal of Nuclear Materials*. **99** (1981) 154-164.
- [41] M. Taouinet, S. Lebaili, N. Souami, *Characterization of the interface to diffusion bonding of zircaloy-4 and stainless steel*. *Phys. Procedia*. **2** (2009) 1231-1239.
- [42] K. Bhanumurthy, J. Krishnan, G.B. Kale, S. Banerjee. *Transition joints between Zircaloy-2 and stainless steel by diffusion bonding*, *J. Nucl. Mater.* **217** (1994) 67-74.
- [43] M. L. Wayman, P.R. Smith, M.G. Whirght. *The Diffusion Bonding of Zr-21/2% Nb to Steel*. *Metal. Trans. A*. **17** (1986) 429-434.
- [44] K. Bhanumurthy, R.V. Patil, D. Srivatsava, P.S. Gawde, G.B. Kale. *Diffusion reaction between Zr-2.5 wt% Nb alloy and martensitic grade 403 stainless steel*. *Journal of Nuclear Materials*. **297** (2001) 220-229.

CAPÍTULO 2.

Espectroscopia de ablación inducida por láser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)

En este capítulo se realiza una presentación de la técnica LIBS, con una breve referencia histórica, una descripción de una configuración básica de un equipo comercial (como el empleado en los trabajos presentados en esta tesis), las ventajas y desventajas de la utilización de la técnica para determinar concentraciones y/o perfiles de concentración, la interacción de la radiación laser con la materia, las principales aplicaciones (particularmente a la difusión), y a partir de allí los trabajos de puesta a punto, optimización y calibración de nuestro equipo a las tareas de medición de coeficientes de difusión posteriormente desarrolladas en capítulos siguientes.

La técnica LIBS, que en sus siglas en inglés es **Laser Induced Breakdown Spectroscopy**, (*Espectroscopia de Ablación Inducida por Láser*, en español), es una técnica que utiliza la emisión de átomos, moléculas y iones para identificar los elementos presentes en una sustancia. Esta técnica también es conocida con otros nombres como:

1. LIPS (*Laser-induced plasma spectroscopy*): Espectroscopía de plasma inducido por láser.
2. LSS (*Laser spark spectroscopy*): Espectroscopía de chispa inducida por láser.

Existen variantes de esta técnica que dependen principalmente de la forma como se trata el material ablacionado y del tipo de detector usado. Algunas de ellas son (se mencionan las siglas y nombres en inglés):

Tabla. 2.1. Diferentes técnicas que usan el plasma generado por laser.

LA-ICP-MS	<i>Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry</i>	[1]
LAOCIS	<i>Laser ablation-optical cavity isotopic spectrometer</i>	[2]
LEAFS	<i>Laser-excited atomic fluorescence spectrometry</i>	[3]
LEI	<i>Laser-enhanced ionization</i>	[4]
LEP-EAS	<i>Liquid electrode plasma atomic emission spectrometry</i>	[5]
LIF	<i>Laser-induced fluorescence</i>	[6]
LAIP	<i>Laser Ablation Induced Photoacoustics</i>	[7]
LIBS-Raman	<i>Laser induced Breakdown Raman Spectroscopy</i>	[8]
LAMIS	<i>Laser Ablation Molecular Isotopic Spectroscopy</i>	[9]

Las referencias indicadas pertenecen a trabajos seleccionados realizados con estas técnicas

Tabla 2.2. Reseña histórica del LIBS. [13, 14]

Año	Suceso	Año	Suceso
1960	Primer láser en funcionamiento	1997	Aplicación del LIBS para identificar pigmentos en obras de arte
1962	Se emplea plasma generado por láser para analizar la composición de la superficie de un material sólido	1998	análisis de suelo subsuperficial por penetrómetros basados en LIBS
1964	Primer reporte de un plasma generado de un gas	1999	Estudio con LIBS en la acumulación de trazas de metales en los dientes
1964	Se inventa el láser de estado sólido Nd:YAG, el láser más empleado para realizar LIBS	2000	Primer reporte analítico que utiliza un láser de pulsos en femtosegundos para realizar LIBS
1966	Se emplea LIBS para análisis de Ni y Cr en sustratos metálicos de Fe	2000	Demostración de LIBS en un Rover para Marte (NASA)
1970	Se comparan regímenes de Q-Switch para su empleo en LIBS	2001	Medida de difusión en volumen y borde de grano con LIBS
1972	Análisis de aceros empleando LIBS con Nd:YAG en modo Q-switch	2004	Utilización de filamentación en aire para realizar estudios a distancia en LIBS
1983	Aplicación de LIBS al análisis de aerosoles de materiales contaminados	2006	Aplicación de femto LIBS para el estudio de bacterias
1984	Se demuestra la aplicabilidad del LIBS en análisis de líquidos	2007	Uso de la relación de líneas de emisión de Ca para la estimación de la dureza en tejidos calcificados
1987	Se emplea LIBS como herramienta de diagnóstico en la industria nuclear	2008	Adaptación de LIBS para uso con detector en aplicaciones lab-On-a-Chip
1992	Se demuestra la aplicabilidad del LIBS para análisis a distancia	2008	Estudio de perfiles en recubrimientos de superaleaciones usando LIBS - femtosegundos
1996	Se desarrolla el primer equipo portátil de LIBS para el análisis de contaminantes	2009	Utilización de LIBS para detección de explosivos
1995	Se reporta el primer Múltiple-pulso LIBS para su uso en muestras de acero	2010	Imágenes elemental obtenidas por LIBS en muestras biológicas
1996	Se reporta el uso de LIBS empleado fibra óptica para conducir el haz láser	2012	Aplicación de la técnica LIBS en la obtención de perfiles de difusión en aleaciones de Zr y aceros inoxidables.

En la *Tabla 2.2* se encuentran resumidos de forma breve los sucesos importantes en la historia de la técnica; si bien se viene desarrollando desde los años 60's de la mano de la invención del láser en conjunto con estudios de los procesos de ablación, prácticamente entre los años 80 y 90's fue cuando empezó a tomar forma la técnica propiamente dicha, siendo la explosión de sus potenciales y aplicaciones del año 2000 en adelante.

Este avance va unido con el desarrollo de mejores y más compactos sistemas láser. El primer trabajo de LIBS fue reportado por los investigadores *T. R. Loree* y *L.J. Radziemski* llamado *Laser Induced Breakdown Spectroscopy: a Technique for Atomic Detection and Molecular Identification*, publicada en *Los Alamos Conference on Optics '81*, 1981 [10].

La técnica LIBS se puede definir a partir de dos de sus propiedades: una tiene que ver con la duración del pulso láser, que puede ser de micro (10^{-6}), nano (10^{-9}), pico (10^{-12}) o femto (10^{-15}) segundos. La otra propiedad es la cantidad de pulsos láser que es capaz de realizar el equipamiento por cada muestreo, lo cual clasifica la técnica en LIBS de pulso sencillo, doble pulso (en diferentes configuraciones) o multipulso [11 - 13].

2.1. ¿En que consiste la técnica LIBS?

En este trabajo denominaremos esta técnica por las siglas **LIBS**, como se mencionó al comienzo de esta sección, ya que actualmente es la más conocida. La técnica LIBS consiste en la obtención de un espectro de emisión de una muestra determinada por la detección de la radiación generada en un proceso de ablación.

Dicho proceso es el resultado de la aplicación de un haz de láser pulsado que es focalizado en un área muy chica (pocos μm^2) de la superficie del material; la interacción láser – materia produce dos procesos necesarios para la técnica: ablación (desprendimiento de material) y excitación térmica electrónica de las especies recién ablacionadas por la formación de un plasma.

Posteriormente, al producirse el enfriamiento del plasma, los estados electrónicos de las especies presentes vuelven a su estado fundamental, haciendo que se generen emisiones de radiación característica, que son detectadas y procesadas para la obtención del espectro esperado.

De esta descripción se desprende que la técnica tiene la capacidad de analizar cualquier sustancia independientemente de su estado de agregación, ya sean sólidos, líquidos o gases, incluso en coloides como aerosoles, geles y otros. Debido a

que todos los elementos de la tabla periódica emiten luz cuando son excitados convenientemente, la técnica puede potencialmente resolver la composición elemental de cualquier muestra [15 - 17].

Hay que mencionar, que en el proceso de ablación y formación del plasma puede ocurrir la recombinación de especies atómicas, dando como resultado fracciones moleculares que presentan emisiones características propias del material base del cual provienen. A continuación, se muestra en la figura 2.1 una representación esquemática del equipamiento utilizado por esta técnica, y básicamente idéntico al utilizado en esta tesis.

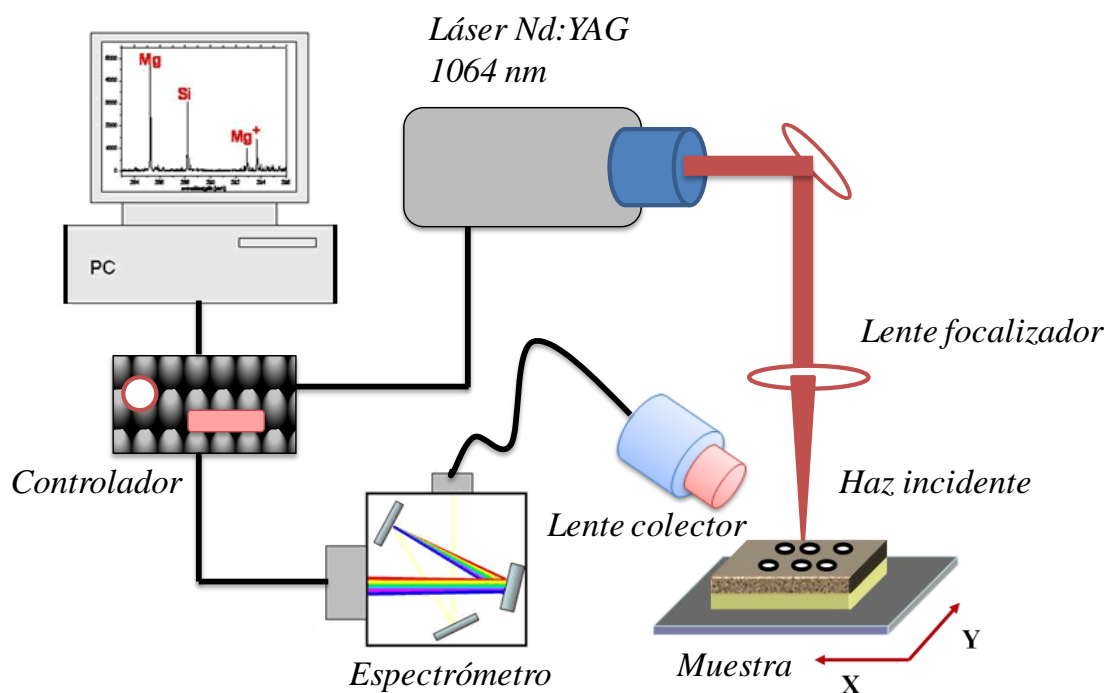


Figura 2.1. Esquema de los componentes principales del equipo LIBS.

2.3. Configuración del equipo LIBS.

Como se mencionó anteriormente, el equipamiento LIBS tiene los siguientes componentes básicos que a continuación se describen de manera general.

2.3.1. Láser.

Un láser, cuyas siglas en inglés son *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (amplificación de luz por emisión estimulada de radiación traducido al castellano) es un dispositivo que utiliza la emisión inducida o estimulada para generar o amplificar la radiación electromagnética en el intervalo de la longitud de onda de la

radiación óptica, produciendo un haz de luz coherente que viaja a 300.000 km/s. Se considera láser al haz de luz que presenta las siguientes propiedades:

1. Monocromática: radiación compuesta de ondas de la misma longitud de onda.
2. Coherente: las ondas mantienen la fase relativa al desplazarse. Al resto de las radiaciones ópticas se las denomina incoherentes.
3. Direccional: al alejarse de la fuente la dispersión de la radiación es muy pequeña.

Estas características hacen que la radiación láser pueda lograr densidades de energía muy elevadas (dadas en mJ), que casi no disminuyen al aumentar la distancia a la fuente. Por ello el láser se ha convertido en una herramienta muy utilizada en la tecnología a nivel industrial, médico, de investigación, comunicaciones, etc., cada vez en un número mayor de aplicaciones. Por sus características el uso del láser tiene efectos potenciales dañinos para la salud que deben ser evaluados y tenidos en cuenta para decidir cuáles deben ser las condiciones de trabajo en el laboratorio.

Un laser consta básicamente de tres partes: un material (que puede ser sólido, líquido o gas) con electrones a estimular, esto se conoce como el *medio activo del láser* o, a veces, el *medio de amplificación*. Un medio que sirva para estimular los átomos, como un tubo de flash o incluso, otro láser, denominado *lámpara de bombeo*; y, por último, una *cavidad óptica*, que sirva para que los fotones producidos por la pre-excitación ofrecida por la lámpara flash, sean reflejados dentro del cristal para que se produzca la amplificación de la radiación (**figura 2.2a**).

Existen varios mecanismos para producir la emisión láser, pero todos coinciden en la liberación de radiación por sobre la excitación electrónica de los estados fundamentales, ya sea atómica o molecular, por medio de un bombeo continuo; un ejemplo de ello es el láser de neodimio. En este caso, los electrones de los átomos del cristal de neodimio (*medio de amplificación*) son excitados por una lámpara estroboscópica (*de tungsteno generalmente*) la cual contiene la energía en las bandas de absorción del neodimio. Los electrones previamente excitados caen rápidamente de forma no radiativa hacia un nivel metaestable que, en el caso del neodimio es el ${}^4F_{3/2}$ permanece un tiempo relativamente largo y luego vuelve a decaer lentamente al nivel fundamental y al nivel ${}^4I_{11/2}$ (**figura 2.2b**). Los electrones que se desexcitan espontáneamente desde el nivel metaestable ${}^4F_{3/2}$ al nivel ${}^4I_{11/2}$ producen una emisión de luz a 1064 nm.

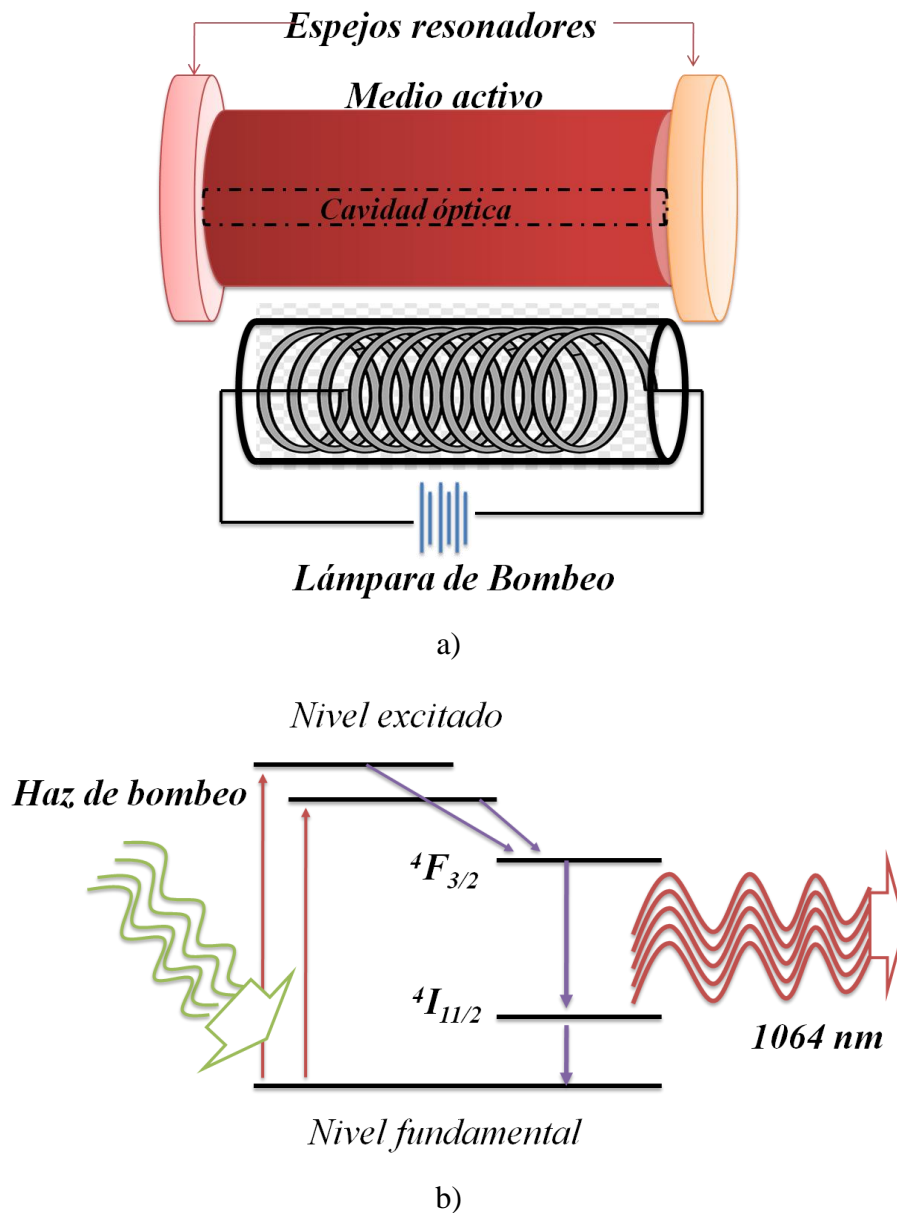


Figura 2.2. Partes principales de un láser de estado sólido. Niveles electrónicos del átomo de Neodimio involucrados en la generación de radiación a 1064 nm usada para láser.

Algunos de éstos se emiten en el ángulo correcto para reflejarse por los *espejos resonadores* de la cavidad un número elevado de veces. Esto ocasiona que el medio activo entre en la condición de inversión de población (en donde las pérdidas de la cavidad son inferiores a la ganancia del medio activo) es decir, fotones que sobreexcitan a átomos ya excitados. Cuando esto sucede, los electrones de dichos átomos sobreexcitados emiten dos fotones (uno nuevo más el fotón original) al caer al estado energético más bajo, en el caso del neodimio al nivel $4I_{11/2}$. Como consecuencia, se

produce un efecto de amplificación (un aumento en la cantidad de luz). Este fenómeno llamado *emisión estimulada*, es el principio básico del funcionamiento del láser.

Tabla. 2.3. Calcificación de medios activos para láseres de uso común.

Gaseoso	Helio-Neón	632,816 nm en aire, que 632,991 nm en el vacío
	Dióxido de Carbono	infrarrojo lejano a 10,6 μm
	Nitrógeno	UV a 337 nm
	Excimer	UV menor a 337 nm
	Argón	514 nm - 488 nm
Líquidos	Rodamina 6G	Rango de operación ultravioleta, visible o infrarrojo,
Sólido	Materiales dopados con tierras raras	
	Láser neodimio-YAG, YAG dopado con erbio trivalente	1064 nm - 532 nm 2900 nm - 1645 nm
	YAG dopado con tulio trivalente	2015 nm
	YAG dopado con holmio trivalente	2090 nm
	Láser de fibra dopada con erbio	1064 nm - 532 nm
	Materiales dopados con metales de transición	
	Láser de rubí (Cristal de zafiro dopado con cromo trivalente).	694,3 nm
	Láser de zafiro dopado con titanio trivalente	650 nm - 1100 nm
	Láser de Alejandrita, aluminato de berilio dopado con cromo trivalente	infrarrojo cercano a 750 nm
	Semiconductores	
	Diodos láser	920 nm - 1650 nm
	Láser de punto cuántico	1,3 μm
	Láser de cascada cuántica (QCL)	3,0 μm - 300 μm

Existen diferentes tipos de láseres que, dependiendo principalmente del material del cual está hecho el medio activo, pueden ser: *láseres de estado gaseoso*, donde el gas o mezcla de gases está contenido en un tubo de vidrio cerrado; *láseres de estado líquido*, también llamados *láseres de colorante*, formados por soluciones compuestas por un colorante orgánico y un medio líquido; y por último los *láseres de estado sólido* (que son los más comunes), que emplean como medio activo típicamente vidrios, cristales, fibras dopadas y semiconductores. En la *Tabla 2.3* se presentan los medios activos más comunes.

Independientemente de las características y material activo del cual está hecho el láser, a éstos se los puede dividir también en dos grandes grupos: los láseres *continuos* y los láseres *pulsados*. Los láseres pulsados son los que utiliza la técnica LIBS, debido a que cuando el haz pulsado incide en la superficie del material se genera el fenómeno de ablación, un fenómeno de vital importancia en esta técnica.

Estos láseres pueden emitir un tren de pulsos largos (μs) en lo que se llama régimen libre (*free running*) o en un pulso corto de nanosegundos (*Q-Switch*). Para los láseres pulsados el mecanismo de Q-Switch puede ser de dos tipos: *activo* (requieren de una diferencia de potencial externa para funcionar) generalmente constituido por un cristal tipo *KDP* (KH_2PO_4) que posee propiedades electro-ópticas que producen un cambio del índice de refracción del cristal en función del campo eléctrico aplicado y los dispositivos tipo Q-Switch *pasivos* (no requieren de estimulación externa), que son absorbentes saturables, es decir que dejan pasar la radiación cuando han alcanzado un cierto umbral de saturación. A su vez estos sistemas tienen la posibilidad de emitir múltiples pulsos con unos cuantos microsegundos de separación entre ellos.

2.3.2. Sistema Óptico.

El sistema de *focalización* del haz láser consiste en una o más lentes, que se encargan de hacer incidir el pulso láser en la mínima porción de superficie de la muestra posible (si la muestra está en estado sólido, en particular), más un sistema de lentes colectores de la radiación generada por el plasma LIBS cuya función es la de redirigir dicha radiación a un juego de fibras ópticas.

En la **figura 2.3** se muestra un esquema sencillo del sistema focalizador. Independientemente de que el sistema esté constituido por una o varias lentes, siempre hay 3 parámetros básicos que lo definen: El diámetro de punto focal (d), la profundidad de foco (l) y la distancia focal (f). Consecuentemente, existe un área en el plano focal de la lente (o del sistema de lentes), de diámetro d , donde se concentra la mayor parte de la energía del haz láser enfocado, que estará directamente relacionada con el diámetro del cráter producido.

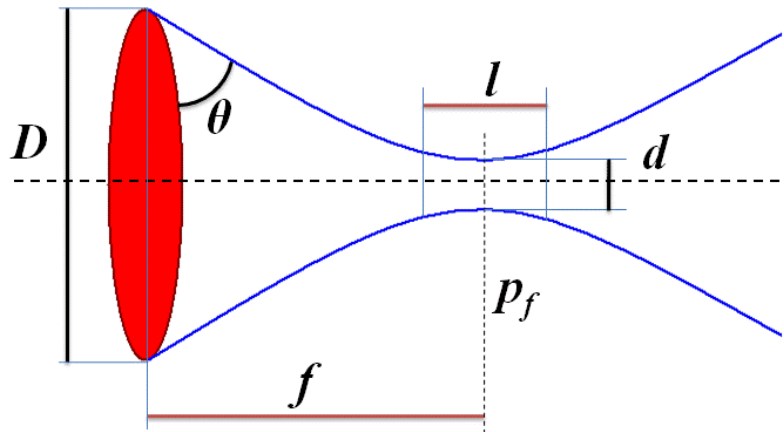


Figura 2.3. Esquema de lente focalizador: distancia focal (f), diámetro del Haz (D), profundidad de foco (l), ángulo de divergencia (θ), plano focal (p_f) y diámetro del haz en el plano focal (d).

La profundidad de foco l , es una medida de la tolerancia de la lente a los desvíos desde el plano focal y se calcula por medio de la ecuación (2.1),

$$l = (\sqrt{2} - 1) \frac{\theta}{D} f^2 \quad (2.1)$$

que depende del *ángulo de divergencia* (θ) y del diámetro del *haz del láser* D .

La distancia focal f , que está definida como la distancia entre la lente y el área de la superficie de impacto en el *plano focal* (p_f), está relacionada con el tamaño del haz focalizado r en dicho plano focal, a través de la expresión planteada por *J.L. Beduneau* y *Y. Ikeda* [18]:

$$r = \left(\frac{2\lambda}{\pi} \right) \left(\frac{f}{D} \right) \quad (2.2)$$

La asociación entre la distancia focal y la profundidad de foco en el sistema de focalización, determina el tamaño de punto focal y, por ende, la aplicación de una alta o baja densidad de potencia del haz de radiación en la superficie del material.

El sistema *colector*, también puede estar formado por una o más lentes, y es el encargado de formar un haz paralelo a partir del haz emitido por el plasma que LIBS genera en el proceso de ablación, que por lo general es divergente, haciéndolo llegar en forma paralela a la fibra óptica.

La *fibra óptica* es la encargada de llevar la radiación al espectrómetro; dependiendo del material del cual fue construida, tiene un rango de absorción medible experimentalmente. La gráfica de la **figura 2.4** muestra el espectro de transmisión

relativa de varias fibras ópticas en el rango del UV-visible, el rango de longitudes de onda de mayor transmitancia, definiendo las características de trabajo de todo el sistema.

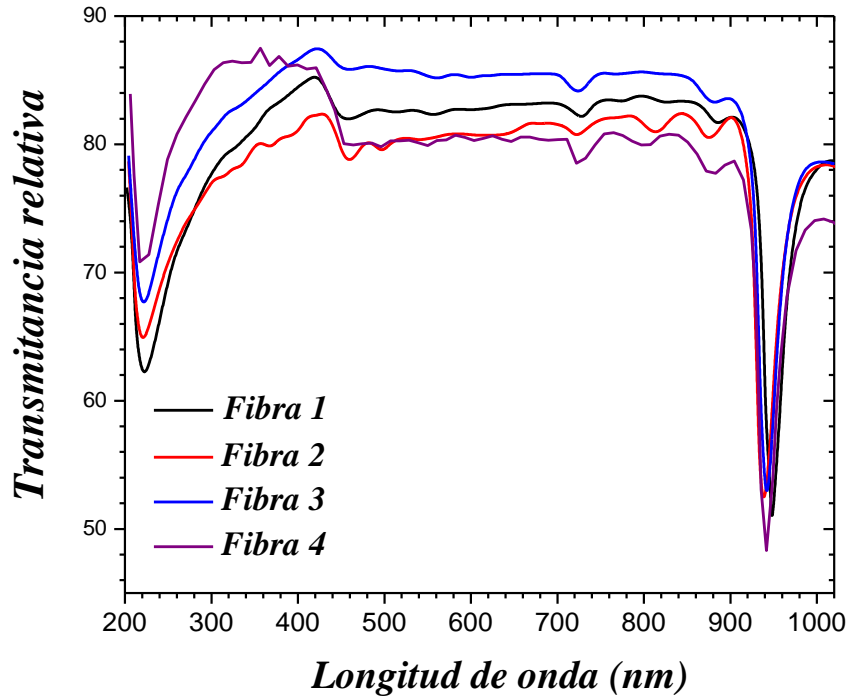


Figura 2.4. Espectro de transmitancia de varias fibras ópticas tipo *UV-SR* de diámetro de núcleo de $600 \mu\text{m}$ y $1,88 \text{ m}$ de longitud.

La fibra óptica tiene la desventaja de disminuir la resolución espectral del sistema de detección. Esto se debe a que, al utilizar una fibra óptica para llevar la luz hasta el monocromador, no es posible utilizar su rendija de entrada, con lo cual la resolución del instrumento de detección en general será menor si se compara con el caso de enfocar la luz con un sistema de lentes y emplear el menor tamaño posible de rendija del monocromador.

Por lo tanto, si se desean realizar experimentos para determinar constantes espectroscópicas de los parámetros del plasma donde se requiere de la mayor resolución posible, es preferible utilizar un sistema compuesto por lentes en vez de fibras ópticas.

Sin embargo, si se está realizando un experimento con el objetivo de determinar la composición cualitativa o cuantitativa de un determinado material, sería más adecuado utilizar una fibra óptica. En la mayoría de los casos en el uso de la técnica LIBS, si bien la resolución es un factor importante, no es el factor determinante, debido a que el objetivo es poder identificar las líneas de emisión espectral, lo que puede ser realizado sin mayores inconvenientes mediante el empleo de una fibra óptica.

2.3.3. Sistema de detección (espectrómetro).

Este sistema está formado un monocromador más un detector y es el encargado de transformar la radiación proveniente de la fibra óptica en señales eléctricas que serán enviadas a un ordenador para su posterior procesamiento.

La radiación policromática emitida por el microplasma se difracta mediante la dispersión del elemento en un espectro clasificado espacialmente. Los *monocromadores* o *policromadores* comúnmente utilizados son los de rejillas fijas tipo *Echelle* y las rejillas de difracción móviles tipo *Czerny-Turner*. Hoy en día, los elementos más utilizados son las rejillas de difracción reflectante que están definidas por su resolución espectral, es decir, por el número de líneas por milímetro que poseen.

Los espectrómetros comercialmente accesibles se pueden clasificar en dos categorías: secuenciales y simultáneos. Los monocromadores de la primera categoría permiten el ajuste gradual de las longitudes de onda. La medición secuencial es universal, pero el análisis multielemental requiere mucho tiempo.



Figura 2.5. Espectrómetro tipo *Echelle*.

En la disposición básica de *Czerny-Turner*, la fuente de radiación se enfoca en la rendija de entrada y después de la colimación, incide en la rejilla de difracción donde se distribuye espectralmente. La rendija de salida permite que solo una parte estrecha de la radiación distribuida llegue al detector. La selección de la longitud de onda de la parte observada de la radiación se realiza mediante la rotación de la rejilla.

La segunda categoría es la de los espectrómetros simultáneos, *policromadores*, que permiten la determinación multielemental al mismo tiempo. La radiación que ingresa a la división espectral por la rendija de entrada, se distribuye espectralmente por la rejilla de difracción como en el caso del dispositivo secuencial. La selección de la longitud de

onda para la detección se fija mediante las posiciones de varias ranuras de salida. A cada rendija de salida le sigue un fotomultiplicador que registra la señal que pertenece a una transición espectral específica.

El *detector* es una pieza clave para lograr realizar un análisis en LIBS, bien sea el diagnóstico del plasma o análisis cualitativos y cuantitativos. El más utilizado en LIBS es la cámara de *Dispositivo de Carga Acoplada CCD*. Este sistema consta de un circuito integrado grabado sobre una superficie de silicio formando elementos sensibles a la luz denominados píxeles. Este dispositivo convierte los fotones recibidos del monocromador en electrones emitidos cuya energía es proporcional a la del fotón incidente. Estos electrones son atrapados en un pozo de potencial y el manejo de este pozo mediante programas computacionales es lo que brinda la información del sistema.

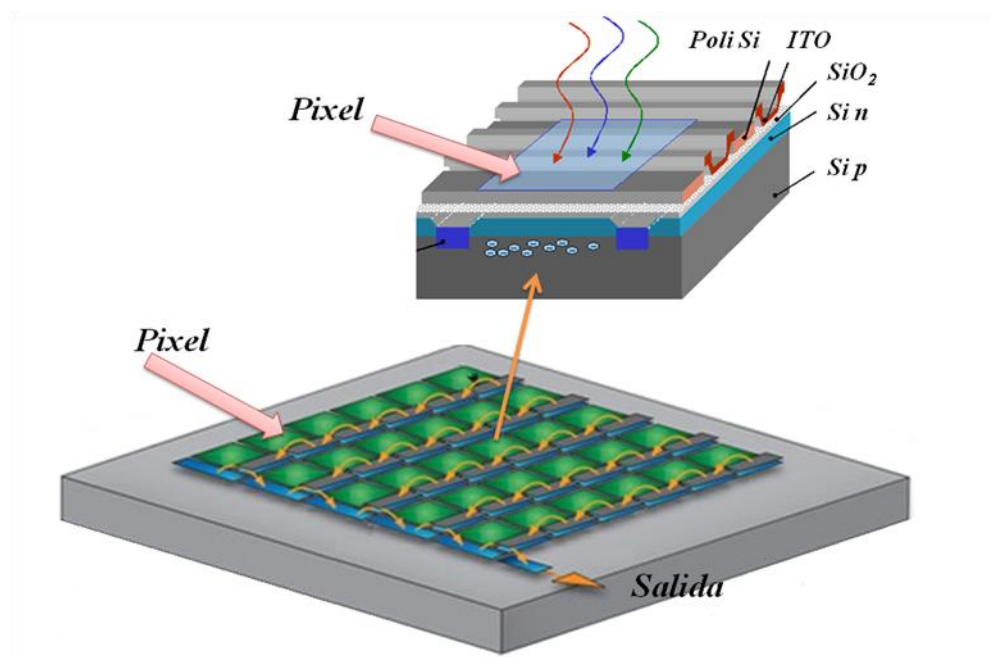


Figura 2.6. Esquema de un detector *Dispositivo de Carga Acoplada CCD*.

La **figura 2.6** muestra el esquema de un CCD. Cuando es acoplado a un monocromador tipo *Echelle*, la lectura de los datos no es pixel a pixel sino de forma matricial, es decir que la carga es desplazada línea por línea, la computadora tiene identificada la matriz de los píxeles por lo tanto el programa lee un conjunto de datos proveniente de la línea (la columna de la matriz).

2.3.4. Sistema de control.

El espectro del plasma producido por el haz pulsado del láser cambia rápidamente en el tiempo. El gráfico de la **figura 2.7** muestra el proceso temporal de la técnica LIBS.

En el primer instante las emisiones son mayoritariamente de luz blanca, es decir un espectro continuo donde la radiación predominante es la de frenado o Bremsstrahlung inverso, así como la recombinación de radiación y la presencia de electrones e iones libres. Esta etapa no es de interés ya que no hay información de las especies presentes.

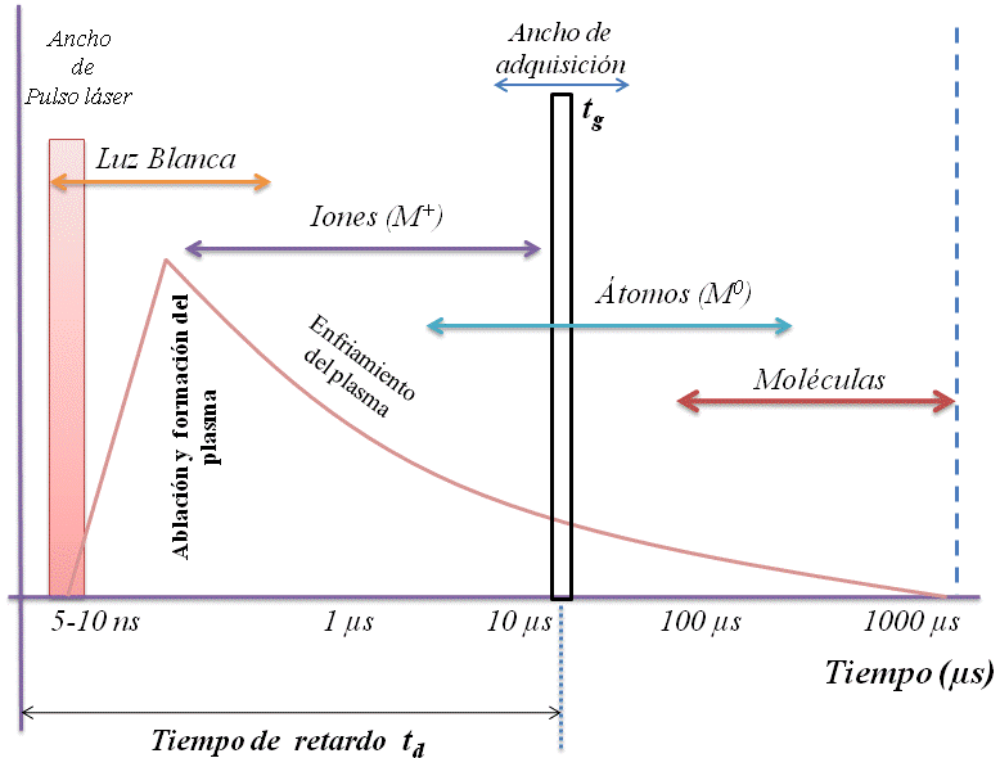


Figura 2.7. Esquema de evolución temporal de la emisión de radiación producida por plasma LIBS.

El equipamiento LIBS debe estar provisto de un sistema de control que sincronice temporalmente el sistema de disparo del láser Q-Switch con el momento de la adquisición de la radiación (cuando el plasma se haya enfriado lo suficiente) llamado *tiempo de retardo* (t_d) y el *tiempo de integración* (t_g) (en el que se toman los datos), todo esto con el fin de obtener en diferentes instantes de tiempo la información de las especies iónicas, atómicas e incluso emisiones de transiciones moleculares [13, 15, 17].

Como ejemplo se muestra la variación de intensidad de una muestra de Zr-1,8%wt Sn realizada en el laboratorio en la **figura 2.8**. La secuencia comienza varios μs después del pulso láser y se descartan los espectros en tiempos de retardo cercanos al evento del pulso láser, donde la radiación de luz blanca es predominante sobre las líneas de emisión característica.

A medida que se toman espectros a t_d más alejados, se observa la disminución en la intensidad de las líneas de emisión, junto con una disminución de la línea base producida por la presencia de la radiación del continuo que persiste en el plasma.

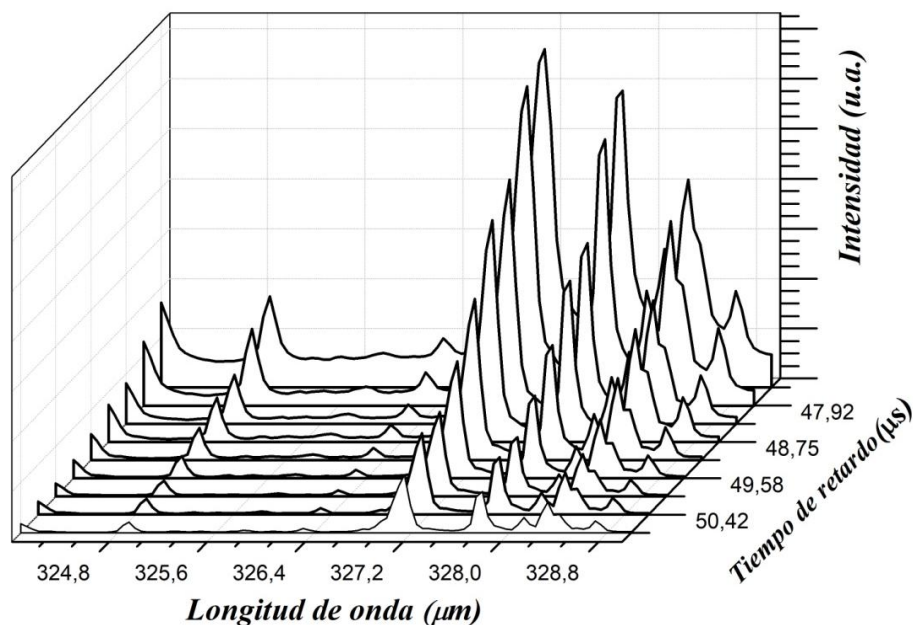


Figura 2.8. Secuencia de espectros LIBS de una muestra aleación de Zr-1,8%wt Sn en función del tiempo de retardo (t_d) realizado en el laboratorio – División Difusión, CAC.

Tabla 2.4. Patentes que muestran diferentes configuraciones de equipamiento para aplicaciones LIBS.

Número de patente	Nombre	Año
US5757484	Standoff Laser Induced Breakdown Spectroscopy penetrometer system	[19] 1998
US5847825	Apparatus and method for detection and concentration measurement of trace metals using Laser Induced Breakdown Spectroscopy	[20] 1998
US6147754A	Laser Induced breakdown Spectroscopy soil contamination probe	[21] 2000
US6944204	Laser Induced Breakdown Spectroscopy with second harmonic guide light	[22] 2005
US7092087	Laser Induced breakdown Spectroscopy for specimen analysis	[23] 2006
WO2010/146199A2	Instantaneous identification and characterization of samples using the dynamic combination of laser ablation and mathematical algorithms	[24] 2010
US20120033212A1	Laser Induced Breakdown Spectroscopy instrumentation for real time elemental analysis	[25] 2012
US8687189	Analysis of arrays by Laser Induced Breakdown Spectroscopy	[26] 2014
US20170045459A1	Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) apparatus for analyzing biological samples	[27] 2017

Teniendo en cuenta los componentes principales de la técnica se han desarrollado diferentes configuraciones, en la siguiente *Tabla 2.4* se encuentran algunas patentes que relacionan diferentes configuraciones de equipamiento LIBS según se use esta técnica con algún fin específico.

2.4. Ventajas y desventajas de la técnica LIBS.

La técnica LIBS presenta varias ventajas en comparación con otras técnicas de determinación de composición elemental. Las más importantes son [13, 16]:

1. Es un procedimiento rápido, en algunos casos no invasivo. Muchas veces, cuando se usa un láser pulsado, puede considerarse a la técnica como no destructiva, dependiendo de las condiciones con las que el operador ajuste el equipamiento y de la relación entre el tamaño de la marca del cráter formado y del tamaño de la muestra
2. Dependiendo de las condiciones ópticas, las muestras pueden ser analizadas en estado sólido, líquido o gaseoso.
3. Para un análisis rápido, no se requiere de preparación previa de la muestra y ésta puede tener cualquier geometría.
4. Como se explicó en la sección anterior, la técnica puede tener configuraciones portátiles, para eventuales utilizaciones en trabajos de campo.
5. La técnica tiene la capacidad de hacer análisis en porciones de muestra muy pequeñas, del orden de los *nanogramos*.
6. Permite el análisis de materiales extremadamente duros, difíciles de digerir, disolver o físicamente inaccesibles, donde se puede resolver con análisis remoto.
7. Teniendo las condiciones necesarias, los tiempos de análisis son sumamente breves, prácticamente en tiempo real.

De la misma manera, la técnica LIBS, como toda técnica analítica, presenta ciertas desventajas. Las más importantes son:

1. El análisis cuantitativo en LIBS normalmente está afectado por fenómenos de interferencia (incluyendo el efecto matriz) lo que, en ciertos casos lo limita a ser una herramienta de análisis semi-cuantitativo.
2. Por la naturaleza de la técnica, la superficie de la muestra es afectada, eso hace que cuando las muestras a analizar sean de tamaño pequeño y/o donde las

marcas del haz sean apreciables, la técnica pase a ser de carácter parcialmente destructivo.

3. La técnica no detecta trazas que estén por debajo de concentraciones de ng/l .

Aún teniendo en cuenta estas limitaciones, la técnica LIBS actualmente es una buena candidata en un amplio rango de aplicaciones industriales y medioambientales, tales como en las detecciones de elementos en metales puros y aleaciones, en suelos, en la caracterización de muestras arqueológicas y obras de arte, etc.

Para entender el fenómeno en el cual se fundamenta esta técnica, es necesario estudiar el proceso de ablación láser y la teoría de equilibrio termodinámico del plasma. En la siguiente sección se explicará la interacción del láser con la materia y como la emisión de las especies presentes se ve afectada por ella.

2.5. Interacción del pulso láser con la materia.

Cuando la radiación electromagnética emitida por un láser pulsado incide sobre la superficie de un material se producen diversos fenómenos: reflexión, transmisión, dispersión o *scattering*, y absorción. La energía absorbida por el material puede, a su vez, dar lugar a: emisión de luz (fluorescencia y/o fosforescencia); calentamiento, fusión y/o vaporización del material; generación de reacciones químicas, y/o generación de plasma. La presencia y eficiencia de uno u otro fenómeno dependerá de las propiedades del material, de la irradiancia del láser (definida como la potencia por unidad de área, medida en W/cm^2) y de su longitud de onda (λ), de acuerdo a la ecuación [28, 29]:

$$I = \frac{E_p \pi D_l^2}{4\tau_p f^2 \lambda^2} \quad (2.3)$$

Donde E_p es la energía del haz del láser sin focalizar y τ_p el tiempo de duración del pulso láser, que puede variar típicamente entre unas decenas de microsegundos (10^{-6} s) a unos pocos femtosegundos (10^{-15} s), de acuerdo al tipo de láser usado. En general, se denominan láseres de pulsos largos a aquellos cuya duración es del orden de los microsegundos o superiores, láseres de pulsos cortos a aquellos cuya duración es del orden de los nanosegundos, y láseres de pulsos ultracortos a aquellos cuya duración es del orden de los picosegundos o femtosegundos.

En el caso de materiales sólidos no transparentes si la irradiancia es menor a 10^4 W/cm^2 la superficie del material absorberá parte de la luz (el resto será reflejado o dispersado por la superficie) en una región que puede variar entre 1 a 100 μm dependiendo del material y de la longitud de onda del láser. La energía absorbida interactúa con los electrones de las especies que constituyen el material (átomos, moléculas), excitándolos, por ejemplo, aumentando la energía cinética de los electrones libres en metales, o generando vibraciones en dieléctricos. La desactivación de estas especies puede dar lugar a la emisión de luz (fluorescencia o fosforescencia) o generar calor.

Con estos valores de irradiancia cualquier cambio a nivel molecular o atómico que pueda presentarse en la muestra será reversible, siempre y cuando no se produzca algún tipo de reacción química irreversible. Si la irradiancia es superior a los 10^9 W/cm^2 el material se vaporiza violentamente y se produce el fenómeno de ablación el cual se describe en detalle a continuación [13, 15, 17].

2.6. Ablación láser.

El término ablación láser se refiere al proceso de remoción de material desde una superficie sólida cuando la misma es irradiada con un haz láser de adecuada irradiancia (**figura 2.9**). En general el proceso de ablación está acompañado por otros dos fenómenos: la generación de luz y de sonido.

La emisión de luz se produce porque el material que interactúa con el láser es vaporizado violentamente (a razón 750 $K/\mu s$), se rompen los enlaces de las estructuras que ligan a los átomos y estos se excitan e ionizan formando un plasma, este plasma es extremadamente caliente (las temperaturas son del orden de los 15.000 K) además se produce un incremento igualmente violento de la presión, del orden de 10^8 Pa , generándose así una diferencia de presiones entre la zona del plasma y la atmósfera que lo rodea. Este proceso genera una onda de choque que se percibe como un *chasquido*.

El registro de la onda sonora producida por este chasquido, ha dado lugar a la técnica *Photoacoustic Induced by Laser Ablation*, LAIP [7], que puede ser aplicada por ejemplo para el control de calidad de limpieza de superficies o como método para determinar umbrales de ablación láser.

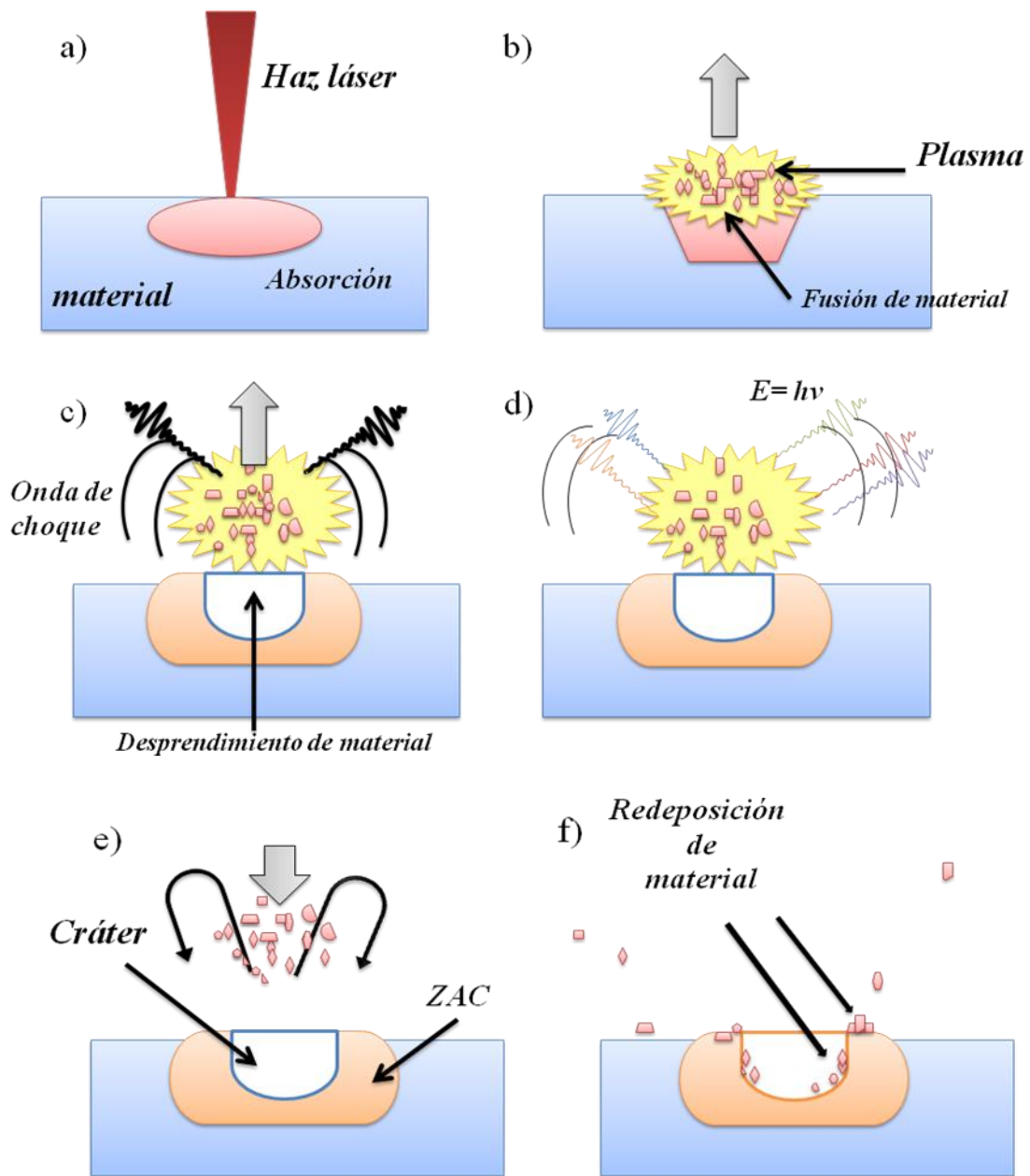


Figura 2.9. Secuencia de eventos en el fenómeno de ablación inducida por láser: a) Interacción láser-materia, b) calentamiento, c) expansión y formación de la onda de choque, d) emisión y enfriamiento, e) Redeposición de material en la superficie del material y f) reformación del cráter (se puede observar que parte del material redepositado cae dentro del cráter [30]).

El umbral de ablación es un parámetro que se define como la potencia mínima por unidad de área necesaria para producir ablación. Este parámetro depende de dos factores: las características de la emisión del láser, particularmente la duración del pulso y la longitud de onda de irradiación y de las propiedades del material que son básicamente su absorción a la longitud de onda de irradiación, el tipo de enlace químico que lo caracteriza, su tensión de evaporación y la rugosidad de la superficie de las muestras.

2.6.1. Ablación con láseres de pulsos cortos.

La ablación con láseres de pulsos cortos genera cráteres que suelen no tener límites perfectamente definidos, con crestas y con material redepositado en los bordes y el fondo proveniente de la resolidificación. Además, la forma y la duración del plasma generado también son afectadas. Ahora, dado que la región de ablación suele ser de mayor superficie que de volumen en el cráter formado, se define una *zona afectada por el calentamiento (ZAC)*, que no solo se manifiesta superficialmente, si no también volumétricamente hacia el interior del material, como se muestra en la **figura 2.9**.

Este fenómeno ocurre debido a que el pulso láser incidente tiene una duración temporal mayor que el tiempo de la difusión térmica del calor en el material. En lo que respecta al plasma generado por láseres de pulsos cortos se ha demostrado que durante los primeros nanosegundos de vida del mismo hay interacción con la zona final del pulso láser que lo generó. Esta interacción se denomina apantallamiento y provoca una disminución en la eficiencia de la energía depositada sobre la muestra, en otras palabras, disminuye la eficiencia de la ablación. Durante el proceso de absorción la radiación electromagnética del pulso láser interactúa con los electrones de los átomos.

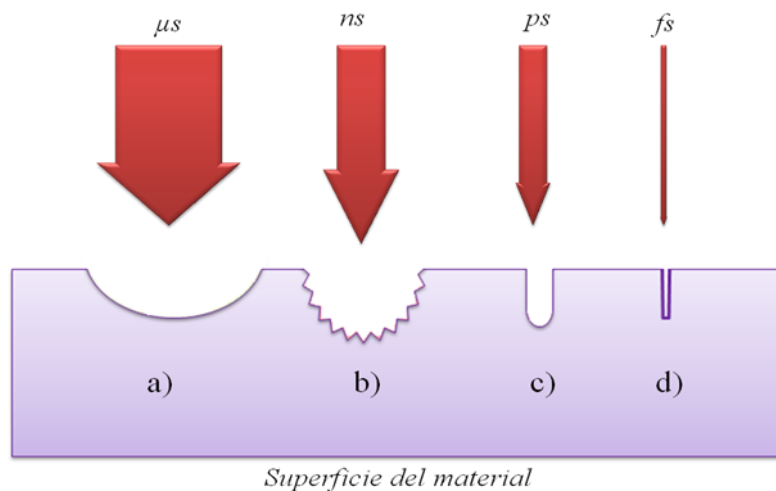


Figura. 2.10. Esquema general de la morfología de los cráteres formados en la superficie para diferentes tipos de pulsos láser, a) microsegundos, b) nanosegundos, c) picosegundos y d) femtosegundos [13, 17].

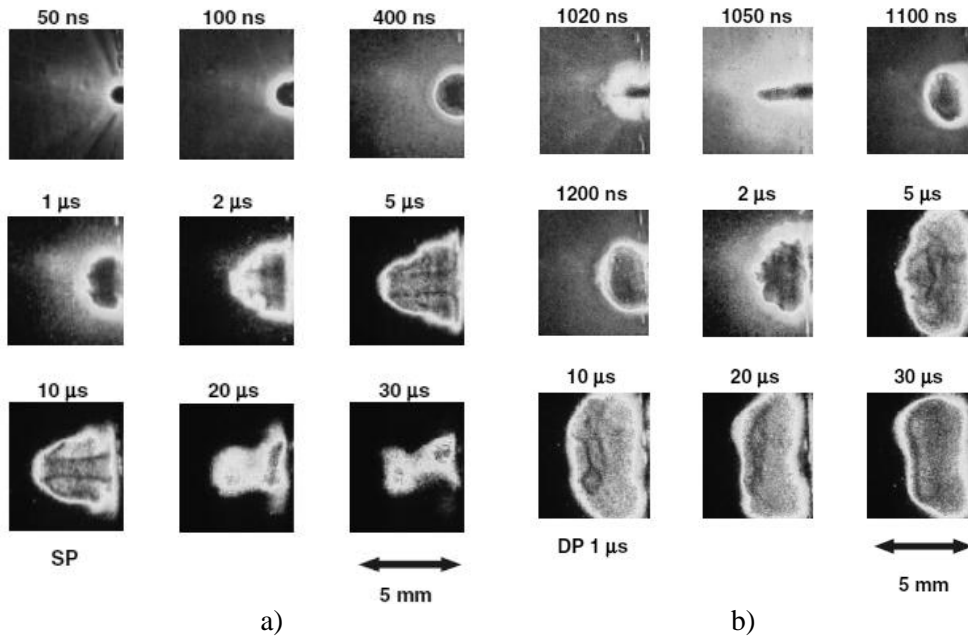


Figura 2.11. Evolución del plasma después del impacto de un pulso láser ($\lambda = 532 \text{ nm}$, 170 mJ): a) 20 ns , b) $1 \mu\text{s}$ [31].

Cuando se trabaja con láseres de pulsos cortos es común determinar los umbrales de ablación en términos de la fluencia del láser, la que se define como la energía del pulso por unidad de área y puede estar expresada en J/cm^2 y está dada por la ecuación:

$$w_2 \approx 2,44\lambda \frac{f}{w_1} \quad (2.4)$$

w_1 es el diámetro del haz de láser antes de la focalización, f es la distancia focal y λ la longitud de onda del láser. La cantidad de material ablacionado es proporcional al tamaño del plasma formado y depende de la potencia del láser, la fluencia, la longitud de onda del mismo y la duración del pulso. En consecuencia, el tamaño y forma del cráter también se ven influenciados.

Como se ha mencionado anteriormente, la duración del pulso del láser afecta de manera considerable la forma, la duración del plasma y el volumen de muestra evaporado. La **figura 2.11** [31] muestra como varía el plasma con dos pulsos de láser diferentes. Esto trae como consecuencia que el espectro de emisión obtenido sea diferente. En la **figura 2.12** puede verse el espectro de emisión de una lámina de titanio producida por un láser de nano y uno de femtosegundos [32]. A pulsos cortos (femtosegundos), la intensidad de los picos es menor, aunque presentan menor ruido de fondo, a diferencia del espectro obtenido a un pulso de láser en nanosegundos donde se muestran una mayor intensidad de las líneas de emisión.

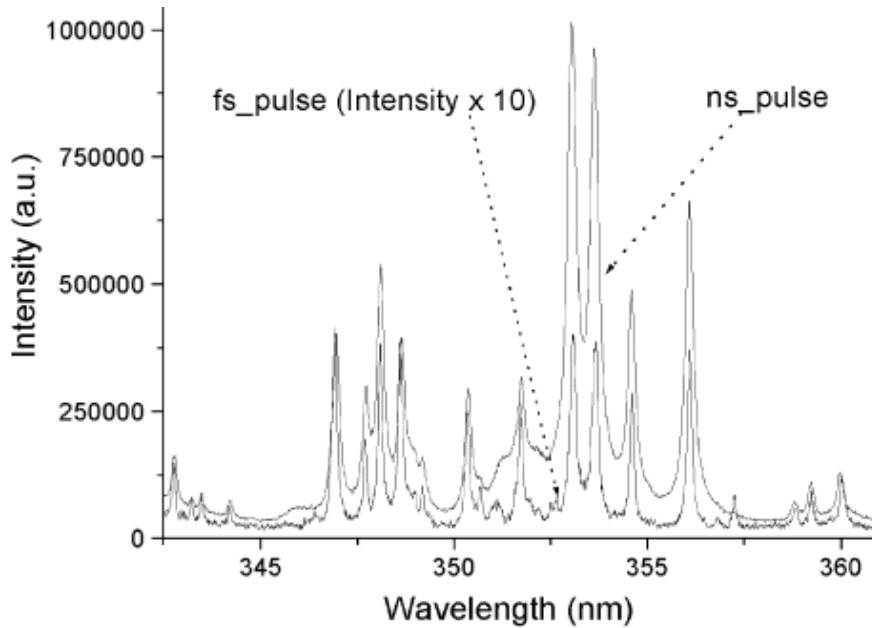


Figura 2.12. Espectros de emisión de Ti con pulsos láser de diferente duración (en *ns* y *fs*) [32].

2.7. Equilibrio termodinámico local del plasma. (*Local Thermodynamic Equilibrium, LTE*).

En el proceso LIBS, la evolución del plasma es un proceso largo comparado con los tiempos de vida media del pulso del láser y de la emisión de radiación de las especies presentes en el material. Por lo tanto, la emisión de plasma no es una consecuencia directa del mecanismo de foto-excitación. Para explicar este fenómeno, es necesario considerar la forma de la excitación térmica de los electrones, que es un proceso secundario inducido por la formación del plasma. Debido a la naturaleza de las partículas que componen el plasma, se esperaría que la excitación, la evolución de la cinética, ionización y la distribución correspondiente a las energías emitidas por dichas especies sirvan para contribuir a la descripción total del estado del sistema. Estos fenómenos son modelados por las funciones de *Planck*, *Maxwell*, *Boltzmann* y *Saha*.

La distribución de los diferentes estados energéticos de las especies presentes en equilibrio está definida por la temperatura. El equilibrio termodinámico completo existe cuando todas las distribuciones de dichas formas de energía pueden ser descritas a una misma temperatura. Este estado de equilibrio se conoce como equilibrio termodinámico local (o en inglés, *Local Thermodynamic Equilibrium LTE*) [13, 15, 17]. En este caso los procesos de colisión electrónica son más importantes que los procesos de emisión de radiación, de manera que la energía radiante de no-equilibrio se puede despreciar. Para cada punto es posible encontrar un parámetro que satisface la temperatura de *Boltzmann*,

y las distribuciones *Saha* y *Maxwell*. En consecuencia, una única temperatura de excitación electrónica en el plasma T , y su correspondiente densidad electrónica, son los datos que se utilizan para describir las características del plasma.

Con respecto a los constituyentes del plasma, es necesario distinguir entre los elementos químicos (cuya concentración se quiere medir en la muestra) y las especies que corresponden a diferentes etapas de ionización de un mismo elemento presente en el plasma. Por convención, la notación espectroscópica indica las especies en estado neutro como (I) y en el primer estado de ionización como (II). Por ejemplo, al Pb^0 , se lo designa como Pb (I) y al Pb^+ como Pb (II). Si es necesario, pueden incluirse los datos de estados de ionización más altos (III, IV, etc.).

En condiciones de LTE, la población de los niveles excitados para cada especie sigue una distribución de *Boltzmann* de la forma:

$$N_i^s = \frac{g_i}{U^s(T)} n^s e^{-E_i/kT} \quad (2.5)$$

En la ecuación, N_i^s indica la densidad de población del nivel excitado i de la especie s , g_i y E_i son el peso estadístico y la energía de excitación del nivel, respectivamente. n^s es la densidad total de las especies en el plasma, k es el constante de *Boltzmann* y $U^s(T)$ es la función de partición interna dada por:

$$U_{(T)}^s = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} \quad (2.6)$$

La condición de que los estados atómicos e iónicos deberían ser poblados y despoblados predominantemente por colisiones electrónicas en lugar de por la radiación, requiere una densidad de electrones que garantice una tasa de colisión alta. El límite inferior de la densidad electrónica correspondiente, η_e , está dada (en cm^{-3}) por el criterio *McWhirter*:

$$n_e \geq 1,6 \times 10^{12} T^{1/2} (\Delta E)^3 (\text{cm}^3) \quad (2.7)$$

donde ΔE (en eV) es la energía de transición más alta para que la condición se cumpla y T (K) es la temperatura del plasma. Este criterio es una condición necesaria, aunque no suficiente para LTE y suele cumplirse durante las primeras etapas de vida del plasma, sin embargo, es difícil de satisfacer para los estados donde E es grande. Para cualquier η_e , es posible encontrar altos niveles de excitación, donde los estados son lo suficientemente cercanos como para satisfacer la ecuación (2.7). En este caso, el plasma se dice que está parcialmente en equilibrio local (partial LTE).

Como ya se ha mencionado, los plasmas LTE pueden ser caracterizados por una única temperatura, la temperatura de excitación, que controla la población de los niveles atómicos e iónicos y debe ser la misma que la de ionización, que a su vez determina la distribución de los átomos de un mismo elemento en las diferentes etapas de ionización. Esta última distribución se describe por la ecuación de *Saha*, cuya expresión es:

$$n_e \frac{n^{II}}{n^I} = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{2U^{II}(T)}{U^I(T)} e^{-E^{II}/kT} \quad (2.8)$$

2.7.1. Medición de la temperatura del plasma.

Existen muchos métodos para la determinación de la temperatura del plasma sobre la base de las intensidades de las líneas absolutas o relativas de las especies, dependiendo de las condiciones experimentales. Bajo la hipótesis de LTE, la temperatura del plasma se puede calcular a partir de la relación de intensidades de un par de líneas espectrales procedentes de diferentes niveles superiores del mismo elemento en la etapa de ionización. De hecho, suponiendo que la población de un nivel obedece a una distribución de *Boltzmann* correspondiente a la transición entre el nivel superior i y el inferior j se determina:

$$e_{ij} = \left(\frac{hc}{4\pi} \right) \frac{A_{ij} g_i}{\lambda_{ij} U^s(T)} \cdot n^s e^{-E_i/kT} \quad (2.9)$$

donde λ_{ij} , A_{ij} y g_i son la longitud de onda, la probabilidad de transición y el peso estadístico para el nivel superior, respectivamente, c es la velocidad de la luz, h es la constante de *Planck* y los otros símbolos ya se han definido. Una fórmula alternativa en términos de la intensidad de la línea es:

$$I_{ij} = \frac{A_{ij} g_i}{U^s(T)} \cdot n^s e^{-E_i/kT} \quad (2.10)$$

Ahora, considerando dos líneas, λ_{ij} y λ_{mn} , de la misma especie, caracterizadas por diferentes valores de la energía de nivel superior ($E_i \neq E_m$), la relación de intensidades relativas puede utilizarse para calcular la temperatura del plasma como:

$$T = \frac{E_i - E_m}{kLn \left(\frac{I_{mn} g_i A_{ij}}{I_{ij} g_m A_{mn}} \right)} \quad (2.11)$$

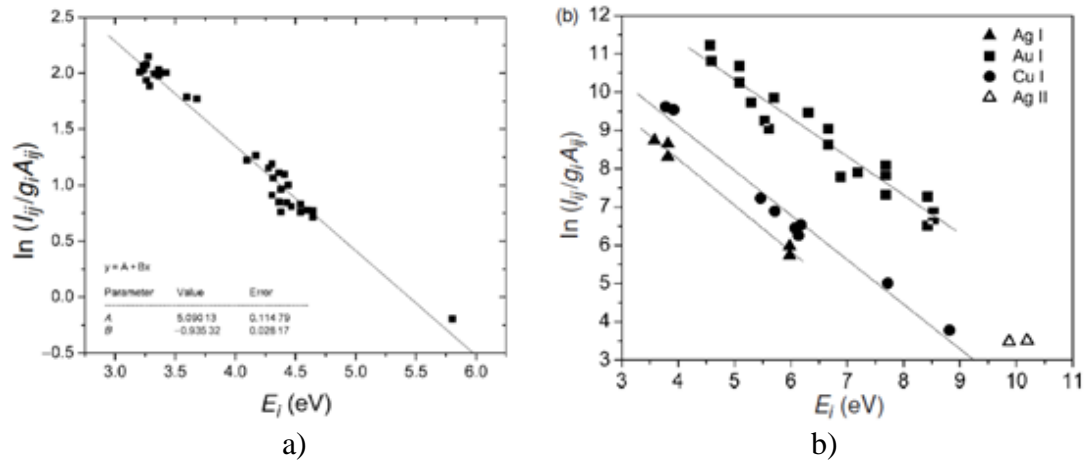


Figura 2.13. Gráfico de Boltzmann para las líneas de emisión de:
a) Fe en una aleación de Al, b) constituyentes de una muestra de joyería [16].

Una vez más, se utiliza la ecuación de *Boltzmann* (ecuación (2.10)) para relacionar la población de un nivel excitado i , la densidad n^s total de s especies en el plasma y la ecuación (2.9) para representar la intensidad de la transición de partida con el nivel i . Después de la linealización de la expresión (2.10), se obtiene:

$$\ln\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_i}\right) = \ln\left(\frac{n^s}{U^s(T)}\right) - \frac{E_i}{kT} \quad (2.12)$$

El trazado de la ecuación (2.12) de varias combinaciones de líneas de emisión atómica e iónica de un determinado elemento resulta ser una línea cuya pendiente es inversamente proporcional a la temperatura de los electrones, cuando el plasma cumple con la LTE, como se muestra en los gráficos de la **figura 2.13**. Adicionalmente, a partir de esta recta puede obtenerse la densidad electrónica definida por la ecuación (2.7) [17, 33].

Algunos autores tienen formas particulares de aplicar las ecuaciones de densidad electrónica relacionando las intensidades de las líneas de emisión generadas por la evolución del plasma con la concentración de una determinada especie química presente en la muestra.

Teniendo en cuenta el plasma en equilibrio termodinámico local (LTE) descrito anteriormente (para una ventana temporal de la adquisición de la señal dada), la intensidad de dicha señal corresponde a la transición electrónica entre dos niveles energéticos E_f a E_i . Teniendo en cuenta las ecuaciones mencionadas en la sección

anterior, se puede relacionar la intensidad de la señal con la concentración por medio de la siguiente expresión:

$$I_{ij} = FC^s A_{ij} \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{U^s(T)} \quad (2.13)$$

Donde C^s y F son, respectivamente, la concentración de la especie y un factor constante, resultado de la normalización de las concentraciones de todas las especies presentes en la muestra. Dicho factor F está asociado a la eficiencia del sistema colector del equipo. Al sacar logaritmos a ambos lados de la ecuación (2.13) y al reemplazar los términos de la ecuación general de la recta, se obtiene:

$$\text{Ln}\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_i}\right) = \text{Ln}\left(\frac{FC^s}{U^s(T)}\right) - \frac{E_i}{kT} \quad (2.14)$$

que es la forma linealizada de la ecuación (2.13). I_{ij} es el área de la señal de emisión, los valores de A_{ij} , g_i , y E_i se obtienen por medio de una base de datos (ver sección 2.9.3) $U^s(T)$ es la función de partición obtenida experimentalmente a través de la ecuación (2.6) y T es la temperatura del plasma, que es obtenida de la ordenada al origen en el gráfico de *Boltzmann*. Por tanto, F y C^s son valores que se pueden determinar a partir de los datos experimentales.

Esta densidad electrónica está íntimamente relacionada con la concentración de las especies presentes en el plasma y, por ende, con el volumen de muestra vaporizado. Por eso a partir de los parámetros de la LTE recién mencionados y de las condiciones experimentales del proceso de LIBS, se puede determinar cualitativa, semi-cuantitativa y en algunos casos cuantitativamente la presencia de una determinada especie en la composición de una dada muestra.

De manera cualitativa se emplea LIBS para determinar la presencia o no de algún elemento de interés. Se ha propuesto en la industria automotriz, por ejemplo, utilizar la técnica para examinar de manera cualitativa la presencia de Sn, Ni, Pb y Cu en recubrimientos de cojinetes de autos, así como la relación Sr/Ca, Mg/Ca en muestras arqueológicas de dientes de *Homo Sapiens* [34] entre otros ejemplos.

Para realizar un análisis cuantitativo es muy común la utilización de curvas de calibración por medio de un estándar interno, el cual presenta una señal de emisión fija y de concertación conocida. En particular se utiliza la relación entre la línea de emisión de la especie de interés y la línea de un estándar interno de concentración conocida. Ejemplos de análisis cuantitativos son: el trabajo de *Sarkar* [35], donde se realizaron

curvas de calibración para la determinación de B y Li en suelos; las curvas de calibración para determinar composición de algunos elementos trazan en aleaciones de Cu realizadas por *F. Colao et al.* [36] y de Cr en suelo realizadas por *B. Bousquet et al.* [37]. En aleaciones metálicas, se reportan resultados de curvas de calibración de elementos traza en algunos aceros que son consistentes con otras técnicas de análisis como ICP o absorción atómica (AA). En particular, en el laboratorio de la *División Difusión*, se ha tenido la oportunidad de realizar curvas de calibración de diferentes especies químicas en aleaciones base Zr, como ejemplo se muestran calibraciones de Sn y Nb en la **figura 2.14** [38, 39].

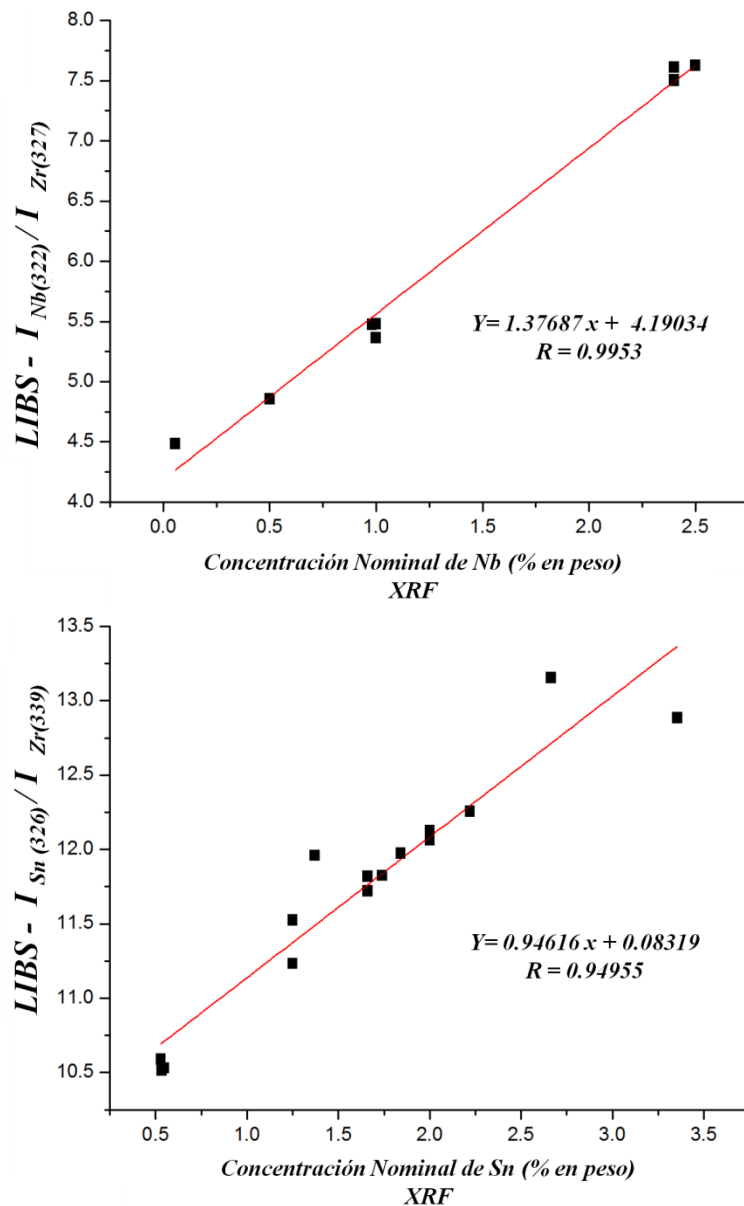


Figura 2.14. Curvas de calibración para la determinación de a) Nb y b) Sn en Zr.

Tabla 2.5. Límites de detección de varias especies reportados en diferentes matrices.

<i>Elemento</i>	<i>Concentración en Partes por millón (ppm)</i>	<i>Líneas de emisión evaluadas Longitud de onda λ (nm)</i>
<i>Ag en aleación de cobre</i>	3,00	338,29
<i>Al en agua</i>	10,0	309,27
<i>Ba en suelo</i>	26,0	493,41
<i>Be en suelo</i>	1,00	313,04
<i>C en aceros</i>	80,0	193,09
<i>C en aire</i>	36,0	833,51
<i>Ca en agua</i>	0,30	393,37
<i>Cd en suelo</i>	18,0	No especificado
<i>Cl en aire</i>	90,0	837,59
<i>Cr en aceros</i>	24,0	425,2
<i>Cr en aceros</i>	6,00	267,72
<i>Cr en suelo</i>	8,00	425,44
<i>Cr en agua</i>	100	283,56
<i>Cu en aleaciones base</i>		
<i>Aluminio</i>	10,0	324,75
<i>Cu en agua</i>	7,00	324,75
<i>Cu en suelo</i>	20,0	Análisis multivariado
<i>F en aire</i>	20,0	685,6
<i>F en aire</i>	40,0	685,6
<i>Fe en aleación de cobre</i>	20,0	358,12
<i>Fe en agua</i>	30,0	373,49
<i>Hg en aire</i>	5 ppb	253,65
<i>Mg en aleaciones base</i>		
<i>Aluminio</i>	0,50	285,2
<i>Mn en aleaciones base</i>		
<i>Aluminio</i>	2,00	403,1
<i>Mn en suelo</i>	7,0	403,45
<i>Na en agua</i>	0.55	588,99
<i>Ni en aleación de cobre</i>		
	10,0	349,4
		341,5
<i>Ni en aceros</i>	50,0	231,60
<i>Ni en aguas</i>		
	18,0	341,5
		352,4
		361,9 nm
<i>Ni en suelo</i>	20,0	Análisis multivariado
<i>Pb Concreto</i>	10,0	405,78
<i>Pb en suelo</i>	5,00	405,78

2.8. LIBS y sus aplicaciones.

Desde el punto de vista analítico LIBS ofrece las siguientes ventajas para aplicaciones en la industria y la producción: no tiene ningún tipo de condicionamiento para la forma y tamaño de las muestras, las mismas no requieren preparación previa, la técnica es fácilmente adaptable a línea de producción y brinda la posibilidad de realizar análisis remoto. Estas ventajas implican una mayor velocidad de análisis y un menor costo operativo, comparado con técnicas analíticas tradicionalmente utilizadas en la industria.

Entre los distintos materiales de impacto industrial que se han analizado con LIBS sobresalen los metales y sus aleaciones. Particularmente el acero es el que más atención ha acaparado, debido a su amplia utilización en las más diversas áreas y procesos productivos. Por ejemplo, se ha empleado la técnica LIBS en una configuración doble pulso para realizar la detección de C, P, S, Mn, Ni, Cr y Si en acero [40, 41], habiéndose obtenido límites de detección que van desde los 7 a los 11 $\mu\text{g/g}$. También se ha empleado LIBS para cuantificar el contenido de C en aceros en la región del ultravioleta en vacío (se detectaron líneas de emisión del C en la región de 97 nm) [42].

También el bronce y el oro han sido ampliamente estudiados por LIBS. Por ejemplo, empleando una configuración de doble pulso se realizó la caracterización de muestras de bronce sumergido en agua de mar [43], también Au, Ag, Cu y Pd en piezas de orfebrería [44], Pb en pinturas [45], análisis elemental de suelos [46] y se han caracterizado aleaciones líquidas, mediante la utilización de sondas que soportan altas temperaturas aplicadas directamente en el área de producción [47, 48].

No hay que dejar de lado el empleo de esta técnica en la determinación de espesores en pinturas automotrices, así como Al y Zn sobre chapas en procesos de galvanizado etc. [49, 50]; también se han estudiado perfiles de sulfato en concreto haciendo el seguimiento de las líneas de emisión del S [51]. La *Tabla 2.5* presenta los límites de detección reportados por varios autores en distintas matrices, nótese que los *límites de detección (LOD)* van de las milésimas de ppm a los centenares de ppm.

2.9. LIBS en el estudio de la Difusión.

El uso del LIBS ha aumentado significativamente en los últimos años fundamentalmente por su versatilidad, al punto de que se está comenzando a usar en el área de difusión en sólidos como herramienta de análisis. Inicialmente, la técnica fue utilizada para medir espesores en recubrimientos. Trabajos realizados por *Hrdlicka et al.*

[52] y Novotny *et al.* [53], presentan perfiles de profundidad Zn y Fe en acero galvanizado. Además, Ardakani *et al.* [54], realizaron análisis numéricos de perfiles de profundidad en diferentes espesores de láminas de cobre unidas a sustratos de acero y aluminio. Abdelhamid *et al.* [55] realizaron trabajos en muestras arqueológicas donde se evalúan recubrimientos de Au y de Cu. D. K. Das *et al.* [56] reportan perfiles de concertación en la zona de interdifusión de una súper-aleación a base de Ni la cual ha sido recubierta con una barrera térmica utilizando un láser con pulsos de femtosegundos. Es de destacar el gran trabajo experimental para obtener los perfiles y su comparación con perfiles obtenidos con la técnica EPMA (de uso convencional en este tipo de análisis), sin embargo, no se reportan valores concretos de coeficientes de difusión de ninguno de los elementos presentes en el sistema.

Los dos primeros trabajos en medir coeficientes de difusión (y los únicos hasta el inicio de esta tesis) a partir de perfiles LIBS, son los reportados en la literatura por Chan Gyu Lee *et al.* [57, 58], que han realizado perfiles de Al en Ni y Al en β -Ti a disolución infinita a temperaturas entre 1000 y 1300 °C, obteniendo valores de coeficiente de difusión y energías de activación similares a los reportados por otros autores utilizando técnicas convencionales.

Si bien en la industria nuclear la técnica LIBS ya se está aplicando, no existen registros en estudios de difusión en materiales irradiados y/o no irradiados. En el 2013 se presentó una tesis realizada en la *División Difusión*, a partir de la cual se pudo publicar en 2015 [59] un trabajo en el que se presentaron resultados semi-cuantitativos del uso de la técnica LIBS en el estudio de la difusión de Fe y Cr en Zr-2,5%wtNb y en pares de difusión de esta aleación con aceros inoxidable de uso nuclear. Este trabajo fue referenciado por Jing Chen *et al.* [60, 61], en el estudio de difusión aplicada en sistemas similares (Fe-Cr-Al alloy / Zry-4). También se usó como referencia de la aplicación de la técnica LIBS para la obtención de valores de coeficiente de difusión D por Ji-Hun Kim *et al.* [62], donde se mide el D del Cu en aleaciones Sn-Pb.

2.10. Configuración del equipamiento y optimización de parámetros operacionales.

En esta sección se mencionará la configuración del equipo utilizado, los diferentes parámetros operacionales que se tuvieron en cuenta y resultaron relevantes en función de las necesidades requeridas en este trabajo. Se comentarán también los algoritmos utilizados para la identificación, tratamiento y análisis de los datos obtenidos, con el fin

de mejorar la calidad de los espectros medidos y de obtener, a partir de ellos, los perfiles de concentración característicos del proceso de difusión en sólidos.

Hay que resaltar que, en el transcurso de este trabajo, la habilidad y dominio de los parámetros experimentales relacionados con la técnica LIBS, fueron resultado de diferentes actividades propias realizadas de nuestro grupo, así como de la interacción con otros grupos de investigación, donde se pudieron compartir las experiencias en la implementación de la técnica y en la forma de adaptarla a los experimentos que conciernen al tema específico de este trabajo.

2.10.1. Especificaciones y optimización de nuestro equipo LIBS.

El equipo utilizado en el desarrollo de esta tesis es un *Ocean Optics LIBS 2500 plus*™ perteneciente a la *División Difusión* del *Departamento de Propiedades y Transformaciones de la Gerencia de Materiales* de la *Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes*, **figura 2.15**.

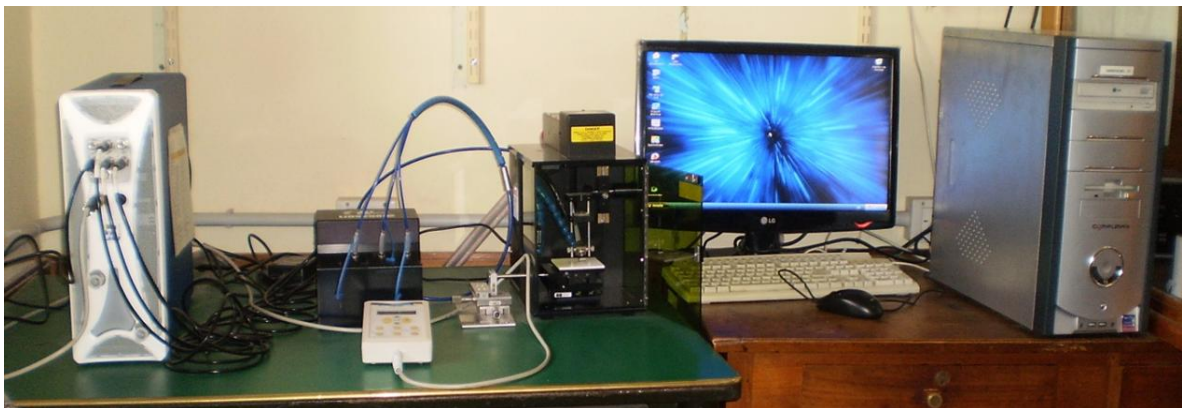


Figura 2.15. Equipo de LIBS utilizado en esta tesis.

El equipo tiene un láser de cristal de Nd: YAG que genera pulsos Q-switched de energía máxima de 52,8 *mJ* a una longitud de onda (λ) de 1064 *nm*, con tasas de repetición variables de 10 a 20 *Hz*, una ventana de pulso de 5,41 *ns* y con una estabilidad del pulso láser de $\pm 3\%$. El lente focalizador consiste realmente de dos lentes, uno de focalización que se encuentra pegado con otro de haz paralelo. Este último presenta características antirreflectantes para evitar la reflexión del haz láser, que sirve como protección del lente focalizador. La distancia focal (*f*) de este conjunto es de 60 *mm* (dada por el fabricante).

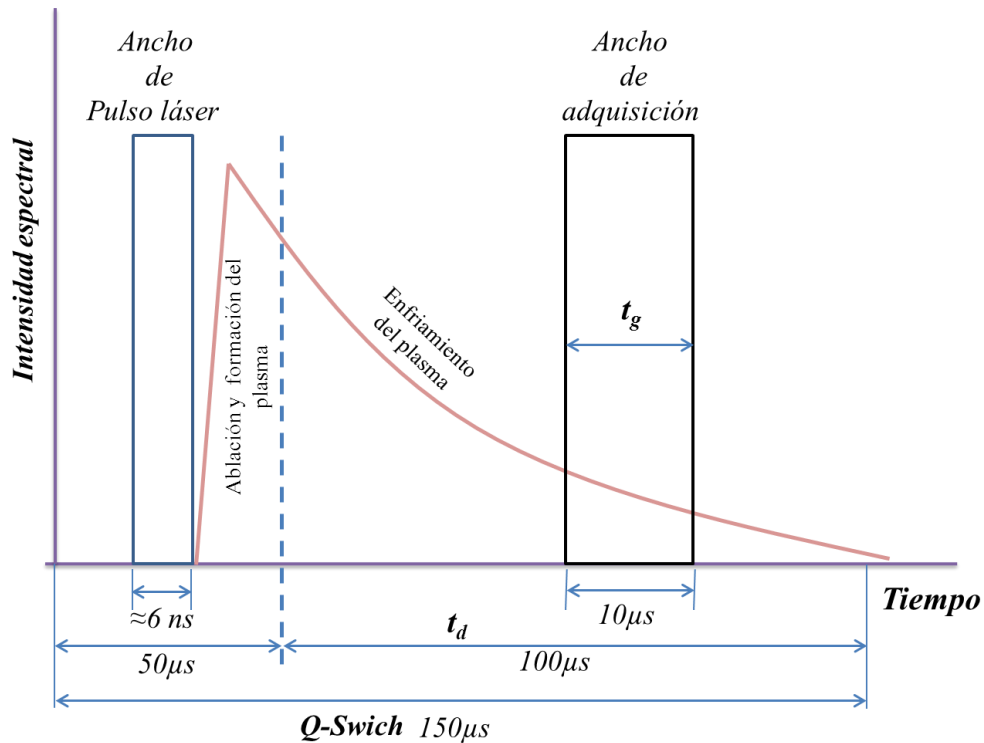


Figura 2.16. Esquema temporal del funcionamiento del equipo LIBS.

La luz emitida se detecta con detectores CCD, en nuestro caso, de cuatro canales (HR2000+) que cubren el rango de longitud de onda entre 200 y 525 nm y de 590 a 700 nm. La resolución espectral es $\sim 0,1 \text{ nm}$, con una ventana de adquisición fija t_g , de 10 μs . Las mediciones se realizaron con un Q-Swich o tiempo de retardo (t_d) variable, cuyo máximo valor es de 150 μs y su valor mínimo de 50 μs . A continuación, la **figura 2.16** muestra un esquema temporal del funcionamiento del equipo.

Toda la acción de la técnica se presenta en lo que llamaremos *cámara de muestreo*, **figura 2.17**, allí se encuentra el sistema portamuestra que puede moverse manualmente en el plano x - y , el sistema de focalización del pulso láser, que puede moverse en la dirección z , el sistema de colector de la radiación y un sistema que provee de un flujo continuo de gas (en la mayoría de nuestras mediciones aire) para limpiar de partículas la superficie después de cada disparo LIBS.

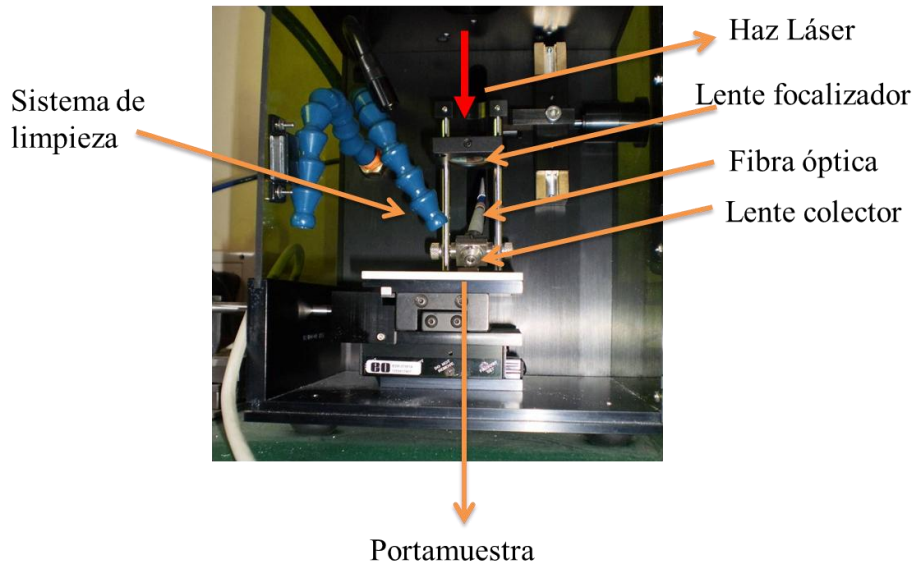


Figura 2.17. Imagen de la cámara de muestreo del equipo LIBS.

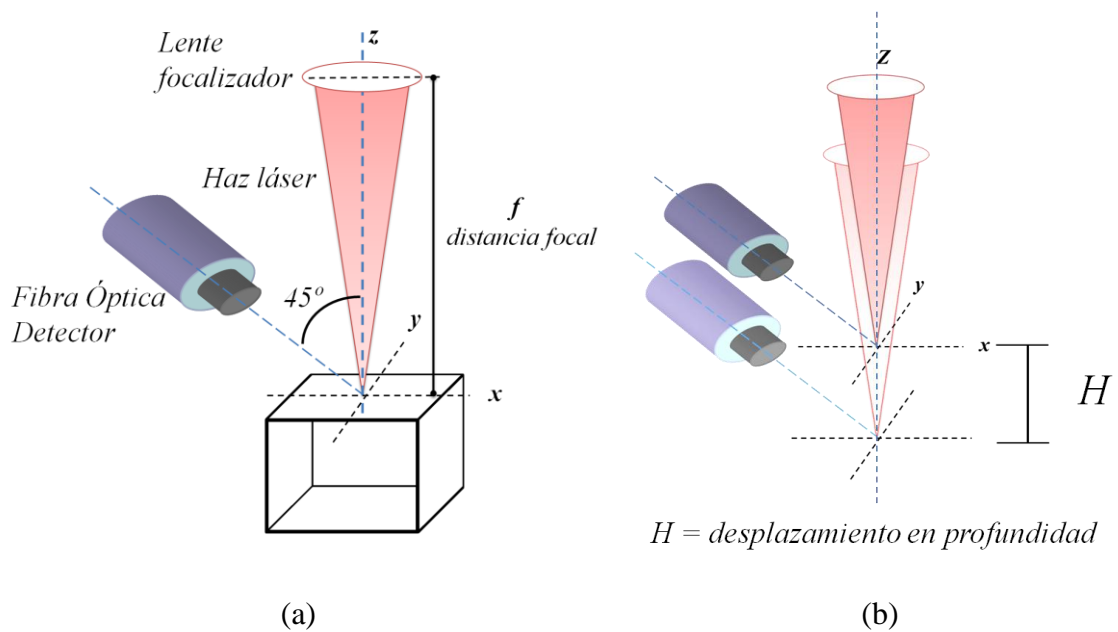


Figura 2.18. Posicionamiento del sistema óptico LIBS.

Hay que mencionar que la disposición del lente focalizador y del sistema de detección (formado por el lente colector y la fibra óptica) con respecto a la superficie del material, forma un ángulo de 45°. El equipamiento permite variar este ángulo de acuerdo a las necesidades; sin embargo, por indicación del fabricante, la intensidad espectral es óptima cuando están posicionadas de esta manera, por lo que preferiblemente se deja en esa posición fija (ver **figura 2.18a**) hecho que verificamos experimentalmente.

Todo el sistema óptico puede moverse en conjunto (el sistema de focalización junto con el sistema colector) en sentido al eje vertical (z) con el fin de posicionar la lente focalizadora con respecto a la superficie (H) según el requerimiento de cada medición en particular, ver **figura 2.18b**.

2.10.2. Optimización de los parámetros del LIBS.

La primera tarea fue elegir los parámetros adecuados de ablación y detección para la obtención de los espectros LIBS. Si bien la variación de estos parámetros se realiza en función del material a analizar, existen una serie de acondicionamientos generales que discutimos a continuación.

Las variables a tener en cuenta son: La potencia del láser y su estabilidad en el tiempo, el tiempo de retardo o *Q-Switch*, la distancia focal (que al optimizarla llamaremos *distancia de enfoque*) f , la profundidad de los disparos LIBS traducidos en valores de distancia en relación a la configuración óptica del equipo, los diferentes arreglos experimentales que se proponen para poder realizar las mediciones y obtener, particularmente, los perfiles de difusión. Esto último se discutirá más en detalle en el *capítulo 3*.

2.10.2.1. La potencia del láser.

La experiencia adquirida midiendo en diferentes tipos de muestras, indica que la potencia suministrada por el láser tiene efectos diferentes tanto en el lugar de la superficie donde se realiza la medición, como en la calidad de los espectros obtenidos.

El láser del equipo se encuentra alimentado por una fuente *Quantel* modelo *ICE⁴⁵⁰ Power Supply*. Esta fuente provee del voltaje necesario a la lámpara o Flash-Lamp para que excite el cristal de Nd: YAG. Si bien el fabricante menciona que la energía del haz producido por el láser es de $\approx 52 \text{ mJ}$, ésta se puede variar modificando el voltaje de la lámpara. El equipamiento muestra dicha información en J y en V , pero no la equivalencia con la energía (en mJ) que genera el haz láser.

Por otro lado, en los trabajos de espectroscopia láser es necesario brindar la información de la energía y la fluencia del láser del LIBS, por tal motivo fue necesario encontrar la relación de la energía del pulso generado a la salida del láser en función del voltaje suministrado a la Flash-Lamp.

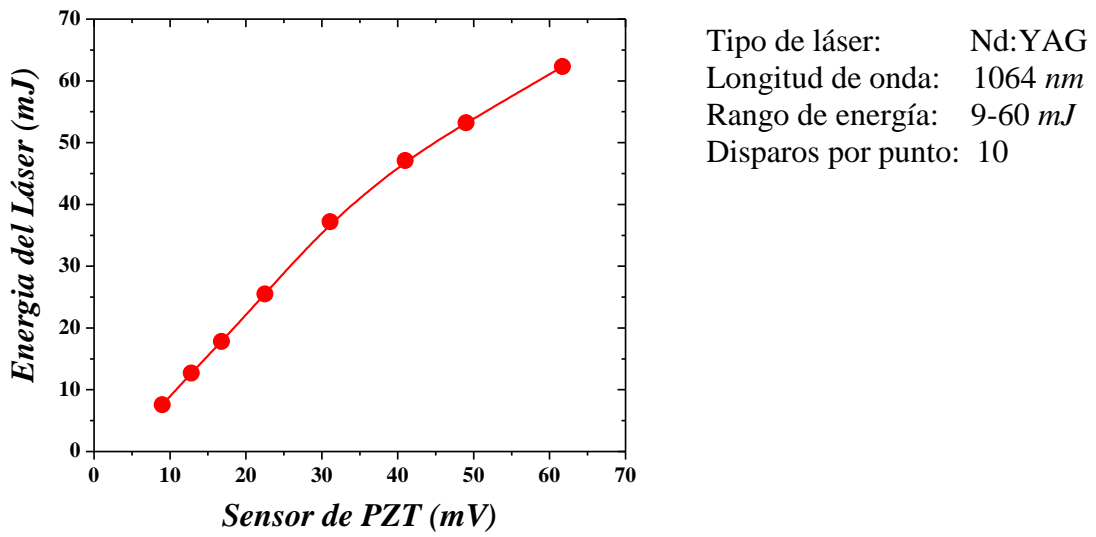


Figura 2.19. Respuesta del sensor en función de la energía del láser de referencia.

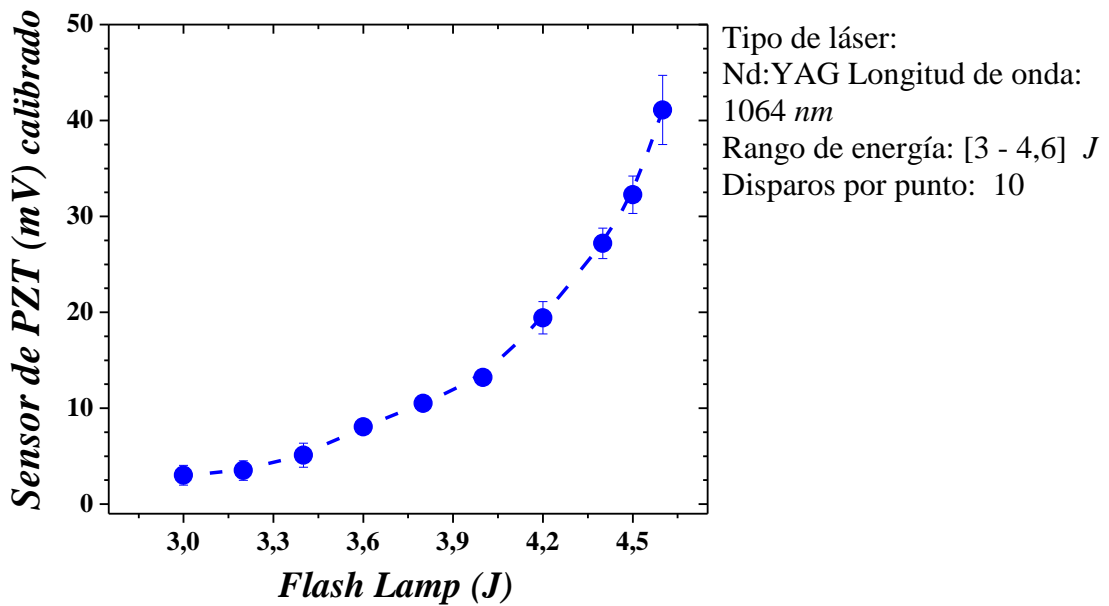


Figura 2.20. Respuesta del sensor piezoeléctrico en función de la energía de la Flash-Lamp del láser del equipo LIBS.

Para esta determinación se realizó un trabajo en conjunto con el *Laboratorio de Propulsión Láser del Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF)* donde se utilizó un dispositivo previamente calibrado (actualmente está en proceso de patentado), el cual genera un voltaje como respuesta al impacto del pulso láser. Dicho sensor es compacto, resistente y permite su manipulación sin afectar las características del dispositivo. La calibración se realizó midiendo la respuesta en *mV*

del sensor con respecto a un láser de referencia (marca *SURELITE I* de lente Nd: YAG de 1064 nm) que posee el *Laboratorio de Propulsión*, el cual está provisto de un medidor de energía marca *GENTEC*. Se hicieron una serie de disparos en un rango de energías entre 9 a 70 mJ. Como resultado se obtuvo el grafico de la **figura 2.19**.

El paso siguiente fue medir la respuesta del dispositivo para el láser del equipo LIBS en un rango de valores de energía de la Flash-Lamp de 3 a 4,60 J. Como resultado se obtuvo el gráfico de la **figura 2.20**.

Extrapolando el valor obtenido por el sensor para el equipo LIBS en el gráfico de la **figura 2.19**, se determinó el valor de energía en mJ en función de diferentes energías de la flash-Lamp del equipo, **figura 2.21**, que es como se lo reporta habitualmente en la literatura.

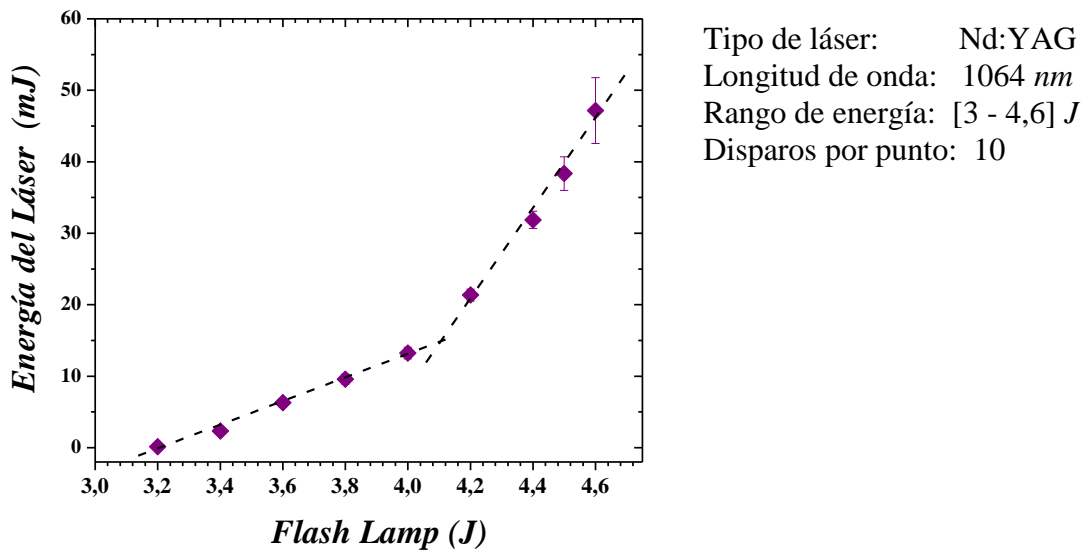


Figura 2.21. Respuesta del sensor en función de la energía de la Flash-Lamp del láser del equipo LIBS.

Para conocer el comportamiento de la intensidad espectral detectada en función de la energía, se realizaron una secuencia de disparos láser a diferentes valores de energía a la superficie de la aleación de zirconio Zr_{2,5}Nb, ya que este material es representativo de casi todas las aleaciones que se emplearon en este trabajo. El gráfico de la **figura 2.22** claramente muestra que la intensidad espectral en esta aleación es proporcional al aumento de la energía del láser.

Se decidió trabajar con una energía del láser de entre 40 y 50 mJ (aproximadamente entre el 60 y el 90% de la capacidad máxima del láser), donde el rango de valores

calculados para la energía suministrada por el pulso focalizado (Irradiancia I , dada por la ecuación (2.3), sección 2.4) [63 - 65] es de entre 258 y 430 GW/cm^2 (energía por unidad de área) lo que de acuerdo a la teoría, resulta ser un rango de energía superior al umbral de ablación, asegurando la correcta evaporación del material ablacionado y la generación de un plasma con la temperatura necesaria para ionizar las especies químicas presentes [66 - 68].

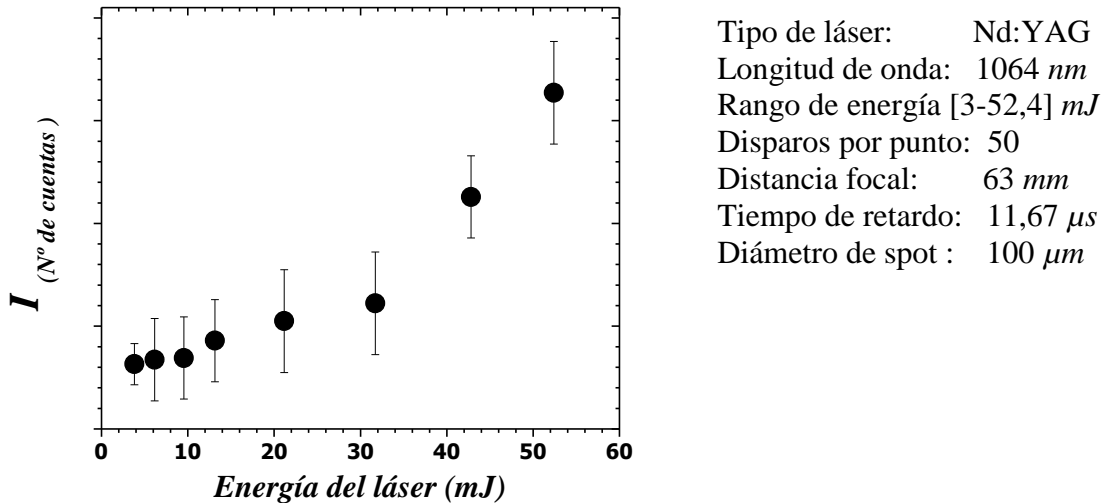


Figura 2.22. Intensidad de espectro LIBS de la aleación Zr_{2,5}Nb en función de la energía del láser.

2.10.2.2. Distancia focal.

Si bien el fabricante ofrece un valor de distancia focal, se quiso verificar el comportamiento de este parámetro en las mediciones. En experimentos de difusión, la resolución espacial de la medición es fundamental a la hora de construir un perfil de concentración de una especie a estudiar, ya que entre más puntos medidos del perfil se tenga, se obtiene una mejor estadística en el cálculo del coeficiente de difusión.

Se observó que el área de impacto del láser focalizado en la muestra varía dependiendo de cómo el experimentador realiza el enfoque. La figura 2.23, muestran la morfología de los cráteres formados por 10 pulsos o disparos LIBS, con una energía empleada de 42 mJ para dos valores de distancia de enfoque f , donde se ve que los diámetros del cráter son de 550 y 200 μm respectivamente. Las micrografías fueron tomadas con un microscopio electrónico de barrido (sigla en inglés SEM) marca FEI Quanta 200

equipada con detectores de *electrones secundarios* (ES), *Back-Scatter* (BSE) y *Electron Backscatter Diffraction* (EBSD) del *Laboratorio de Microscopia Electrónica de la Gerencia de Materiales del Comisión Nacional de Energía Atómica*. El cráter de menor diámetro, **figura 2.23b**, en donde el haz del láser está correctamente focalizado (en la distancia focal asignada por el fabricante de 60 mm), muestra un cráter de gran profundidad, a diferencia de la imagen de la **figura 2.23a**, donde el haz se encuentra desfocalizado (fuera del rango) produciendo un cráter de mucha menor profundidad pero que ocupa un área superficial mayor.

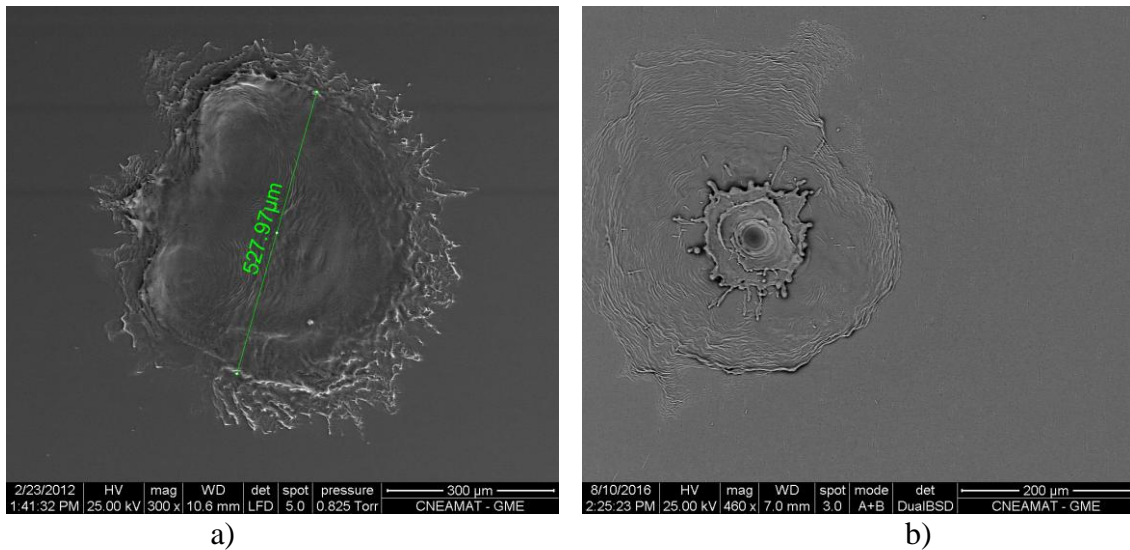


Figura 2.23. Disparos LIBS a distancia focal de: a) 58 mm, b) 62 mm.

La **figura 2.24**, es la micrografía de un cráter formado por 10 disparos con el haz láser focalizado tomada con un microscopio *confocal* (marca OLYMPUS modelo LEX OLS 3000), con el fin de mostrar la profundidad del cráter.

El microscopio permitió obtener imágenes digitales tridimensionales y realizar una determinación cuantitativa de la profundidad del cráter por interferometría con una resolución de 0,12 μm. La morfología del disparo muestra esencialmente dos zonas: una zona profunda de diámetro entre 50 a 100 μm, que comprende el cráter en sí y material proveniente del desprendimiento o ablación a su alrededor, de unos pocos μm; circundado por una zona afectada por el calor de unos 200- 250 μm de radio. En el caso del cráter formado por el haz no focalizado ($f = 58$ mm), la zona de desprendimiento de material ocupa un área bastante grande, alrededor de 500 μm e incluso de tamaño comparable a la zona afectada por el calor, con una profundidad mucho más baja, ≈ 0.2 μm.

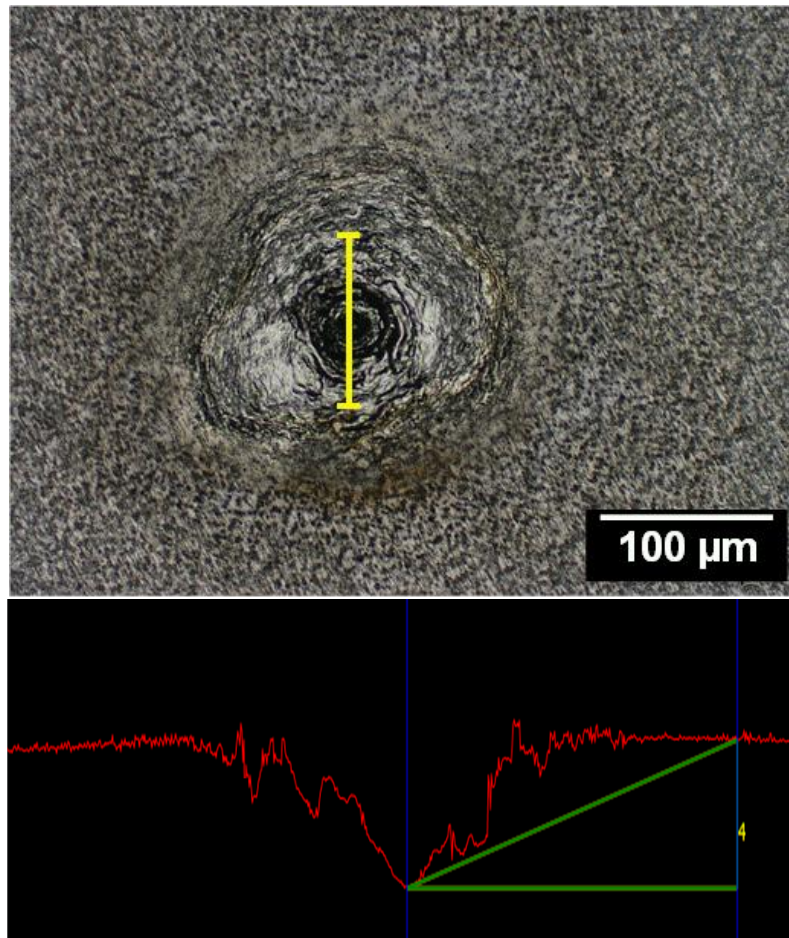


Figura 2.24. Disparos LIBS a distancia focal de 62 mm.

La ecuación (2.3) permite calcular la energía suministrada en función de la energía que sale del láser, teniendo como referencia el valor de distancia focal fija, que en nuestro caso es el suministrado por el fabricante de la lente focalizadora. Sin embargo, teniendo en cuenta que el radio del cráter, está relacionado con las propiedades ópticas del lente focalizador, dada por la ecuación (2.2), y del haz del láser, combinándola con la ecuación (2.3) se obtiene la siguiente expresión.

$$I = \frac{E}{\tau \pi r^2} \quad (2.16)$$

Este resultado es de interés debido a que se puede relacionar la energía suministrada por el láser E (la cual se puede variar experimentalmente) con la distancia de enfoque f (que en esta instancia haremos variar a fin de ajustarla a nuestras necesidades) en la cantidad de superficie afectada durante la medición LIBS. Esto tiene varias consecuencias, de las cuales la más importante es la variación de la intensidad espectral, ya que está directamente relacionada con el volumen del material desprendido por la ablación.

A partir de estas consideraciones se trató de determinar:

1. El radio del cráter mínimo ofrecido por el sistema óptico del equipamiento, esto nos da una idea de la resolución espacial a la hora de hacer una secuencia de mediciones LIBS, para la obtención de los perfiles
2. Encontrar un rango de valores de f que ofrezca una relación entre las dimensiones del cráter generado en la muestra (tanto su superficie como su profundidad) y la intensidad espectral resultante del proceso de medición LIBS.

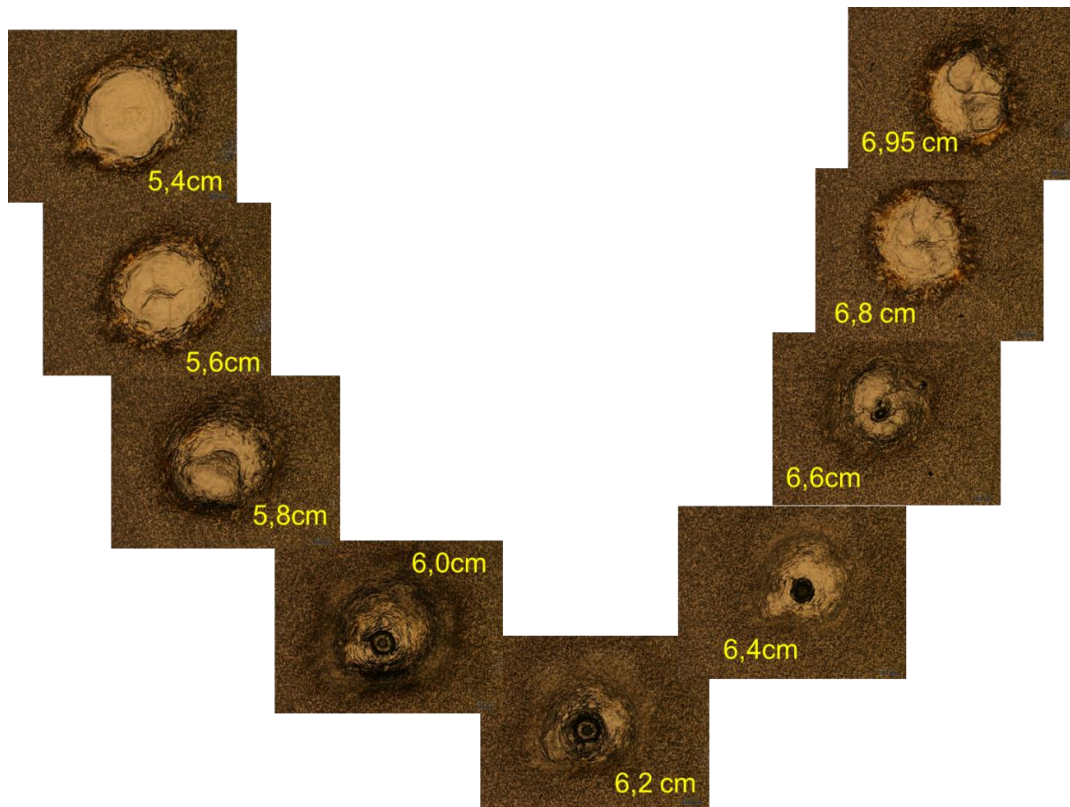


Figura 2.25. Imágenes de microscopía óptica de la secuencia de disparos a diferentes distancias de enfoque (arriba) y su correspondiente respuesta espectral (abajo).

Para ello se efectuaron una secuencia de 10 disparos a diferentes valores de f entre 54 y $69,5 \pm 1 \text{ mm}$ a un valor de energía del láser de 52 mJ dejando fijo el sistema óptico colector. A continuación, en la **figura 2.25** se muestra la secuencia de micrografías ópticas para diferentes posiciones de enfoque f . Según la morfología de los cráteres, el diámetro de la zona afectada por el calor permanece prácticamente constante en esta secuencia, sin embargo, los cráteres formados para valores de f entre 60 y 64 mm , tienen un diámetro alrededor $50 \mu\text{m}$, como se observó anteriormente; en tanto que para valores extremos de f el diámetro de la zona ablacionada se extiende, llegando a tener un tamaño cercano al de la zona afectada por el calor

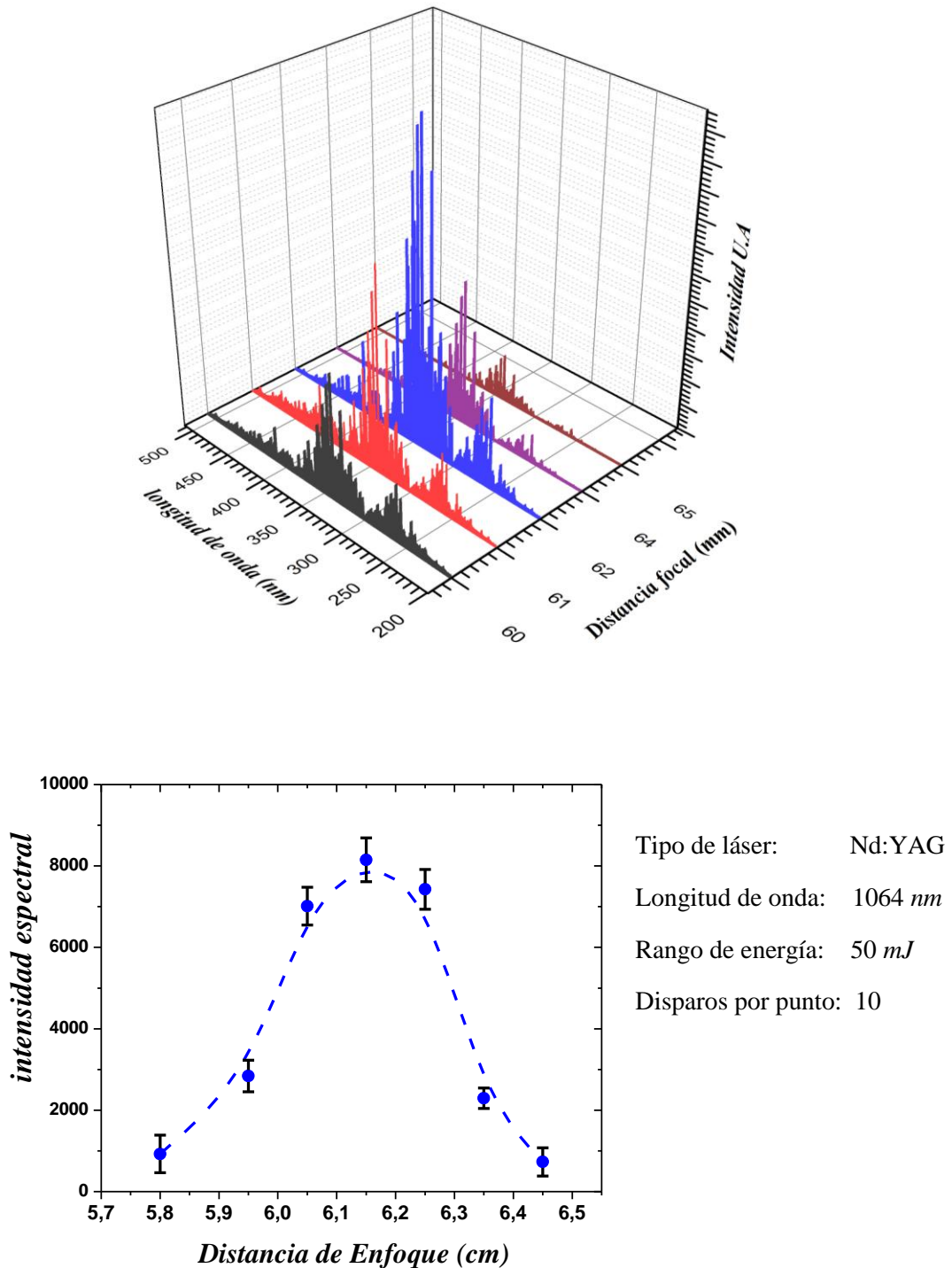


Figura 2.26. Intensidad del espectro en función del de la distancia de enfoque f .

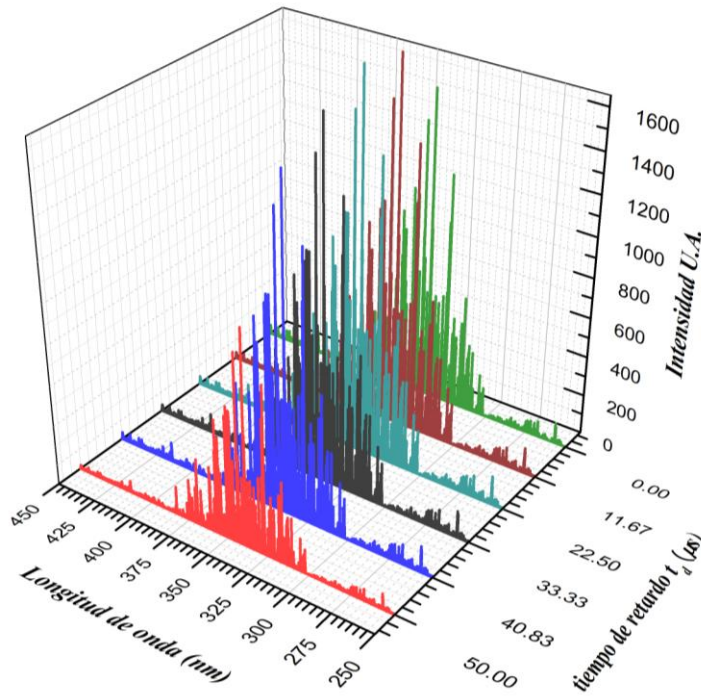
Al relacionar la intensidad espectral con respecto a la variación de la posición ó distancia de enfoque, se pudo optimizar el valor de f eligiendo aquel en el que se observa la mayor intensidad espectral, como se muestra en el gráfico de la **figura 2.26**, esto permite seleccionar valores mínimos de paso de avance (resolución espacial) en procesos que involucran mediciones laterales (ver *capítulo 3*). A la luz de estos

resultados se decidió trabajar con un valor de $f = 61,5 \text{ mm}$ para la mayoría de experimentos.

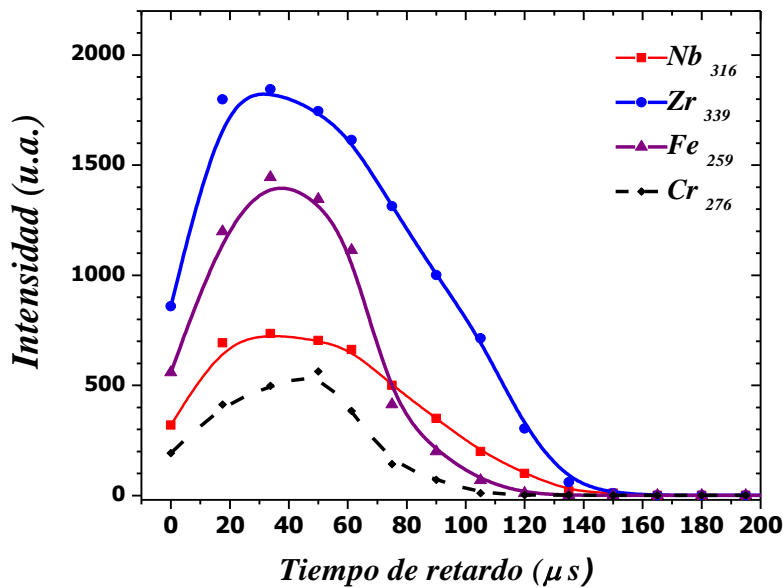
Hay que notar que, si bien lo realizado anteriormente no constituye algo novedoso, es una tarea imprescindible de realizar en cualquier análisis, en un equipamiento nuevo, recién instalado en un laboratorio, como fue el caso al inicio de esta tesis. Estos resultados sirvieron para establecer un rango de posibles distancias de enfoque utilizables en las mediciones LIBS de acuerdo a cada requerimiento particular para una muestra dada, donde no siempre será necesario utilizar la distancia de enfoque óptima. Antes de estudiar un sistema dado se debe realizar una recalibración rápida, que es necesaria dada la variabilidad que presentan las muestras en función del tipo de material, el estado de la superficie, etc.; sin sacrificar la intensidad del espectro obtenido (tener una buena relación *señal/ruido*), **figura 2.26**. La experiencia descrita ha servido como base para realizar trabajos donde se requirieron hacer el análisis a bajos rangos de penetración para perfiles en profundidad e incluso la posibilidad de medir películas delgadas [69, 70].

2.10.2.3. El tiempo de retardo (t_d).

El plasma inducido por láser comienza en su fase inicial como un plasma muy caliente, alrededor de 15.000 K , emitiendo una gran cantidad de radiación bremsstrahlung (llamado también radiación de frenado) debido a la alta excitación electrónica que hay en el sistema, que forma un espectro de “luz blanca”. Cuando el enfriamiento del plasma empieza a tener lugar, comienzan a aparecer las líneas de emisión características de cada elemento debido a las transiciones atómicas de las especies presentes en la muestra; esto ocurre varios microsegundos después de la generación del plasma. Para evitar el enmascaramiento producido por la radiación de frenado en el espectro final, los equipos comerciales y en particular el *OceanOptics* utilizado en este trabajo, vienen programados con una franja de seguridad mínima de $50 \mu\text{s}$ después del pulso láser para que el sistema de detección empiece a operar evitando gran parte este enmascaramiento (**figura 2.27**). Una vez pasada esta franja, el operador puede mover la ventana de adquisición en función del tiempo restante (este es el tiempo de retardo t_d) [71, 13]. Este movimiento va a conveniencia, dependiendo de la intensidad espectral y de la aparición o desaparición de las líneas de emisión que se quieran analizar.



a)



b)

Figura 2.27. Variación en función del tiempo de retardo o *delay time* (t_d) en: a) la intensidad espectral para una aleación Zr2,5Nb y b) la intensidad de líneas de emisión de Zr, Nb, Cr y Fe.

Se toma como $t_d = 0 \mu s$ después de los $50 \mu s$, valor mínimo y de seguridad puestos por el fabricante

Los espectros de la **figura 2.27a** corresponden a la aleación Zr2,5%Nb; se puede observar como la intensidad espectral cambia según la posición temporal de la ventana de adquisición t_d . Este efecto es importante, ya que en la etapa de enfriamiento del plasma la cantidad de eventos discretos del elemento estudiado va disminuyendo. Si se

tiene un t_d bajo, la intensidad espectral es alta, pero hay efectos en la señal de fondo debido al bremsstrahlung; en el otro extremo a t_d altos, los valores dados de la señal se acercan a la señal de fondo, lo cual no sirve para propósitos de este trabajo ya que la relación señal/ruido es muy baja.

Teniendo en cuenta lo recién expuesto, se optimizó el t_d con el fin de lograr una buena relación señal/ruido de las señales de emisión de los elementos de interés, para lo cual se midieron las variaciones de las líneas de emisión características para diferentes aleaciones (figura 2.27b). Como se indicó al inicio, para evitar el enmascaramiento con la radiación de frenado, así como evitar la pérdida de señal del elemento bajo estudio, se decidió tomar un tiempo de retardo t_d entre 35 y 50 μs .

2.10.3. Determinación de los coeficientes de difusión.

La radiación obtenida por el proceso de formación del plasma LIBS es detectada por el espectrómetro y luego procesada por el software *OOILIBS Plus 1.0* (figura 2.28) incluido en el equipo generando el espectro de emisión de la muestra. Durante el tiempo de adquisición, las transiciones de orden superior disminuyen, dejando principalmente las emisiones atómicas neutras (M^0) identificadas como **I** y las emisiones atómicas ionizadas (M^+) identificado como **II**. El software tiene incluida una base de datos que se utiliza para identificar de manera preliminar las líneas de emisión características de los elementos de interés en estas dos instancias.

Un análisis más exhaustivo se realiza posteriormente usando la base de datos de emisión atómica del *National Institute of Standards and Technology (NIST)* [72, 73]. Hay que resaltar que los espectros típicos de los materiales estudiados son complejos incluso para los metales puros. Las imágenes de la figura 2.29 corresponden a la página web del NIST donde se pueden encontrar, además de la longitud de onda de las líneas características persistentes de las especies M^0 y M^+ para cada elemento de la tabla periódica, los parámetros necesarios para evaluar las distintas ecuaciones presentadas en las secciones 2.5 y 2.6.

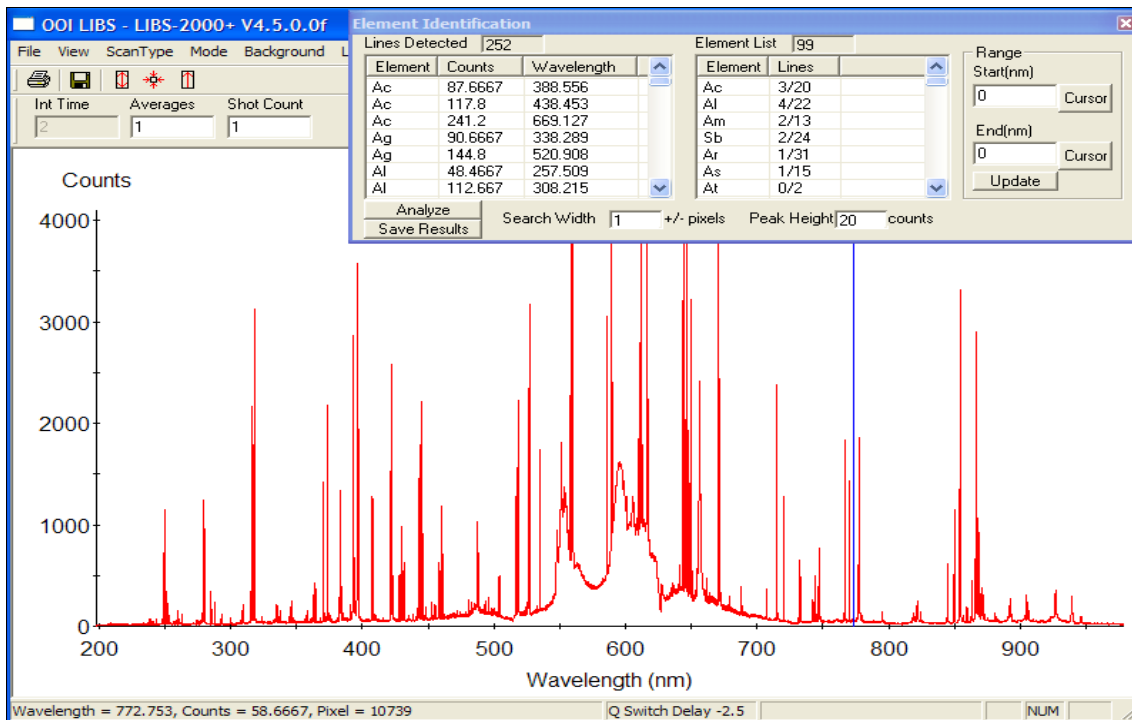


Figura 2.28. Espectro de emisión típico obtenido mediante el software *OOILIBS Plus 1.0*.

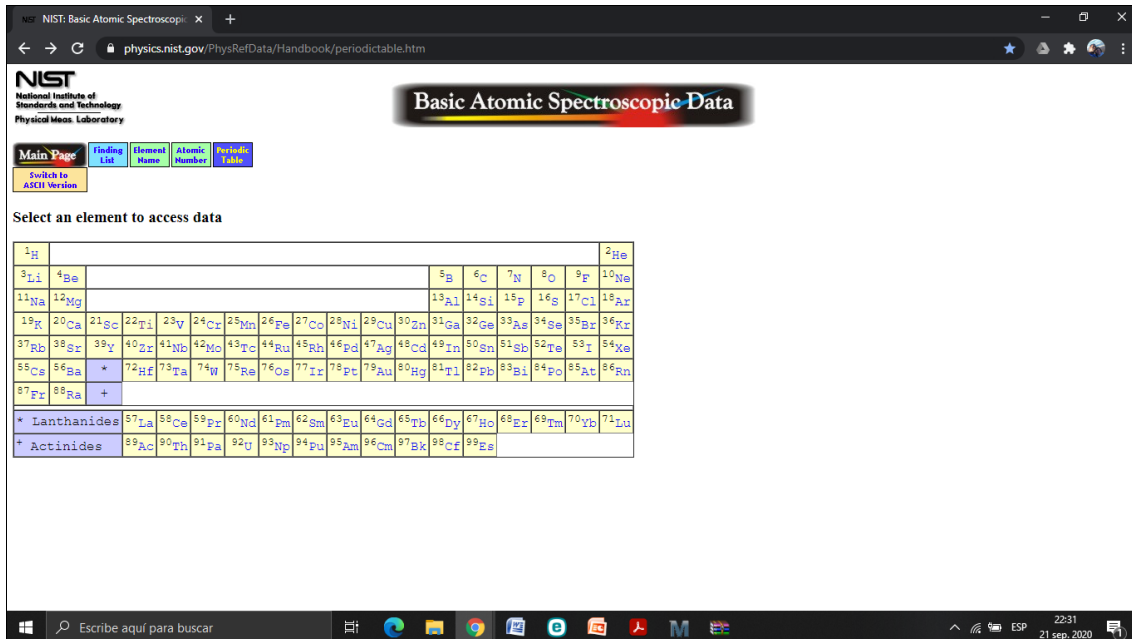


Figura 2.29. Pagina WEB del NIST base de datos de espectroscopía atómica.

La página ha sido actualizada y también ofrece la posibilidad de simular el espectro de emisión LIBS de una muestra (figura 2.30) a partir de dicha base de datos. Si bien no se tienen en cuenta los parámetros ópticos del equipo, son de gran ayuda al ser comparadas con un espectro real, permitiendo detectar señales que a priori, son difíciles de identificar. Por ejemplo, de esta forma se pudieron identificar las líneas de emisión del manganeso en un estudio de muestras arqueológicas encontradas en la cuenca del Rio

La Plata [74], que fueron clave para determinar el posible proceso de cocción a la que estas muestras fueron sometidas por los aborígenes de la región.



Figura 2.30. Pagina WEB del NIST simulación del espectro LIBS con base de datos de espectroscopía atómica.

Los espectros son almacenados de manera manual y/o automática por medio del software propio del equipo OOILIBS. Durante el transcurso de la tesis se fueron desarrollando y mejorando distintos tipos de programas que nos permitieron analizar los datos obtenidos y o calcular los perfiles de difusión.

Inicialmente se programaron algoritmos en lenguaje Mathcad para normalizar los picos de emisión y corregir la línea base, pudiendo analizarse en forma simultánea la gran cantidad de archivos correspondientes a todos los espectros necesarios para confeccionar un perfil de difusión. Una vez normalizados los espectros el programa calcula el área debajo del pico de la señal correspondiente a la línea de emisión LIBS característica del difundente y a la, o las, líneas de la matriz, y empleando un algoritmo basado en las expresiones matemáticas presentadas en la *sección 2.1*, construye los perfiles de concentración. Por último, a partir de los perfiles obtenidos, el programa calcula los coeficientes de difusión de los elementos de interés del sistema.

En el transcurso de este trabajo se tuvo la posibilidad de tener acceso al software spectragryph (**figura 2.31**) que se viene desarrollando desde el 2016 y es de acceso libre en su versión estándar [75] y lo aplicamos al descuento del ruido de fondo y a la determinación de la línea de base, para luego combinarlo con nuestros programas

actualizados de forma tal que todo el procesamiento de datos, hasta la obtención del perfil y el coeficiente de difusión se haga en forma automática, eficiente y relativamente rápida.

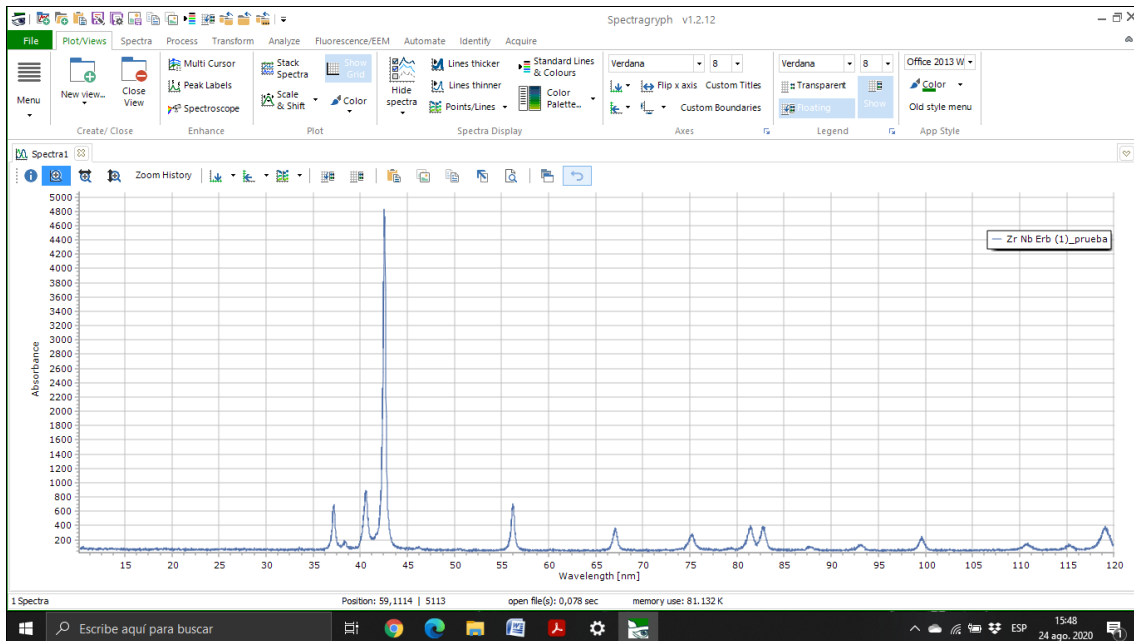


Figura 2.31. Interfaz grafica del software *Spectragryph 1.2.1*.

La intensidad de la línea de emisión característica de una especie en el plasma tiene una relación con la concentración de la especie en la muestra dada por la ecuación (2.13). La intensidad de la señal está afectada por un factor que depende de la energía depositada por el haz láser, que tiene una cierta dispersión (mayor que el 3% dado por el fabricante) así como de las condiciones de focalización; todo esto hace que la cantidad de masa del material ablacionado no sea uniforme de disparo en disparo y como consecuencia, haya una dispersión en la intensidad de las señales de emisión espectral de una medición con respecto a otra. Para minimizar este efecto, la intensidad de la señal, identificada como $I_{(u.a.)}^S$, está dada por la ecuación (2.18) que es la relación de áreas entre la señal de la especie de interés A^S y el área de la, ó las señales de referencia A^R , que puede ser correspondiente a algún elemento mayoritario que componente la matriz del sistema, ó el área total de espectro, preferiblemente la sección que abarca la franja del detector donde se encuentra la señal A^S .

$$I_{(u.a.)}^S = \frac{A^S}{A^R} \quad (2.18)$$

Estudios previos indican que trabajar de esta forma presenta un buen comportamiento lineal de la concentración de una especie determinada en función de la relación de intensidades medidas por LIBS como se muestra en la figura 2.32, que corresponde a

una de las primeras calibraciones realizada por el grupo por medio del LIBS de Sn en Zr (presentada en el *Congreso Internacional SAM-CONAMET* en Chile y el *International Conference on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry (CALPHAD) XLI*, organizado en Berkeley en el año 2012), donde la regresión lineal del gráfico, mostró un R^2 muy bueno dentro del rango de concentraciones trabajado [76, 77].

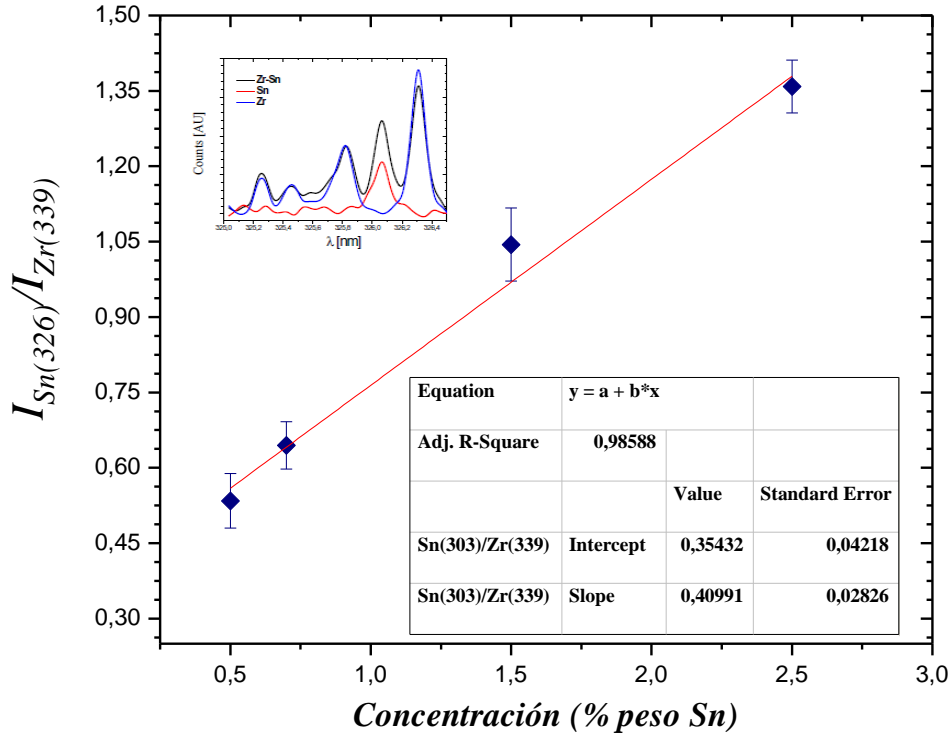


Figura 2.32. Calibración de Sn en Zr por medio de la técnica LIBS.

2. 11. Referencias Bibliográficas.

- [1] N.S. Mokgalaka, J.L. Gardea-Torresdey. *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Principles and Applications*. *Applied Spectroscopy Reviews*. **41**(2) (2006) 131–150.
- [2] A.A. Bol'shakov, X. Mao, C.P. McKay & R.E. Russo. *Laser-ablation optical-cavity isotopic spectrometer for Mars rovers*. *Sensors and Systems for Space Applications V*. (2012) 1-7.
- [3] P. Stchur, K.X. Yang, X. Hou, T. Sun & R.G. Michel. *Laser excited atomic fluorescence spectrometry — a review*. *Spectrochimica Acta Part B* **56**(9) (2001) 1565–1592.
- [4] O. Axner, T. Berglind & S. Sjöström. *Laser-Enhanced Ionization Spectroscopy Around the Ionization Limit*. *Physica Scripta*. **34**(1)(1986) 18–23.
- [5] Y. Kohara, Y. Terui, M. Ichikawa, T. Shirasaki, K. Yamamoto, T. Yamamoto & Y. Takamura. *Characteristics of liquid electrode plasma for atomic emission spectrometry*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **27**(9)(2012) 1457- 1464.
- [6] V. Gabbarini, R. Rossi, J.-F. Ciparisse, A. Malizia, A. Divizia, P. De Filippis, P. Gaudio. *Laser-induced fluorescence (LIF) as a smart method for fast environmental virological analyses: validation on Picornaviruses*. *Scientific Report*. **9**(1)(2019) 2598.
- [7] D.J.O. Orzi, E. N. Morel, J. R. Torga, A.N. Roviglione and G. M. Bilmes. *Characterization of reference standards for dirt by Laser Ablation Induced Photoacoustics (LAIP)*. *Journal of Physics: Conference Series*. **214** (2010) 012078
- [8] A.R. Boyain-Goitia, D.C.S. Beddows, B.C. Griffiths & H. Telle. *Single-pollen analysis by laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy*. *Applied Optics*. **42**(30)(2003) 6119-6132.
- [9] A.A.Bol'shakov, X. Mao, J.J. González & R.E. Russo. *Laser ablation molecular isotopic spectrometry (LAMIS): current state of the art*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **31**(1)(2016) 119–134.
- [10] T. R. Loree y L.J. Radziemski. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy: a Technique for Atomic Detection and Molecular Identification*. *Los Alamos conference on optics '81*. (1981) 1-17.
- [11] V.R. Soma, S.P. Tewari & M.K. Gundawar. *Laser induced breakdown spectroscopy of high energy materials using nanosecond, picosecond, and femtosecond pulses: challenges and opportunities*. *Photonics 2010: Tenth International Conference on Fiber Optics and Photonics*. 1A-1 – 1A-10.
- [12] J.P. Sing y S. N. Thakur. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Elsevier (2020) 52-57.
- [13] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Wiley, Chichester, West Sussex, UK (2006).
- [14] M. Baudelet & B.W. Smith. *The first years of laser-induced breakdown spectroscopy*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **28**(5)(2013) 624-629.

- [15] F. Anabitarte, A. Cobo, J.M. Lopez-Higuera. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges*. *ISRN Spectroscopy*, Article ID 285240 (2012) 1-12.
- [16] C. Pasquini, J. Cortez, L.M.C. Silva, F.B. Gonzaga. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. *Journal of Brazilian Chemical Society* **18** (2007) 463-512.
- [17] I. Schechter, A. Miziolek, V. Palleschi. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications*. Cambridge University, Cambridge, UK (2006) 1-39, 127-133.
- [18] J.L. Beduneau, & Y. Ikeda. *Spatial characterization of laser-induced sparks in air*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **84**(2) (2004) 123–139.
- [19] B. Miles, T. Ariz, S. Cooper, E. Cespedes. *Standoff Laser Induced breakdown Spectroscopy penetrometer system*. **Patente US5757484**. Estados Unidos (1998).
- [20] D. Alexander. *Apparatus and method for detection and concentration measurement of trace metals using Laser Induced breakdown Spectroscopy*. **Patente US5847825**. Estados Unidos (1998).
- [21] G. Theriault, S. Lieberman, D. Knowles, L. Martini. *Laser Induced breakdown Spectroscopy soil contamination probe*. **Patente US6147754A**. Estados Unidos (2000).
- [22] W. L. Zhou, Y. Yang, V. Sapirstein, S. Peng. *Laser Induced breakdown Spectroscopy with second harmonic guide light*. **Patente US6944204**. Estados Unidos (2005).
- [23] A. Kumar, F. Yu-Yuch, S. Bugess, J. Singh. *Laser Induced breakdown Spectroscopy for specimen analysis*. **Patente US7092087** Estados Unidos (2006).
- [24] J.O. Caseres, D. Marcos, F. Ortega, M. Del Valle. *Instantaneous identification and characterization of samples using the dynamic combination of laser ablation and mathematical algorithms*. **Patente WO2010/146199A2** España (2010).
- [25] J. E. Barefield. *Laser Induced breakdown Spectroscopy instrumentation for real time elemental analysis*. **Patente US20120033212A1** Estados Unidos (2012).
- [26] A. Agrawal, J.C. Tonazzi. *Analysis of arrays by Laser Induced breakdown Spectroscopy*. **Patente US8687189** Estados Unidos (2015).
- [27] S. X. Wang. *Laser Induced breakdown Spectroscopy (LIBS) apparatus for analyzing biological samples*. **Patente US20170045459A1** Estados Unidos (2017).
- [28] D.W. Hahn, N. Omenetto, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma—Particle Interactions: Still-Challenging Issues within the Analytical Plasma Community*. *Applied Spectroscopy*. **64**(12) (2010) 335A–336A.
- [29] R. Noll. *Terms and notations for laser-induced breakdown spectroscopy*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **385**(2) (2006) 214–218
- [30] J.A. Lacarte, R.J. Lasheras, C. Bello-Gálvez. *Espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS): una técnica emergente en la química analítica*. *Ciencia* **3** (2010) 179-187.

- [31] R. Viskup, B. Praher, T. Linsmeyer, H. Scherndl, J.D. Pedarnig, J. Heitz. ***Influence of pulse-to-pulse delay for 532 nm double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of technical polymers.*** *Spectrochimica Acta B* **65** (2010) 935-942.
- [32] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, A. Santagata, R. Teghil. ***Early stage emission spectroscopy study of metallic titanium plasma induced in air by femtosecond- and nanosecond-laser pulses.*** *Spectrochimica Acta B* **60** (2005) 935-947.
- [33] A. Safi, S. Hassan Tavassoli. ***Determination of excitation temperature in laser-induced plasmas using columnar density Saha-Boltzmann plot.*** *Journal of Advanced Research.* **18** (2019) 1-7.
- [34] F. Alvira, ***Espectroscopía de plasmas inducidos por láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial,*** Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina (2010).
- [35] A. Sarkar. ***Laser Induced Breakdown Spectroscopic Studies for Material Characterization.*** Ph. D. Thesis, Homi Bhabha National Institute, Mumbai, India (2010).
- [36] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, L. Caneve, A. Giardini, V. Spizzichino. ***LIBS as a diagnostic tool during the laser cleaning of copper based alloys: experimental results.*** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* **19** (2004) 502-504.
- [37] B. Bousquet, J.B. Sirven, L. Canioni. ***Towards quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of soil samples.*** *Spectrochimica Acta B* **62** (2007) 1582-1589.
- [38] J. Carricondo, M. Iofrida, C. Ararat, M. Iribarren, C. Corvalán. ***Laser Induced – Breakdown Spectroscopy for quantitative Sn analysis in Zr based alloys.*** *Procedia Materials Science.* **9** (2015) 129 – 134.
- [39] J. Carricondo, M. Iofrida, C. Ararat, M. Iribarren, C. Corvalán. ***Laser Induced – Breakdown Spectroscopy for Quantitative Sn and Nb Analysis in Zr Based Alloys.*** *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração.* **12** (2015) 216-221.
- [40] H. Bakry. ***Determination of Different Metals in Steel Waste Samples Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy.*** *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry.* **8** (2007) 7-14.
- [41] C. Lopez-Moreno, K. Amponsah-Manager, B.W. Smith, I.B. Gornushkin. ***Quantitative analysis of low-alloy steel by microchip laser induced breakdown spectroscopy.*** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* **20** (2005) 552-556.
- [42] J. Wormhoudt, F.J. Iannarilli, S. Jones, K.D. Annen, A. Freedman. ***Determination of Carbon in Steel by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using a Microchip Laser and Miniature Spectrometer.*** *Applied Spectroscopy.* **59** (2005) 1098-1102.
- [43] A. Brysbaert, K. Melessanaki, D. Anglos, ***Pigment analysis in Bronze Age Aegean and Eastern Mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS).*** *Journal of Archaeological Science.* **33** (2006) 1095-1104.
- [44] M. Corsi, G. Cristoforetti, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni. ***A fast and accurate method for the determination of precious alloys caratage by Laser Induced Plasma Spectroscopy.*** *European Physical Journal D.* **13** (2001) 373-377.

- [45] M.A. Gondal, M.M. Nasr, M.M. Ahmed, Z.H. Yamani. *Detection of lead in paint samples synthesized locally using-laser-induced breakdown spectroscopy*, *J. Environ. Sci. Health A* **46** (2011) 1-8.
- [46] N. Yang. *Elemental Analysis of Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*. Masters Theses, University of Tennessee, Knoxville, USA (2009).
- [47] J. Gruber, J. Heitz, H. Strasser, D. Bäuerle, N. Ramaseder, *Rapid in-situ analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy*. *Spectrochimica Acta B* **56** (2001) 685-693.
- [48] R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Krausha. *Laser-induced breakdown spectrometry: applications for production control and quality assurance in the steel industry*. *Spectrochim. Acta B* **56** (2001) 637-649.
- [49] H. Balzer, M. Hoehne, R. Noll, V. Sturm. *New approach to online monitoring of the Al depth profile of the hot-dip galvanised sheet steel using LIBS*. *Anal. Bioanal. Chem.* **385** (2006) 225-233.
- [50] H. Balzer, M. Hoehne, R. Noll, V. Sturm. *Online coating thickness measurement and depth profiling of zinc coated sheet steel by laser-induced breakdown spectroscopy*. *Spectrochim. Acta B* **60** (2005) 1172-1178.
- [51] F. Weritz, A. Taffe, D. Schaurich, G. Wilsch. *Detailed depth profiles of sulfate ingress into concrete measured with laser induced breakdown spectroscopy*. *Constr. Build. Mater.* **23** (2009) 275-283.
- [52] A. Hrdlicka, V. Otruba, K. Novotny, D. Günther, V. Kanicky. *Feasibility of depth profiling of Zn-based coatings by laser ablation inductively coupled plasma optical emission and mass spectrometry using infrared Nd:YAG and ArF lasers*. *Spectrochimica Acta B* **60** (2005) 307-318.
- [53] K. Novotny, T. Vaculovic, M. Galiova, V. Otruba, V. Kanicky. *The use of zinc and iron emission lines in the depth profile analysis of zinc-coated steel*. *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 3834-3842.
- [54] H.A. Ardakani, S.H. Tavassoli. *Numerical and experimental depth profile analyses of coated and attached layers by laser-induced breakdown spectroscopy*. *Spectrochimica Acta B* **65** (2010) 210-217.
- [55] M. Abdelhamid, S. Grassini, E. Angelini, G.M. Ingo, M.A. Harith. *Depth profiling of coated metallic artifacts adopting laser-induced breakdown spectrometry*, *Spectrochimica Acta B* **65** (2010) 695-701.
- [56] D. K. Das, J.P. McDonald, S.M. Yalisove, T.M. Pollock. *Depth-profiling study of a thermal barrier coated superalloy using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy*. *Spectrochimica Acta B* **63** (2008) 27-36.
- [57] C.G. Lee, K.T. Youn, Y.I. Lee, D.S. Yoo, T. Shimozaki. *Volume and Grain Boundary Diffusion of Al in beta-Ti by Laser Induced Breakdown Spectrometry (LIBS)*. *Diffusion and Defect, Part A: Defect Diffusion Forum* **194-199** (2001) 79-8.
- [58] G. Lee, J.H. Lee, B.S. Lee, Y. Lee, T. Shimozaki, T. Okino. *Measurement of the Impurity Diffusivity of Cu in Fe by Laser Induced Breakdown Spectrometry*. *Defect Diffusion Forum* **237-240** (2005) 266-270.

- [59] C. Ararat-Ibarguen, C. Corvalán, N. Di Lalla, M. Iribarren, R. Pérez & E. Vicente. *Application of the LIBS Technique to the Study of Fast Impurities Diffusion in Zr Based Alloys*. *Procedia Materials Science*. **8** (2015) 1004–1013.
- [60] J. Chen, H. Liu, G. Chi, G. Li, G. Lin, R. Zhang & X. Dai. *Effect of rolling on microstructure, shear and tensile strength of diffusion bonded FeCrAl/Zr4 clad plate*. *Materials Characterization*, **169** (2020) 110632.
- [61] J. Chen, H. Liu, G. Li, G. Lin, R. Zhang, X. Dai & S. Liu. *Interfacial reactions between ZrSnNb and FeCrAl alloy during diffusion bonding, hot-rolling and annealing*. *Journal of Alloys and Compounds*. **823** (2020) 153736.
- [62] J. H. Kim, S. Yoon, W. Park & J. Kim. *Application of LIBS to Diffusion CuSn-Pb Metal Composites*. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. **10** (2018) 1–6.
- [63] D.W. Hahn, N. Omenetto, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma—Particle Interactions: Still-Challenging Issues within the Analytical Plasma Community*. *Applied Spectroscopy*, **64**(12) (2010) 335A–336A.
- [64] R. Noll. *Terms and notations for laser-induced breakdown spectroscopy*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **385**(2) (2006) 214–218.
- [65] J.L. Beduneau, & Y. Ikeda. *Spatial characterization of laser-induced sparks in air*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **84**(2) (2004) 123–139.
- [66] X. Mao, A. Ciocan, O. Borisov, & R. Russo. *Laser ablation processes investigated using inductively coupled plasma–atomic emission spectroscopy (ICP–AES)*. *Applied Surface Science*, **127-129** (1998) 262–268.
- [67] N.E. Widjonarko, J.D. Perkins, J.E. Leisch, P.A. Parilla and J.J. Berry. *Stoichiometric analysis of compositionally graded combinatorial amorphous thin film oxides using laser-induced breakdown spectroscopy*. *Review of Scientific Instruments*, **81**(7) (2010) 073103.
- [68] M. Akram, S. Bashir, M.S. Rafique & K. Mahmood. *Laser Induced Surface Morphology of Molybdenum Correlated with Breakdown Spectroscopy*. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **37**(1)(2016) 287–304.
- [69] M. Suarez Anzorena, A. Bertolo, L. Galletti, P.A. Gaviola, M.F. del Grosso & A.J. Kreiner. *Damage evaluation of proton irradiated titanium deuteride thin films to be used as neutron production targets*. *Applied Surface Science*, **443** (2018) 68–73.
- [70] M. Suarez Anzorena. *Desarrollo y caracterización de un blanco de producción de neutrones de alta potencia para aplicaciones nucleares y médicas*. Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencia y Tecnología, mención Física *Universidad Nacional de San Martín*, 2017.
- [71] F. Leis, W. Sdorra, J. Bak Ko, & K. Niemax. *Basic investigations for laser microanalysis: I. Optical emission spectrometry of laser-produced sample plumes*. *Mikrochimica Acta*, **98**(4-6) (1989) 185–199.
- [72] Base de datos NIST <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/lib-form.html> 2020.
- [73] Simulación de líneas de emisión https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/element_name.htm 2020.

- [74] D. Loponte, F. Ottalagano, M. Pérez, L. Malec, C. Ramos, P. Bozzano., ... A. Acosta. *Mortuary Pottery and Sacred Landscapes in Complex Hunter-gatherers in the Paraná Basin, South America*. *Cambridge Archaeological Journal*, (2019) 1–23.
- [75] F. Menges, software *Spectragryph* (2016): <https://www.ffmpeg2.de/spectragryph/>, 10-2020.
- [76] C. Ararat-Ibarguen, C. Corvalán, M. Iribarren. *Elaboración de una curva de calibración para el sistema Zr-Sn por medio de espectroscopia de emisión por ablación inducida por laser (LIBS)*. 12° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales CONAMET/SAM 2012. Valparaíso - Chile.
- [77] C. Ararat-Ibarguen, C. Corvalán, N. Di Lalla, M. Iribarren. *Diffusion in Zr-based alloys: LIBS measurements of Sn diffusion in Zr-alpha and DICTRA simulations of O diffusion in Zr-based alloys*. *International Conference on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry (CALPHAD) XLI*, (2012) Berkeley - EEUU.

CAPÍTULO 3

Aplicación del LIBS en la detección de trazas en materiales y su movilidad: medición de D a dilución infinita.

Este capítulo está dedicado a explicar cómo fue implementada la técnica LIBS para realizar experimentos de difusión a dilución infinita. Se puntualizarán los diferentes arreglos experimentales que se exploraron para efectuar las mediciones, teniendo en cuenta los parámetros mencionados en el capítulo anterior, el posicionamiento de la muestra y el posterior tratamiento de los datos de los espectros LIBS obtenidos para la construcción de los perfiles de de difusión y su efecto en el cálculo de los coeficientes de difusión, siempre teniendo en cuenta y enumerando las dificultades encontradas que nos llevaron a establecer los recaudos que deben ser considerados para la realización del presente y de futuros trabajos.

Para poder medir el coeficiente de difusión en aleaciones se desarrollaron tres metodologías de medición que se irán describiendo en detalle en las distintas secciones. Básicamente el desarrollo de estas metodologías depende de dos factores principales:

- 1. El posicionamiento de la muestra con respecto a la dirección de incidencia del láser y el detector del equipo y la forma del barrido espacial en la muestra según la dirección de la difusión.*
- 2. La distancia recorrida por la especie a analizar en la matriz de estudio dada por los tratamientos térmicos realizados, ya que juega un papel importante en la resolución espacial a la hora de hacer análisis puntuales con la técnica.*

3.1. Dimensiones de las muestras.

Las probetas de las aleaciones utilizadas en todos los experimentos realizados tienen forma rectangular de dimensiones aproximadas de 0,5 x 1,0 x 0,3 cm, con el fin de tener uniformidad en las muestras y minimizar cualquier efecto de la geometría. El pulido inicial en todas las caras se realizó con papel de lija hasta granulometría 600 en un sistema que permite que las caras opuestas de cada muestra queden perfectamente paralelas al terminar el pulido. Luego, la cara que va a servir de entrada para la especie difusora que se quiere estudiar fue desbastada con papel lija hasta granulometría 1000 – 1200 y posteriormente pulida con pasta de diamante de entre 6 y 1 μm .

3.2. Preparación de las muestras para experimentos a dilución infinita.

El sistema constituido por los difundentes Cr y/o Fe (constituyentes básicos de los aceros inoxidables) y la matriz Zr_{2,5}Nb, (el material utilizado en los tubos de presión del reactor nuclear CANDU), **figura 3.1a**, fue utilizado a modo de ejemplo en esta tesis, para mostrar como determinar el coeficiente de difusión de sistemas en fase sólida en experimentos de difusión a dilución infinita usando LIBS.

Además de ser de interés en la industria nuclear, se eligieron estos difusores porque hay datos en la literatura sobre difusión en β -Zr puro que muestran al menos 3 órdenes de diferencia de magnitud entre Cr [1,2] (más lento) y Fe [3,4] (más rápido); esta diferencia nos permitió probar distintas metodologías para obtener perfiles de difusión con LIBS, una de las cuales (en la que se lo combina con el Seccionamiento Directo) es un desarrollo original de esta tesis.

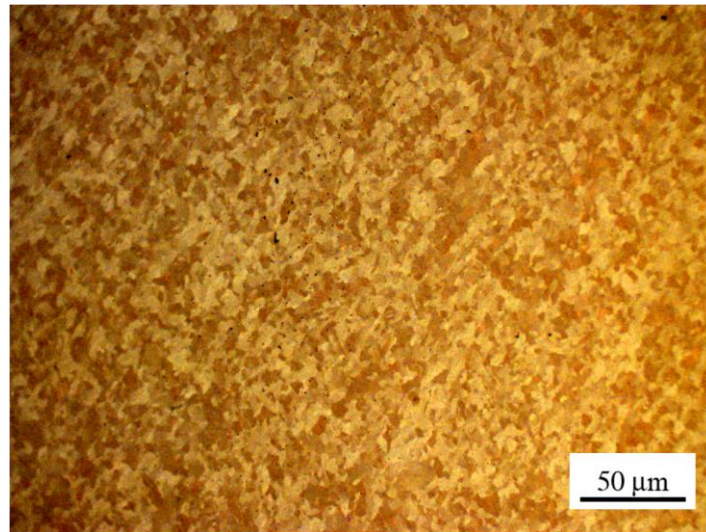
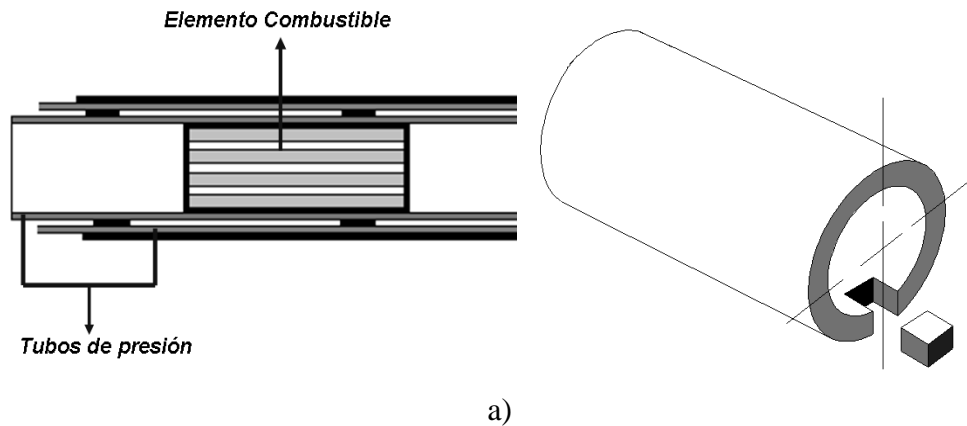
La aleación de Zr_{2,5}Nb utilizada proviene de un tubo de presión marca ATI Wah Chang, la composición química esta expresada en la *Tabla 3.1* y cumple con la norma ASTM B 353-02 - R60901 [5]. La micrografía de esta aleación, **figura 3.1b**, muestra granos muy finos de fase α -Zr rodeados por una capa delgada de β -Nb, orientada en la dirección longitudinal del tubo de presión.

Tabla 3.1. Composición química de la aleación Zr_{2,5}Nb en peso.

% Nb	% O	ppm Al	ppm Fe	ppm Cr	ppm Ti	ppm U
2,48	0,12	< 75	< 1500	< 200	< 50	< 3,5

Las muestras se pulieron mecánicamente para obtener superficies planas y paralelas (tal como fue descrito en el párrafo anterior) y luego se pulieron a espejo en una disposición mecánico-química utilizando un paño de pulido empapado con dicromato de potasio y 0,05% de HF en solución acuosa. Cr y Fe se introdujeron al dejar caer gotas de soluciones acuosas de Cr (NO₃)₃ y FeCl₃ en concentraciones de 1M sobre la superficie de la cara expuesta de la aleación Zr_{2,5}Nb, posteriormente se secaron en presencia de una lámpara IR [6].

Los recocidos de difusión se realizaron bajo vacío dinámico, con una presión entre los 5×10^{-5} y 2×10^{-6} torr, en un horno marca ADAMEL tipo T5HTL de temperatura máxima 1250°C con un controlador NOVUS N2000 que permite controlar las temperaturas de trabajo dentro de un rango de ± 1 K con termopares interno y externo de Pt-Pt 10%Rd (tipo S).



a)
b)
Figura 3.1. Esquema del tubo de calandria, mostrando el tubo de presión de $Zr_{2,5}Nb$ y seccionamiento para la obtención de muestras

3.3. Selección de las señales LIBS.

Espectros típicos de la matriz de $Zr_{2,5}Nb$, sin y con Cr difundente, pueden verse en las **figuras 3.2a** y **3.2b** respectivamente, en el rango de longitudes de onda de interés. Luego gracias a la base de datos de la NIST [7], se identificaron las líneas espectrales emitidas por dicho elemento. Para escoger las señales con las que se van a trazar los perfiles, se establecieron ciertos criterios que pueden resumirse de la siguiente manera:

1. Un elemento puede presentar varias señales de emisión. Generalmente se utiliza las señales más intensas e identificables con los patrones del NIST (buena relación señal/ruido).

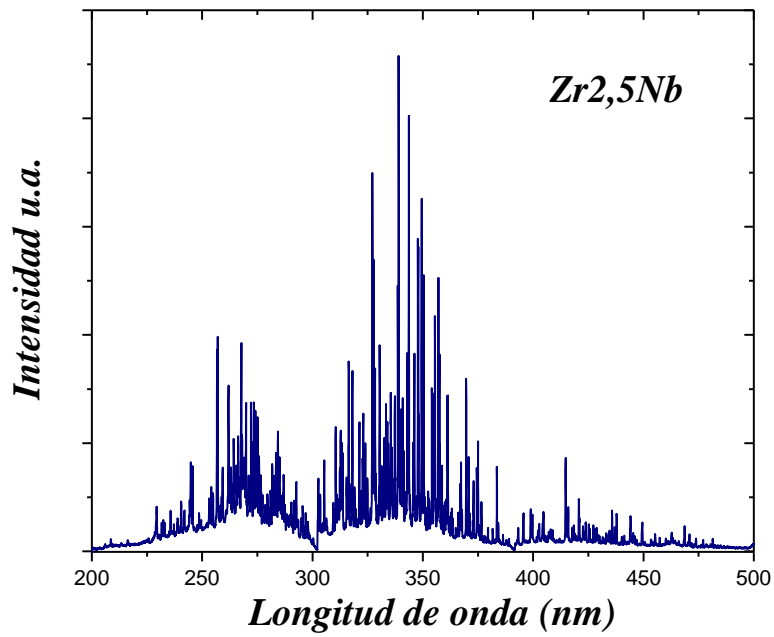
2. Al ser un sistema multicomponente, se presentan superposiciones de señales debido a que los elementos pueden emitir una o varias líneas características prácticamente a la misma longitud de onda. Teniendo en cuenta este factor, se procuró escoger líneas de emisión que, cumpliendo 1, no interfirieran con las líneas de emisión de las otras especies del sistema.
3. Las señales tienen que ser bien resueltas, se tienen que diferenciar unas de otras teniendo en cuenta la resolución del detector.
4. El sistema de detección del equipo está dividido por módulos, esto garantiza (según el fabricante) una buena resolución espectral. Cuando se realiza la comparación entre señales de dos elementos diferentes, dichas señales preferiblemente deben estar ubicadas en el mismo módulo.

En el presente trabajo, se eligió la línea correspondiente al cromo en estado ionizado Cr^+ de 425,43 nm. Un análisis similar se realizó para los depósitos con hierro, se utilizó la línea espectral de 374,56 nm que corresponde al estado ionizado Fe [7].

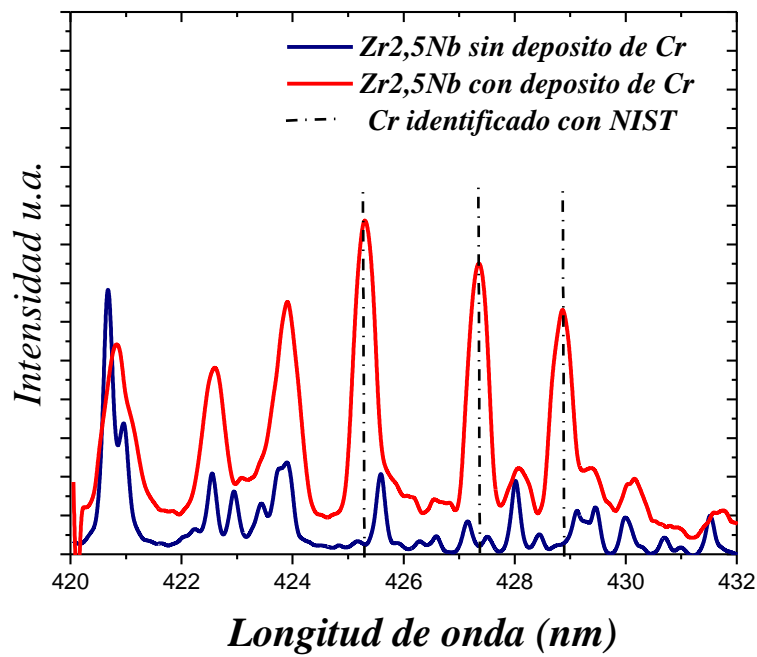
Existen varias maneras de normalizar la señal Cr o del Fe con respecto a la cantidad total de material analizado después de cada disparo; la más sencilla es hacer una relación entre el área bajo los picos de Cr/Fe seleccionados A_x y el área comprendida por el conjunto de picos de Zr^+ , que se encuentran entre 422,1, 423,9 y 424,8 nm, de acuerdo a lo expresado en la ecuación (2.18) del capítulo 2:

$$I_x = \frac{A_x}{A_{\text{lineaZr422nm}} + A_{\text{lineaZr423nm}} + A_{\text{lineaZr424m}}} \quad (3.1)$$

Siendo A_x el área bajo la señal del espectro del Cr o del Fe. Los elementos constituyentes de la aleación no varían en función del número de disparos (profundidad). Por ejemplo, la **Figura 3.3**, muestra las señales normalizadas correspondientes a las líneas de emisión de Nb^0 (415,02 nm) y Cr^+ (425,43 nm) contra el número de disparos, después de un recocido de difusión de 1 hora a 1173 K. Se observa la disminución de la intensidad del Cr (**figura 3.3a**) mientras que el Nb (**figura 3.3b**) permanece constante, como se esperaba.

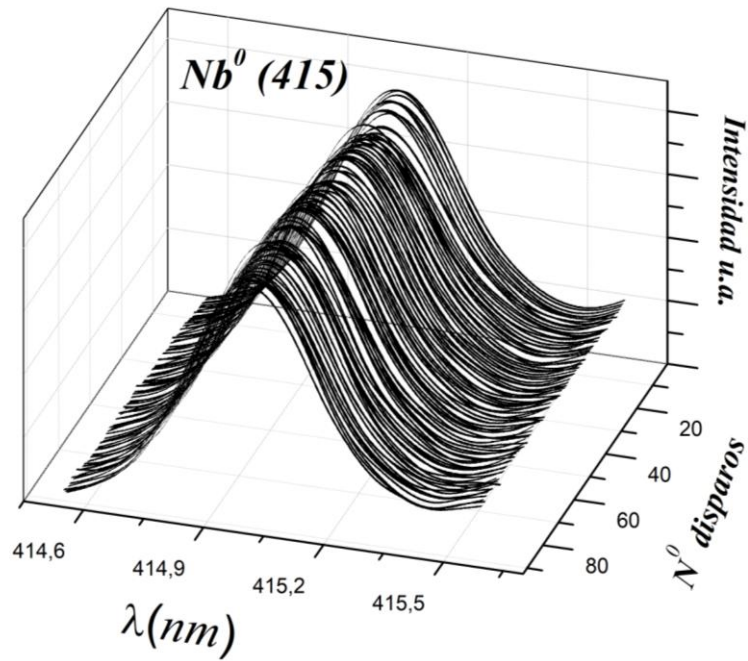


a)

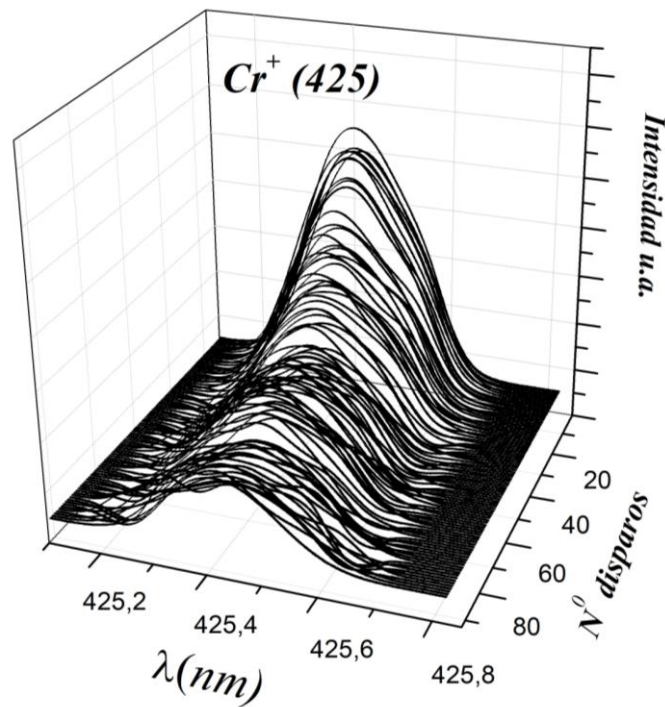


b)

Figura 3.2. Espectros de emisión LIBS: a) Zr_{2,5}Nb, b) Ampliación: Zr_{2,5}Nb con y sin depósito de Cr.



a)



b)

Figura 3.3. Secuencia de 100 disparos LIBS en profundidad para el sistema Cr/Zr₂,5Nb:
a) Nb^0 415,02 nm y b) Cr^+ 425,43 nm.

3.4. Mediciones de los perfiles de difusión.

La forma habitual de obtener el coeficiente de difusión D es ajustar la solución correspondiente a las condiciones experimentales de las leyes de Fick a partir de los perfiles de difusión. Para ello se determina la concentración $C(x)$ de la especie a

difundir en cada intervalo de profundidad x , medida desde la superficie del depósito. Para tal fin se exploraron tres maneras diferentes de obtener tales perfiles, que se detallan a continuación:

3.4.1. Medición por cráter único.

Este es el método reportado en la literatura [8-10], el único utilizado para obtener perfiles de difusión hasta esta tesis (**figura 3.4**). El rayo láser incide perpendicularmente a la superficie depositada, paralelo a la dirección de difusión. Varios disparos consecutivos en el mismo lugar desarrollan un solo cráter. Después de cada medición se recoge el espectro correspondiente, la coordenada x se determina midiendo la profundidad total del cráter y la relación entre el total y el número correspondiente de disparos.

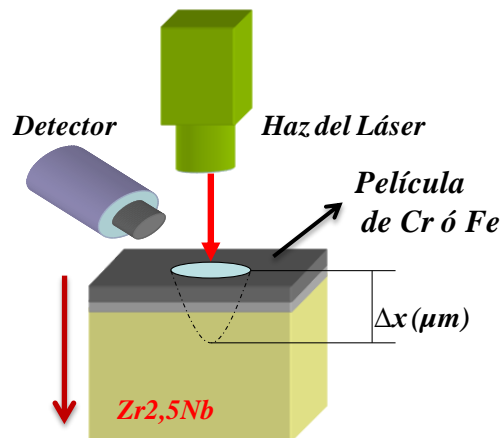


Figura 3.4. Esquema de medición por único cráter.

Con el fin de explorar los efectos del disparo láser con respecto a la homogeneidad y la repetitividad en la muestra, hemos analizado diferentes cráteres bombardeados con diferentes números de disparos. Los análisis de profundidad se realizaron en el *Laboratorio de Optoelectrónica y Metrología aplicada, Grupo de Fotónica Aplicada-UTN - Campana* con la técnica óptica basada en la *Tomografía Óptica Coherente (OCT)*. La **figura 3.5** muestra el esquema de la técnica que consiste en un sistema óptico que cuenta con un láser de gran ancho espectral, un espectrómetro como detector y un portamuestra montado sobre un sistema de traslación de dos ejes que permiten hacer barridos controlados sobre la muestra [11, 12]. Este sistema permite medir la distancia entre cada punto muestreado y una superficie de referencia (eje z). Con la ayuda de los dos sistemas de traslación se realiza un barrido en el plano x - y . Para cada punto medido se obtienen las coordenadas (x,y) con los encoder y (z) por medio de la

señal óptica que sensa la distancia entre la referencia y la superficie de la muestra. De esta manera se obtienen las tres coordenadas (x,y,z) para cada punto medido y en conjunto se arma a través de un software, una imagen 3D como la que se ve en la **figura 3.6** donde se muestra la morfología y el volumen de un cráter formado por 40 disparos LIBS.

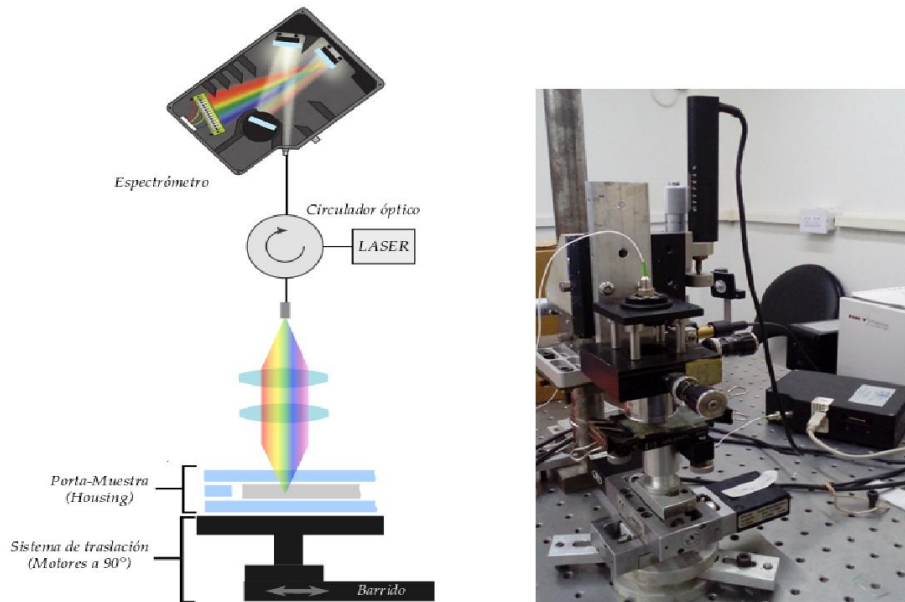


Figura 3.5. Esquema del equipo de tomografía óptica de haz coherente (OCT).

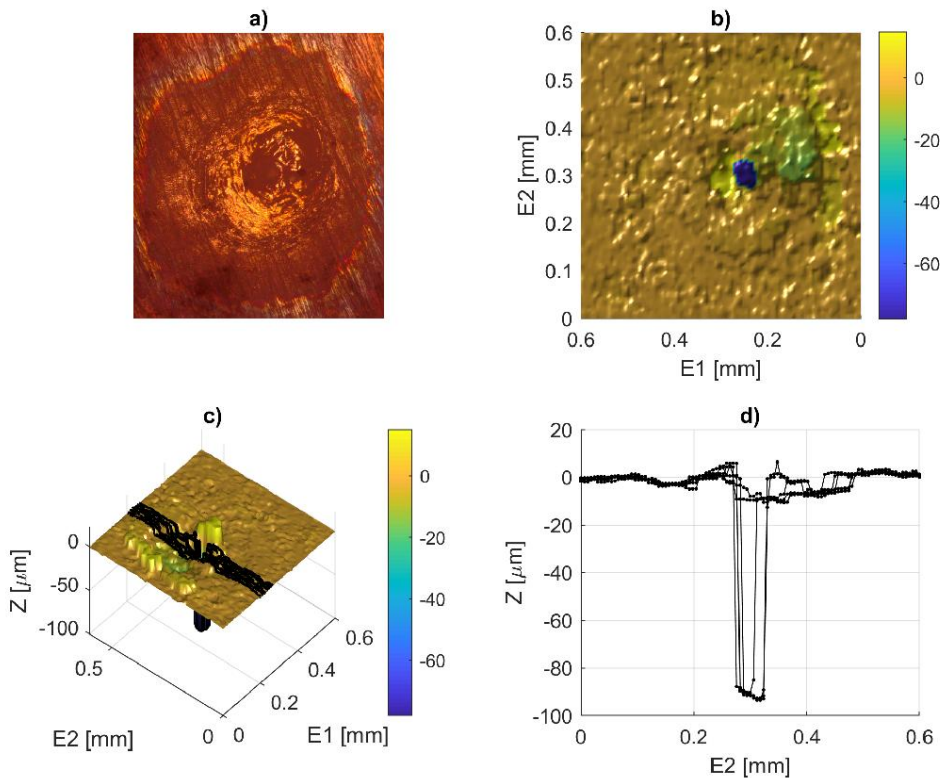


Figura 3.6. a) Fotografía con microscopio óptico 10X. b) Reconstrucción 3D a partir de los datos medidos. c) En negro se muestran algunos perfiles elegidos de una zona arbitraria de la superficie. d) Detalles de esos perfiles seleccionados.

Estas medias fueron usadas para realizar una calibración del número de disparos del láser en función de la profundidad x del cráter en μm para cada matriz a estudiar.

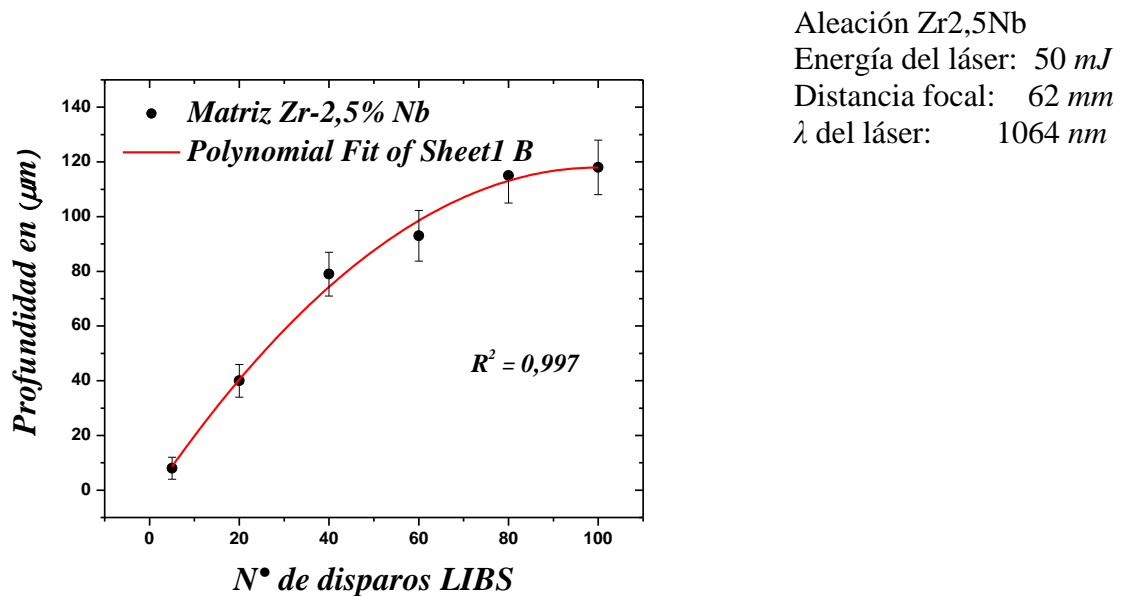


Figura 3.7. Calibración de Profundidad vs N° de disparos medidos por *OCT* de un muestra de Zr2,5Nb.

Para la mayoría de las mediciones la relación entre la profundidad y el número de disparos mostró un comportamiento que se ajusta matemáticamente a una función polinómica del tipo:

$$x = a \cdot S^2 + b \cdot S + c \quad (3.2)$$

Donde x es el valor de la distancia en μm y S es el número de disparos LIBS en un mismo sitio, en tanto que a , b y c son parámetros de ajuste, que en el caso del ajuste de la **figura 3.7** son $a = 0,011 \pm 0,002$, $b = -2,29 \pm 0,11$ y $c = 0,0$ (ajuste al origen).

3.4.2. Medición Lateral.

En este caso, el haz de láser incide sobre un lado de la muestra, perpendicular a la dirección de difusión (**figura 3.8**). La muestra se monta en una plataforma móvil x - y , unida a un tornillo micrométrico. En nuestro caso se mueve en pasos de como mínimo $20 \mu\text{m}$ a partir de la superficie depositada y a lo largo de la dirección de difusión. El equipo permite realizar un conjunto de disparos en forma automática, incluyendo una serie de disparos de limpieza; los espectros se pueden archivan a través de un programa propio del equipo en forma individual o promediada.

Teniendo en cuenta que el diámetro optimizado del spot del láser es de aproximadamente $50 \mu\text{m}$, se genera una superposición de las zonas estudiadas que afecta la precisión del método. Para minimizar este problema es también posible realizar el recorrido con un cierto ángulo con respecto al eje de referencia proporcionado por la dirección de difusión. Si nos movemos en ángulo, entonces, la coordenada x estará dada por la ecuación (3.3), donde la dimensión correspondiente a cada paso (Δx) del tornillo micrométrico depende del ángulo θ del recorrido.

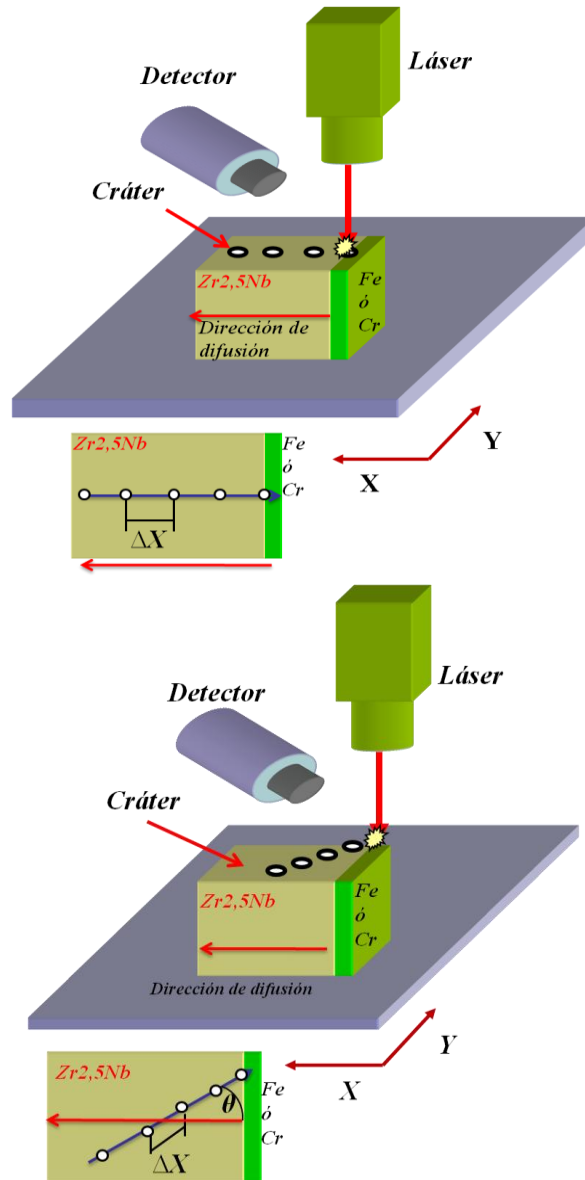


Figura 3.8. Esquema de configuración para medición lateral.

$$x_n = \sum_{i=1}^{n-1} (x_i) + \Delta X \cos(\theta) \quad (3.3)$$

3.4.3. Seccionamiento directo con pulidora de precisión.

En este arreglo experimental se combina el uso de una seccionadora de caras paralelas del tipo de las usadas para realizar mediciones con radiotrazadores, por ejemplo, las efectuadas en la *División Difusión* y publicadas, entre otras, en [13, 14]. Esta metodología es un desarrollo original de esta tesis que nos permite, como se verá más adelante en este capítulo, mejorar la estadística de los datos obtenidos, disminuir el error de medición de D y ampliar el rango de valores de D medibles.



Figura 3.9. Seccionadora de caras paralelas. Permite hacer seccionados de unos pocos μm .

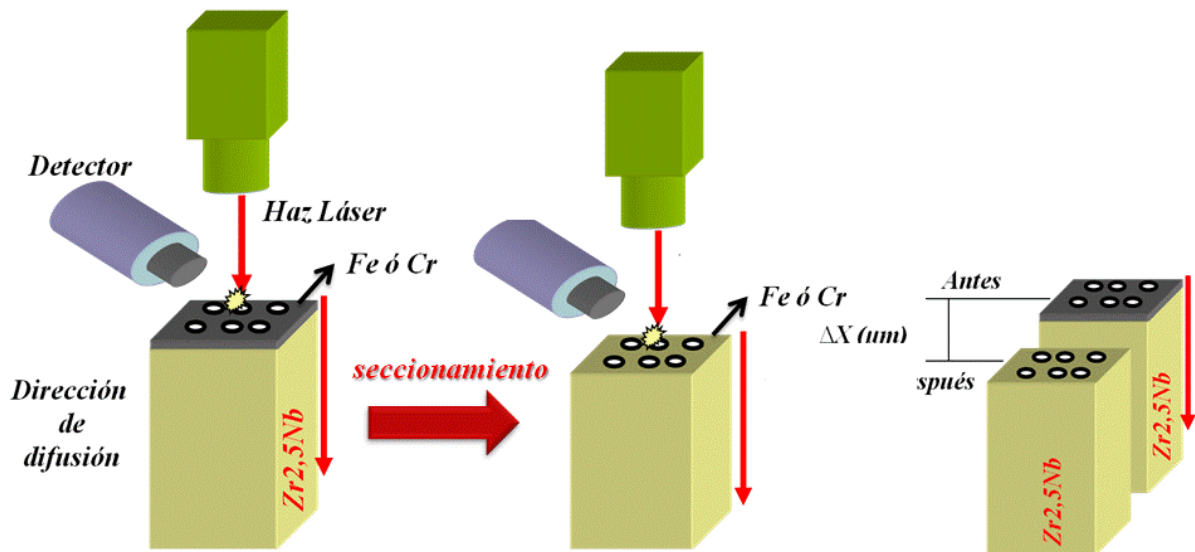


Figura 3.10. Esquema de medición por seccionamiento directo.

La muestra se pega sobre un soporte que se unirá a un cabezal que mantiene el paralelismo con respecto a una bancada deslizante, ver figura 3.9. Se realizan inicialmente mediciones en 50 puntos distintos de la superficie de la muestra, con un promedio de 10 disparos en cada uno de los puntos, con el equipo LIBS, como se muestra en la figura 3.10, lo que constituye el dato inicial de la concentración del material difundente. Luego, el soporte con la muestra se alinea con la superficie de la

bancada; se fija y no se modifica su paralelismo en ninguna de las mediciones subsiguientes. Un papel abrasivo está pegado a la plataforma, por lo que el movimiento alternativo de la plataforma permite la remoción de delgadas capas de la muestra (desde $0,5 \mu\text{m}$ a varias decenas de micrones, de acuerdo al papel abrasivo y al número de ciclos de remoción).

Luego, la muestra junto con el soporte se retira del cabezal y se pesa utilizando una balanza analítica marca *Mettler* con una precisión de $1 \times 10^{-5} \text{ g}$, antes y después del proceso; la diferencia entre estos dos valores permite conocer la cantidad de material eliminado (por diferencia con la medición anterior). Luego, es llevado al LIBS para repetir el proceso. En cada ciclo de remoción la concentración del elemento $C(x)$ es el promedio de 400 mediciones (de la forma $50 \times (10 - 2)$ disparos: son 50 puntos de medición y cada punto de medición se realizan 10 disparos. Los dos primeros disparos en cada uno de los 50 puntos censados se descartan para eliminar cualquier anomalía superficial. Determinando el espesor de cada capa eliminada por la cortadora por diferencia de pesada, conociendo el área A , la densidad ρ de la muestra y la pérdida de masa p_n , el valor de x se obtiene de la ecuación (3.4).

$$x_n = \sum_{i=1}^{n-1} (x_i) + \frac{(p_n - p_{n-1})}{\rho A} \quad (3.4)$$

3.5. Perfiles de difusión LIBS.

Para estas condiciones experimentales las soluciones de las leyes de Fick correspondientes responden a una solución gaussiana [15]:

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3.5)$$

Si asumimos que C/C_0 es proporcional a la intensidad obtenida por LIBS (I/I_0) y linealizamos nos queda [6, 15]:

$$\text{Ln}\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\frac{x^2}{4Dt} \quad (3.6)$$

El valor de la pendiente está dado por $-1/(4Dt)$, del cual se despeja D , siendo conocido el tiempo t del tratamiento térmico. El coeficiente de difusión de la especie a analizar, fue obtenido a partir de la pendiente generada por el ajuste linealizado del perfil experimental realizado con la ecuación (3.6) por el método de cuadrados mínimos.

3.5.1. Perfiles obtenidos por el método de cráter único.

La figura 3.11a muestra el perfil de Cr realizado por el método de cráter único. La relación señal/ruido de la línea de Cr escogida es buena, verificándose que el perfil tiene un comportamiento tipo gaussiano. La relación mostrada en la **figura 3.7** nos permite convertir directamente el número de disparos en profundidad x aplicando la ecuación (3.2). De la linealización de la ecuación (3.5) se obtiene un buen ajuste del gráfico $\ln C$ vs. x^2 , (**figura 3.11b**). Dado que el tiempo de recocido fue de $t = 3600$ s y teniendo en cuenta que el valor de la pendiente $-1/(4Dt)$, se pudo determinar que el coeficiente de difusión del Cr en Zr_{2,5}Nb a 1173 K es de ${}^{\text{Zr}_{2,5}\text{Nb}}D^{\text{Cr}}_{1173\text{K}} = 3,5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$.

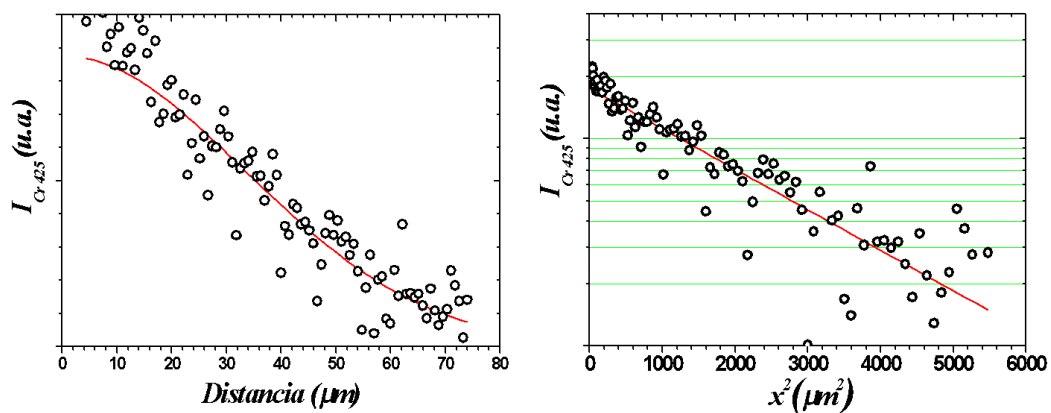


Figura 3.11. Perfiles de difusión de Cr en Zr_{2,5}Nb por penetración con tratamiento térmico a 900°C-1h. Línea de emisión utilizada: Cr⁺ 425,23 nm.

El mismo procedimiento se realizó a una muestra a la que se le hizo difundir Fe bajo las mismas condiciones de recocido. El perfil obtenido se muestra en la **figura 3.13a** (al final de esta sección) además de la correspondiente gráfica de $\ln C$ vs. x^2 . Como se esperaba a partir de los datos de difusión en β -Zr puro [16], la difusión de Fe resulta ser órdenes de magnitud más rápida que la difusión de Cr [1, 2].

La solución gaussiana de la ecuación (1.13) (sección 1.2) nos indica que la concentración de Fe es máxima en la superficie ($x = 0$), disminuye a $1/e$ de esa concentración en $x = \sigma$ (de la gaussiana) $= (4Dt)^{1/2}$ y se hace prácticamente despreciable para valores de $x > 2 \sigma$; es decir que el valor de $(Dt)^{1/2}$ es el que determina la profundidad hasta donde debemos realizar las mediciones (lo más conveniente es llegar hasta $x \approx 2(4Dt)^{1/2} = 4(Dt)^{1/2}$).

Debido al alto valor de $(Dt)^{1/2}$ el número de disparos necesario para cubrir completamente el perfil del Fe es también muy alto, excesivo para las posibilidades de

la técnica, en especial si tenemos en cuenta que la solubilidad del Fe es muy baja (del orden de unas decenas a unos pocos cientos de *at. ppm*) en Zr [4] por lo que la cantidad de Fe que difunde en el material es aún más baja, dando como resultado una pobre relación señal/ruido en el espectro.

Por otra parte, teniendo en cuenta trabajos previos presentados por Papazoglou y Balzer *et al.* [17, 18], las características del cráter a grandes profundidades generan problemas de mezclado de material (figura 3.12), esto produce cierta dificultad en la detección del material ablacionado, que queda confinado en el cráter, generando así una acreción adicional que aumenta el mezclado entre las diferentes capas. Como consecuencia de todo esto se genera un perfil sumamente disperso como el que se ve en la figura 3.13a. Sin embargo, a partir de la pendiente de la figura 3.13b, es posible obtener ${}^{Zr^{2,5}Nb}D_{1173K}^{Fe} = 2,0 \times 10^{-11} m^2/s$, pero con un error experimental y estadístico muy alto (esto se discutirá más adelante).

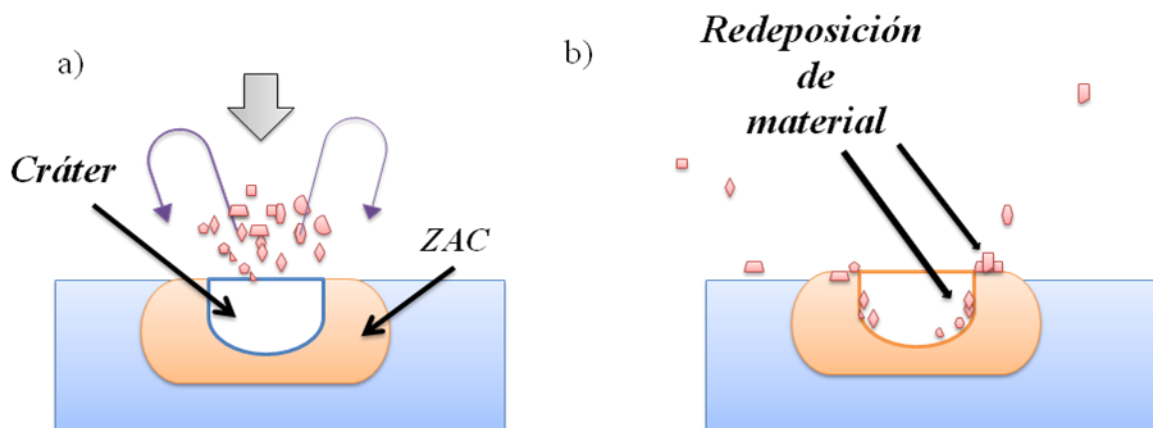


Figura 3.12. Redeposición de material en el final del proceso de ablación LIBS [19].

Llegado a este punto de la tesis concluimos que la simple aplicación de LIBS de la forma que se mostraba en la literatura [8-9] limitaba seriamente los sistemas accesibles, las temperaturas y los valores de los coeficientes de difusión que se podrían medir, lo que nos decidió a explorar otras metodologías experimentales, como se muestra a continuación.

3.5.2. Perfiles obtenidos por el método lateral.

En este arreglo experimental el láser incide sobre el lateral de las muestras perpendicular a la dirección de difusión. Como la coordenada x se determina directamente por el número de pasos ($x = n \times 20 \mu m$) del tornillo micrométrico de manera manual (figura 3.8), el perfil realizado es directamente la relación de áreas

Fe/Zr contra x (**figura 3.13b**). Esta medición muestra una rápida estabilización del perfil a un valor de C constante por varias razones, fundamentalmente por ser el tamaño del cráter grande (aproximadamente $50 \mu\text{m}$) con respecto al avance Δx realizado por el tornillo micrométrico y por generarse un problema de arrastre y mezcla de material.

Sin embargo, este efecto no parece afectar de manera considerable a las medidas cercanas a la superficie depositada, representada en la primera parte del perfil, donde la concentración de Fe en la matriz es mayor y la relación señal/ruido es alta. Con estas apreciaciones, se confeccionó el gráfico $\ln C$ vs. x^2 (**figura 3.13b**), con la sección del perfil que presentaba decaimiento junto con un ajuste teórico de estos datos teniendo en cuenta la ecuación (3.5). Como resultado, se obtiene una recta cuya dispersión es menor a la obtenida en la **figura 3.13a**). El coeficiente de difusión del Fe, obtenido a partir de la pendiente del ajuste realizado, es de $2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, con un error estadístico ⁽¹⁾ del 10% (falta evaluar el error experimental, cosa que se hará en la *Sección 3.6*). Esto se debe a que la señal espectral final obtenida por cada Δx es el promedio de 10 mediciones, mejorando la estadística comparada con la medición por cráter único.

En el caso de la muestra de Cr, el ancho gaussiano $(4Dt)^{1/2}$ es de alrededor de $20 \mu\text{m}$, por lo que toda la información del perfil se encuentra solo en la primera toma, volviéndose de inútil aplicación en esta configuración experimental. Para obtener un buen perfil de difusión se requieren al menos 10 (preferiblemente más) puntos, lo que significa que se debe realizar un tiempo de recocido de varios cientos de horas para observar este tipo de perfiles de difusión del Cr a esta temperatura.

Esas limitaciones pueden evitarse parcialmente cambiando el dispositivo de enfoque óptico proporcionado por el fabricante por uno más preciso, capaz de hacer puntos de diámetro más estrecho. No exploramos esta opción ni ampliamos el tiempo de recocido dados los hallazgos de la siguiente sección.

(1) Entendemos por error estadístico el generado en la evaluación de cuadrados mínimos del perfil linealizado.

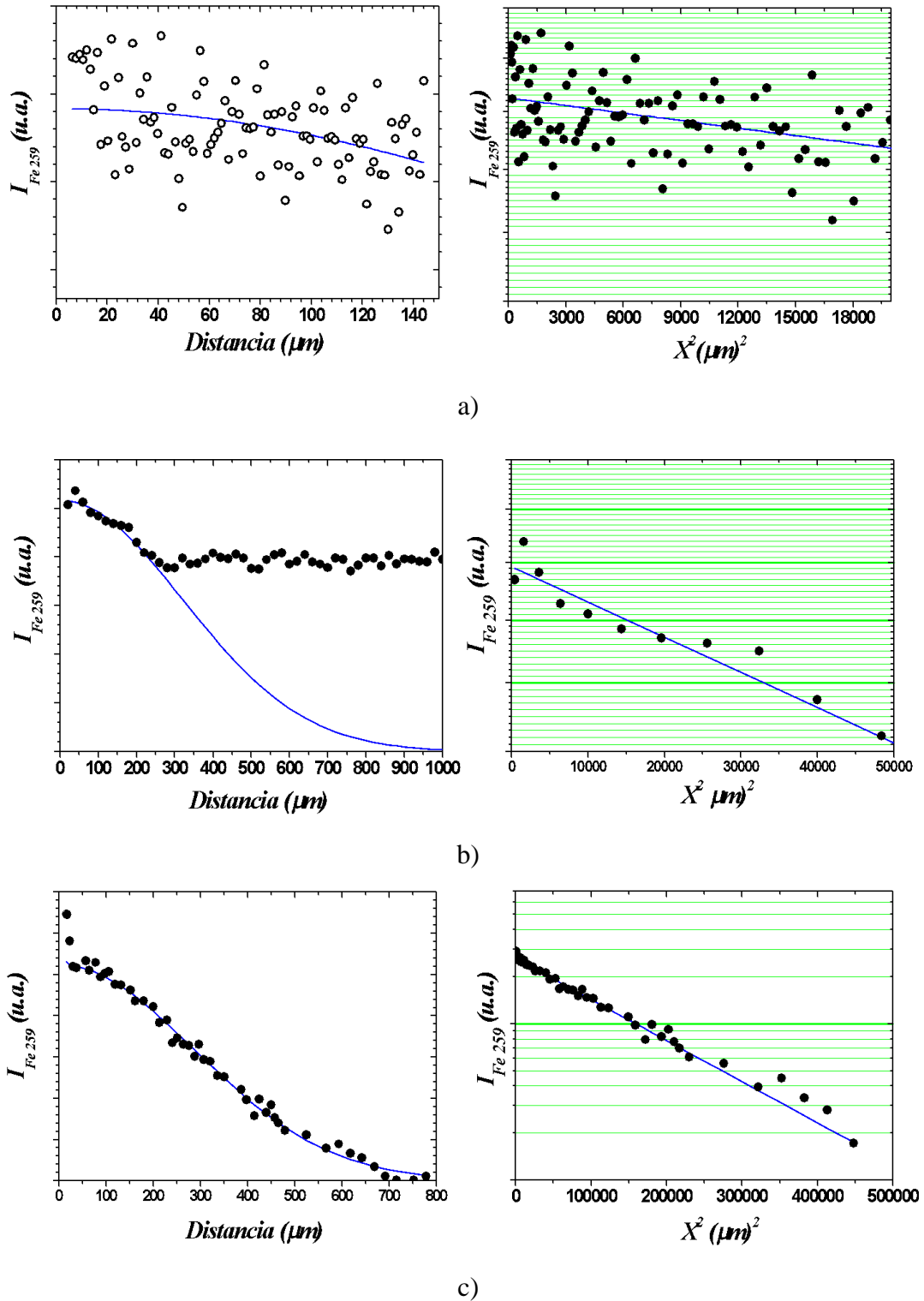


Figura 3.13. Perfiles de difusión de Fe en Zr_{2,5}Nb con tratamiento térmico de difusión a 900°C- 1h. Línea de emisión utilizada Fe⁺ 374,56 nm: a) perfil por único cráter, b) perfil lateral, c) perfil por seccionamiento directo.

3.5.2. Perfiles obtenidos por seccionamiento directo.

Como se mencionó anteriormente, en este arreglo experimental la concentración superficial C se consigue disparando 10 veces en 50 puntos diferentes de la superficie, descartando los espectros de los 2 primeros disparos (solo limpian la superficie) guardando la media de los 8 espectros restantes.

El área debajo del pico difusor, ponderada por el área debajo de los picos Zr, se calcula (como se relaciona en la ecuación (3.1)) para los 50 puntos; finalmente, el valor medio de esas áreas se toma como la concentración del material difundente, en unidades arbitrarias, en la superficie $C(x=0)$. Acto seguido, se retira una capa de la muestra en la pulidora de caras paralelas. El espesor de la capa substraída se obtiene pesando la muestra y conociendo el área A y la densidad ρ de la muestra; luego se repite todo el proceso tantas veces como sean necesarias para que el área debajo de los picos difusores se fusione con el fondo.

De esta forma se obtiene una mejora considerable en la relación señal / ruido, como se puede apreciar en la **figura 3.13c**, que corresponde a la muestra de difusión de Fe en las mismas condiciones de los casos anteriores (*secciones 3.5.1 y 3.5.2*). Como en los casos anteriores, de la pendiente del gráfico $\ln C$ vs. x^2 de la **figura 3.13c**, se obtiene un valor de ${}_{Zr2,5Nb}^{Fe} D_{1173K}^{Fe} = (1,10 \pm 0,05) \times 10^{-11} m^2/s$. Hay que mencionar que la concentración varía una década y media en la escala logarítmica y el ajuste gaussiano en la **figura 3.13c** mejora considerablemente en comparación con el gráfico de la **figura 3.13a** y **3.13b**). Hemos pasado de medir $C(x)$ a partir de un solo espectro para cada profundidad x en **3.13a**, a 10 espectros en **3.13b** y finalmente a 400 en **3.13c**. Lo promisorio de la técnica es que aún en el caso de la medición por seccionamiento, la toma de datos es rápida, estando limitada la duración de una medición del coeficiente de difusión al proceso de seccionamiento en el dispositivo de caras paralelas, principalmente.

3.6. Análisis de los datos.

Al comparar los tres arreglos experimentales (en la *Tabla 3.2* se encuentran los valores de D medidos), la ganancia de combinar la pulidora de caras paralelas con LIBS se vuelve clara si primero analizamos la magnitud de los errores cometidos en la determinación de D para cada método propuesto y luego determinamos el rango de D medible en cada caso. En este caso, además, se tiene la ventaja de que la determinación de la concentración relativa requiere del mismo tiempo de análisis independientemente

de la profundidad alcanzada por el difundente. Esto es un avance considerable, ya que, en el caso de la utilización de radiotrazadores, éstos presentan una señal cada vez más baja a medida que nos alejamos de la superficie inicial: en consecuencia, el tiempo de medición crece exponencialmente, pasando de algunos minutos (incluso segundos) en las primeras capas a horas e inclusive días, en las últimas.

En el análisis del *cráter único* tenemos dos casos: para la difusión de Cr se logró una buena relación señal/fondo, luego el $\ln C$ vs x^2 que se muestra en **la figura 3.11** cae una década con un error estadístico en la pendiente del 10%. En cambio, para la difusión de Fe hay una peor relación señal/fondo, parte de la curva gaussiana se fusiona con el fondo, en consecuencia, la caída en el ajuste en **la figura 3.13a**, es menos de una décima de década, sumado a que el error estadístico calculado para la pendiente es 30%. Todos estos elementos contribuyen al error total en D calculado finalmente.

Tabla 3.2 Coeficiente de Difusión de Fe y de Cr en Zr₂,5Nb .

Modo de medición	^{Zr₂,5Nb} D^{Fe} (m^2/s)
Cráter único	1173 K - 2,0 ($\pm 0,6$) $\times 10^{-11}$
Lateral	1173 K - 2,0 ($\pm 0,2$) $\times 10^{-11}$
Seccionamiento directo	1173 K - 1,10 ($\pm 0,05$) $\times 10^{-11}$
Modo de medición	^{Zr₂,5Nb} D^{Cr} (m^2/s)
Cráter único	1173 K - 3,5 ($\pm 0,9$) $\times 10^{-14}$
Seccionamiento directo	1173 K - 8,10 ($\pm 0,05$) $\times 10^{-14}$

*El error consignado es el error estadístico de cuadrados mínimos, falta considerar el error experimental asociado

Para estimar el error experimental asociado se considera que el porcentaje de error $(\Delta D/D) \times 100\% \equiv \Delta D\%$ es igual a $(\Delta s/s) \times 100\% \equiv \Delta s\%$, donde s es la pendiente en la línea de ajuste $\ln C$ vs. x^2 y Δs su error correspondiente. Por otro lado, se obtiene $\Delta s\%$ de la suma del error estadístico más el que proviene de la propagación de los errores incurridos en la determinación experimental de x y C . Se puede hacer una estimación de este último tomando aproximadamente s como:

$$s \approx \frac{\ln C(x) - \ln C_0}{x^2 - x_0^2} = \frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{x^2} \quad (3.7)$$

La evaluación de la forma [20]:

$$\Delta s \approx \left| \frac{ds}{dC} \right| dC + \left| \frac{ds}{dx} \right| dx \quad (3.8)$$

Para el caso de la concentración C

$$y = \ln \frac{C}{C_0} \text{ su derivada es } y' = \frac{1}{C} \quad (3.9)$$

Para el caso de la concentración x

$$y_1 = \frac{1}{x^2} \text{ su derivada es } y' = -\frac{2}{x^3} \quad (3.10)$$

Por tanto, si introducimos (3.9) y (3.10) en (3.8), entonces la ecuación queda de la siguiente manera:

$$\Delta s \approx \left| \frac{1/C}{x^2} \right| \Delta C + \left| \frac{2\left(\ln \frac{C}{C_0}\right)}{x^3} \right| \Delta x \quad (3.11)$$

De la definición del porcentaje en el error experimental $\Delta s\% \approx (\Delta s/s) \times 100$ y teniendo en cuenta que C_0 es la concentración del difusor en $x_0 = 0$, la ecuación (3.11) queda de la forma:

$$(\Delta s / s) \approx \left| \frac{1/C}{x^2} \cdot \frac{x^2}{\left(\ln \frac{C}{C_0}\right)} \right| \Delta C + \left| \frac{2\left(\ln \frac{C}{C_0}\right)}{x^3} \cdot \frac{x^2}{\left(\ln \frac{C}{C_0}\right)} \right| \Delta x \quad (3.12)$$

$$\Delta s\%_{\text{exp}} \approx \frac{\Delta C\%}{\left| \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \right|} + 2\Delta x\% \quad (3.13)$$

donde $\Delta C\% \approx (\Delta C/C) \times 100\%$ es el error porcentual en la determinación de la concentración de difusor y $\Delta x\% \approx (\Delta x/x) \times 100\%$ el correspondiente a la profundidad. Cuando la caída de C con respecto a C_0 es de un orden de magnitud $|\ln(0,1)| = 2,3$ y la influencia de $\Delta C\%$ disminuye aproximadamente a la mitad, pero cuando la caída es solo una décima parte de C_0 , $|\ln(0,9)| = 0,1$, entonces $\Delta C\%$ aumenta un orden de magnitud y se vuelve dominante.

La determinación del error experimental de C no es sencilla ya que en el presente caso no se realizaron mediciones cuantitativas, sino relativas (por ejemplo, es impráctico contrastar contra un estándar cada punto cuya concentración varía). Si consideramos un $\Delta C\%$ bastante optimista del 10%, en las mediciones de difusión de Fe con el método de un solo cráter, dado que C/C_0 es 0,9, su contribución al $\Delta s\%$ a través de la ecuación (3.12) es del 100%. A esto se le debe sumar el error estadístico del 30% anteriormente consignado, más $\Delta x\%$, lo que significa que el valor obtenido con este método para ${}_{Zr2,5Nb}D_{1173K}^{Fe}$ es solo un indicativo del orden de magnitud de los procesos de difusión.

Para la difusión de Cr, también medida con el método de cráter único, se observa una mejora significativa. De hecho, dado que C/C_0 es 0,1, la contribución de $\Delta C\%$ al error total de $\Delta s\%$ se reduce a menos de la mitad (exactamente $2,3^{-1}$). Para estimar Δx para este método tenemos que tener en cuenta que incluso considerando la resolución nominal del sistema utilizado de aproximadamente $1,2 \mu m$, (solo válido cuando se comparan dos superficies planas a diferente profundidad), la punta cónica del cráter modifica dicha resolución en al menos la mitad del orden de magnitud. En consecuencia, $\Delta x\%$ aumenta de un 1% nominal a, al menos, un 5% cuando se mide un cráter de unos pocos cientos de μm de profundidad.

La contribución de ambos aportes a través de la ecuación (3.13) nos da un $\Delta s\%_{exp}$ de entre 10 y 15%. Con la adición del error estadístico que proviene del ajuste de cuadrados mínimos de la **figura 3.11** (10 %), por ende, el valor de $\Delta s\%$ total se encuentra entre el 20 y el 25%. Este es el error total del método descrito en la *sección 3.4.2*, obtenido en las mejores condiciones experimentales y asignando un error bastante optimista del 10% a la determinación de la concentración C .

Comparemos entonces con los datos bibliográficos para β -Zr puro. En [1] se midió la difusión del radiotrazador ${}^{51}Cr$ en β -Zr en el rango de temperaturas que va de 1187 a 1513 K utilizando la técnica de *seccionamiento directo con pulidora de precisión*. La extrapolación a 1173 K de estos datos da $3,2 \times 10^{-13} m^2/s$. En otro trabajo la difusión de ${}^{51}Cr$ en β -Zr se midió usando el método de *seccionamiento directo con torno* [2], pero en un rango de temperatura más alto de 1557 a 1950 K, donde al extrapolar los datos, el valor de D a 1173 K es de $5,5 \times 10^{-14} m^2/s$. La medición obtenida en este trabajo por el método de cráter único es ${}_{Zr2,5Nb}D_{1173K}^{Cr} = (3,5 \pm 0,9) \times 10^{-14} m^2/s$ muy cercano al valor de Zee R.H. y colaboradores [2].

En el caso de la medición *lateral* (sección 3.4.2) la principal contribución al Δx proviene de la determinación exacta del punto correspondiente a la superficie; estimemos que esa incertidumbre es más/menos un paso del tornillo micrométrico $\Delta x \approx 20 \mu m$. En el caso presente, después de analizar aproximadamente $250 \mu m$, la señal se fusiona con el fondo, por lo que el error es $\Delta x\% \approx (\Delta x/x) \approx 8\%$. En condiciones óptimas, el análisis de profundidad se puede ampliar y se puede lograr $\Delta x\% = 5\%$. En consecuencia, en condiciones óptimas, con al menos una década de caída en la gráfica $\ln C$ vs x^2 y un error estadístico entre 5 y 10%, el error total para la medición de forma *lateral* es $\Delta D\% \approx 20\%$.

Para el último caso, cuando se utiliza el seccionamiento directo (Sección 3.4.3), la mejora en la determinación del error es significativa. Por un lado, es fácil demostrar que $\Delta x/x = \Delta p/p$, donde p es la masa de la porción de muestra extraída, en este caso p fue de $0,2 g$ a la profundidad máxima analizada ($\approx 700 \mu m$). Dada la precisión de la escala de la balanza utilizada para pesar ($5 \times 10^{-5} g$), la contribución de $\Delta x\%$ en la ecuación (3.8) es insignificante. Para mediciones similares pero realizadas a profundidades menores, se puede lograr la misma condición aumentando el área de la muestra.

Por otro lado, C se determina mediante un promedio de 400 mediciones, en 50 puntos equivalentes, de la misma cantidad para cada profundidad x , evitándose por completo todos los problemas de mezcla presentados en los arreglos experimentales anteriores. Nuevamente, la asignación de un valor a $\Delta C\%$ es una estimación, pero dado el aumento en las estadísticas y la baja dispersión en los datos observados en la **figura 3.13c**, puede que no sea mayor que un pequeño porcentaje alrededor de un 3% para simplificar los cálculos. Es posible, aumentando el número de disparos un orden de magnitud y aplicando algoritmos de redes neuronales [21], disminuir este error a fracciones de %, pero no es necesario en este caso. Dado a que la caída en la figura $\ln C$ vs x^2 es de casi una década y media y $|\ln(0,05)| = 3$, la contribución al error total podría ser, en el peor de los casos de 1%.

Sumando el error estadístico que proviene del ajuste de cuadrados mínimos en la **figura 3.13.b** de 3%, el error porcentual total $\Delta D\%$ en la determinación de coeficientes de difusión usando LIBS combinado con seccionamiento es menor al 5% (en realidad entre 3 y 4% para este trabajo) que es el error habitual asignado a las técnicas estándar utilizadas para medir coeficientes de difusión como se mencionara en la (sección 1.6) Por otro lado el valor de D para la aleación consignado en la *Tabla 3.1* es un valor

intermedio entre los dos datos obtenidos de la literatura para el Zr puro [1, 2] validando las bondades de la técnica.

Los trabajos publicados por *Chr. Herzig* y colaboradores [3, 4] miden la difusión del radiotrazador ^{59}Fe en aleaciones $\beta\text{-Zr}$ y $\beta\text{-Zr Nb}$ en el rango de temperatura entre 1176 y 1886 K usando la técnica de *seccionamiento directo con torno*. La extrapolación de estos valores a 1173 K de $^{Zr}D_{Fe} = 1,15 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ está en excelente concordancia con el resultado obtenido aquí cuando combinamos LIBS con seccionamiento directo: $^{Zr2,5Nb}D_{Fe}^{1173K}$ de $(1,10 \pm 0,05) \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Por otro lado, el resultado obtenido con los otros dos métodos es $2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, pero con una barra de error mayor al 100%, por lo que los tres valores quedan incluidos en el mismo rango. Más aún, el factor dos podría estar relacionado con el problema de mezcla mencionado anteriormente, donde parte del material con el contenido más rico de la especie difusora se redeposita en la región más profunda de la muestra; no obstante, ya sea con el cráter único o con la medición lateral, se obtiene una estimación razonablemente buena del valor de D real.

Además de la reducción de errores, la combinación del seccionamiento directo con LIBS permite aumentar el rango de valores de D medibles con respecto a los otros dos métodos. De hecho, para obtener un buen perfil con al menos una caída de una década en la gráfica $\ln C$ vs x^2 , la profundidad total mínima a analizar en cada arreglo experimental debe ser, al menos, el doble del ancho gaussiano: $2\sqrt{4Dt} = x_{\min}$.

Como ya se dijo, para lograr una buena recta de ajuste, se necesitan al menos 10 puntos experimentales, lo que significa en el método de medición lateral que x_{\min} debe ser 10 veces el paso mínimo del tornillo micrométrico, es decir $200 \mu\text{m}$; que en el caso de la medición por cráter único x_{\min} será de entre 60 y $100 \mu\text{m}$, y para seccionamiento directo $x_{\min} = 5 \mu\text{m}$.

Por otro lado, existe un valor máximo para el tiempo de los recocidos de difusión t_{\max} ; este valor se estima a partir de establecer un criterio de razonabilidad para el desarrollo de un experimento en el laboratorio y es del orden de unos pocos meses, digamos 10^7 segundos (un poco más de 3 meses). Como el tiempo se relaciona con la distancia recorrida por el difusor a través de una raíz cuadrada, para aumentar en un factor 10 la distancia recorrida se debe ampliar el tiempo en un factor 100 (pasar de 3 a 300 meses = 25 años) haciéndose poco práctico.

La combinación de estos dos límites nos conduce a la existencia de un valor D_{\min} mínimo medible en cada arreglo experimental que está expresado por:

$$D_{\min} = \frac{x_{\min}^2}{4t_{\max}} \quad (3.14)$$

que asciende a $5 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ para la medición lateral, $1 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ para el método de cráter único y $5 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ para el método de seccionamiento directo.

Como se señalara en el texto, es posible mejorar los arreglos experimentales presentados en las secciones 3.4.1 y 3.4.2 utilizando láseres y sistemas de detección más costosos y mejores configuraciones ópticas para enfocar el haz en puntos más estrechos; sin embargo, nos limitamos en esta tesis a utilizar el equipo básico, relativamente económico, pero muy versátil para un sinnúmero de aplicaciones como se verá en otras secciones de esta tesis, con un manejo e instalación sencillos, consiguiendo medir los coeficientes de difusión con la misma precisión y exactitud que los métodos estándar aplicados en la difusión clásica medida con radiotrazadores.

Este análisis fue publicado en la revista *Measurement* con el nombre: *Measurements of diffusion coefficients in solids by means of LIBS combined with direct sectioning*. Vol. 55 (2014) 571–580, y ha servido de referencia para trabajos que se han venido realizando en el grupo, como es el caso de los estudios del Magister A. Lucia, sobre el comportamiento del Fe en fenómenos de difusión por borde de grano [22] y el estudio termodinámico y cinético en los sistemas Er-Zr, Er-Nb realizados por M. Iofrida y J. Carricondo [23, 24].

3.7. Referencias Bibliográficas.

- [1] L.I. Nicolai and R. Tendler. *Chromium diffusion in pure β -Zirconium*. *Journal of Nuclear Materials*. **87** (1979) 401-404.
- [2] R.H. Zee. *Electrotransport of cobalt, iron and chromium in BCC zirconium*. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1** (1989) 5631-5639.
- [3] Chr. Herzig, J. Nehaus, K. Vieregge and L. Manke. *Fast Impurity Diffusion of Co and Fe in β -Zr and β -Zr-Alloys*. *Mat. Science Forum* **15-18** (1987) 481-486.
- [4] J. Trampenau, Chr. Herzig, *Fast diffusion of ^{59}Fe in β -Zr and β -Zr-Fe alloys*. *Journal of Physics: condensed Matter* **2** (47), (1990) 9345-9354.
- [5] ASTM B353 - 02, Standard Specification for *Wrought Zirconium and Zirconium Alloy Seamless and Welded Tubes for Nuclear Service (Except Nuclear Fuel Cladding)*.
- [6] Ararat-Ibarguen C., *Estudio por medio de LIBS de la interdifusión entre aleaciones en base Zr y aceros inoxidable martensíticos de uso nuclear*. Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto Sábato Institute, Universidad Nacional de San Martín (2013), Buenos Aires. 41-45.
- [7] NIST Electronic Database: www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm.06/2020.
- [8] G. Lee, J.H. Lee, B.S. Lee, Y. Lee, T. Shimozaki and T. Okino, *Measurement of the Impurity Diffusivity of Cu in Fe by Laser Induced Breakdown Spectrometry*, *Defect Diffusion Forum* **237-240** (2001) 266-270.
- [9] C.G. Lee, K.T. Youn, Y.I. Lee, D.S. Yoo and T. Shimozaki, *Volume and Grain Boundary Diffusion of Al in beta-Ti by Laser Induced Breakdown Spectrometry (LIBS)*, *Diffusion and Defect, Part A: Defect Diffusion Forum* **194-199** (2001) 79-84.
- [10] A. G. Coedo, T. Dorado, I. Padilla, & J.C. Fariñas. *Depth profile analysis of copper coating on steel using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **20**(7) (2005) 612-620.
- [11] E.N. Morel, N. A. Russo, J. R. Torga and R. Duchowicz. *Application of a long-range swept source optical coherence tomography-based scheme for dimensional characterization of multilayer Transparent objects*. *Optical Engineering*. **56** (8), (2017) 084102.
- [12] M. Sallese, J. Torga, E. Morel, N. Budini and R. Urteaga. *Optical coherence tomography measurement of capillary filling in porous silicon*. *Journal of Applied Physics*. **128** (2020) 024701.
- [13] M. J. Iribarren, M.M. Iglesias y F. Dymant. *Diffusion along grain and interphase boundaries in alpha Zr and Zr-2.5 wt pct Nb alloy*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **33** (13) (2002) 797-800.
- [14] C. Corvalán, M. J. Iribarren, N. Di Lalla and F. Dymant. *Grain Boundary Diffusion and Segregation of Co and Cr in Zr-Based Alloys*. *Defect and Diffusion Forum*, **283-286** (2009) 669-674.

- [15] H. Mehrer, *Diffusion in Solids*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007) 39-41.
- [16] H. Mehrer, *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Vol. 26: *Diffusion and Solid Metals and Alloys*. Springer-Verlag, Berlin (1990) 105-112.
- [17] D.G. Papazoglou, V. Papadakis, & D. Anglos. *In situ interferometric depth and topography monitoring in LIBS elemental profiling of multi-layer structures*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **19**(4)(2004) 483-488.
- [18] H. Balzer, M. Hoehne, V. Sturm, & R. Noll. *Online coating thickness measurement and depth profiling of zinc coated sheet steel by laser-induced breakdown spectroscopy*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **60**(7-8) (2005) 1172–1178.
- [19] R. Noll, V. Sturm, Ü. Aydin, D. Eilers, C. Gehlen, M. Höhne, ... J. Vrenegor. *Laser-induced breakdown spectroscopy—From research to industry, new frontiers for process control*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **63**(10) (2008) 1159–1166.
- [20] J. R. Taylor. *Introduction To Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*. 2ed, University Science Books, 1997 ISBN 13: 9780935702750.
- [21] S. Moncayo, S. Manzoor, J.D. Rosales, J. Anzano & J. O. Caceres. *Qualitative and quantitative analysis of milk for the detection of adulteration by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*. *Food Chemistry* **232** (2017) 322–328.
- [22] A. Lucía, M. J. Iribarren, & C. Corvalán Moya. *Study of quick diffusion of Fe on α -Zr by sectioning and LIBS techniques*. *Journal of Materials Research and Technology*, **9**(4) (2020) 7318–7326.
- [23] M. Iofrida. *Estudio de la difusión a dilución infinita y de la reacción-difusión en el sistema Erblio-Circonio*. Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto Sábato Institute, Universidad Nacional de San Martín (2018), Buenos Aires.
- [24] J. Carricondo. *Estudio cinético y termodinámico del sistema Erblio-Niobio*. Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto Sábato Institute, Universidad Nacional de San Martín (2018), Buenos Aires.

CAPÍTULO 4

Aplicación de la técnica LIBS en la medición de difusión de hidrógeno en aleaciones base Zr.

En este capítulo se describen en forma detallada los procedimientos seguidos para la utilización de la técnica LIBS al estudio de la Difusión de H en aleaciones de base Zr, particularmente en las aleaciones EXCEL y Zr-2,5%Nb. Se consignan los tipos de estructuras base utilizados, los tratamientos térmicos de estabilización, el método de carga del H y particularmente el esquema experimental que permitió la obtención de los coeficientes de difusión del H en un amplio rango de temperaturas. Se consignan los resultados obtenidos en comparación con datos de la bibliografía y se pone de manifiesto el carácter prácticamente “no destructivo” que permite un gran número de mediciones en una misma muestra.

4.1. Introducción.

El estudio de elementos livianos, en especial el hidrógeno, siempre ha sido de interés en la gama de aleaciones de Zr, particularmente en la industria nuclear. La idea de esta tesis fue la de desarrollar una técnica de medición que fuese capaz de medir, entre otras cosas, la presencia, composición y movilidad de este elemento. El hidrógeno no tiene un radiotrazador adecuado que permita medir coeficientes de difusión, por lo que las mediciones disponibles en la literatura muchas veces fueron hechas con métodos indirectos y/o de baja precisión.

En este orden de ideas se mostrarán mediciones de la difusión de hidrógeno que se realizaron con la técnica LIBS en aleaciones de Zr. LIBS ha sido extensamente usado en el estudio de las propiedades del H, por ejemplo, se han calculado parámetros teóricos y transiciones electrónicas fundamentales en procesos de plasma, entre otras cosas. Sin embargo, no hay reportes en la literatura de la medición directa de este elemento con esta técnica aplicado al estudio de transferencia de masa en procesos difusivos, lo cual nos ha motivado a realizar el desarrollo experimental y presentarlo en esta tesis.

Las nuevas generaciones de reactores nucleares de fisión deben tener una mayor eficiencia térmica, por lo que el agua que se utiliza como refrigerante estará a mayores

temperaturas y presiones que las empleadas actualmente. Comúnmente se utilizan aleaciones de base Zr como el Zr2,5Nb en los tubos de presión de los reactores CANDU [1], pero su resistencia a la tracción y la fluencia requerida a temperaturas cercanas y/o superiores a los 400 °C es limitada y no satisfarían los requerimientos previstos por algunos diseños futuros [2]. Allí es donde intervienen aleaciones cuaternarias Zr-Sn-Mo-Nb las cuales exhiben mejores propiedades mecánicas que las aleaciones binarias Zr-Nb [2, 3], entre ellas la aleación Excel (cuya composición se describirá más adelante) es un material prometedor para tubos de presión con las características requeridas, antes mencionadas [4].

Durante el funcionamiento del reactor, la reacción de corrosión entre la aleación y el agua ligera o pesada libera hidrógeno o deuterio, parte del cual entra en el material (absorción de hidrógeno) [5]. Cuando, a granel o localmente, la concentración de hidrógeno dada por la solubilidad sólida total (TSS) es excedida, ocurre la precipitación de hidruros; como consecuencia, el componente puede volverse susceptible a diferentes procesos de degradación tales como fragilización por hidrurado [6], formación de ampollas [7, 8], etc. pudiendo generarse un proceso lento de degradación conocido como rotura diferida inducida por hidruros (*Delayed Hydride Cracking DHC*) [9]. Para las aleaciones de zirconio convencionales (es decir, Zircaloy y Zr2,5Nb) los efectos del hidruro se han estudiado durante más de sesenta años; los fenómenos determinantes involucrados en estos procesos son: la velocidad de propagación de fisura (DHCV) y la temperatura crítica (TC) para DHC, que dependen del TSS de hidrógeno, la difusión de hidrógeno y el límite elástico de las aleaciones. La aleación Excel ha estado en desarrollo desde finales de los años 70 [10] pero algunos aspectos del comportamiento del hidrógeno, que son notablemente diferentes a los observados en las otras aleaciones mencionadas, no se comprenden bien, a pesar de que la cantidad de elementos en que varía una aleación de otra es comparativamente pequeña.

Al inicio de esta tesis no había datos de la difusión de hidrógeno en Excel. Se aplicó la técnica LIBS para obtener perfiles de difusión de hidrógeno en diferentes aleaciones de Zr, entre ellas, la aleación Excel; recientemente [11] se realizó un estudio sobre TSS en Excel, nuestro estudio se realizó sobre el mismo conjunto de muestras. Estos resultados tienen la intención de ampliar el cuerpo de datos experimentales requeridos por los modelos teóricos de DHCV y TC que ya se están realizando [11].

4.2. Preparación de las muestras.

Se realizaron experimentos de difusión de hidrógeno en la aleación Excel *as received* de composición: 3,5% Sn – 0,8% Mo – 0,8% Nb (Todas las composiciones están en % en peso a menos que se indique lo contrario), y Zr₂5Nb. Los investigadores la Dra. G. Domizzi y el Dr. L. Ponzoni realizaron la carga y difusión de hidrógeno en el laboratorio perteneciente a la *División Daño por Hidrógeno (DDH) de la Gerencia de Materiales del Comisión Nacional de Energía Atómica [12]*. Las placas previamente pulidas (*sección 3.1, capítulo 3*), fueron oxidadas electroquímicamente en presencia de una solución de H₂SO₄ al 4% (*m/v*) por un periodo de tiempo de 10-15 s, quedando todas las caras de cada placa cubiertas con una barrera de óxido que impide la salida del H. Luego se eligió una cara y se la lijó con papel de granulometría 600 de modo que quedara expuesta para la entrada de hidrógeno.

4.3. Carga y difusión de hidrógeno.

Se probaron varios métodos para la carga y difusión de hidrógeno. Finalmente se utilizó el método de carga directa, como se describe a continuación:

4.3.1. Método de carga directa.

Se coloca la muestra previamente preparada en un sistema de vacío dinámico que extrae el aire y contaminantes gaseosos que están presentes, sistema que luego es introducido en un horno, como se ve en la **figura 4.1**. Cuando la muestra está a la temperatura deseada (entre 473 y 673 K en cada caso) se inyecta el hidrógeno hasta que alcanza una presión próxima a 400 *mm de Hg* y se deja que el hidrógeno difunda en el material a través de la cara expuesta por un tiempo entre 30 y 90 *min*, dependiendo de cada temperatura estudiada, de forma tal que el camino medio de la difusión sea suficiente como para obtener un buen perfil de concentración en el material [**11, 13**].

La **figura 4.2** es una micrografía de una muestra de Zr₂5Nb a la que se le aplicó este método. En la figura se puede apreciar la presencia del H en el sistema a partir de la formación de hidruros ZrH_x, en el proceso enfriamiento, que se ven como manchas de color oscuro de forma alargada. El tamaño de los hidruros es decreciente conforme nos adentramos en la muestra. Los hidruros cercanos a la superficie son de mayor tamaño (lugar por donde entra el hidrógeno) en tanto que su tamaño disminuye a medida que el hidrógeno se adentra en la muestra. El proceso de presencia de los hidruros ha sido

ampliamente estudiado [14-16] y su formación ocurre por debajo de las temperaturas de los tratamientos térmicos realizados.

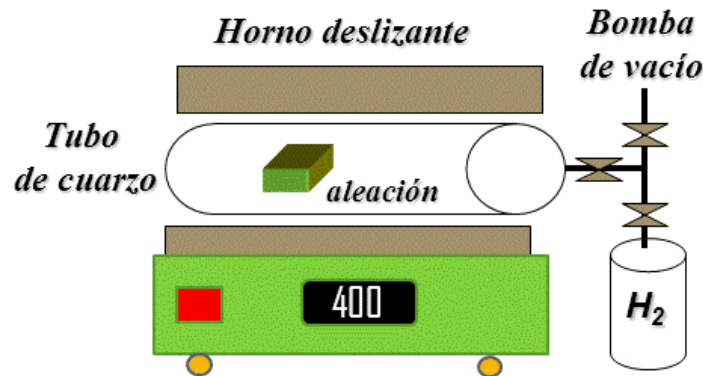


Figura 4.1. Esquema de montaje de carga y difusión de H.

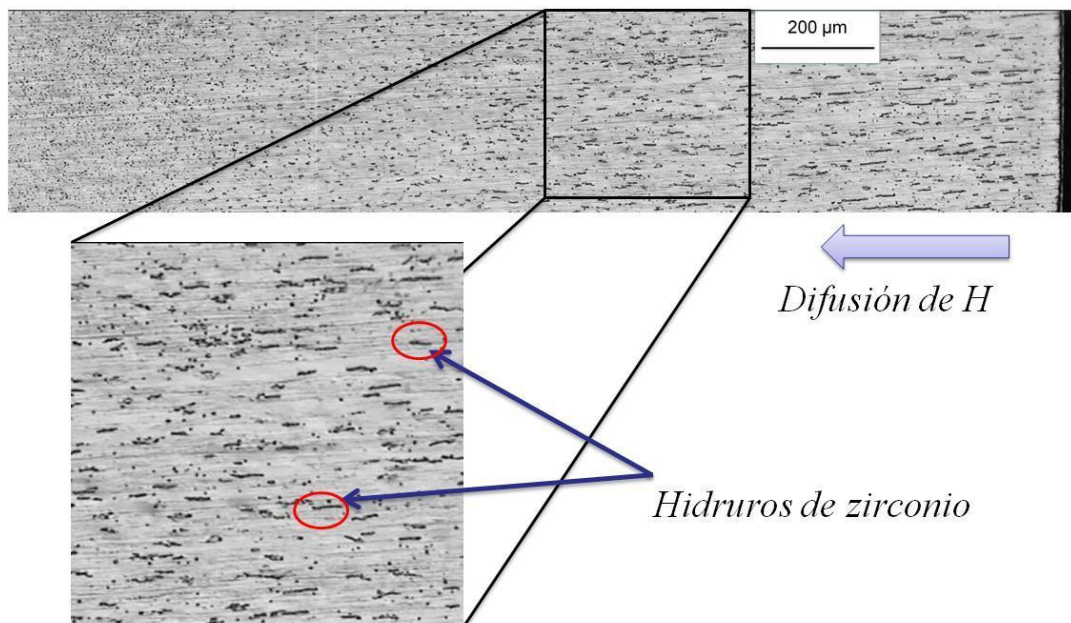


Figura 4.2. Micrografía de corte lateral de la aleación Zr_{2,5}Nb con difusión de H (300-327°C durante 36 min) por medio de carga directa.

4.4. Condiciones de trabajo para medición con LIBS.

El rango de temperaturas estudiado fue entre 200 y 390 °C y el tiempo de tratamiento térmico de difusión fue calculado de forma tal que el camino cuadrático medio $x = (4Dt)^{1/2}$ sea de alrededor de 400 μm; para ello se tomó el valor $D \approx 5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ propuesto por algunos autores como D. Khatamian [17, 18] como una aproximación razonable; 1 mm es suficiente para que se pueda medir la cantidad de puntos necesarios como para obtener perfiles con una buena estadística. En algunos casos se reutilizaron las muestras y para ello se realizaron cortes en un intervalo alrededor de 2 – 3 mm, luego

se volvieron a pulir y sellar electroquímicamente para realizar las nuevas cargas. Las muestras que se utilizaron en este trabajo se presentan en la *Tabla 4.1*.

La determinación de los perfiles de difusión a diferentes temperaturas se realizó utilizando LIBS en la modalidad de análisis lateral, descrita en la *sección 2.4.2* (*capítulo 2*). Se hicieron disparos de láser cada 50 μm (que es aproximadamente la mitad del tamaño del cráter dejado por un disparo, como se muestra en la **figura 4.4a**) de forma tal de medir la mayor cantidad de puntos posibles. Estos sucesivos disparos forman una especie de “anillos olímpicos” sobre la muestra lo cual tiene como consecuencia, que la señal LIBS analizada esté parcialmente convolucionada.

Tabla 4.1. Muestras y condiciones de trabajo

<i>Matriz</i>	<i>TT previo</i>	<i>Temp (°C)</i>	<i>Tiempo (min)</i>
<i>Excel</i>	sin	288,9-287,6	20
<i>Excel</i>	980°C/2h	287,0-288,1	20
<i>Zr2,5%Nb</i>	sin	286,8-288,6	20
<i>Zr2,5%Nb</i>	980°C/2h	288,0-288,7	20
<i>Excel</i>	sin	387,5-387,9	15
<i>Excel</i>	sin	337,0-336,9	15
<i>Excel</i>	sin	256,2 -257,3	28
<i>Excel</i>	sin	227,0-227,7	40
<i>Excel</i>	sin	194,2-196,4	130

**La carga de hidrógeno fue realizada en el laboratorio de Daño por Hidrógeno, Centro Atómico Constituyentes. El rango de temperaturas indicada la variación del horno durante el tiempo de recocido.*

Se eligieron las líneas de emisión H_{γ} a $\lambda = 486,13 \text{ nm}$ y H_{β} a $\lambda = 434,04 \text{ nm}$ de la serie Balmer para realizar el análisis (**figura 4.3**) debido a que inicialmente el rango λ medible con nuestro conjunto de detectores era de (200 - 510 nm). En el 2017 se adquirió el detector de $\lambda = 600 - 700 \text{ nm}$, rango de longitudes de onda que nos permite medir la línea principal de emisión de $H_{\alpha} = 656,5 \text{ nm}$ [19, 20]. Al comparar los resultados no hubo una diferencia significativa al medir con cualquiera de estas tres señales. Cabe mencionar que la adquisición de este detector, nos brinda la posibilidad de evaluar bien la identificación isotópica, como la relación hidrógeno/deuterio.

En todas las mediciones se ajustó el láser a 50 mJ ; el espectro final es el resultado del promedio de 10 disparos en un mismo lugar (**figura 4.4a**), la distancia de enfoque f se mantuvo a $61,5 \pm 0,1 \text{ mm}$ procurando mantener fija la profundidad de campo del haz focalizado para tener un cráter de aproximadamente 50 μm de diámetro.

Dado que la energía depositada por el rayo láser tiene una cierta dispersión, la cantidad de muestra ablacionada no es uniforme de un disparo a otro, por lo que el área debajo de los picos H_γ debe normalizarse para tener en cuenta este efecto. Para normalizar la señal se consideró que el área total del espectro en el rango de longitudes de onda que abarca la ventana de uno de los detectores (el que mide entre 398 y 510 nm) es directamente proporcional a la cantidad total de material ablacionado después de cada disparo. Se consideró este detector pues es el que abarca las dos señales de hidrógeno utilizadas e incluye un gran número de señales provenientes del Zr usadas como patrón en la ecuación (4.1).

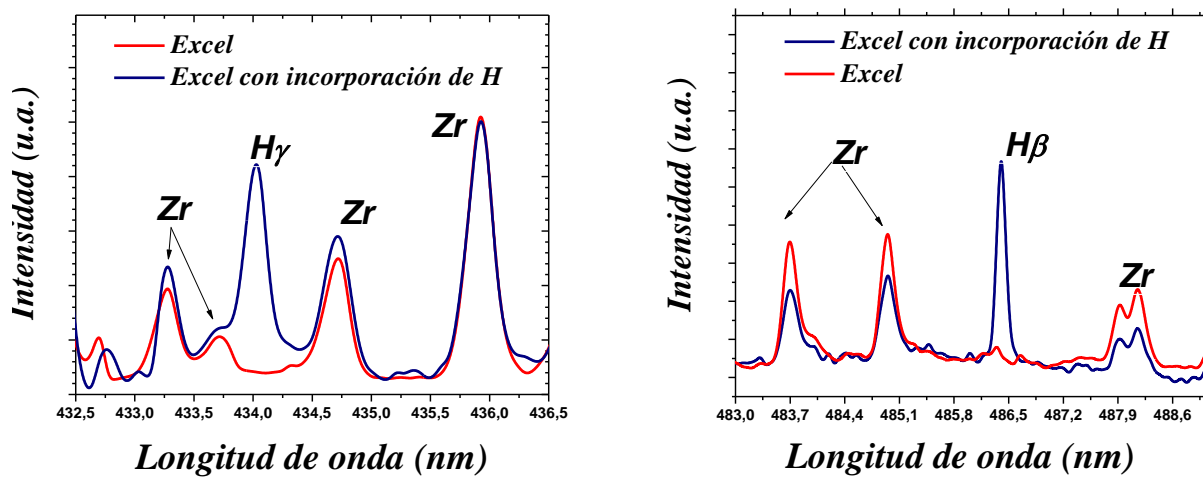


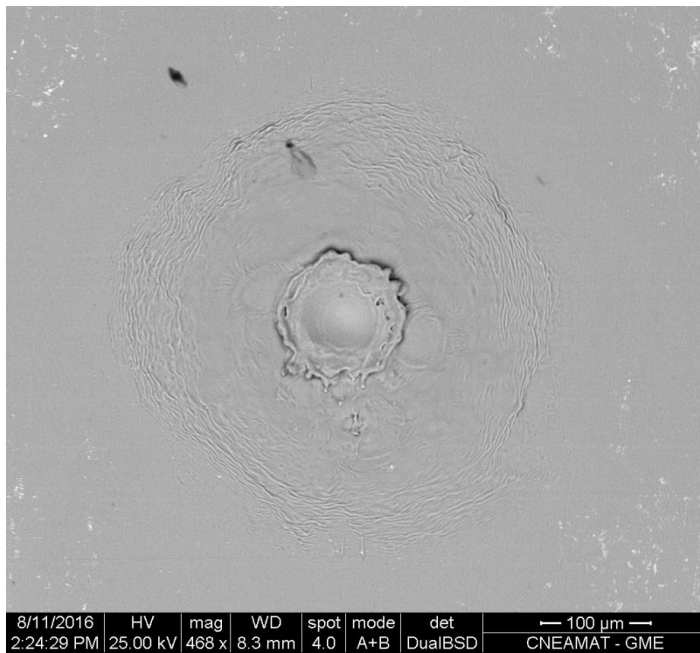
Figura 4.3. Espectro LIBS en el rango de 432 – 436,5 nm y 485 – 487 nm identificando las señales de las líneas de emisión H_γ 434, nm y la línea H_β a 486 nm

Este procedimiento no es muy diferente al realizado en el capítulo anterior; la diferencia reside en que en lugar de usar unos pocos picos del material de referencia usamos la señal total emitida por la muestra. En este caso en particular hemos encontrado una mejora considerable de la normalización de la señal a estudiar.

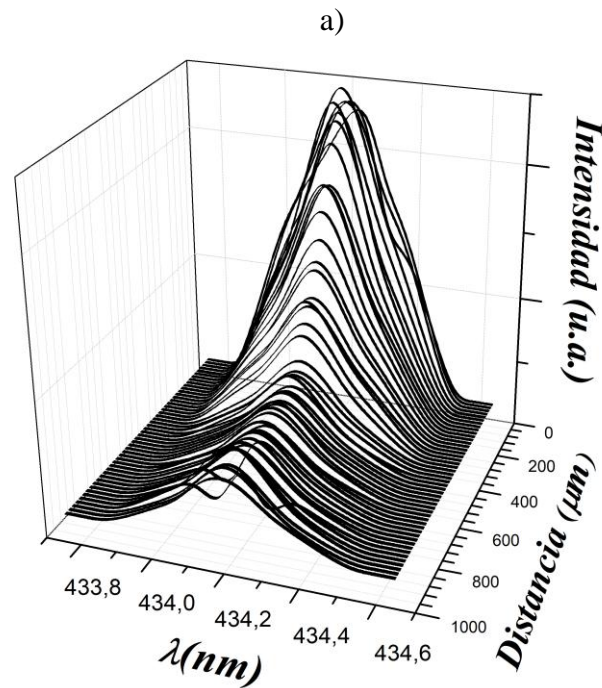
Después de esta normalización, en la **figura 4.4b**, podemos ver cómo evolucionan las señales de emisión de hidrógeno disparo por disparo, desde la superficie axial-radial hasta la parte interna de la muestra de Excel.

(4.1)

$$I_{H_{486}} = \frac{A_{\text{linea}486\text{nm}}}{A_{\text{Total}(398-510\text{nm})}} \quad I_{H_{434}} = \frac{A_{\text{linea}434\text{nm}}}{A_{\text{Total}(398-510\text{nm})}}$$



Energía del laser :	50 mJ
N° de disparos promedio :	10
Distancia focal (f) :	61,5 \pm 0,1 mm
Paso de avance:	50 \pm 1 μ m



b)

Figura 4.4. a) Micrografía SEM del cráter formado por 10 disparos para una medición de LIBS para la difusión de H en aleación Excel con un tratamiento térmico de difusión de 15 min a 337 °C. b) Secuencia de mediciones obtenidas por LIBS, las señales son correspondientes a la línea de emisión H_{β}^0 a $\lambda = 434,04$ nm.

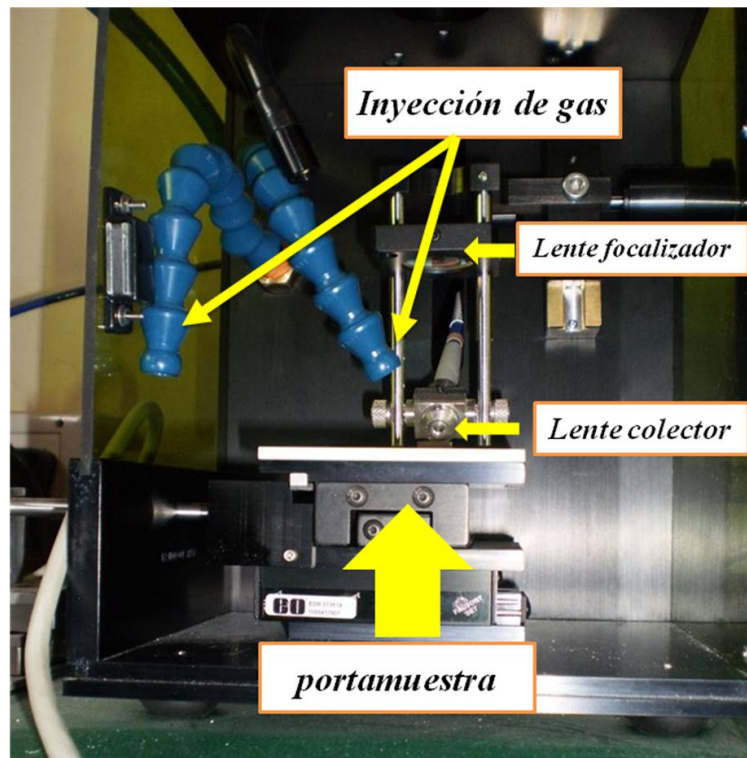


Figura 4.5. Porta muestra del LIBS *Ocean Optics 2500+*. Se ve la cámara portamuestra con el sistema de inyección de gas (puede ser gas inerte Ar, He, y/o aire seco o N_2).

Como se puede ver en la **figura 4.6b**, lejos de la superficie, todavía se pueden observar picos no nulos, incluso cuando la cantidad de H que llega por difusión debería ser insignificante. El origen de esta señal podría atribuirse a dos razones principales: por un lado a que las muestras tengan una cantidad inicial de hidrógeno de alrededor de 28 ppm y por el otro, dado que las mediciones de LIBS se realizaron en el aire, a que haya una posible contribución proveniente del hidrógeno presente en el aire, principalmente del vapor de agua, la cual no debe descartarse, aunque para minimizar dicha influencia, el equipo viene provisto de un sistema de inyección de gas de alto flujo (como se muestra en la **figura 4.5**), cuya finalidad es que este gas desplace el aire ambiental (en particular la humedad H_2O) de la superficie del material de manera constante, además de evacuar material que pueda ser redepositado. El gas utilizado en todas las medidas fue aire seco.

En la siguiente **figura 4.6**, se hace una superposición del perfil de concentración relativa de H (en unidades arbitrarias) medido por LIBS y una micrografía óptica del corte transversal de una muestra de la aleación Excel después de un recocido de difusión a $337^\circ C$ por 15 min. Se puede observar una buena correlación entre el perfil LIBS y la distribución de hidruros en la muestra.

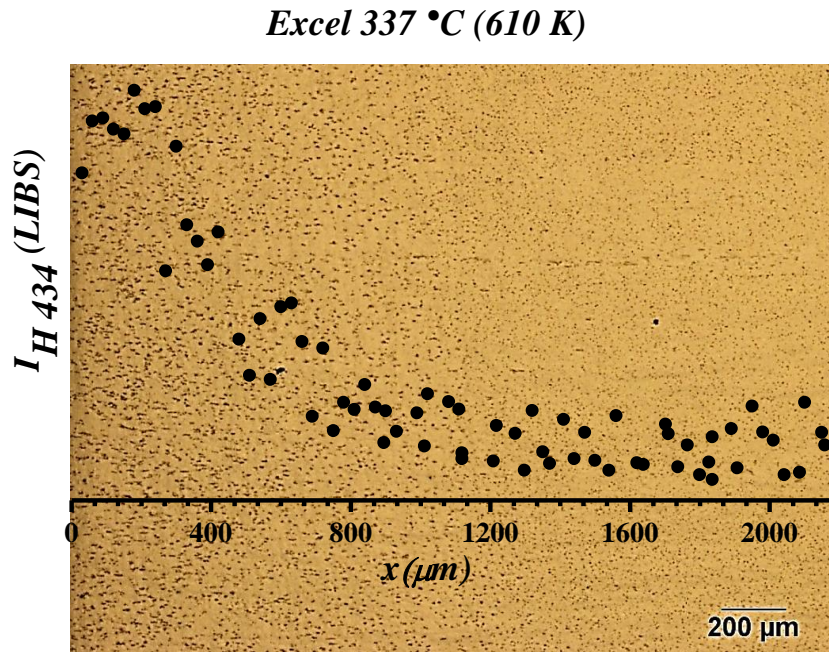


Figura 4.6. Superposición del perfil de H en Excel obtenido por LIBS y la micrografía óptica de la muestra recocida a 337 °C – 15 min.

4.5. Perfiles preliminares de Difusión de H.

Inicialmente se propuso evaluar las bondades de la técnica midiendo la difusión de hidrógeno tanto en Excel como en aleaciones de Zr en las que hubiese datos en la literatura para comprobar si se obtenían datos consistentes. Para ellos se realizaron mediciones a un conjunto de muestras conformadas por las aleaciones Excel *as received* y Zr_{2,5}Nb en dos grupos. El primer grupo estuvo constituido por muestras que provienen de tubos de presión (a los cuales llamaremos *laminados*); en ellos la morfología de los granos alargados de fase α -Zr, en cuyos alrededores se encuentra una segunda fase β -Zr (ésta, rica en Nb) y tiene orientación preferencial en el sentido longitudinal del tubo, (**figura 4.7**). En el otro grupo las muestras laminadas fueron sometidas a un tratamiento térmico previo (980°C - 2 h) que elimina el H presente en la muestra y, a la vez, rompe la microestructura inicial dejando una matriz de α -Zr y granos segregados de la fase β -Zr, ambos de mayor tamaño que las muestra sin tratar térmicamente [21]. A estas muestras se les hizo difusión de hidrógeno a 287°C (560 K) por 20 min. Los perfiles de difusión obtenidos por LIBS se muestran en la **figura 4.8**. Hay que mencionar que la superficie de análisis de la muestra se volvió a pulir y todo el proceso se repitió 3 veces para cada temperatura. Los resultados fueron repetitivos en todos los casos.

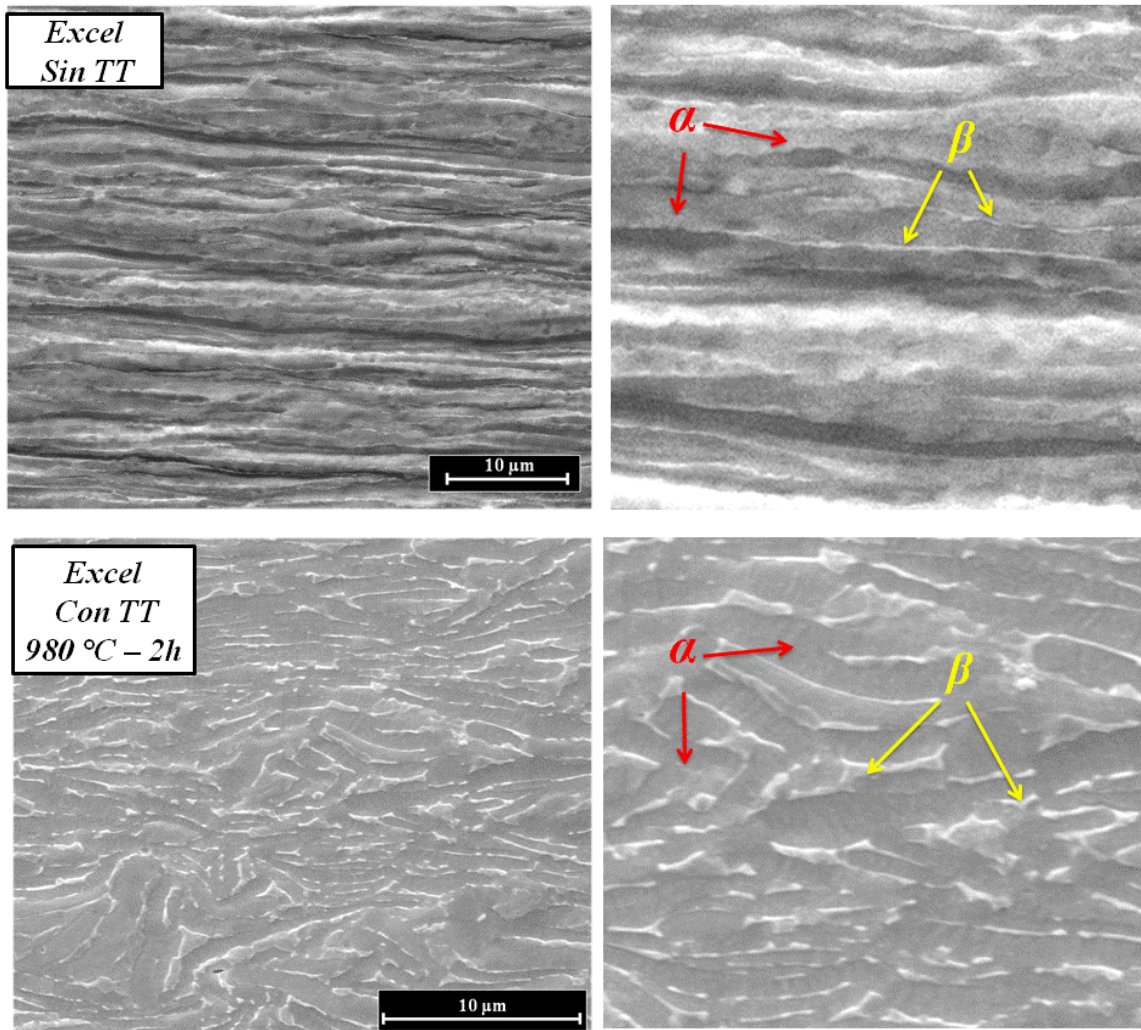


Figura 4.7. Micrografía por *Microscopio Electrónico de Barrido* (MEB) de tubo de presión de la aleación Excel *as received* [21]: a) sin tratamiento térmico; b) con tratamiento térmico de 980°C - 2h. Se identifican las fases α y β y los granos están alargados en sentido longitudinal del tubo.

En este caso, el coeficiente de difusión D^H se obtuvo usando la ecuación (1.17) - capítulo 1 que es la solución de la ley de Fick dada por la función error y que se puede reescribir de forma adimensional como función error complementaria de la forma [22]:

$$\frac{C^H(x,t) - C_0^H}{C_s^H - C_0^H} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{(4D^H t)^{1/2}}\right) \quad (4.2)$$

donde C_0^H es el área normalizada debajo de los picos lejos de la superficie, $C^H(x, t)$ es la intensidad de la señal de H_γ (ecuación (4.1)), x es la distancia y C_s^H es la concentración en la superficie. A continuación, se aplicó la inversa de la función error complementaria (erfc^{-1}) (sección 1.3, capítulo 1) para linealizar la ecuación (4.2), obteniendo la siguiente expresión:

$$\operatorname{erfc}^{-1}\left(\frac{C^H(x,t) - C_B^H}{C_s^H - C_0^H}\right) = \frac{x}{(4D^H t)^{1/2}} \quad (4.3)$$

El gráfico de la **figura 4.9** muestra el ajuste por cuadrados mínimos de los perfiles de difusión a los perfiles de difusión obtenidos experimentalmente. C_s^H funciona como un parámetro de ajuste para hacer que la intersección de la recta sea cero en cada caso, como indica la ecuación (4.3) a partir de la pendiente se obtuvo el valor D^H .

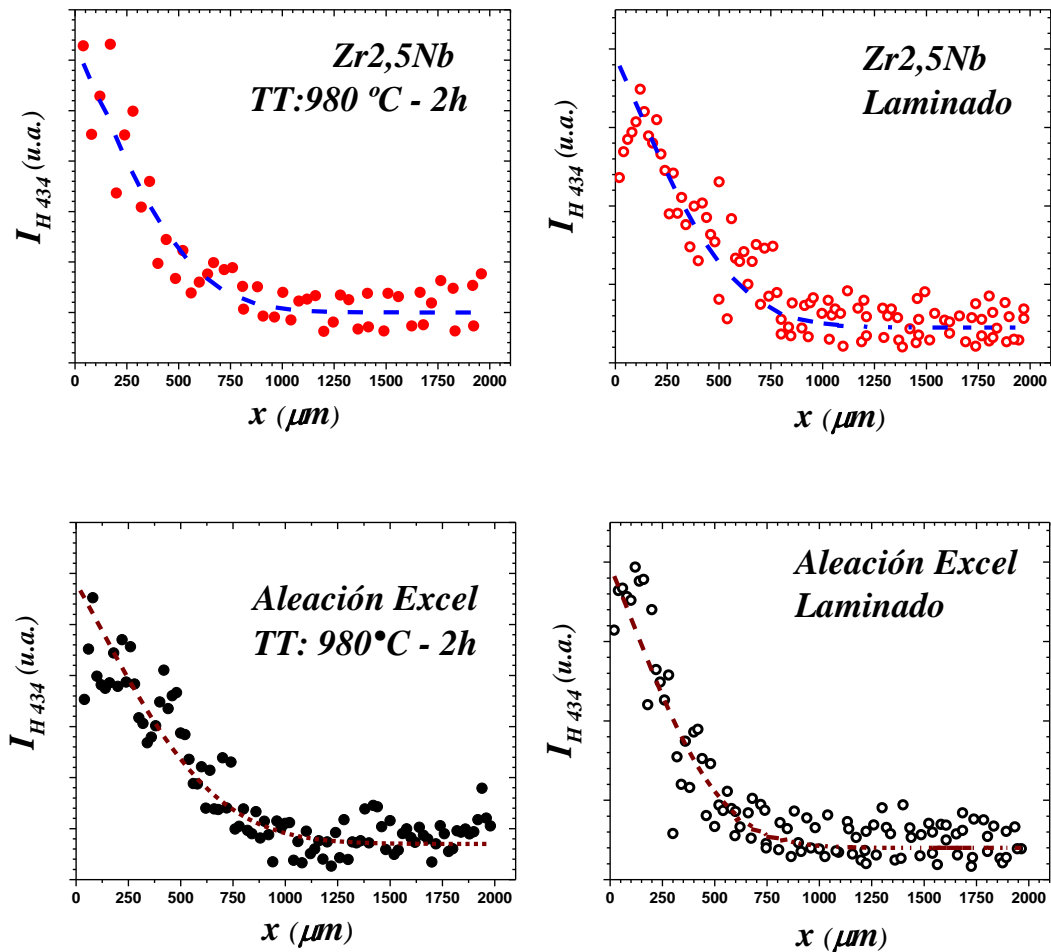


Figura 4.8. Perfiles de difusión de H en Aleaciones Excel y Zr_{2,5}Nb a 287°C (560K) – 20 min.

En la *tabla 4.2* se muestran los valores de los coeficientes de difusión medidos por la técnica LIBS en este trabajo y los valores reportados por varios autores usando otras técnicas. Se observa que los valores obtenidos por la técnica LIBS son comparables con los presentados por los investigadores *Khatamian* y *K. C. Shrivastava* [18-23] medidas en la aleación Zr_{2,5}Nb y *Kearns* en Zry-2 [24], esta última, como medida de la difusión de H en una aleación similar a la aleación Excel a una temperatura similar a la trabajada.

Como se mencionara anteriormente, no hay reportes previos de coeficientes de difusión de H en Excel, aquí podemos ver que el valor de D reportado por LIBS se encuentra también dentro del rango de valores que reportan otros autores para la difusión de H en aleaciones de Zirconio. Este resultado preliminar fue importante para este trabajo ya que además de poder medir de forma directa el perfil de difusión el H (cosa que no siempre fue posible en las técnicas reportadas en la literatura), los valores de coeficientes de difusión calculados a partir de estos perfiles son consistentes entre sí.

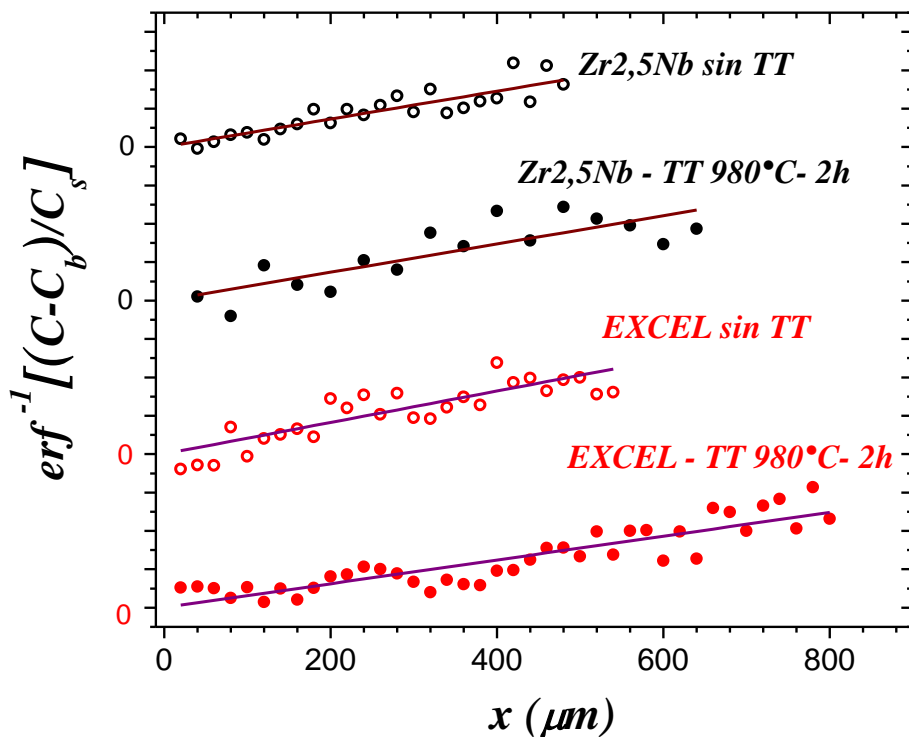


Figura 4.9. Regresión lineal de la función error para los perfiles LIBS de difusión de H en aleaciones Excel y Zr2,5Nb a 287°C (560K) – 20 min.

Los resultados presentados en la *Tabla 4.2*, también muestran consistentemente una diferencia en los valores de los coeficientes de difusión entre las muestras sin tratamiento térmico (laminadas) y con tratamiento térmico previo. Los primeros son mayores en un factor cercano, pero inferior, a dos. Este comportamiento es sólo cualitativo, ya que las diferencias medidas, si bien son sistemáticas, son apenas diferenciables, o están dentro de la banda de error experimental.

Tabla 4.2. valores de coeficiente de difusión obtenidos con la técnica LIBS

<i>Matriz</i>	<i>Tratamiento térmico previo</i>	<i>Temperatura de ensayo (°C)</i>	D_H (LIBS) (m^2/s)	D_H (ref) (m^2/s)
<i>Zr2,5Nb</i>	Tubo laminado	287	$(6,3 \pm 1,3) \times 10^{-11}$	<i>Khatamian [18]</i>
<i>Zr2,5Nb</i>	980°C/2h	287	$(6,2 \pm 1,3) \times 10^{-11}$	$4,04 \times 10^{-11}$ 270°C- (543 K)
<i>Excel</i>	Tubo laminado	287	$(8,7 \pm 1,7) \times 10^{-11}$	<i>Kearns [24]</i>
<i>Excel</i>	980°C/2h	287	$(5,0 \pm 0,1) \times 10^{-11}$	$1,25 \times 10^{-10}$ 350°C (623 K)

4.6. Variación del coeficiente de D obtenido por LIBS en función de T para aleaciones de Excel.

Considerando estos resultados previos, el siguiente paso fue tratar de construir un gráfico de Arrhenius con el fin de calcular la energía de activación Q y el factor pre exponencial D_0 ; parámetros que definen el comportamiento de la difusión del hidrógeno en las aleaciones de Zr. La **figura 4.10** muestra los valores de la expresión $erfc^{-1} [(C^H - C^H_0)/C^H_s - C^H_0]$ versus x para un set de seis medidas con LIBS de la difusión de H en la aleación Excel en un rango de temperaturas entre 400 y 610 K (196 y 387 °C), junto con el respectivo ajuste por cuadrados mínimos en cada caso.

Los resultados para D se compilan en la *Tabla 4.3* y se grafican como $\ln D$ versus $1/T$ en la **figura 4.11**. Se observa como resultado un comportamiento tipo Arrhenius que sigue la expresión de la ecuación (4.4):

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = (3 \pm 1) \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{30 \pm 3kJ/mol}{RT}\right) (m^2/s) \quad (4.4)$$

siendo T la temperatura en Kelvin, $R = 8.31451 J/mol K$, Q la entalpía de activación y D_0 el factor pre-exponencial.

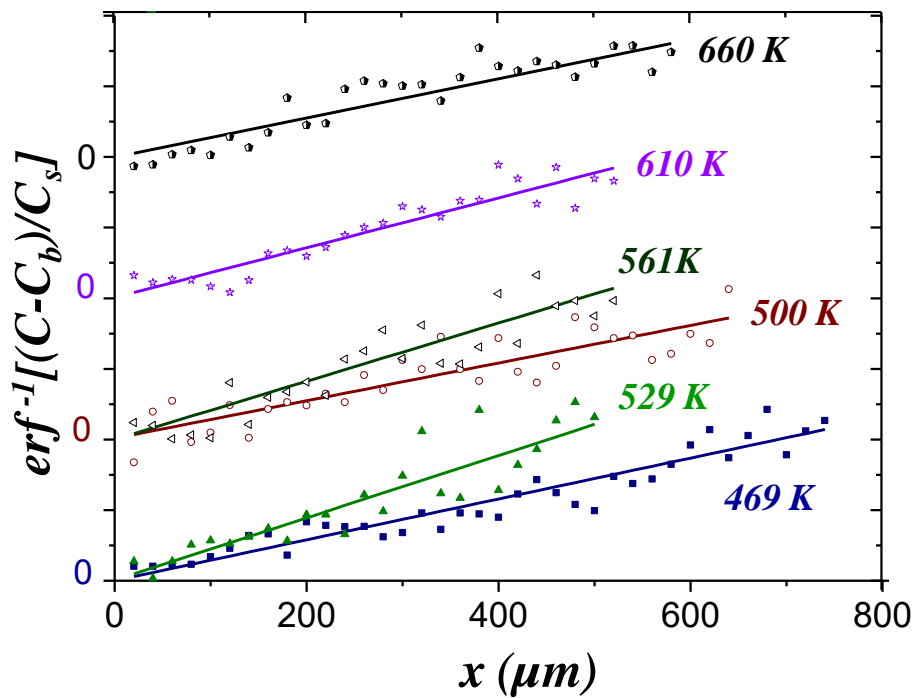


Figura 4.10. Regresión lineal de la función error para los perfiles LIBS de difusión de H en la aleación Excel.

Tabla 4.3. D_H en Excel en un rango de 196 – 387°C

Temperatura K - (°C)	tiempo ($10^3 s$)	D_H (m^2/s^{-1})
469 - (196)	7,80	$(1,5 \pm 0,3) \times 10^{-11}$
500 - (227)	5,40	$(2,5 \pm 0,5) \times 10^{-11}$
529 - (256)	1,68	$(3,4 \pm 0,6) \times 10^{-11}$
561 - (288)	1,20	$(4,9 \pm 0,9) \times 10^{-11}$
610 - (337)	0,90	$(8,9 \pm 1,5) \times 10^{-11}$
660 - (387)	0,90	$(1,4 \pm 0,3) \times 10^{-10}$

4.7. Discusión y análisis de los datos obtenidos.

Es importante en esta parte de la tesis contrastar nuestros resultados experimentales con el cuerpo de datos que presenta la literatura para la difusión de hidrógeno y sus isótopos en α -Zr y sus aleaciones. Dada la importancia tanto tecnológica como académica de estos valores, es posible encontrar en la literatura estudios de difusión de H en α -Zr puro y en algunas de sus aleaciones ya desde la década de los 50's del siglo

pasado (momento en que se iniciaba la medición sistemática de coeficientes de difusión en sólidos).

Los valores reportados hasta el día de hoy se resumen en la *Tabla 4.4* (no se incluyeron los experimentos a altas temperaturas, superiores a los 863 °C, donde el Zr está en su fase β bcc). Como se puede apreciar, existe una dispersión notable en las mediciones, por ejemplo, se informan energías de activación de entre 24 y 45 kJ/mol (casi un 100 % de dispersión) y una variación de hasta dos órdenes de magnitud entre los factores pre-exponenciales que van de 4×10^{-6} a 4×10^{-8} m²/s.

Tabla 4.4 valores de parámetros de Arrhenius de la difusión de H en aleaciones de Zr

<i>Matriz</i>	<i>Q</i> (kJ/mol)	<i>D₀</i> (m ² /s)	<i>Rango de Temperatura</i> <i>range (K)</i>	<i>Referencia / año</i>	<i>Técnica</i>
<i>α-Zr (2.4%Hf)</i>	47,73	$1,09 \times 10^{-7}$	333-548	[25] 1954	Absorción
<i>α-Zr</i>	23,83	$1,2 \times 10^{-8}$	673-873	[26] 1954	Absorción
<i>α-Zr</i>	29,56	$7,14 \times 10^{-8}$	578-883	[27] 1957	Vacío fusión
<i>α-Zr</i>	39,65	$4,6 \times 10^{-6}$	473-973	[28] 1960	Extracción por vacío
<i>α-Zr</i>	35,08	$2,17 \times 10^{-7}$	533-833	[29] 1960	Extracción por alto vacío
<i>α-Zry-2</i>	35,08	$2,0 \times 10^{-7}$	533-833	[29] 1960	Hot Vacuum Extraction (HVE)
<i>α-Zr</i>	44,59	$7,0 \times 10^{-7}$	548-973	[24] 1972	HVE
<i>α-Zry-2/4</i>	44,59	$7,0 \times 10^{-7}$	548-973	[24] 1972	HVE
<i>α-Zr (2,8%H)</i>	56,93	$4,0 \times 10^{-6}$	500-823	[30] 1976	Fricción Interna
<i>Zr_{2,5}Nb</i>	36,0	$1,41 \times 10^{-7}$	523-673	[23] 2015	HVE-QMS
Excel	30±3	$3,0 \times 10^{-8}$	469-660	Este trabajo	LIBS

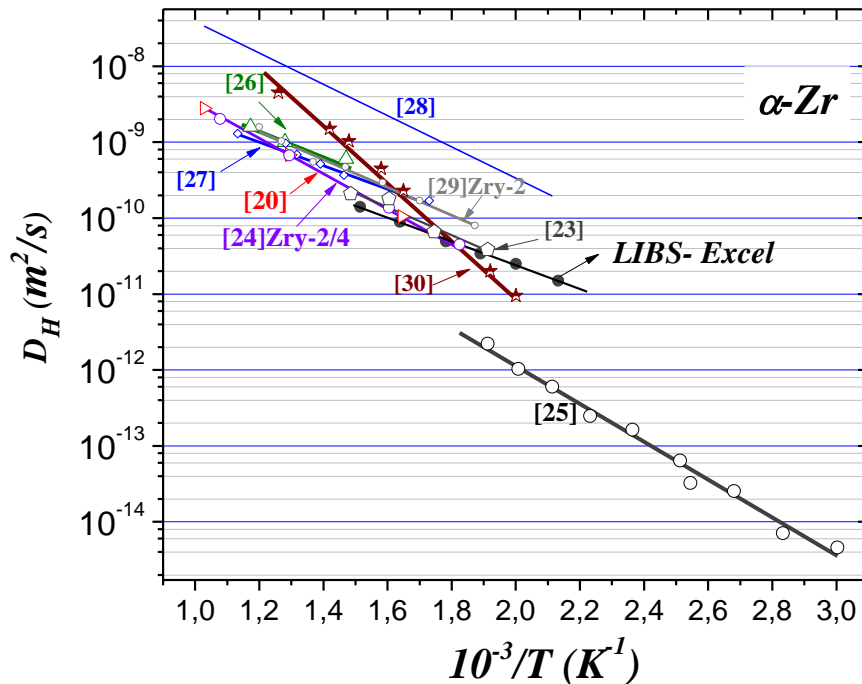


Figura 4.11. Gráfico de Arrhenius para la difusión de H en α -Zr y sus aleaciones por varios autores, incluyendo esta tesis.

En la *Tabla 4.4* se agrega también la técnica experimental utilizada en cada medición, ya que la forma de medir, podría tener influencia en los datos obtenidos. En efecto, en un trabajo realizado por *Kearns* [24] se discute si esta dispersión puede ser atribuida a las diferencias entre las técnicas de medición más que a las características metalúrgicas de los materiales. Citado en forma textual *Kearns* concluye que: "No existe una razón obvia sobre por qué diferentes métodos no producen resultados consistentes" ("There is no obvious reason, however, why the different methods should not produce consistent results"). En lo que sigue vamos a tratar de esbozar cuales pueden ser esas razones.

En los primeros trabajos los experimentos comenzaban con la incorporación del H por absorción en las muestras, este H permanece en solución sólida durante todo el proceso difusivo para luego precipitar formando hidruros al enfriarse las muestras, cuando el recocido de difusión finaliza. Esto no difiere significativamente del método experimental presentado en esta tesis.

La primera diferencia estriba en que para medir la concentración de H y armar el perfil de difusión, la muestra se secciona en capas para luego medir la cantidad de H presente en cada capa por *extracción en caliente en vacío*. Esto significa que estas primeras técnicas requieren de la descomposición de los hidruros seguida de la desorción del H.

Tales procesos generalmente dependen de los mecanismos operativos de captura-extracción y/o de los diferentes métodos de desorción aplicados. Es decir que pueden depender, incluso fuertemente, de la composición, la microestructura, la presencia o no de ciertas impurezas, la historia térmica, etc. e incluso de la forma experimental en que se desorbe y se detecta el H. Todo esto puede llevar a que distintas técnicas de medición, aplicadas a distintos sets de muestras, midan cantidades distintas de H en una dada capa, aún cuando el coeficiente de difusión real sea el mismo, pues lo que se mide no es la cantidad total de H presente en la capa sino la del H desorbido y detectado.

A lo anterior podemos sumarle el hecho de que la sensibilidad de estas técnicas requeriría de una importante cantidad de material para poder superar el límite de detección del H, por lo tanto se deben seccionar capas gruesas (en algunos trabajos, incluso, del orden del *mm*) por lo que los perfiles de difusión informados muchas veces están constituidos por no más de 5 o 6 puntos cada uno; esto implica que la variación entre la cantidad de H detectada y la total en un dado punto tenga un peso significativo en la determinación de la recta de ajuste del perfil y, por ende en el valor de D obtenido de la correspondiente pendiente.

En efecto, al observar las referencias de la *Tabla 4.4* se encuentra que desde los primeros trabajos hasta la década del 70 [24-30], los valores de los coeficientes de difusión, de Q y de Do son presentados sin ninguna estimación del error experimental. En alguno de ellos no se reporta la cantidad de puntos medidos que constituyen el perfil, si bien muestran el rango de temperaturas a las cuales se realizó el estudio, junto con cada una de las temperaturas medidas y se obtienen valores de Q y Do a partir de las curvas de Arrhenius sin calcular o estimar las desviaciones estándar correspondientes [26-29]. En particular el trabajo de *Gulbransen y Andrew* [25] presenta perfiles con una cantidad de puntos considerable, así como de temperaturas medidas, sin embargo y al igual que en los trabajos recién mencionados, no se consigna el error o la desviación asociada a estos valores. Lo mismo ocurre con *Kearns y Mazzolai* [24, 30] donde se plantea y pone de manifiesto la importancia que puede tener esta dispersión, y las consideraciones que hay que tener en cuenta experimentalmente al momento de evaluar los perfiles, aunque tampoco se consigna el error asociado a sus resultados. En los trabajos más recientes de *Khatamian y Shrivastava* [18, 23] los valores de Q y Do son consignados con su correspondiente error.

Para reforzar esta idea, es interesante analizar algunos de estos trabajos, por ejemplo en [24] se estudia la difusión de H en α -Zr, Zry-2 y Zry-4 en forma conjunta con la misma técnica, incluso se analizan muestras con distintas orientaciones cristalográficas y distintas texturas. En todos los casos los valores encontrados son muy similares, con variaciones entre los distintos valores de D para las mismas temperaturas inferiores en un factor 2, dentro del error experimental. Es decir que cuando las mediciones son hechas con una misma técnica en un mismo laboratorio los valores son consistentes, las variaciones ocurren cuando los arreglos experimentales cambian.

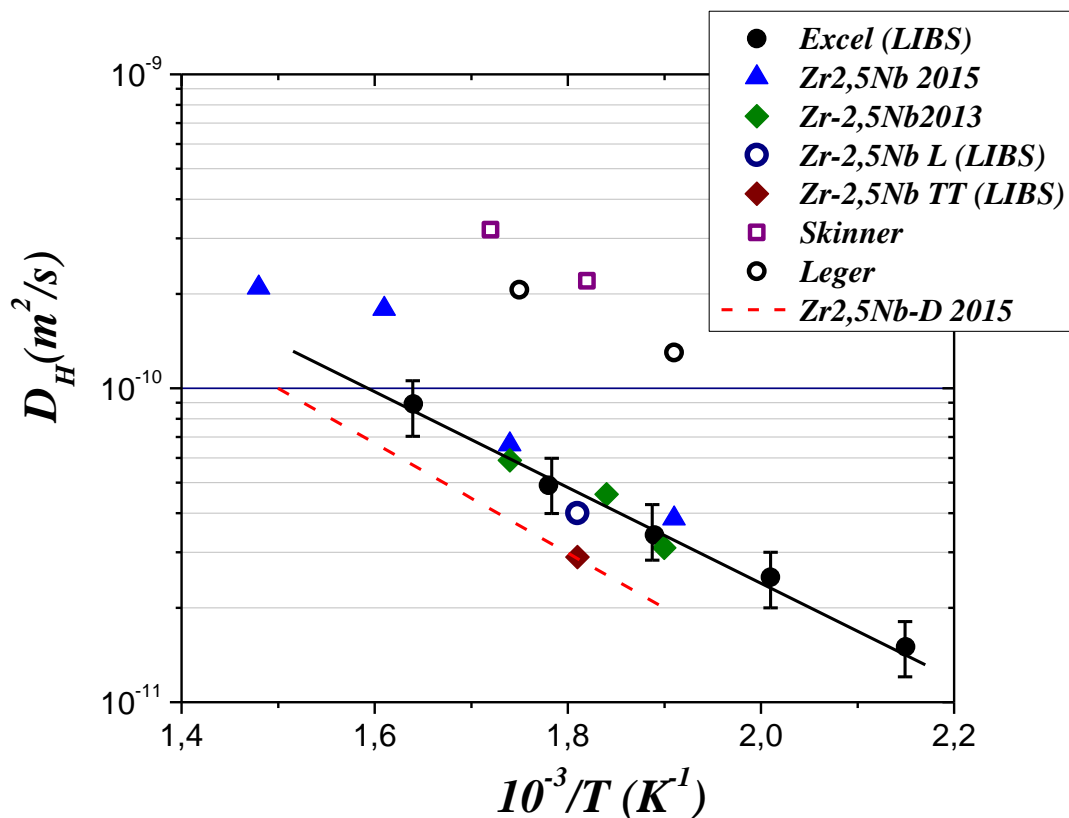


Figura 4.12. Gráfico de Arrhenius para la difusión de H y Deuterio en Zr2.5Nb y Excel usando técnicas que permiten buenas estadísticas.

En la literatura también hay medidas de difusión de isótopos H: Deuterio (en α -Zr [25] y Zr2,5Nb [18, 23]) y Tritio (en Zry-2 [31, 32]). Nuevamente, los parámetros de difusión informados están dentro del mismo rango, a pesar del efecto de masa esperado en el proceso de difusión. Trabajos más recientes, del 2013 (Khatamian [18]) y 2015 (K. C. Shrivastava et al. [23]) combinan la técnica de seccionamiento con *Hot Vacuum Extraction-Quadrupole Mass Spectrometry* (HVE-QMS). El uso de un cuadrupolo magnético aumenta sustancialmente la sensibilidad en la detección de H, permitiendo medir perfiles con una estadística mayor.

Cuando se mide la difusión de H y deuterio en Zr₂,5Nb de esta forma, los resultados son mucho más consistentes, como se puede observar en la **figura 4.12** (H triángulos azules [23], rombos verdes [17], línea roja discontinua: difusión de deuterio [23]) donde se los grafica junto con los que se midieron en esta tesis. Al comparar sólo estos datos más modernos, medidos con una estadística mejor, se ve claramente que la dispersión disminuye notablemente: las energías de activación tanto para el Hidrógeno como para el deuterio en ambas aleaciones de Zr están en el rango de entre 30 y 35 *kJ/mol*.

Entonces si comparamos LIBS con las otras técnicas de medición reportadas, vemos que al no tener que descomponer los hidruros para poder medir el H presente en los perfiles de difusión, los efectos enumerados anteriormente son evitados. Sumado a esto podemos obtener perfiles de difusión con más de 20 puntos cada uno, como se ve en la **figura 4.12**. Como estamos utilizando LIBS en la modalidad de análisis lateral, (*sección 3.4.2, capítulo 3*), las mediciones se pueden repetir varias veces en las mismas muestras puliendo la superficie analizada y rehaciendo la medición en una nueva superficie fresca, lo que nos permite asegurar la reproducibilidad del método y mejorar aún más las bondades estadísticas de los resultados obtenidos.

En el trabajo presentado por *C. E. Ells* y colaboradores [33] titulada "*El comportamiento del hidrógeno en la aleación de Excel*", se informaron dos mediciones de la difusión de H en Excel como trabajo no publicado, que también se representan en la **figura 4.12** (cuadrados abiertos de color morado citados en [34] como *BCSkinner*, trabajo inédito, *Whiteshell Laboratories*, 1993 y círculos abiertos de color negro para *M. Leger* [35], trabajo inédito, *Ontario Hydro Research*, 1980) son casi un orden de magnitud más altos que los de esta tesis. Dado que en esa referencia no se proporcionaron ni el método experimental ni la caracterización de las muestras, es difícil argumentar sobre la razón de tales diferencias.

Finalmente es interesante analizar lo que pasa cuando la difusión ocurre en muestras de Zr donde hay hidruros presentes antes de que ocurra el proceso. Este es el caso reportado en [36] donde se mide la difusión de H en Zr con un 2,4% de H distribuido homogéneamente en forma de hidruros en las muestras de α -Zr. En este trabajo se aplica la llamada técnica de *Espectroscopía Mecánica*, en donde las energías de activación de los saltos del hidrógeno se obtienen en forma indirecta a partir de los picos de relajación Zener inducidos por hidrógeno. La energía de activación obtenida fue de $Q = 48 \pm 4$ *kJ/mol* que es comparable con lo medido por *F. M. Mazzolai* y colaboradores [30]

utilizando la técnica indirecta *Fricción Interna* en α -Zr con 2,8% de H formando hidruros.

En estos hidruros, los átomos de metal forman una red *fcc* (fase δ) o *fcc* (fase ϵ) en la cual los átomos de hidrógeno ocupan sitios tetraedrales. Todos los sitios tetraédricos tienen concentración máxima de ocupación, por lo que resulta razonable observar un incremento en la energía de activación requerida para realizar el salto de difusión cuando se reduce el número de sitios libres disponibles para efectuar dicho salto.

Es por lo tanto esperable que, tanto los valores D como los parámetros de difusión, sean consistentes entre sí cuando son medidos en diferentes aleaciones de Zr en las que el H está en solución durante todo el proceso de difusión (muy probablemente con energías de activación de entre 30 y 35 *kJ/mol*). Ahora bien, cuando la cantidad de H presente en la matriz aumenta y, consecuentemente, los hidruros estén presentes durante la difusión (y no precipitando después, al enfriarse las muestras) la reducción de los sitios intersticiales libres puede producir una variación en los parámetros de difusión.

Por ello se hace una llamada de atención sobre qué valores numéricos de D deben utilizarse en cada caso, cuando se están modelando propiedades, como por ejemplo la DHC, para tener en cuenta si el material modelado tiene o no hidruros presentes durante el proceso a estudiar.

Los Resultados preliminares fueron presentados por primera vez en el congreso nacional de la *Asociación Argentina de Tecnología Nuclear AATN – 2013* en Buenos Aires, Argentina con el título *Estudio de la difusión de H en aleaciones nucleares a base de Zr por medio de la técnica LIBS*.

Los resultados obtenidos con la medición de hidrógeno en la aleación Excel fueron publicados en la revista *Journal of Nuclear Materials* en el 2020 con el nombre: *H diffusion in excel measured by LIBS*, 531 (2020), 151985.

4.8. Referencia Bibliográfica.

- [1] R.A. Holt. *In-reactor deformation of cold-worked Zr–2.5Nb pressure tubes*. *Journal of Nuclear Materials*. **372** (2008) 182–214.
- [2] C.D. Williams, C.E. Ells, P.R. Dixon. *Development of high strength zirconium alloys*. *Canadian Metallurgical Quarterly*. **11** (1972) 257–271.
- [3] E.F. Ibrahim, E.G. Price, A.G. Wysiekiersky. *Creep and stress-rupture of high strength zirconium alloys*. *Canadian Metallurgical Quarterly*. **11** (1972) 273–283.
- [4] B.A. Cheadle, R.A. Holt, V. Fidleris, A.R. Causey, V.F. Urbanic. *Zirconium in The Nuclear Industry*, ASTM STP 754, 1982.
- [5] B. Cox, AECL Report 8702 Chalk River Nuclear Laboratories, 1985. Ontario.
- [6] A.C. Wallace, G.K. Shek, O.E. Lepik, in: L.F.P. Van Swam, C.M. Eucken (Eds.), *Zirconium in The Nuclear Industry.: 8th Int. Symp.* ASTM STP 1023. (1989) 66.
- [7] A. Sawatzky. *Formation of Hydride Blisters in Zirconium Alloy Pressure Tubes*. *Canadian Metallurgical Quarterly*. **24** (1985) 227-234.
- [8] G. Domizzi, G. Vigna, S. Bermúdez, J. Ovejero García, *Hydride distribution around a blister in Zr–2.5Nb pressure tubes*. *Journal of Nuclear Materials*. **275** (1999) 255.
- [9] IAEA. *International Conference on Topical Issues in Nuclear Installation Safety : Continuous Improvement of Nuclear Safety in a Changing World*, 18-22 October 2004; Beijing, Republica Popular de China.
- [10] B. A. Cheadle, R. A. Holt, *patente US4452648*, Jun. 5, 1984.
- [11] S.A. Parodi, L.M.E. Ponzoni, M. E. De Las Heras, J. I. Mieza and, G. Domizzi. *Study of variables that affect hydrogen solubility in $\alpha + \beta$ Zr-alloys*. *Journal of Nuclear Materials*. **477** (2016) 305-317.
- [12] L. Ponzoni. *Estudio de la aleación Excel y su potencial uso en tubos de presión de Centrales Nucleares CANDU*. Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencia y Tecnología (Mención Materiales), Instituto Sabato- Universidad Nacional San Martín - 2015.
- [13] P. Bruzzoni. *Efectos de superficie en la difusión de hidrógeno en hierro y aleaciones ferrosas* Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas- Universidad de Buenos Aires UBA- 2003.
- [14] G. Fernández, & G. Meyer, *A reaction–diffusion analysis of the hydriding kinetics of zirconium-based alloys*. *Journal of Nuclear Materials*, **279**(2-3)(2000) 167–172.
- [15] A. T. Motta, L. Capulongo, L. Chen, M.N. Cinbiz, M. Daymond, D.A. Koss, ... M. Zikry. *Hydrogen in zirconium alloys: A review*. *Journal of Nuclear Materials*. **518** (2019) 440-460.
- [16] M.A. Vicente Alvarez, J.R. Santisteban, G. Domizzi, & J. Almer. *Phase and texture analysis of a hydride blister in a Zr–2.5%Nb tube by synchrotron X-ray diffraction*. *Acta Materialia*, **59**(5) (2011) 2210–2220.

- [17] D. Khatamian. *Diffusion of deuterium in Zr–2.5Nb alloy under neutron irradiation*. *Journal of Alloys and Compounds*. **509S** (2011) S797– S800.
- [18] D. Khatamian. *Deuterium diffusion along the three principal directions in anisotropic Zr–2.5Nb*. *Journal of Alloys and Compounds*. **580** (2013) S58–S62.
- [19] J.E. Sansonetti and W.C. Martin. *Handbook of basic atomic spectroscopic data. NIST standard reference database 108*. <https://www.nist.gov/pml/handbook-basic-atomic-spectroscopic-data>, 09-2020.
- [20] J. Reader. *Reference wavelengths for strong lines of atomic hydrogen and deuterium*. *Applied Spectroscopy*. **58**(12) (2004) 1469–1474.
- [21] Z. E. Celiz, M. Lani Saumell, R. A. Versaci, P. B. Bozzano. *Microstructural Characterization of Excel Zirconium Alloy*. *Procedia Materials Science* **8** (2015) 442 – 450.
- [22] J. Crank, in: *The Mathematics of Diffusion*, second ed., Oxford University Press, 1975.
- [23] K.C. Shrivastava, A.S. Kulkarni, P.S. Ramanjaneyulu, Saurav Sunil, M.K. Saxena, R.N. Singh, B.S. Tomar, K.L. Ramakumar. *Determination of diffusion coefficients of hydrogen and deuterium in Zr–2.5%Nb pressure tube material using hot vacuum extraction-quadrupole mass spectrometry*. *Journal of Nuclear Materials*. **461** (2015) 151–156.
- [24] J.J. Kearns, *Diffusion Coefficient of Hydrogen in Alpha Zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4*. *Journal of Nuclear Materials*. **43** (1972) 330–338.
- [25] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew. *Diffusion of Hydrogen and Deuterium in High Purity Zirconium*. *Journal of the Electrochemical Society*. **101** (1954) 560–566.
- [26] C.M. Schwartz and M.W. Mallet, *Observations on the Behavior of Hydrogen in Zirconium*. *ASM Trans*. **46** (1954) 640-653.
- [27] M.W. Mallet and W.M. Albrecht. *Low-pressure solubility and diffusion of hydrogen in zirconium*. *Journal of the Electrochemical Society*. (1957) 142-146.
- [28] M. Someno. *Solubility and Diffusion of Hydrogen in Zirconium*. *Nihon Kinzoku Gakkaiishi (Journal of the Japan Institute of Metals and Materials)* **24** (1960) 249-253.
- [29] A. Sawatzky. *The Diffusion and Solubility of Hydrogen in the Alpha-Phase of Zircaloy-2*. *Journal of Nuclear Materials*. **2** (1960) 62-68.
- [30] F. M. Mazzolai, J. RyII-Nardzewski, *An Anelastic Study of the Diffusion of Hydrogen in α -Zirconium*. *J. Less Common Met*. **49** (1976) 323-327.
- [31] G.U. Grager, H. Münzel, W. Kunz, A. Schwierczinski. *Diffusion of Tritium in Zircaloy-2*. *Journal of Nuclear Materials*. **88** (1980) 15-22.
- [32] W. Kunz, H. Münzel, U. Helfrich. *Diffusion of Tritium in Zircaloy: Influence of Low Irradiation Damage, Oxygen Concentration and formation of δ -Hydrides*. *Journal of Nuclear Materials*. **105** (1982) 178-183.
- [33] C.E. Ells, C.E. Coleman, B.A. Cheadle, S. Sagat, D.K. Rodgers. *The behavior of hydrogen in Excel alloy* *Journal of Alloys and Compounds*. **231** (1995) 785-791.

- [34] B.C. Skinner, R. Dutton. **Hydrogen diffusivity in a-b zirconium alloys and its role in delayed hydride cracking**. In: Moody, M.R., Thompson, A.W. (eds) *Hydrogen Effects on Material Behavior*, 73–83, The Minerals, Metals and Materials Society (TMS), Warrendale (1990).
- [35] M. Léger. **Hydrogen diffusion in the axial direction of Zr-2.5 wt % Nb pressure tubes**. *Ontario Hydro Research Division Report*. 80–233 (1980).
- [36] H. Wipf, B. Kappesser, R. Werner. **Hydrogen diffusion in titanium and zirconium hydrides**. *Journal of Alloys and Compounds*. **310** (2000) 190–195.

CAPÍTULO 5.

Aplicación de la Espectroscopía de Ablación Inducida por Láser en estudios de procesos de Difusión – Reacción en pares de difusión.

En este capítulo se muestran los resultados de la determinación simultánea de los movimientos cooperativos de las especies de dos aleaciones en contacto estrecho: interdifusión. La técnica LIBS permitirá observar la interpenetración de las especies y la determinación de los parámetros que caracterizan la complejidad de los fenómenos de reacción/difusión. Se demostrará, además, que al igual que en el caso de la determinación de la difusividad del H (capítulo 4), el método de medición seleccionado permite una alta estadística al permitir el pulido a repetición de las muestras involucradas.

5.1. Introducción.

La composición de piezas reales usadas en la industria obedece a ciertos criterios para su correcto funcionamiento, a saber, de su composición química, su microestructura, su trabajado mecánico, etc. Estas pueden estar sujetas a diferentes transformaciones, ya sea en una etapa previa (diseño) o posterior (en servicio) donde es común que dichas transformaciones sean gobernadas por difusión.

En el caso particular de un reactor nuclear en funcionamiento, estos materiales multialeados además de estar sujetos a complejas condiciones de temperatura, carga, presión y exposición a medios corrosivos, entre otras, están sometidos a radiación, lo que hace que se generen vacancias adicionales a las producidas térmicamente, las cuales fomentan procesos de transporte de masa de características distintas a los originados por acción de la temperatura, en particular cuando hay piezas en estrecho contacto (como es el caso de, por ejemplo, los procesos de laminado o soldadura) [1, 2].

El estudio de cuplas de difusión, es decir de pares de muestras masivas puestas en estrecho contacto a través de una de sus superficies, es de particular interés tecnológico, más allá de la determinación de los coeficientes de difusión a dilución infinita que presentáramos en los capítulos anteriores. En estos arreglos experimentales varios procesos de lo que llamaremos *reacción-difusión* ocurren al mismo tiempo, tales como: difusión simultánea en volumen y a través de cortocircuitos rápidos (bordes de grano o

de interfase, dislocaciones, etc.) de los distintos constituyentes de las aleaciones, crecimiento de fases, nucleación y precipitado de nuevas fases, etc.

Si adicionalmente estos procesos ocurren dentro de un reactor nuclear, la activación de algunos de los constituyentes (por ejemplo: Fe, Cr, Ni, etc.) puede impedir la manipulación y análisis de las muestras con técnicas estándar, debiendo ser realizadas en, por ejemplo, las llamadas *celdas calientes*. La posibilidad de enviar un pulso láser a través de un arreglo óptico desde el exterior de la *celda caliente* (o incluso más ambiciosamente, dentro del mismo reactor), junto con la recogida de la emisión espectral a través de fibras ópticas dispuestas en el interior de la misma, permitirían hacer de LIBS una herramienta adecuada para realizar análisis *in situ* de juntas críticas de piezas del reactor, evitando la exposición a la radiación tanto del operador como del equipo [3-5].

El primer paso en esta dirección es establecer la capacidad de LIBS para la detección cualitativa, o incluso cuantitativa, de estos procesos, en muestras no irradiadas antes de la implementación de configuraciones experimentales costosas y complejas, lo que requiere seguir estrictas normas de seguridad.

Entonces, la idea principal en esta etapa del trabajo, fue caracterizar todo el proceso con técnicas estándar como microscopía, SEM / EDS y luego comparar con los resultados con las mediciones de LIBS, con el fin de establecer su capacidad para detectar cualitativamente la ocurrencia del proceso.

Una vez logrado este objetivo, se exploró la posibilidad de medir la velocidad promedio a la que la *reacción-difusión* ocurre, mediante un parámetro K_{RD} (constante de reacción-difusión eficaz). Este parámetro, que depende de la temperatura y tiene unidades de coeficiente de difusión m^2/s , nos permitirá predecir cuándo y qué parte de un elemento constituyente dado en el reactor se verá afectado.

5.2. Conformación de pares de difusión.

En este trabajo se van a presentar cuplas realizadas entre aleaciones de zirconio, en particular la aleación de 2,5Nb y un acero inoxidable. Las dimensiones de las muestras y las características de la aleación de Zr2,5Nb se han descrito en las *secciones 3.1* y *3.2*. Por disponibilidad se utilizó un acero inoxidable comercial *ASTM 410* grado martensítico (en este trabajo se llamará *ASTM 410*) cuya composición química está

expresada en la *Tabla 5.1* y que presenta características microestructurales similares al acero del cual está construida la calandria del reactor *CANDU* de la *Central Nuclear Embalse*, dispositivo que está en contacto con el tubo de presión.

Tabla 5.1. Composición química para el acero inoxidable ASTM-410M

%C	%Cr	%Ni	%Si	%P	%S
0,15	11,5	0,75	1,0	0,04	0,03



Figura 5.1. Micrografía por microscopio óptico del acero inoxidable martensítico ASTM 410.

La **figura 5.1** muestra la micro estructura típica del material, se observan granos muy finos (tipo agujas) de martensita en concordancia con el *Metal Handbook* [6]; además de presentar estructuras de tipo ferrita que pueden ser atribuidas a la transformación incompleta del material.

Después de la caracterización previa de las aleaciones, se armaron pares de difusión a partir de muestras planas con caras paralelas cuyas dimensiones y preparación superficial se expusieron en el *capítulo 3 - sección 3.1*.

Para lograr una adecuada adherencia de las láminas de ambas aleaciones y, a la vez constituir el par de difusión, las muestras se colocaron en una prensa de tornillo de acero resistente a altas temperaturas diseñada ad-hoc, que permite generar una presión constante en el rango de 5 a 10 *MPa*, ver **figura 5.2a** [7, 8].

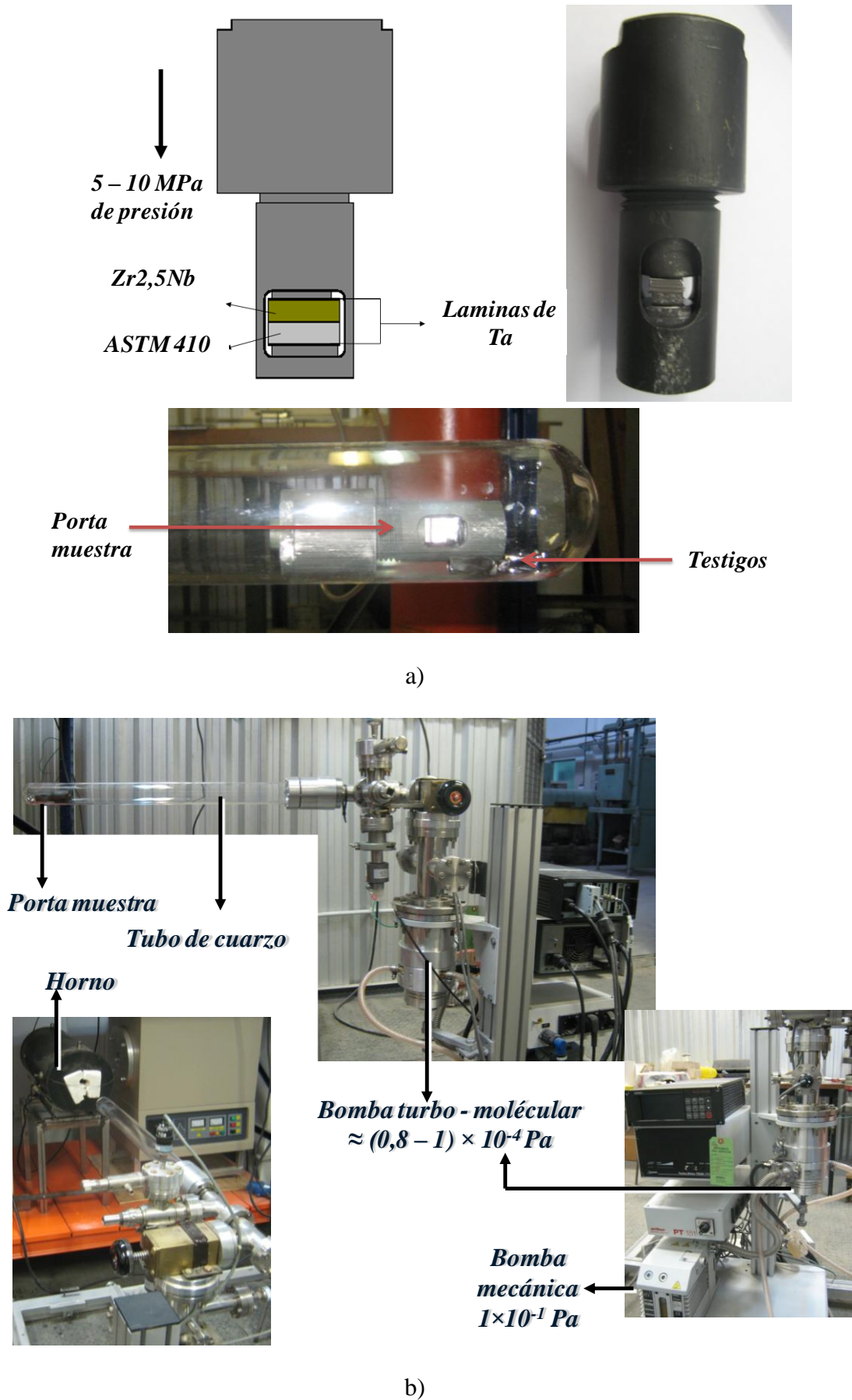


Figura 5.2. Montaje del tratamiento térmico de las culpas de difusión.

Láminas de tantalio, previamente limpiadas con agua destilada hirviendo, fueron cortadas y colocadas a los extremos del par de difusión para evitar el contacto con las paredes de acero inoxidable del portamuestras, **figura 5.2a**. Este conjunto se introdujo luego en un horno de resistencia eléctrica a 1173 K (900 °C) con un controlador de temperatura (rango: ± 1 K) en un vacío dinámico mejor que $(0,8 \text{ a } 1) \times 10^{-3}$ Pa durante 3 h. Es de destacar que a 900 °C las aleaciones de Zr se encuentran en fase β (bcc) y que al ser enfriadas transforman a fase α (hcp), produciéndose un cambio de volumen que facilita la adhesión, **figura 5.2b**. Los recocidos de difusión son, como mínimo, del orden de las decenas de días, por lo que este recocido inicial tiene un efecto despreciable, en lo que al proceso bajo estudio se refiere.

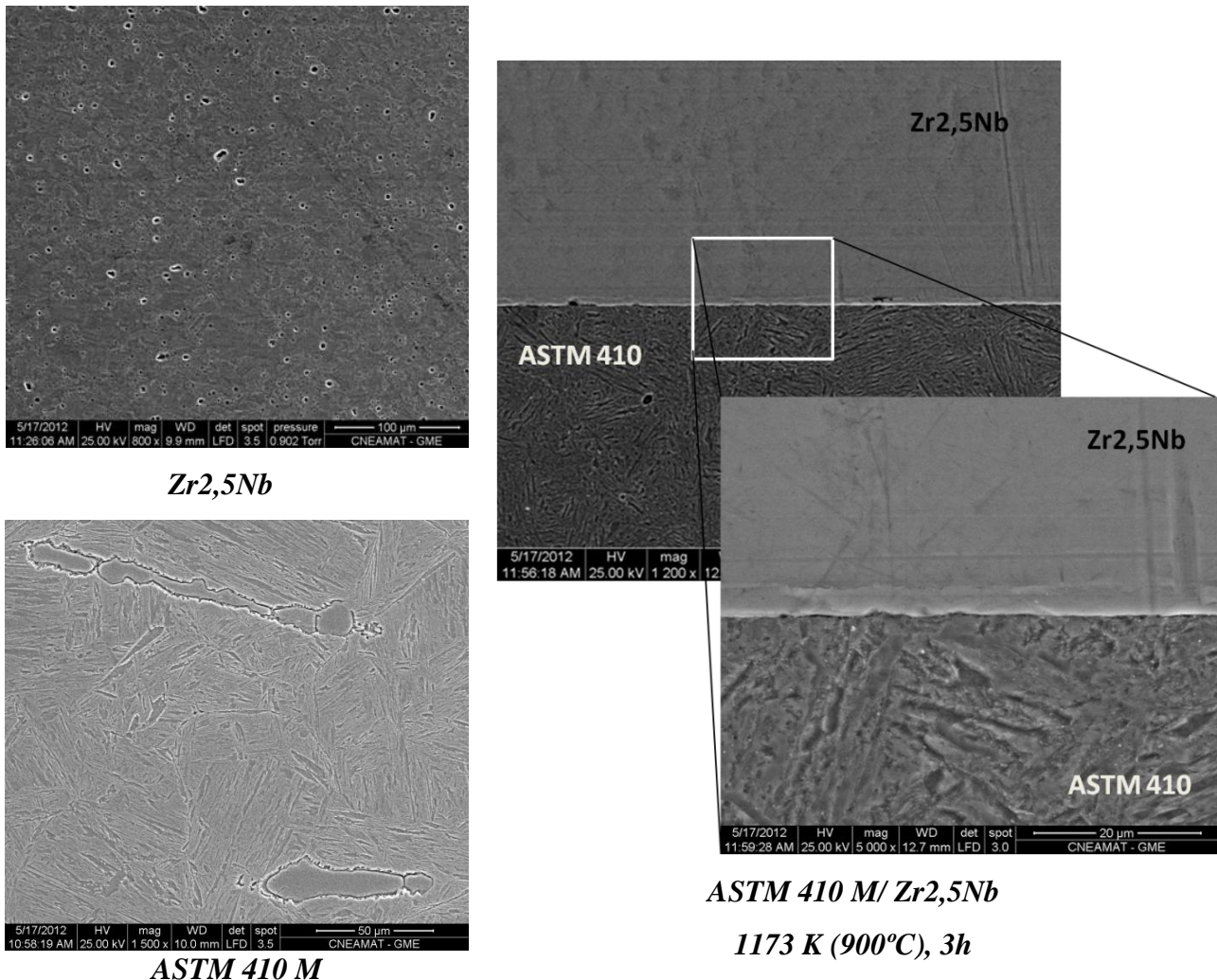


Figura 5.3. Microestructuras del par de difusión Zr_{2,5}Nb / ASTM 410 M. Izquierda: aleaciones de partida. Derecha: aleaciones luego del pegado (900°C, 3 h, 10 MPa).

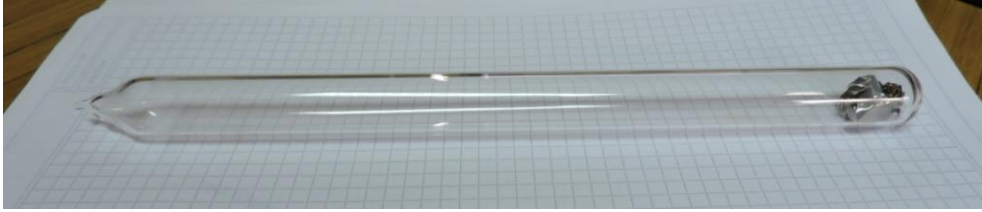


Figura 5.4. Muestra encapsulada en tubo de cuarzo en atmosfera de Argón.

La morfología de las aleaciones antes y después del tratamiento de pegado, se muestra en la **figura 5.3**. En ella se evidencia el cambio microestructural ejercido por la temperatura. Además, aunque se observa que el par de difusión está formado, no se detectan por esta técnica fases intermetálicas en la zona de unión. Hay que aclarar que la micrografía del par de difusión formado muestra una franja en la aleación Zr_{2,5}Nb adyacente a la zona de unión, esto indica procesos de deformación generados por la compresión ejercida por la prensa tornillo (porta muestra) utilizada para realizar el pegado de las aleaciones y no a la formación de una fase intermetálica.

Para los recocidos de difusión, que son más largos, los pares de difusión (ya bien adheridos y retirados de la prensa) se introdujeron en tubos de cuarzo, que fueron evacuados a una presión mejor que 1×10^{-3} Pa, posteriormente llenados con una atmósfera de argón de alta pureza, con una presión tal que a la temperatura de recocido sea ligeramente superior a la atmosférica, para evitar la entrada de contaminantes gaseosos externos y, finalmente, sellados, **figura 5.4**. Las muestras fueron tratadas térmicamente a diferentes tiempos (máximo de 480 h) y diferentes temperaturas (873 a 1173 K) y enfriadas dentro del horno para evitar la fragilización en la zona de interdifusión.

5.3. Revelado de la microestructura del par de difusión.

El par de difusión obtenido luego del tratamiento térmico de adhesión, se seccionó transversalmente a la zona de contacto. Se pulió a espejo la zona de interés hasta pasta de diamante de 1 μm hasta que en la zona del acero inoxidable se obtuvo una superficie espejada. Luego se realizó pulido químico con K₂Cr₂O₇ en presencia de la solución acuosa de HF 0,05% hasta que la superficie de la zona de Zr_{2,5}Nb fuera especular. Inmediatamente se lavó con agua en ultrasonido y posteriormente se sumergió en el reactivo de *Villela* [6, 9] por espacio de 1 min. Este ataque revela la zona del acero inoxidable y la zona de interdifusión.

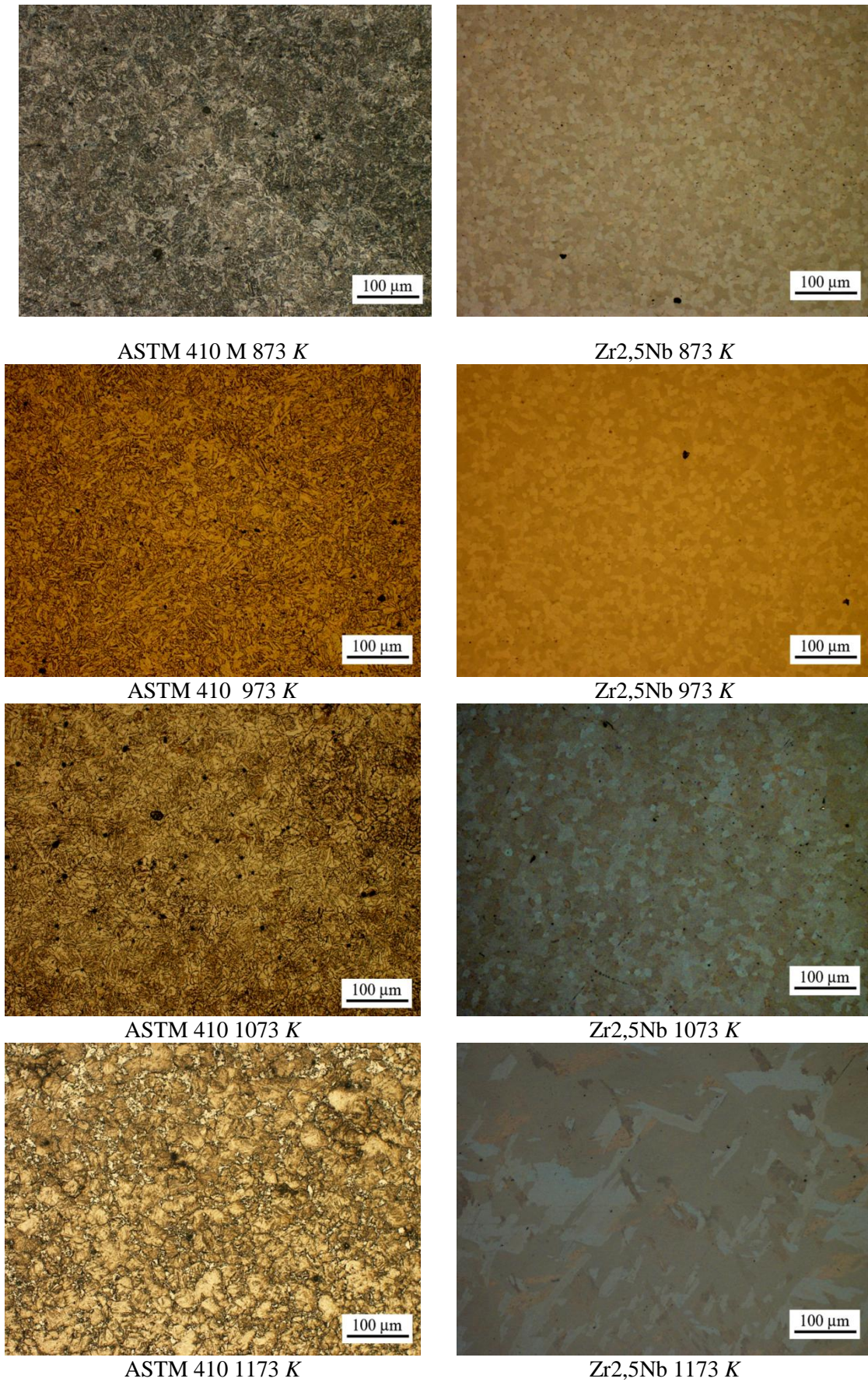


Figura 5.5. Micrografías obtenidas por microscopía óptica de las aleaciones ASTM 410 y Zr_{2,5}Nb (*Testigos*) recocidas por 483 h.

Por último, se lavó en ultrasonido por un tiempo de 2 a 3 minutos, primero en agua, después en etanol y luego se secó al aire. El lado de la aleación Zr₂,5Nb, se sumergió durante 3 s en una solución etélica de 40% de ácido nítrico y 5% de HF (inicialmente se utilizó una solución acuosa pero el material presentaba picado, por lo tanto, se decidió cambiar el solvente y disminuir el tiempo de exposición para hacer el ataque menos severo) [10]. Por último, se lavó en ultrasonido, entre 2 y 3 minutos, primero en agua, después en etanol y finalmente se secó al aire.

Para contrastar la evolución de la morfología del par de difusión, se realizaron tratamientos térmicos a las aleaciones por separado, tanto al Zr₂,5Nb como a la martensítica del acero ASTM 410. En la **figura 5.5** se observan las morfologías de ambas aleaciones tratadas a 600 (873 K), 700 (973 K), 800 (1073 K) y 900 °C (1173 K) durante 480 h y enfriadas lentamente en el horno.

Entre 600 y 800 °C, la aleación Zr₂,5Nb presentó una morfología de grano fino aproximadamente equiaxiada y de tamaño uniforme creciente con la temperatura. Sin embargo, a 900 °C dicha microestructura cambia considerablemente, presentando zonas de grano grande sin forma definida y zonas de grano fino que no se logran definir bien por microscopía óptica.

Respecto al acero inoxidable ASTM 410, la microestructura inicial de granos en forma de listones del acero pasó a formar granos finos y alargados con tratamientos térmicos a bajas temperaturas (600 y 700 °C).

A 800 y 900 °C se ven granos gruesos, observándose el grano austenítico original en algunas zonas. En todo el rango de temperaturas de trabajo, la distribución de tamaño de grano es heterogénea. Además de presentar las estructuras ya mencionadas se evidencia la formación de precipitados. Dichos precipitados aumentan en cantidad y en volumen a medida que aumenta la temperatura, además de ubicarse de manera intragranular en los bordes de grano.

5.4. Utilización de la técnica LIBS en la obtención de los perfiles de difusión.

La obtención de los perfiles se hizo utilizando el arreglo experimental llamado *medición lateral* (explicado en la *sección 3.4.1*), donde se hace incidir el haz del láser de manera perpendicular a la dirección de la difusión. Recordemos que en este arreglo experimental la muestra es montada en una plataforma móvil y que con el tornillo micrométrico se puede controlar su posicionamiento en pasos que pueden ser fijos o

variables; en este caso lejos de la interfaz con paso de $300\ \mu\text{m}$, que luego es reducido a $30\ \mu\text{m}$ cerca de la interfaz.

Se hicieron veinticuatro disparos en cada posición y se guardaron los espectros de las últimas veinte mediciones, mientras que los primeros cuatro espectros se descartan para eliminar cualquier suciedad, además de reducir la contribución del material re-depositado en la superficie lateral procedente del punto anterior. El diámetro del cráter es de aproximadamente $50\ \mu\text{m}$; un cráter típico producido en las muestras se puede ver en la **figura 5.6a**; al realizar la secuencia de disparos LIBS se forma una especie de patrón de anillos olímpicos como se ve en la **figura 5.6b**, en consecuencia, la señal analizada tiende a mezclarse parcialmente, como se ha explicado en la *sección 3.5.2*, *capítulo 3*.

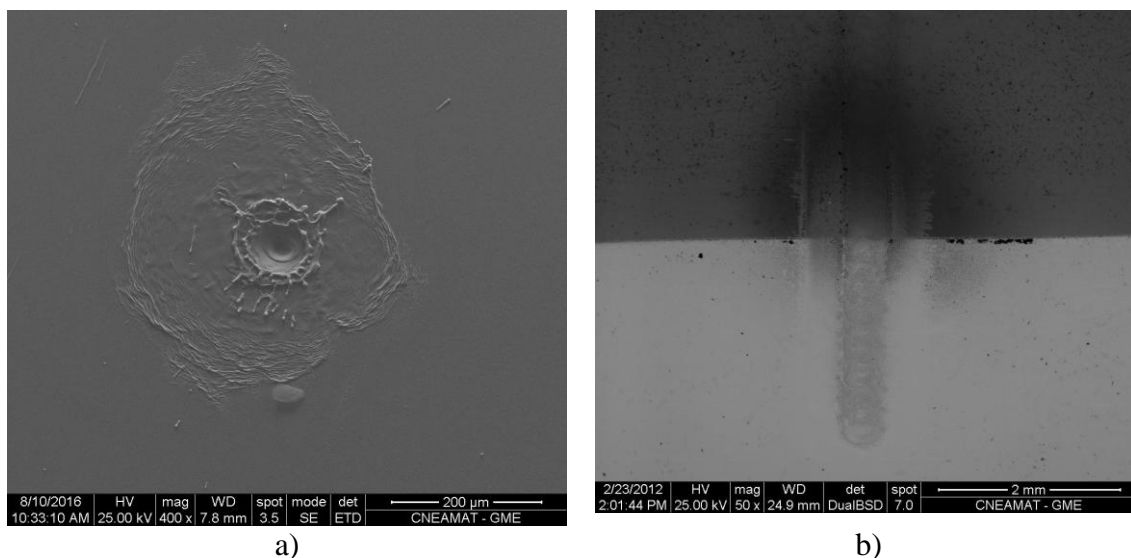


Figura 5.6. a) micrografía del cráter después de una medición por LIBS (24 disparos); b) secuencia de disparos en aleación Zr_{2,5}Nb.

La ventaja de hacer este tipo de arreglo experimental con respecto al *cráter único*, es que de esta forma la cantidad de disparos es menor y de forma más espaciada, reduciendo el material depositado en el lente focalizador. Con estas consideraciones se obtuvieron mejores resultados en cuanto a los tiempos de medición, que se ven reducidos considerablemente, además de disminuir el desgaste del lente focalizador (uno de los principales problemas afrontados). Además, a diferencia del cráter único, se pudieron promediar los espectros de 20 disparos en el mismo lugar, hecho que demostró ser suficiente para obtener resultados reproducibles.

Por otro lado, dado el número de componentes diferentes de ambas aleaciones, que en su mayoría son metales de transición, el número de líneas en el espectro es muy grande.

Elegir una línea representativa adecuada para cada elemento constituyente de la aleación, con suficiente intensidad y que no se superponga con otras, fue una tarea cuidadosa realizada por separado en las aleaciones que conforman el par, incluso en ciertos casos, se usaron los metales puros que las constituyen para identificar claramente las líneas correspondientes a cada uno.

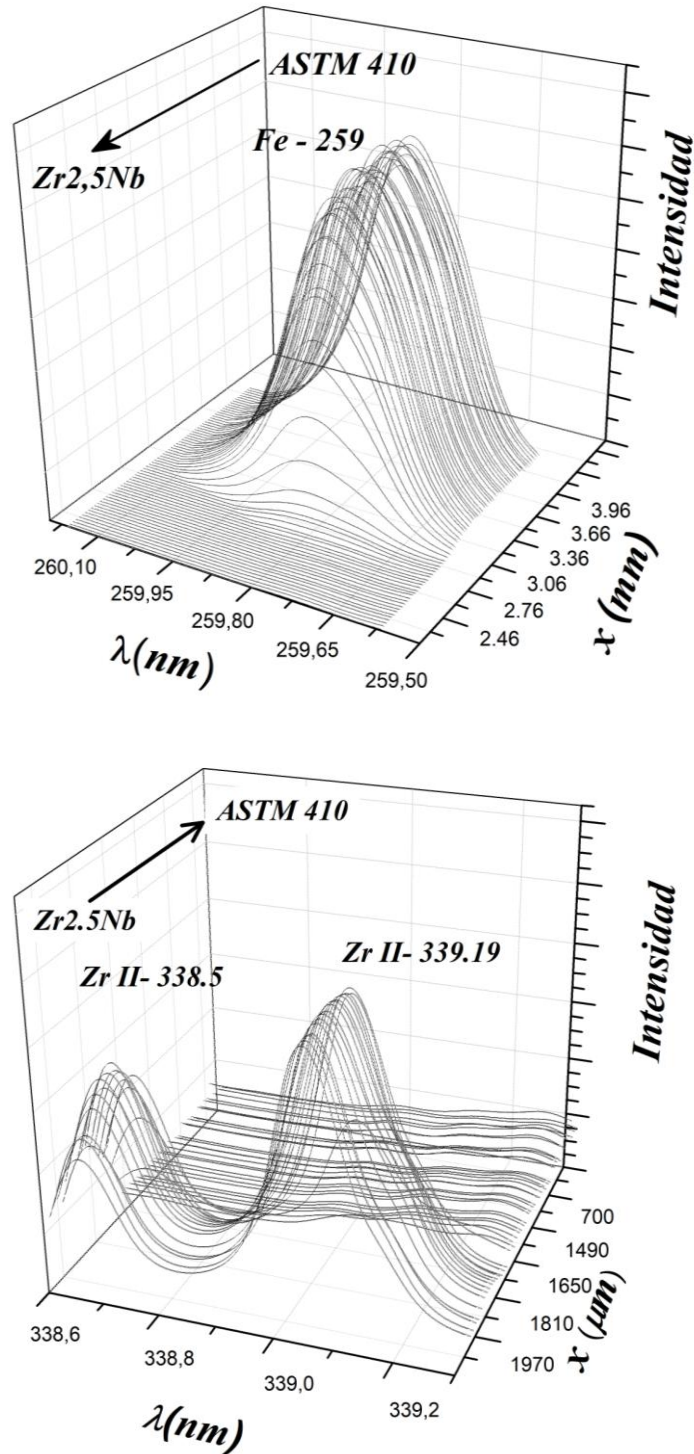


Figura 5.7. Secuencia de espectros LIBS normalizados de par de difusión Zr2,5Nb /ASTM 410.

Se eligieron las señales correspondientes a las líneas de emisión característica de Zr^+ ($\lambda = 339,03 \text{ nm}$), Nb^+ ($\lambda = 316,463 \text{ nm}$), Fe^+ ($\lambda = 259,819 \text{ nm}$), Cr^+ ($\lambda = 276,571 \text{ nm}$) y Si^0 ($\lambda = 251,92 \text{ nm}$) para realizar los respectivos seguimientos (ver *Tabla 5.2*).

Se eligió normalizar las señales usando la relación entre el área de la señal identificada del elemento y el área total del espectro procedente únicamente del detector correspondiente. Esta normalización fue probada en las aleaciones base, tanto en el acero como en la aleación de Zr y en los pares estudiados. La **figura 5.7** muestra el comportamiento de las señales de Fe^+ (259) y Zr^+ (339) (elementos mayoritarios en el sistema) en la secuencia de espectros realizados por LIBS de la cupla de difusión Zr2,5Nb / ASTM 410.

Tabla 5.2. Patrones de emisión de los elementos presentes [11]

	Longitud de onda (nm)	Nivel de energía (cm^{-1})	Configuración electrónica	
Zr⁺ (339)	339,20	E_f	1322,730	$4d^2(a^3F)5s$
		E_i	30795,649	$4d^2(a^3F)5p$
Fe⁺ (259)	259,84	E_f	384,790	$3d^6(^5D)4s$
		E_i	38858,958	$3d^6(^5D)4p$
Cr⁺ (276)	276,26	E_f	12303,86	$3d^4(^5D)4s$
		E_i	48491,10	$3d^4(^5D)4p$
Nb⁺ (316)	316,34	E_f	3029,629	$4d^3(^4F)5s$
		E_i	34632,033	$4d^3(^4F)5p$
Si⁰ (251)	251,92	E_f	77,112	$3s^23p^2$
		E_i	39683,158	$3s^23p4s$

5.5. Caracterización de las cuplas de difusión del sistema Zr2,5Nb / ASTM 410.

En esta sección se estudiaron tres pares de difusión cuyas micrografías por SEM se muestran para el par de difusión con tratamiento de pegado, **figura 5.8**; las micrografías de **figura 5.9** y **figura 5.10** corresponden a las muestras con tratamiento térmico de recocido a 873 y 1173 K respectivamente, haciendo una ampliación en la zona de contacto en la interfaz.

Se puede observar una correlación cualitativa: a 873 K (600 °C) el Zr está en la fase α compacta *hcp*, mientras que el Fe está en la fase α *bcc* y los valores de autodifusión son ${}^{\alpha-Zr}D_{873K}^{Zr} = 9,6 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ [12], ${}^{\alpha-Fe}D_{873K}^{Fe} = 2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ [13]. La movilidad de los átomos en el par, es decir, la distancia media recorrida, que viene dada por $(4Dt)^{1/2}$ resulta ser de 0,26 y 0,38 μm respectivamente. Consecuentemente, no existen diferencias significativas entre las micrografías de las muestras sin recocer (o sea,

después del proceso de adhesión) y las recocidas a 873 K. de la misma manera, las mediciones de LIBS realizadas en esta instancia, son similares en ambos casos (**figura 5.10** y **5.11** respectivamente). En la micrografía de la **figura 5.7** se puede ver que en la zona del acero inoxidable del par de difusión no presenta cambios en su morfología tanto en la zona adyacente a la zona de interdifusión como en su respectiva matriz, y que es muy semejante a la muestra del acero utilizado como referencia.

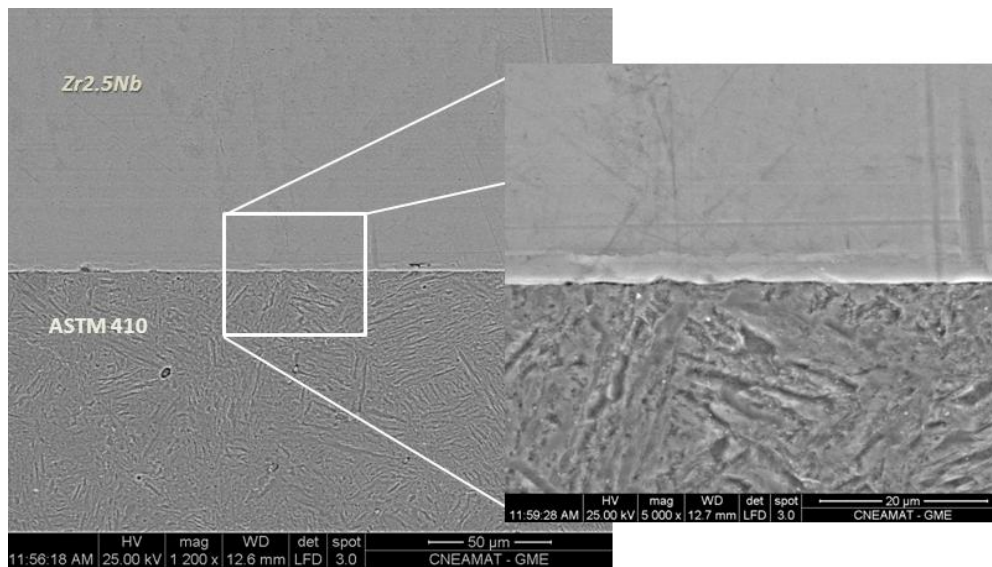


Figura 5.8. Micrografías SEM del par Zr_{2,5}Nb/ASTM 410 recocido a 1173 K (900°C) - 3h (tratamiento térmico de pegado).

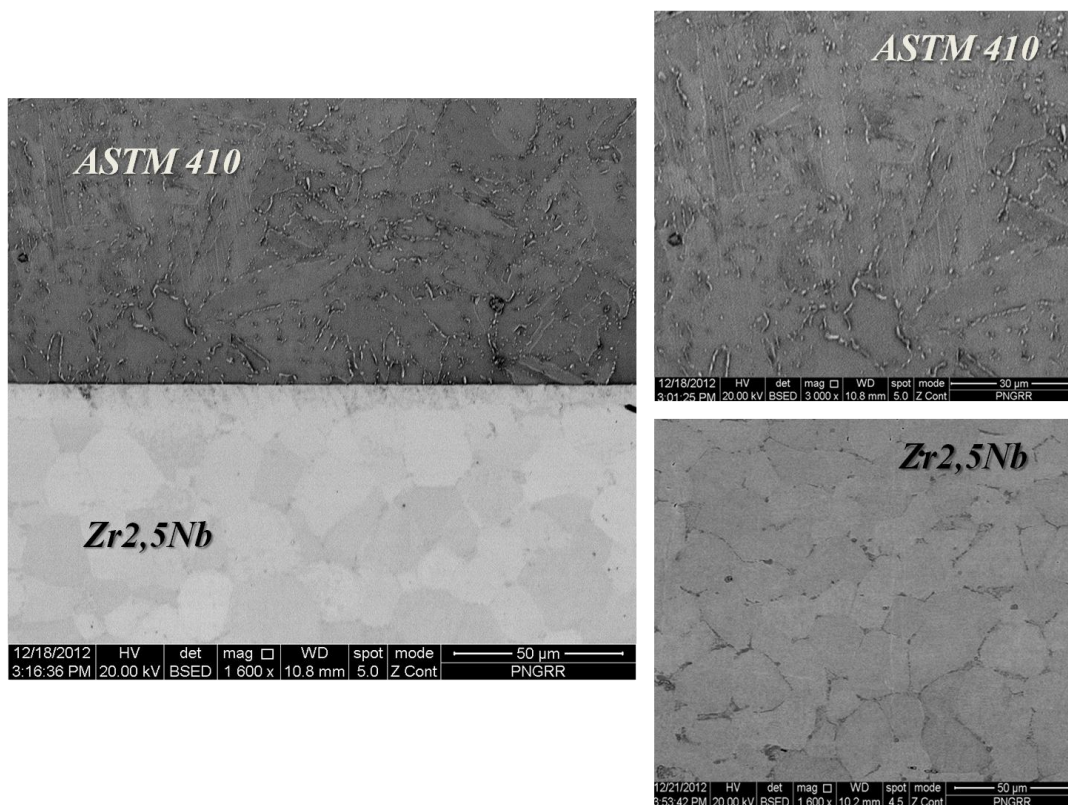


Figura 5.9. Micrografías SEM del par Zr_{2,5}Nb/ASTM 410 recocido a 873 K (600°C) - 480 h.

La estructura ferrítica (α -Fe) del acero es la predominante desde temperatura ambiente hasta aproximadamente los 1023 K (850 °C), donde comienza el campo bifásico α -Fe + γ -Fe (austenita) y el acero pierde su estructura martensítica haciendo coalescer los listones para formar granos más gruesos de α -Fe (*Anexo C.2*). A estas temperaturas se presentan fenómenos de difusión de C y Cr hacia los bordes de grano ferríticos generando precipitados de carburos de Cr y Fe del tipo $M_{23}C_6$ y M_7C_3 formados a temperaturas superiores a 823 K (550 °C) [14].

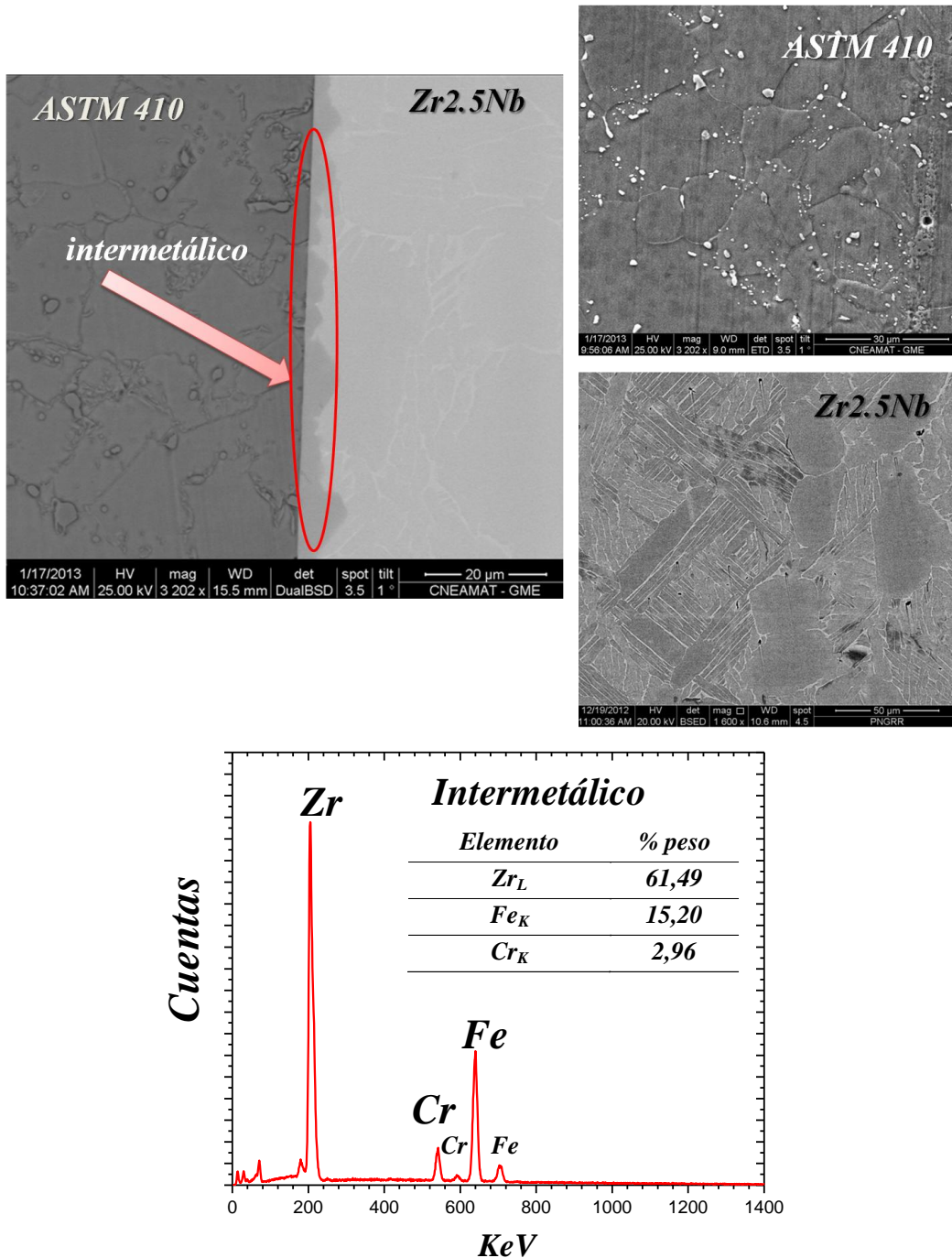


Figura 5.10. Micrografías por SEM de pares de difusión Zr2,5Nb /ASTM 410 con recocido de 1173 K (900°C) - 480 h.

En cambio, en la aleación de Zr₂Nb, los tratamientos térmicos realizados a 873 K (600 °C) muestran una morfología de granos equiaxiados de mayor tamaño que los granos originales, atribuidos a la fase α -Zr (**figura 5.9**) y en los puntos tiples de borde grano de esta fase se observa la presencia de β -Nb segregada en estos lugares. El cambio microestructural más relevante en esta aleación ocurre a 1123 K (900 °C). En este caso las imágenes muestran granos de la fase α -Zr promonotectoide, total o parcialmente rodeados por una estructura laminar del monotectoide α -Zr + β -Nb (*Anexo C.1*), ver **figura 5.10**. Esta estructura es consistente con un tratamiento térmico a 900 °C en el campo monofásico β -ZrNb, seguido de un enfriamiento lento hasta llegar a temperatura ambiente, tal cual como lo describen los trabajos realizados por *Corvalan [15]*, *Iribarren [16]* y *Kim [17]*.

Cuando la temperatura aumenta a 1173 K (900 °C), en la aleación de Zr, el coeficiente de difusión aumenta según la ley de Arrhenius ($D_{(T)} = D_0 \exp [-Q/RT]$), además ocurre un cambio a una fase β bcc más abierta (también como en el Fe), por lo que se espera que la zona afectada por el proceso de interdifusión sea mayor. De hecho, en la micrografía de la **figura 5.10** se puede observar a esa temperatura una zona gris oscura, cuyo origen es el crecimiento de una nueva fase por interdifusión. Los valores medidos de estos espesores son acordes con las observaciones realizadas por *Bhanumurthy et al. [18]*, quien afirma que tanto la difusión, como la formación de las fases intermetálicas y su crecimiento son muy lentas.

Los perfiles obtenidos por LIBS de las **figuras 5.13** y **5.14** (correspondientes a los pares de difusión con tratamiento a 973 y 1173 K) muestran una amplia migración de los elementos que compone el par de difusión que van en dirección de ambas matrices. Los elementos del acero inoxidable como el Fe, Cr y Si migran notoriamente hacia aleación de Zr.

Si volvemos a la **figura 5.10**, se muestra un espectro de EDS realizado en la zona del intermetálico (utilizando un SEM marca FEI INSPECT F50 con espectrómetro de dispersión de energía EDS) mostrando la presencia de Zr, Fe y Cr con una composición de 2,6% de Cr, 15,2 % Fe y 61,5% de Zr (*porcentaje en masa*), que son comparables a trabajos del mismo *Bhanumurthy [18, 19]* y *Akhter et al. [20]* que asocian esta zona oscura a un sistema multifásico compuesta principalmente de la fase $Zr(Fe_xCr_y)_2$, donde

x e y corresponden a las fracciones de Fe y Cr respectivamente y son acordes con los diagramas de fase Zr-Cr y Zr-Fe (*Anexo C.3, C.4*) [21, 22]. Recientemente en el trabajo de *Jin Chen et al.* [23, 24] se caracteriza la zona de interdifusión en sistemas similares por EPMA-WDS y *microscopía electrónica de transmisión* TEM, encontrando que este sistema multifásico, contiene una mezcla de que dichas fases $ZrFe_2$ y $\alpha-ZrCr_2$.

Con el mismo detector de EDS se realizó un mapeo de los elementos mayoritarios en el par de difusión; donde se evaluaron los elementos Zr y Nb Fe, Cr y Si. El mapeo de la **figura 5.15** corresponde al par de difusión tratado térmicamente a 1173 K (900 °C). En este análisis no se detecta ni Zr ni Nb en el acero de forma apreciable, en coincidencia con lo observado en los perfiles LIBS.

Por otro lado, es detectada una cantidad significativa de Cr cientos de μm dentro de $Zr_{2,5}Nb$, además, de observar puntos claros de Cr con morfología similar a las vistas en el acero. La presencia del Cr con esta conformación en el zirconio podría deberse a la formación de algún tipo de precipitado compuesto por carburos de la forma ZrM_xC_y donde M, como ya dijéramos, podría ser tanto Cr como Fe; el estudio de estas fases y su influencia en la difusión en la aleación de Zr, será tema para posteriores estudios.

El mapeo de Fe también muestra su presencia dentro de $Zr_{2,5}Nb$ a unos cientos de μm de la interfaz, aunque parece estar distribuido uniformemente en la matriz. A 1173 K, en la fase β -Zr, la solubilidad del Fe es de alrededor del 4% [25] mientras que por debajo de 1138 K (865 °C) en α -Zr cae a menos de unos pocos cientos de ppm. Durante el recocido, el Fe primero nuclea la fase de $ZrFe_2$, luego difunde a través del intermetálico hasta su interfaz con la aleación de Zr y luego se difunde (en una cantidad inferior al 4%) en la matriz de la aleación de Zr. En este caso el mapeo con EDS no puede distinguir entre el Fe que está en el intermetálico y el que está en la matriz.

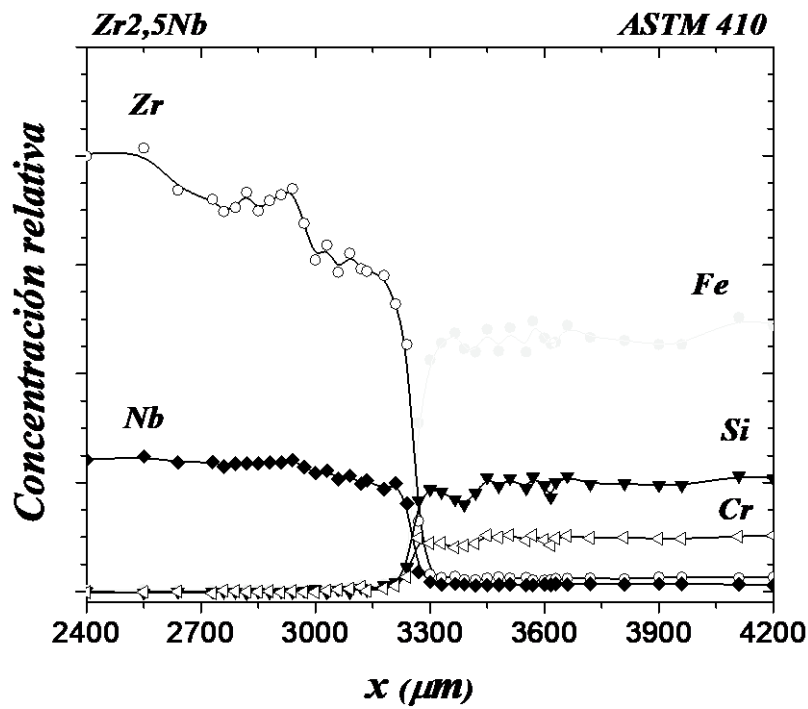


Figura 5.11. Perfiles de concentración relativa por LIBS del par de difusión Zr_{2,5}Nb / ASTM 410 a 1173 K (900 °C) - 3 h, (tratamiento de pegado).

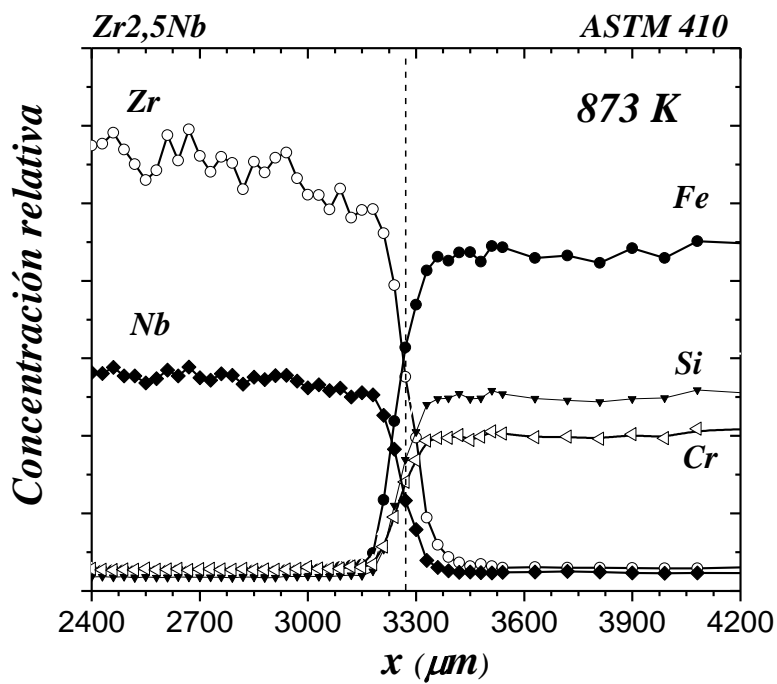


Figura 5.12. Perfiles de concentración relativa obtenidos por LIBS del par de difusión Zr_{2,5}Nb / ASTM 410 con recocido a 873 K (600 °C) - 480 h.

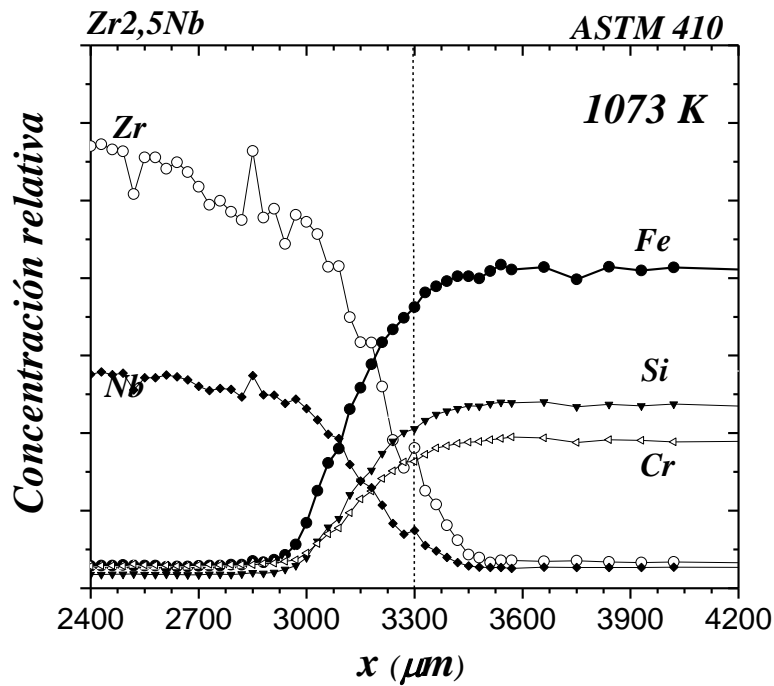
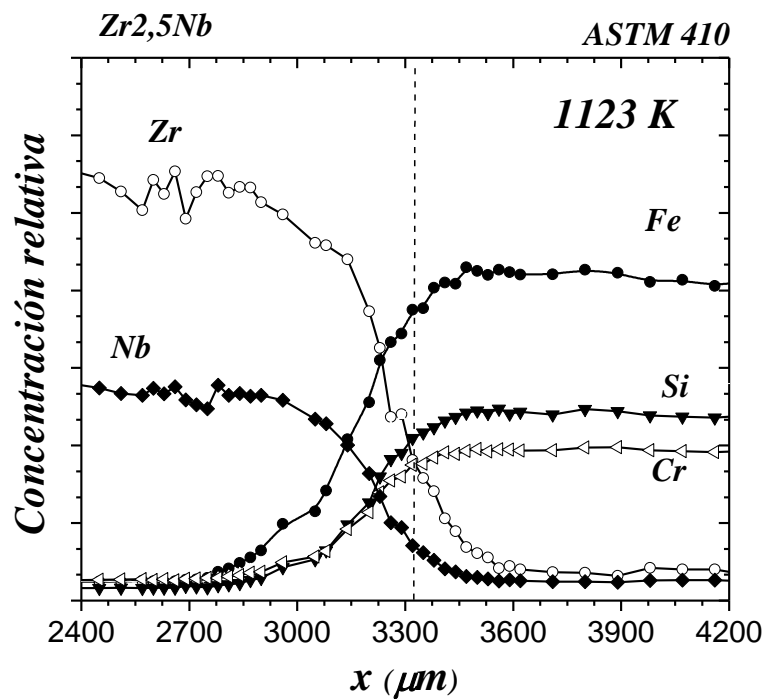


Figura 5.13. Perfiles de concentración relativa obtenidos por LIBS del par de difusión Zr_{2,5}Nb / ASTM 410 con recocido a 1073 K (800°C) 480 h.



b)

Figura 5.14. Perfiles de concentración relativa obtenidos por LIBS del par de difusión Zr_{2,5}Nb / ASTM 410 con recocido a 1123 K (900°C) 480 h.

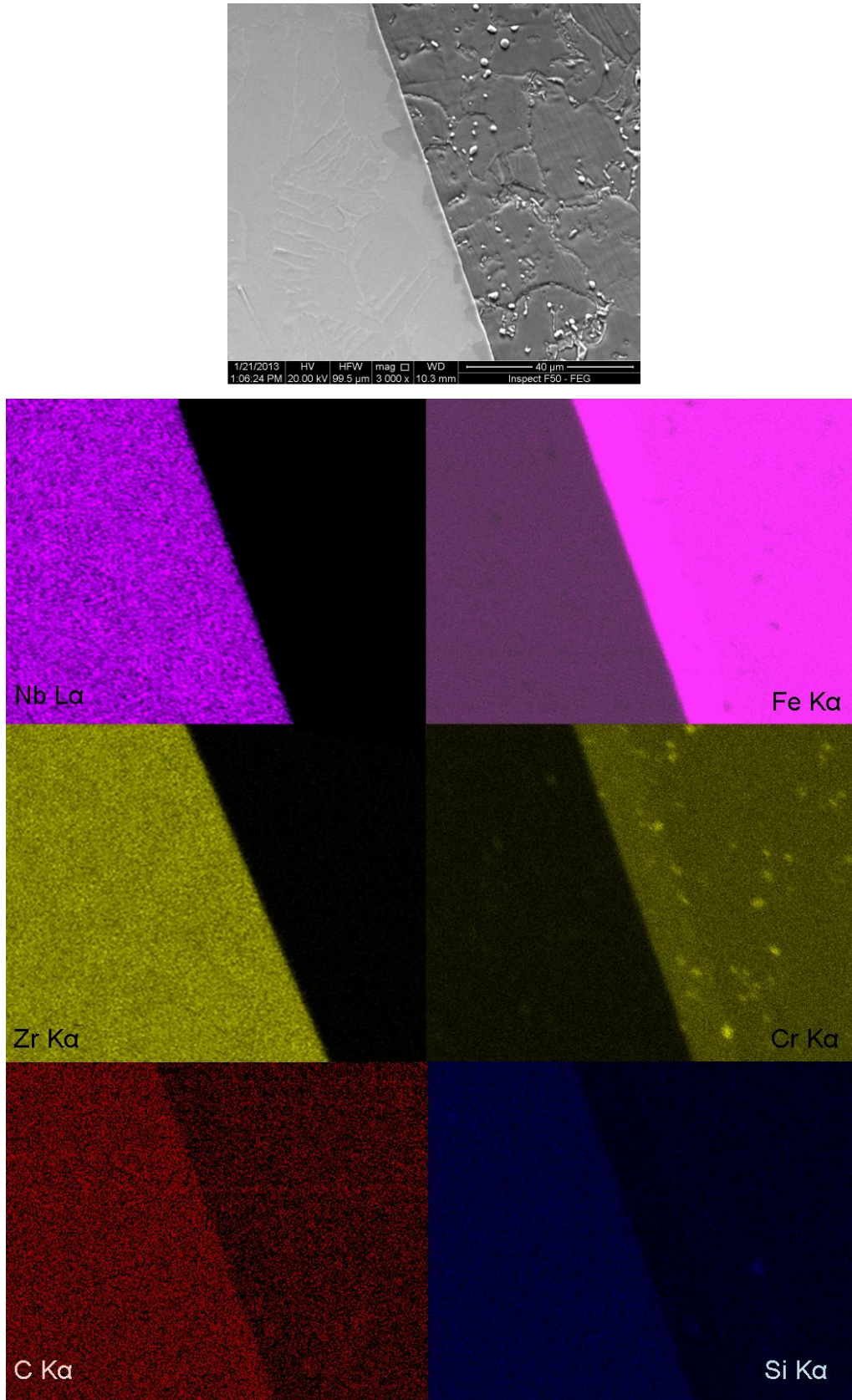


Figura 5.15. Mapeo por EDS de el par de difusión $Zr_{2,5}Nb/ASTM\ 410$ con recocido de 600 y 900°C – 480 h.

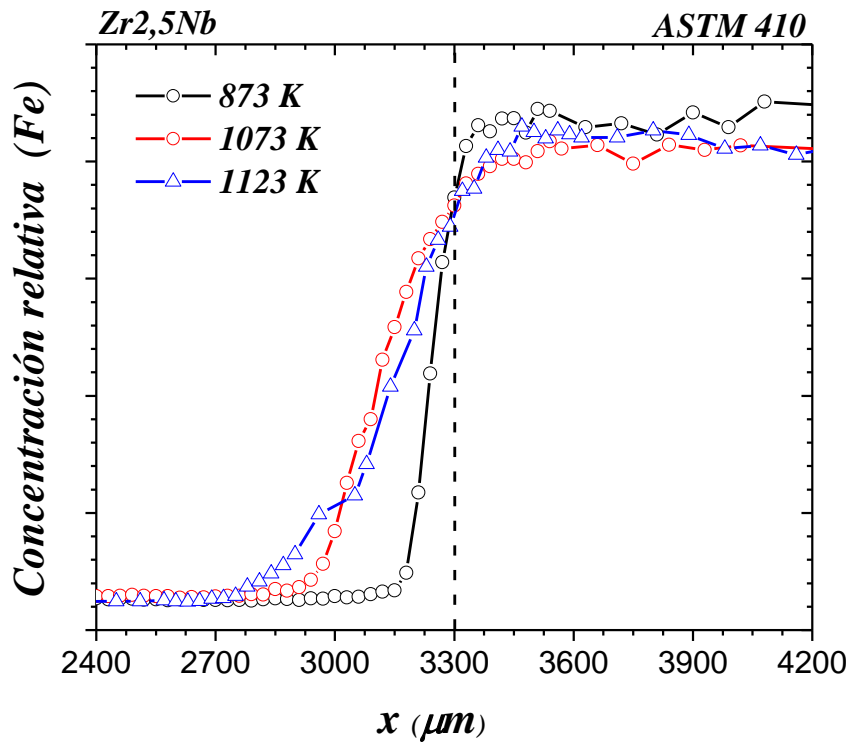


Figura 5.16. Perfiles de LIBS de Fe (usando la línea de emisión de Fe^+ (259) del par de difusión Zr_{2,5}Nb / ASTM 410 con tratamiento térmico de 873, 1073 y 1123 K – 480 h.

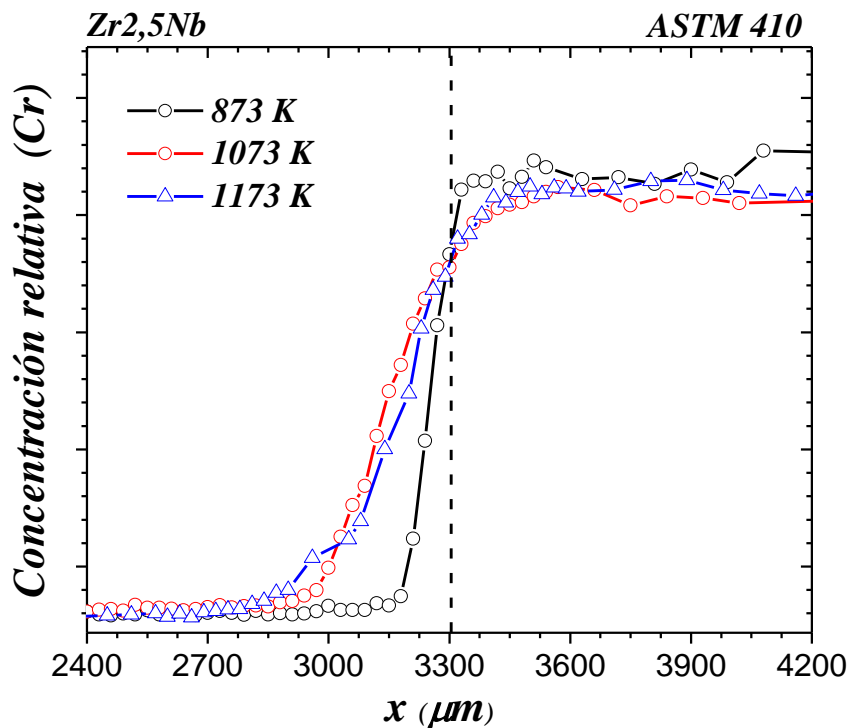


Figura 5.17. Perfiles de LIBS de Cr (usando la línea de emisión de Cr^+ (276) del par de difusión Zr_{2,5}Nb / ASTM 410 con tratamiento térmico de 873, 1073 y 1173 K – 480 h.

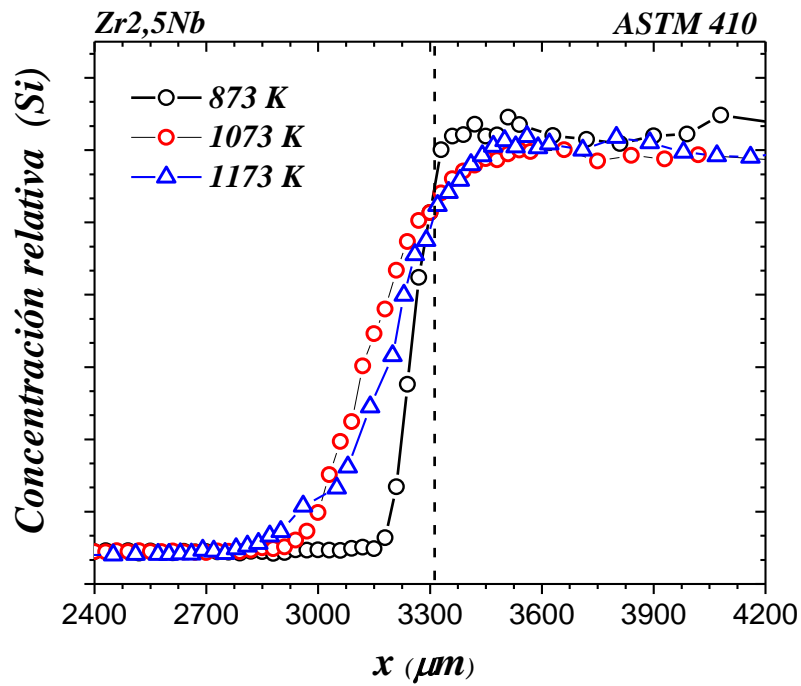


Figura 5.18. Perfiles de LIBS de Si (usando la línea de emisión de Si^0 (251)) del par de difusión Zr_{2,5}Nb / ASTM 410 con tratamiento térmico de 873, 1073 y 1173 K – 480 h.

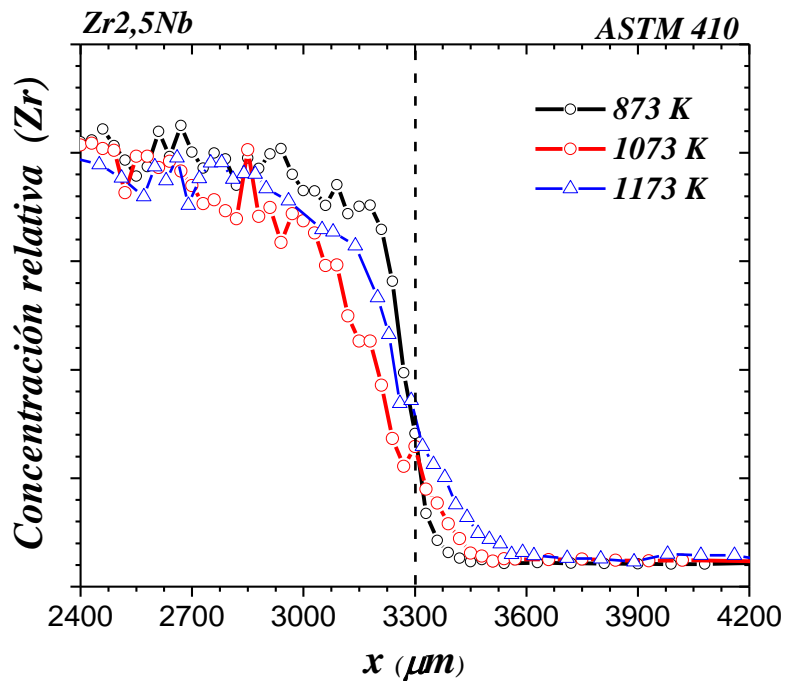


Figura 5.19. Perfiles de LIBS de Zr (usando la línea de emisión de Zr^+ (339)) del par de difusión Zr_{2,5}Nb / ASTM 410 con tratamiento térmico de 873, 1072 y 1173 K – 480 h.

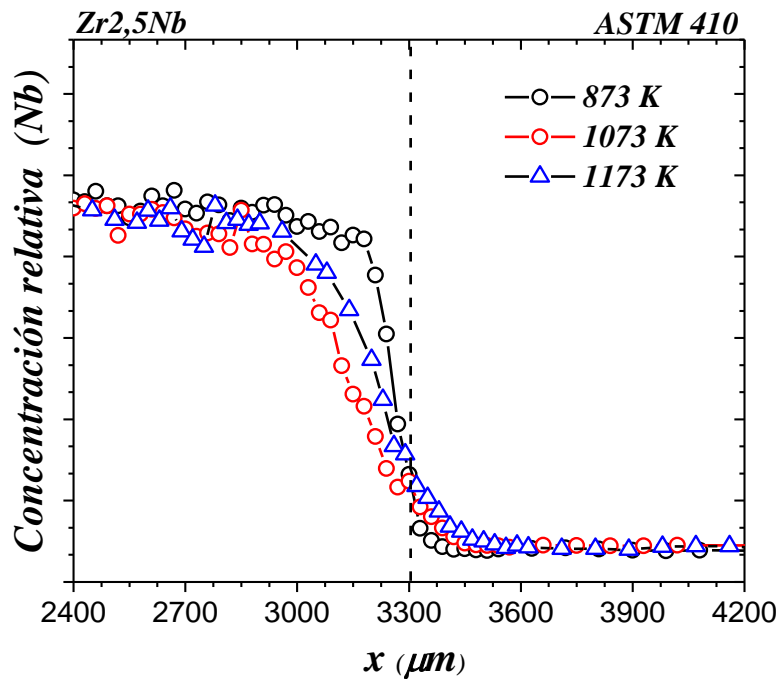


Figura 5.20. Perfiles de LIBS de Nb (usando la línea de emisión de Nb^+ (316) del par de difusión Zr_{2,5}Nb / ASTM 410 con tratamiento térmico de 873, 1072 y 1173 K – 480 h.

Las gráficas de las **figuras 5.16** a la **5.20** muestran los perfiles de difusión individuales de Fe, Cr, Si, Zr y Nb obtenidos por LIBS a diferentes temperaturas de tratamiento térmico (873, 1073 y 1173 K) a 480 h. al igual que la técnica de EDS, las medidas realizadas por LIBS no pudieron distinguir el intermetálico formado en la zona de unión, pero ambos indican presencia de Fe, Si, Cr de manera significativa más allá del intermetálico, cientos de μm dentro de la aleación de Zr. También con los perfiles obtenidos por LIBS, se puede observar que, tanto el Zr como el Nb, no penetran en la matriz del acero inoxidable más allá de unos pocos micrones.

La difusión de varios constituyentes, la nucleación y el crecimiento de nuevas fases, el engrosamiento de los precipitados y la modificación de la estructura, son todos procesos complejos que ocurren al mismo tiempo. Para analizarlos exhaustivamente se requeriría de varias técnicas que implican una preparación cuidadosa de la muestra como se vio anteriormente. Lo que se intenta hacer en esta tesis es usar la técnica LIBS como una herramienta capaz de confirmar rápidamente de manera cualitativa si esos eventos macroscópicos de reacción-difusión ocurren o no en una unión dada, esto podría utilizarse como un indicativo de si alguno de esos procesos ha comenzado a afectar alguna propiedad esencial, en particular en piezas de acceso remoto, como sería el caso de los elementos estructurales de un reactor nuclear.

5.6. Cálculo de K_{RD} como parámetro asociado al proceso de Reacción Difusión del sistema Zr2,5Nb / ASTM 410

Cuantificar fenómenos tan complejos no es una tarea sencilla; sin embargo, se propone la posibilidad de asignar un parámetro de reacción-difusión (K_{RD}), que a través de los perfiles medidos con la técnica LIBS se pueda calcular. Con la obtención de este parámetro podremos, además de decir si un proceso dado ocurrió o no, predecir en forma sencilla su cinética básica, es decir su evolución global en el tiempo.

La **figura 5.21** muestra perfiles de concentración para Fe, Cr, Si antes y después del recocido a 1173 K durante 480 h; para este caso, el acero funciona como una fuente infinita de estos tres elementos. Entonces la solución a la ecuación de Fick en la aleación de Zr, es la función de error (*ecuación (1.17) capítulo 1*) [26]:

$$C(x,t) = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - x_0}{(4K_{RD}t)^{1/2}} \right) \right] = C_s \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x - x_0}{(4K_{RD}t)^{1/2}} \right) \quad (5.1)$$

donde C_s significa Fe ó Cr ó Si en la interfaz $x = x_0$, t es el tiempo de recocido, C es la cantidad de Fe, ó Cr, ó Si, a una distancia x de la interfaz. Observemos que si $\operatorname{erf}(y)$ es la función de error, $[1 - \operatorname{erf}(y)] = \operatorname{erfc}(y)$ es la función de error complementaria, siendo un parámetro adimensional.

En un proceso de difusión simple, el coeficiente de difusión es representado por D , como se dijera en los capítulos anteriores, sin embargo, en esta ocasión es reemplazado por el término K_{RD} que es un parámetro que promedia el efecto de todas las interacciones que ocurren y que afectan la movilidad de los elementos constituyentes del par, es decir del proceso de reacción-difusión. K_{RD} define la velocidad a la que ocurren los procesos recién mencionados para cada elemento (Fe ó Cr ó Si en el presente caso). El término K_{RD} también tiene unidades de coeficiente de difusión m^2/s , y también depende de la temperatura siguiendo una ley de Arrhenius. Reorganizando la ecuación (5.1) y definiendo erfc^{-1} como la función de error complementaria inversa (ver *sección 1.3*), se puede obtener una ecuación lineal de la siguiente forma:

$$\operatorname{erfc}^{-1} \left(\frac{C(x,t)}{C_s} \right) = \left(\frac{x}{(4K_{RD}t)^{1/2}} \right) \quad (5.2)$$

donde,

$$K_{RD} = \left(\frac{1}{4t(m)^2} \right) \quad (5.3)$$

La aplicación de la ecuación (5.2) a los perfiles de concentración de Fe, Cr y Si se muestra en la **figura 5.22**, donde se obtuvieron buenos ajustes lineales en todos los casos, en tanto que el valor de K_{RD} está dado por la ecuación (5.3), donde m es la pendiente del ajuste para cada especie analizada (los valores calculados están en la **Tabla 5.3**), siendo: $K_{RD}^{Fe} (1173K) = (2,1 \pm 0,1) \times 10^{-14}$, $K_{RD}^{Cr} (1173K) = (2,5 \pm 0,2) \times 10^{-14}$ y $K_{RD}^{Si} (1173K) = (1,9 \pm 0,2) \times 10^{-14} m^2/s$.

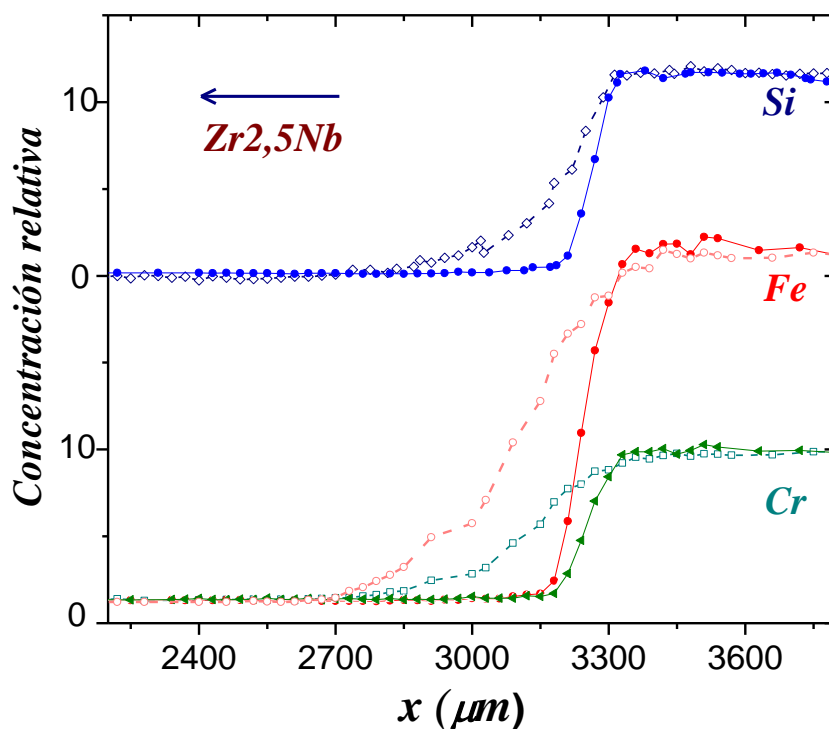


Figura 5.21. Perfiles LIBS de Fe, Cr, Si antes y después del tratamiento térmico 1173 K 480 h.

Se puede establecer un $K_{RD} (1173 K)$ promedio = $(2 \pm 0,5) \times 10^{-14} m^2/s$ como característica de todo el proceso de reacción-difusión. Si lo comparamos con la autodifusión [12] a la misma temperatura para β -Zr ($8,1 \times 10^{-14} m^2/s$) [26] notamos que el orden de magnitud es el mismo, pero el valor absoluto es un poco más bajo. Por otro lado, si ahora comparamos con los valores de D reportados para Fe [27] y Cr [28] en β -Zr en Zr puro ($8,7 \times 10^{-12}$ y $1,1 \times 10^{-13} m^2/s$ respectivamente) y con los datos obtenidos por difusión a dilución infinita en Zr₂,5Nb (presentados en el capítulo 3) para estos mismos

elementos, como se muestra en la **figura 5.23**, vemos que la diferencia es significativa (de 1 a 2 órdenes de magnitud respectivamente).

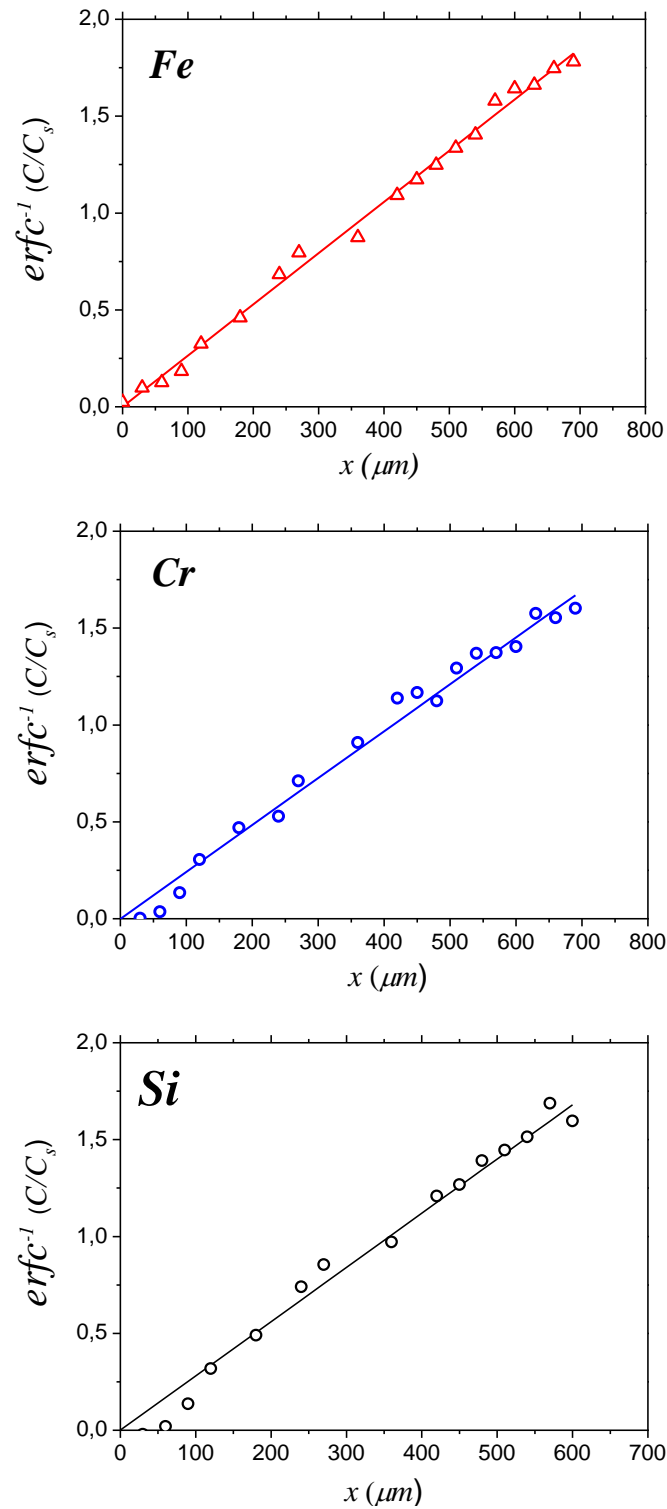


Figura 5.22. Perfiles LIBS de Fe, Cr, Si antes y después del tratamiento térmico 1173 K 480 h.

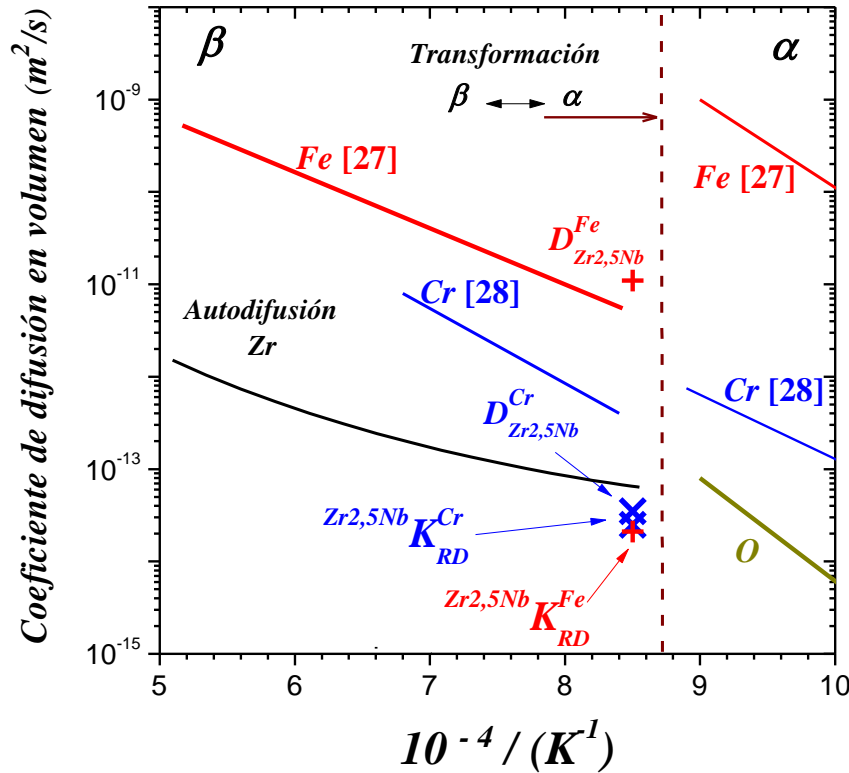


Figura 5.23. Ubicación de los valores de coeficientes de difusión obtenidos por LIBS para Cr y Fe en Zr_{2,5}Nb 1173 K 480 h, en comparación a los obtenidos en literatura para α- Zr puro.

A primera vista, uno podría pensar que es la llegada más rápida de Fe, o del Cr la que debería regir el proceso, ya sea por la nucleación, la precipitación o el engrosamiento de los carburos, por dar un ejemplo. Pero también para que ocurran estos procesos se requiere del movimiento de defectos (en particular vacancias) a tasas cercanas a las de la autodifusión. Los resultados indican que es este último, el evento más lento dado por el movimiento de vacancias, el que gobierna todo el proceso.

Tabla 5.3. Coeficientes de difusión D obtenidos por LIBS de Cr, Fe en Zr_{2,5}Nb con tratamiento térmico a 1173 K (900°C).

Elemento	K_{RD} por función error Pares de difusión (m^2/s)	D a dilución infinita en Zr _{2,5} Nb (m^2/s)	D en β-Zr de Zr puro (m^2/s)
Cr	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^{-14}$	$(3,5 \pm 0,90) \times 10^{-14}$	$1,1 \times 10^{-13}$ [28]
Fe	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^{-14}$	$(1,1 \pm 0,05) \times 10^{-11}$	$8,7 \times 10^{-12}$ [27]
Si	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-14}$	--	

Para reforzar esta idea podemos comparar con los resultados obtenidos en un par de difusión más simple, utilizaremos el caso de una muestra masiva de Zr puro en contacto con otra de U puro estudiado por *T. Ogata* y colaboradores [8]. Allí, se obtuvieron

coeficientes de interdifusión a varias temperaturas para diversas composiciones utilizando EPMA como herramienta de análisis. Como Zr y U están en solución sólida, el proceso de interdifusión está regido por el mecanismo de vacancias. A $T = 1173\text{ K}$ ($10^4 / T = 8,52$) podemos ver en la **figura 5.24** que el coeficiente de interdifusión para el par de difusión Zr-U está entre 1 y $3 \times 10^{-14}\text{ m}^2/\text{s}$, en buen acuerdo con el K_{RD} obtenido para el sistema componente estudiado.

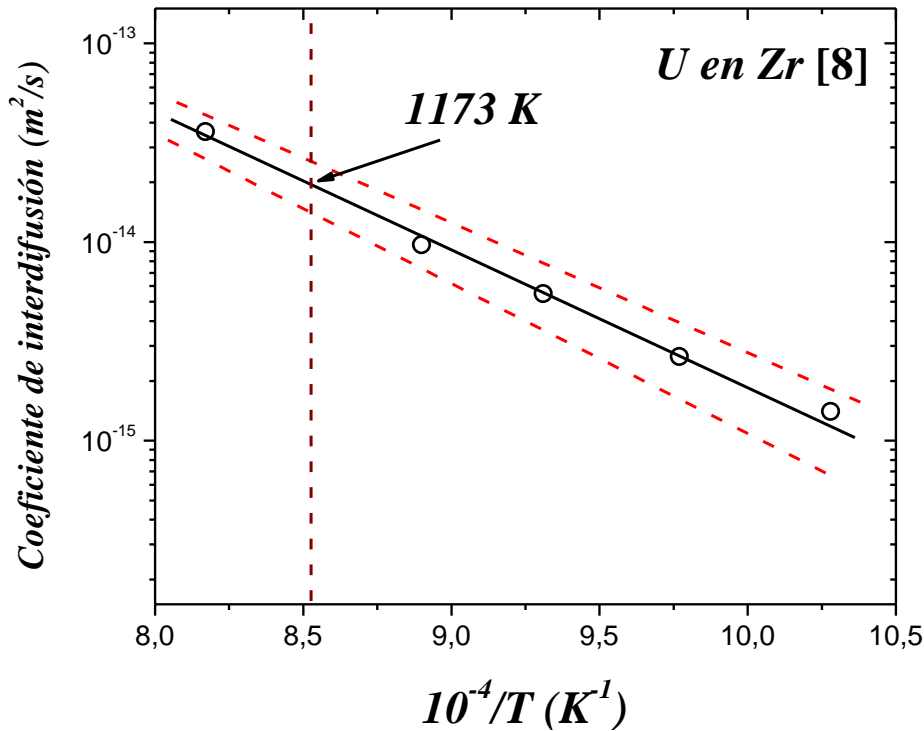


Figura 5.24. Coeficiente de interdifusión en función de la temperatura para el sistema U - Zr puro Ogata et al, (ver **figura 8** de la ref. [8]).

Para terminar, el valor medio de K_{RD} se puede utilizar para predecir la evolución en el tiempo del tamaño de la zona afectada mediante la simple expresión $x \approx (4K_{RD} t)^{1/2}$. Cuando un evento particular de reacción-difusión necesita ser seguido en el tiempo (por ejemplo, distancia de la región con carburos de Cr), se debe usar el valor de K_{RD} particular (K_{RD}^{Cr} en este caso).

En síntesis: Fe y Cr son difusores rápidos, por lo que en cualquier proceso (nucleación, precipitación, engrosamiento de carburos, etc.) que requiera la migración de varios componentes ellos van a ser los primeros disponibles. Uno podría pensar entonces que dicho proceso estaría gobernando por la movilidad de estos elementos rápidos; sin embargo, también se requiere del movimiento de defectos (en particular de vacancias) a

tasas cercanas a las de la autodifusión. Por lo tanto, es el evento más lento, el movimiento de vacancias, el que tiene un efecto dominante en el proceso general.

Los resultados de este trabajo, sirvieron para ser presentado en el *Colloquium Spectroscopicum Internationale XLI (CSIXLI) and first Latin-American Meeting on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LAMLIBS)*, realizado en el 2019 en la UNAM - México D.F., México, con el título: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy Application in Diffusion Studies in Zr Based Alloys*.

Además, se lo seleccionó para ser publicado en la revista *Journal of Spectrochimica Acta B* con el nombre: *Laser induced breakdown spectroscopy application to reaction-diffusion studies in nuclear materials*, 166 (2020) 105798.

5.7. Referencia Bibliográfica.

- [1] W.J. Duffin & F.A. Nichols. *The effect of irradiation on diffusion controlled creep processes*. *Journal of Nuclear Materials*. 45(4) (1973) 302–316.
- [2] R. Sizmann. *The effect of radiation upon diffusion in metals*. *Journal of Nuclear Materials*, 69-70 (1978) 386–412.
- [3] A.I. Whitehouse, J. Young, I.M. Botheroyd, S. Lawson, C.P. Evans, J. Wright. *Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown Spectroscopy*. *Spectrochimica Acta Part B*. **56** (2001) 821-830.
- [4] M. Z. Martin, S. Allman, D. J. Brice, R. C. Martin, N.O. Andre. *Exploring laser-induced breakdown spectroscopy for nuclear materials analysis and in-situ application*. *Spectrochimica Acta Part B*. 74–75 (2012) 177–183.
- [5] A.I. Whitehouse. *Laser-induced breakdown spectroscopy and its application to the remote characterisation of hazardous materials*. *Spectroscopyeurope*. **18** (2) (2006) 14-20.
- [6] *Metals Handbook, 9th ed., Vol. 9: Metallography and Microstructures*. ASM, Materials Park, Ohio (1985) 280-282, 292.
- [7] T. Ogata, M. Kurata, K. Nakamura, A. Itoh, M. Akabori, *Reactions between U-Zr alloys and Fe at 923 K*. *Journal of Nuclear Materials*. 250 (1997) 171-175.
- [8] T. Ogata, M. Akabori, A. Itoh & T. Ogawa. *Interdiffusion in uranium-zirconium solid solutions*. *Journal of Nuclear Materials*. **232**(2-3) (1996) 125–130.
- [9] C. Hernández, T. Robert, G. Salas, J. Ramírez, M. Noguez, *Un caso de estudio: Optimización de la soldadura de tubería de acero inoxidable*. *Revista de Ciencias Ingeniería*. **23** (2002) 35-41.
- [10] G. Petzow, *Metallographic etching*, ASM, Metals Park, Ohio, USA (1978) 70-72.
- [11] NIST Electronic Database: www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm. 06/2020
- [12] J. Horváth, F. Dymant & H. Mehrer. *Anomalous self-diffusion in a single crystal of α -zirconium*. *Journal of Nuclear Materials*. **126**(3) (1984) 206–214.
- [13] Y. Iijima. *Diffusion in high-purity iron: Influence of magnetic transformation on diffusion*. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. **26** (5) (2005). 466–471.
- [14] V. Raghavan, *C-Cr-Fe (Carbon-Chromium-Iron)*, *Journal Phase Equilibria* **15** (1994) 418-419.
- [15] C. Corvalán. *Difusión por caminos rápidos en Zr y aleaciones Zr-Nb*. Tesis de Doctorado, Instituto Sábato, Universidad Nacional San Martín, Buenos Aires, Argentina (2007).
- [16] M. Iribarren, M. Iglesias, F. Dymant, *Difusión de Cr en las interfases α/β de una aleación Zr-2,5% Nb*, *Actas Jornadas SAM-CONAMET* (2001) 279-286.
- [17] H.G. Kim, J.Y. Park, Y.H.Jong, *Phase boundary of the Zr-rich region in commercial grade Zr-Nb alloys*. *Journal of Nuclear Materials* **347** (2005) 140-150.

- [18] K. Bhanumurthy, R.V. Patil, D. Srivatsava, P.S. Gawde, G.B. Kale, **Diffusion reaction between Zr-2.5 wt% Nb alloy and martensitic grade 403 stainless steel**, *Journal of Nuclear Materials*. **297** (2001) 220-229.
- [19] K. Bhanumurthy, J. Krishnan, G.B. Kale, S. Banerjee, **Transition joints between Zircaloy-2 and stainless steel by diffusion bonding**. *Journal of Nuclear Materials*. **217** (1994) 67-74.
- [20] J.I. Akhter, M. Ahmad, G. Ali, **Diffusion bonding of Ti coated Zircaloy-4 and 316-L stainless steel**. *Materials Characterization* **60** (2009) 193-196.
- [21] H. Okamoto, **Fe-Zr (Iron-Zirconium)**, *Journal of Phase Equilibria* 18 (1997) 316.
- [22] H. Okamoto, **Cr-Zr (Chromium-Zirconium)**, *Journal of Phase Equilibria* 14 (1993) 768.
- [23] J. Chen, H. Liu, G. Chi, G. Li, G. Lin, R. Zhang & X. Dai. **Effect of rolling on microstructure, shear and tensile strength of diffusion bonded FeCrAl/Zy4 clad plate**. *Materials Characterization*, **169** (2020) 110632.
- [24] J. Chen, H. Liu, G. Li, G. Lin, R. Zhang. X. Dai & S. Liu. **Interfacial reactions between ZrSnNb and FeCrAl alloy during diffusion bonding, hot-rolling and annealing**. *Journal of Alloys and Compounds*. **823** (2020) 153736.
- [25] D. Arias, M.B. Granovsky, and J.P. Abriata, **Phase Diagrams of Binary Iron Alloys**, H. Okamoto, Ed., ASM International, Materials Park, OH, (1993) 467-472.4
- [26] Chr. Herzig, H. Eckseller, **β -Zirconium self-diffusion**, *Z. Metallk* **70**(12) (1979) 2085–2092.
- [27] J. Trampenau, Chr. Herzig, **Fast diffusion of ^{59}Fe in β -Zr and β -Zr-Fe alloys**, *Journal of Physics and Condensed Matter*. **2** (1990) 9345–9354.
- [28] L. Nicolai, R. Tendler, **Chromium diffusion in pure β -zirconium**, *Journal of Nuclear Materials*. **87** (1979) 401–404.

CAPÍTULO 6.

Trabajos complementarios realizados usando la técnica LIBS.

6.1. Introducción.

En este capítulo expondremos una serie de trabajos laterales al objetivo principal de la tesis que fueron realizados durante el transcurso de la misma. Si bien estos trabajos fueron numerosos y abarcaron muy diversas temáticas, nos restringiremos a aquellos que sirvieron, tanto para familiarizarnos con el uso del LIBS, como para desarrollar y corroborar la bondad de los procedimientos que luego serían utilizados en la determinación de perfiles de difusión, en particular la detección y mapeo del contenido de una substancia y la determinación de perfiles de concentración en profundidad en materiales y piezas de interés tecnológico y de patrimonio cultural. Su realización y puesta a punto nos dieron un alto grado de confianza en la técnica, resultando un gran aporte para la realización de esta tesis.

6.2. Análisis LIBS de cerámicas arqueológicas del litoral bonaerense.

Este caso es interesante ya que se puso en práctica la forma de identificar las especies presentes en una serie de muestras incógnita, utilizando una base de datos de manera convencional y se la pudo contrastar contra valores obtenidos por Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) con un resultado ampliamente coincidente. Adicionalmente se utilizó la simulación de espectros de LIBS provista por la página del NIST.

Del *Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano* (INAPL) nos proveyeron de 15 muestras de cerámicas arqueológicas pertenecientes a grupos humanos prehispánicos que habitaban la parte inferior de la Cuenca del Plata [1]. Se nos notificó que las muestras numeradas del 1 al 8 pertenecían a cacharros de uso cotidiano como el que se muestra en la **Figura 6.1a**, en tanto que las muestras del 9 al 15 corresponden a cerámicos de tipo ornamental, presumiblemente funerarias, como la que se muestra en la **Figura 6.1b**.

Se pudo establecer la presencia de Ca, Na, K, Mg, Si, Fe, Ti, Ba, H, Al, C, Cu y también Mn en todas las muestras a través de las principales líneas características de emisión de c/u de estos elementos. El contenido es coincidente con lo previamente detectado usando EDS.



de uso cotidiano

ornamental

Figura 6.1. Fotos de las piezas originales del muestreo. El análisis LIBS se realizó bajo dos tipos de muestra, uno llamado de uso cotidiano y otro como ornamental.

Encontramos que, sistemáticamente, en las muestras de la 9 a la 15 (las ornamentales) aparecen al menos 18 líneas espectrales que en las muestras 1 a 8 (las de uso cotidiano) no aparecen o sólo se esbozan tenuemente.

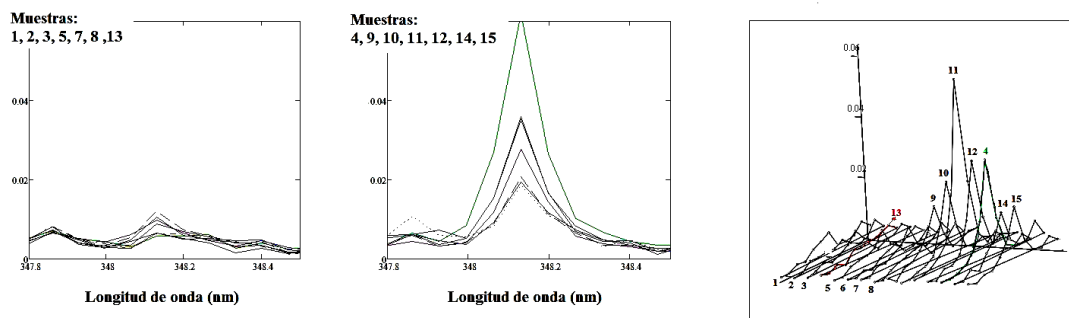


Figura 6.2. Señal de Mn $\lambda=348,2 \text{ nm}$ a) muestras de uso cotidiano b) ornamentales c) agrupadas juntas para evaluar el conjunto.

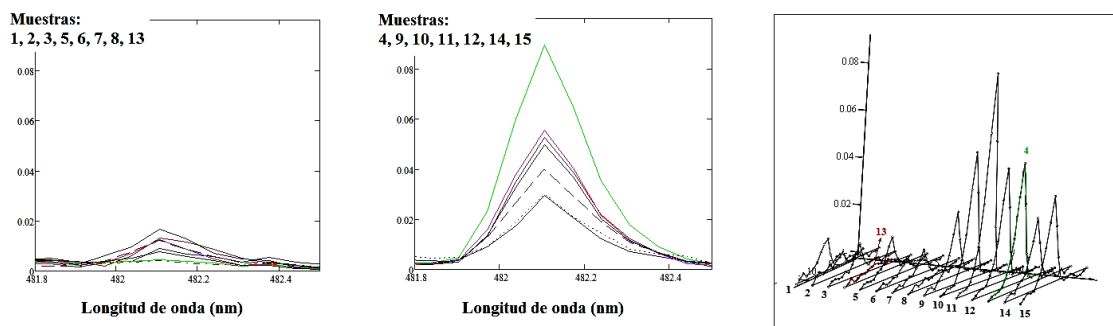
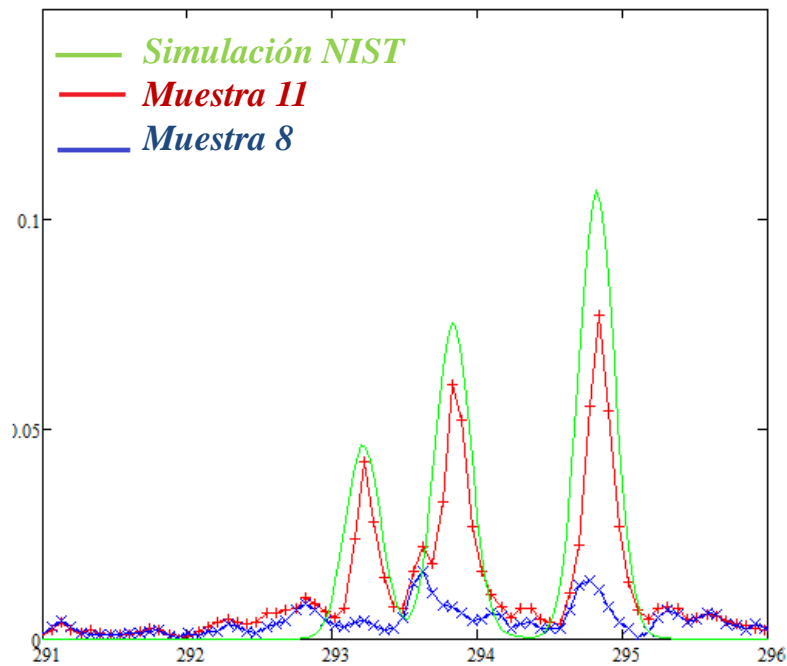


Figura 6.3. Señal de Mn $\lambda = 482,1 \text{ nm}$ a) muestras de uso cotidiano b) ornamentales c) agrupadas juntas para evaluar el conjunto.

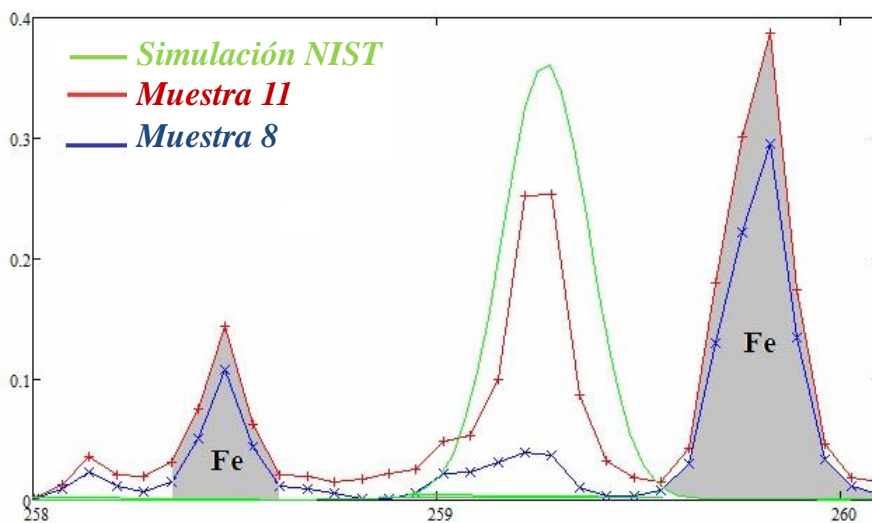
Las figuras 6.2 y 6.3 son un ejemplo de lo observado. En las 18 líneas detectadas el comportamiento es similar: en las muestras de uso cotidiano el pico es muy tenue,

teniendo un mínimo en la muestra 8 donde es prácticamente nulo; en tanto que para las muestras ornamentales el pico está bien definido, observándose un valor máximo en la muestra 11.

Al contrastar los valores de estas líneas con el listado de líneas características de cada elemento (por ejemplo, las provista por el NIST) son varios los elementos compatibles con cada una de ellas, pero de las 18 listadas, el Mn es siempre uno de ellos, es decir que el Mn es el único elemento compatible con las 18 líneas observadas.



Longitud de onda (nm)



Longitud de onda (nm)

Figura 6.4. Simulación de NIST (línea llena verde) del triple pico de Mn observado en la muestra ornamental 11 (rojo+) que aparece atenuada en la muestra de uso cotidiano 8 (azul-x).

Por otra parte, al usar el simulador de espectros LIBS, también provisto por el NIST, ajustando la temperatura del plasma a $0,7 \text{ eV}$ y la densidad electrónica a $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ los valores de las intensidades relativas de estos 18 picos medidos coinciden, en buena aproximación, con los simulados, como se muestra en el ejemplo de las **Figuras 6.4**.

El comportamiento observado en la **Figura 6.4a** para esos 3 picos, que son mostrados a modo de ejemplo, es el mismo en los 18 picos que se corresponden con el Mn. Es interesante comparar en la **Figura 6.4b** el comportamiento del pico del medio, que se corresponde con una línea de Mn, con los dos picos a derecha e izquierda que pertenecen al Fe y se mantienen aproximadamente constantes en ambos tipos de muestra.

Vemos, entonces, que tanto las muestras ornamentales como las de uso cotidiano están formadas por los mismos elementos, excepto que las primeras tienen más Mn que las segundas. Esto indicaría, muy probablemente, que la materia prima usada es la misma en ambas clases, y que la diferencia podría estar en la manufactura, en particular en su cocción, como mostraremos a continuación.

6.2.1. Variación de la cantidad de Mn con la temperatura.

Los polvos de cerámica fueron fraccionados en 4 grupos idénticos de 15 muestras cada una, rotuladas del 1 al 15. El contenido de cada uno de estos recipientes fue colocado en crisoles cerámicos a fin de poder realizar los tratamientos térmicos. Cada uno de los conjuntos de 15 muestras fue recocado a 500, 600, 700 y 800 °C, al aire, durante dos horas en una mufla marca SIMCIC.

A modo de ejemplo de lo ocurrido a las muestras del 9 al 15 se exhiben, en la **Figura 6.5**, las medidas de LIBS hechas sobre polvos provenientes de la muestra ornamental 10 luego de cada recocado. La recocida a 500 °C es la que tiene mayor cantidad de Mn, la de 600 °C algo menos, las muestras recocidas a 700 y 800 °C tienen la menor cantidad de Mn y no presentan diferencias significativas entre sí. Las muestras del 1 al 8, las de uso cotidiano, no presentaron variaciones detectables en sus espectros antes y después de los recocidos.

Nuevamente, al comparar con una línea correspondiente a otro elemento, en este caso K, vemos que la variación sólo ocurre en las líneas del Mn, en tanto que la cantidad de los otros materiales permanece prácticamente inalterada.

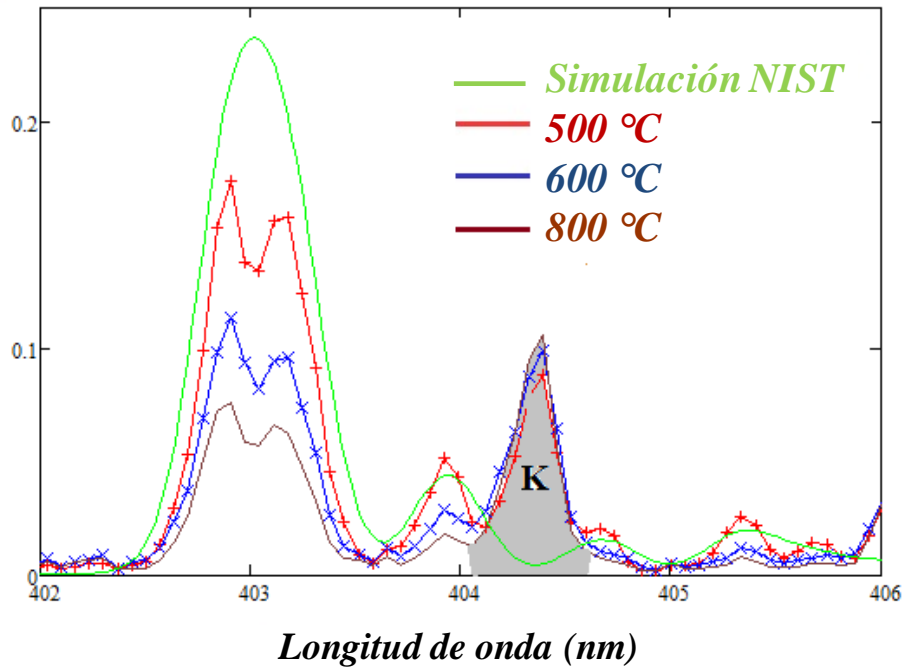


Figura 6.5. Variación de la señal de Mn entre 402 y 404 nm en función de la temperatura de tratamiento térmico.

En conclusión: la composición de las cerámicas detectadas con LIBS coinciden con lo detectado por EDS. Todas las muestras parecen estar compuestas de la misma materia prima, la diferencia radica en el contenido de Mn, que si bien está presente en todas las muestras, en las de uso cotidiano su cantidad es mínima, en tanto que en las ornamentales es significativamente mayor. Cuando se someten a calentamiento, las muestras ornamentales pierden Mn, luego es muy probable que originalmente hayan tenido una cocción distinta (que involucre menores tiempos y/o temperaturas, o hayan sido colocadas en zonas periféricas de las hogueras, donde la temperatura es menor) que las de uso cotidiano.

Estos resultados fueron presentados en el *Congreso Internacional CONAMET / SAM 2018* realizado en Bariloche, Argentina, del 1 al 5 de Octubre de 2018 [2] y publicado en la revista Cambridge en febrero 2020 [3].

6.3. Determinación cualitativa de elementos presentes en una pieza metálica de una extrusora.

Este es un trabajo realizado para la *División de Materiales Avanzados, Gerencia de Materiales – CNEA* [4] donde se analizó una pieza de una extrusora (**figura 6.6**) que se había roto en servicio y debía ser reemplazada por otra de características similares. Se

sabía que estaba hecha por un acero, pero no de que tipo en particular. Al observar la pieza se sospechó que el material presentaba algún tipo de recubrimiento superficial.

Se decidió realizar medidas en diferentes puntos de la pieza, tal cual como se muestra en la **Figura 6.6**: (A) parte lisa de la zona lateral; (B) en una zona donde se produjo una fractura (zona correspondiente a un diente de la pieza) y (C) parte frontal.

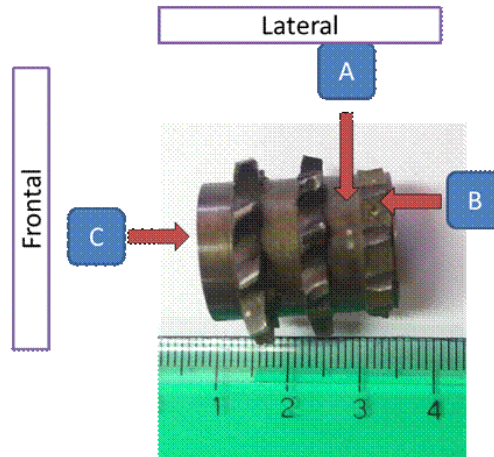


Figura 6.6. Pieza correspondiente un cabezal interno de una extrusora.

A partir de las líneas de emisión características se determinó de manera relativa la concentración de los elementos constitutivos de la pieza. También, se realizaron disparos secuenciales en un mismo sitio de análisis (en la parte frontal de la pieza), con el fin de obtener un perfil de concentración relativa en profundidad, **figura 6.7**.

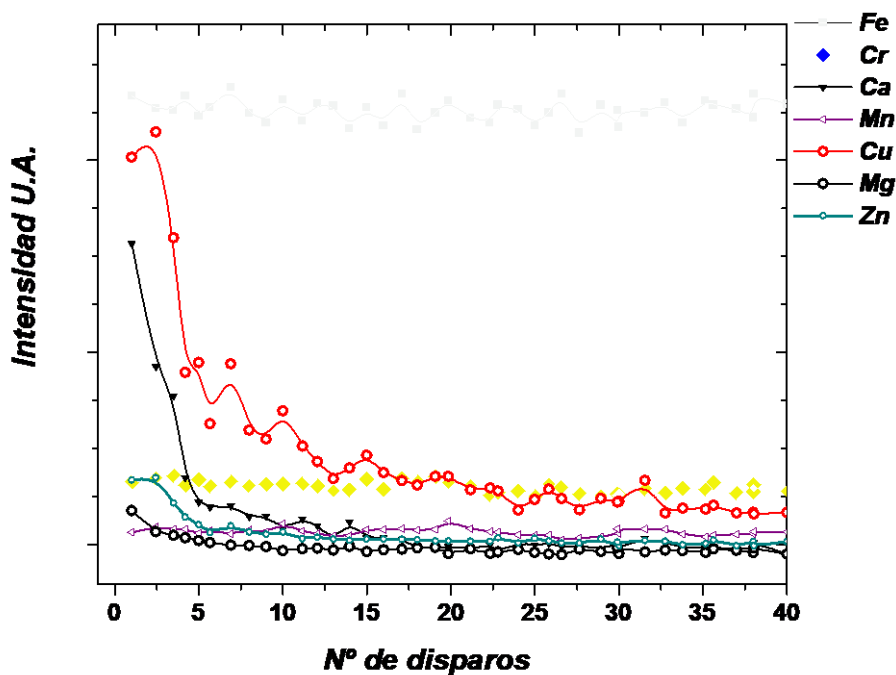


Figura 6.7. Perfil de concentración relativa de los elementos identificados en este trabajo

Los resultados obtenidos sugieren que:

- Existe un recubrimiento, muy probablemente de Cu-Zn, en la superficie de todo el material.
- Por debajo de dicho recubrimiento se detectan Fe, Cr, Mo, Mn y tal vez algo de Al, indicativo de que el acero que constituye el cuerpo principal de la muestra es una aleación que contiene todos estos elementos.
- Los análisis realizados en las otras partes de la pieza, mostraron adicionalmente la presencia de Ca, Mg, tanto en el cuerpo interno como en la capa superficial. Se sabe por información previa a este análisis, que estos elementos no son propios de la composición inicial, por lo que muy probablemente provengan de una deposición externa debida al uso de la pieza en servicio.

Se concluyó, teniendo en cuenta estos resultados, que la pieza está hecha de una aleación de Fe-Cr-Mn-Mo y está recubierta con una capa de Cu-Zn (dato necesario para el solicitante, que debía reemplazar la pieza por una similar), y que se contaminó con Ca y Mg en servicio, lo que puede ser una posible causa de la rotura.

6.4. Identificación de contaminantes en posible degradación de celdas solares.

Trabajo realizado en conjunto con *Departamento Energía Solar – GIYA- GAIYANN-CNEA*, donde se realizaron análisis por LIBS de muestras de Celdas Solares. La literatura indica que la presencia de elementos contaminantes como el Na se correlaciona con la degradación de dichas celdas, por lo que su detección puede ser un indicador de su vida útil. En particular el uso de LIBS permitiría el monitoreo remoto, *in situ*, de celdas en servicio.

El trabajo en sí se centró en la identificación del sodio (Na) en fragmentos de semiconductor provenientes paneles solares (**figura 6.8**) que tienen un recubrimiento de vidrio. Se sospechaba que la presencia del Na en el semiconductor pudiera ser producto de algún tipo de proceso difusivo entre la celda semiconductora y el vidrio protector con el que estaba en contacto.

Las muestras analizadas fueron, por un lado, fragmentos de una celda a la cual se le retiró el vidrio, y por el otro fragmentos del vidrio del recubrimiento, tal cual como se muestra en la **figura 6.8b**.

Posteriormente se procedió a medir una secuencia de espectros en profundidad para cada una de las muestras analizadas. Los perfiles para la concentración de Na se obtuvieron a partir de la suma de las áreas del doblete de Na^0 de 589,04 y 589,40 nm cuyo aumento o disminución está directamente relacionado con la concentración de Na en la muestra.

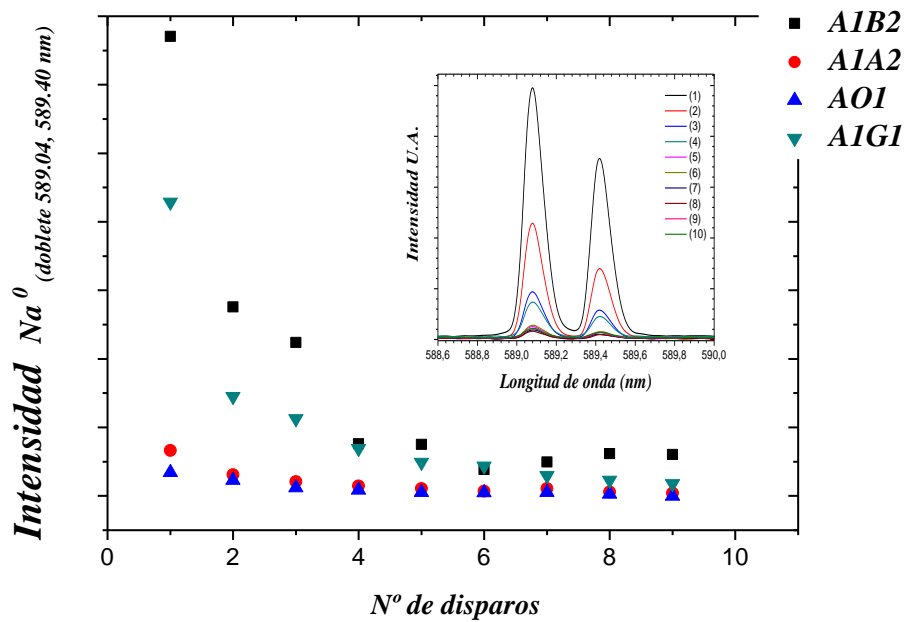


Figura 6.10. Perfiles de concentración de Na en celdas de paneles solares.

En la **figura 6.10** se muestra la variación de la concentración de Na en función del número de disparos, es decir, de la profundidad del cráter generado. Se realizaron mediciones para las muestras denominadas A1B2, A1A2, AO1, A1G1. Según información suministrada, las muestras AO1 y A1A2 son muestras que no presentaban signos de degradación, por lo que se estimaba que no deberían tener Na. Por su parte, en las muestras A1B2 y A1G1 sí se habían observado signos de degradación.

Por simple observación y comparación se puede decir que:

- Todas las muestras tienen Na en su superficie. El vidrio protector tiene una alta cantidad de Na. Es muy probable, entonces, que el Na provenga del vidrio protector y entre en los semiconductores por difusión, donde puede observarse el perfil en profundidad característico.
- En las muestras A1A2 y AO1 se ve una baja cantidad de Na, a diferencia de las muestras A1B y A1G, donde dicha cantidad es mayor en su superficie y en su interior.

- Parece haber una correlación entre la cantidad de Na presente y la degradación de la celda, en particular parece haber un contenido umbral de Na a partir del cual la degradación de la celda se hace detectable.

Todo esto debería ser corroborado y cuantificado usando otras técnicas, y/o ampliando el muestreo.

Los resultados fueron presentados como informes técnicos [5, 6] y sirvieron como parte de la investigación del trabajo final en la facultad de ingeniería química de la Universidad de Buenos Aires [7].

6.5. Perfil de penetración de recubrimientos de carburo de Si en sustratos de Al y Acero Inoxidable.

La capacidad de LIBS para medir perfiles de concentración tiene una aplicabilidad inmediata en la caracterización de recubrimientos; en este caso en particular la *Facultad de Ingeniería de la Universidad Tecnológica Nacional UTN, Regional Campana* [8], nos solicitó evaluar recubrimientos de carburo de silicio realizados por ellos en diferentes sustratos, que constituirán el material base para la construcción de dispositivos utilizados en reactores nucleares.

Esta evaluación se realizó a través de perfiles de concentración relativa de C y Si en Al comercial y en una aleación de Acero inoxidable (ASTM 410) que fuera usada como sustrato.

Los perfiles de concentración versus distancia x se realizaron utilizando el método del *cráter único* (sección 3.4.1) en donde la distancia x viene dada por el número de disparos LIBS. La energía empleada en esta medición fue de 30 mJ con una distancia de enfoque f de 61 mm .

La relación entre la distancia en μm y el número de disparos fue medida ópticamente por medio de un microscopio óptico que tiene una profundidad de campo variable de a 1 μm . Para este trabajo se realizaron 7 puntos de diferentes disparos cada uno (1, 4, 8, 12, 20, 40, 60) de profundidad con un promedio de 10 cráteres por punto. En la **figura 6.11** se muestran los gráficos de calibración para el Al comercial y el acero inoxidable. Los valores obtenidos se ajustan muy bien con una recta con un factor de correlación $R^2 \approx 0,98$. Este ajuste puede ser mejorado utilizando otras técnicas de medición, como dijéramos en el *Capítulo 2*, pero para los requerimientos de este trabajo este grado de precisión fue suficiente.

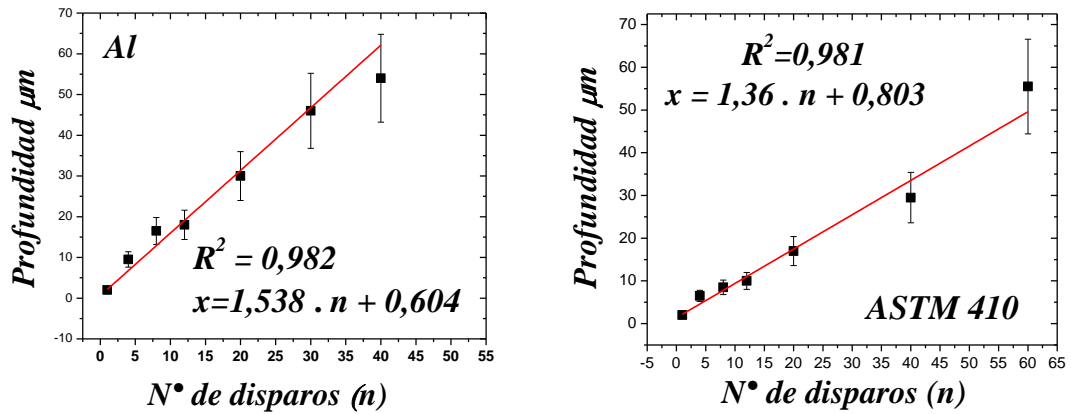


Figura 6.11. Calibración de número de disparos LIBS en cada uno de los substratos.

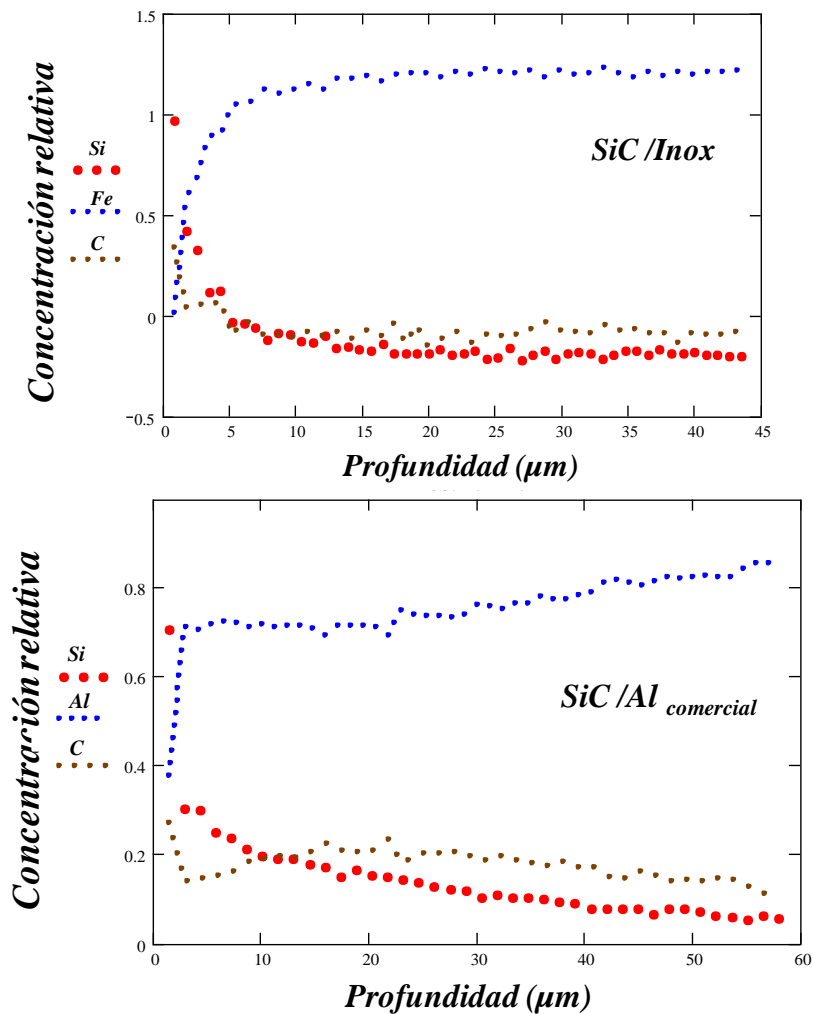


Figura 6.12. Perfiles de composición relativa en profundidad realizados por LIBS utilizando el método de cráter único.

Con los resultados de la calibración y la identificación previa de las líneas de emisión características de las especies a evaluar: Si^0 251, C^0 247, Fe^+ 259 y Al^0 394 nm, se elaboraron los perfiles concentración en profundidad de 60 disparos LIBS (similares a

los de difusión), que se muestran en la **figura 6.12** promediando sobre 10 mediciones, es decir sobre 10 cráteres distintos.

La elaboración de estos perfiles sirvió como punto de partida para monitorear y ajustar los procesos de elaboración de recubrimientos de carburo de Si en diferentes substratos.

6.6. Caracterización por LIBS de recubrimientos de Al y P en Si monocristalino para uso en módulo fotovoltaico.

El *Departamento Energía Solar – GIYA- CNEA* nos entregó muestras de Si monocristalino sobre las que se hizo un recubrimiento de Al-P. En el proceso de conformación se realizaron una serie de tratamientos térmicos de calentado, estabilización en dos tramos de temperatura distintos y enfriado, en los que se presume hubo difusión, pero no a una sola temperatura uniforme.

Nuevamente utilizando el método de cráter único se midieron los perfiles de concentración de Al⁰ usando el doblete de 308,2 y 309,2 nm, P⁰ (213,5 nm) y Si⁰ (251,6 nm).

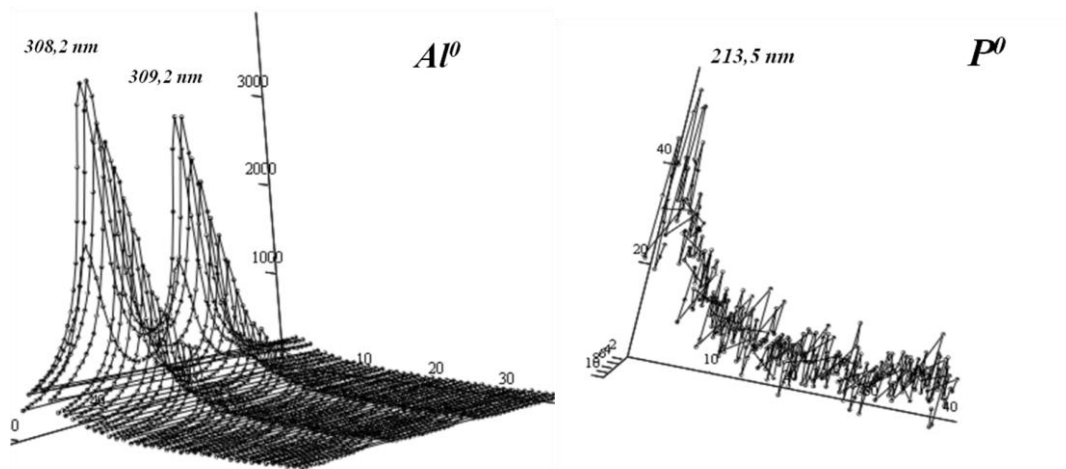
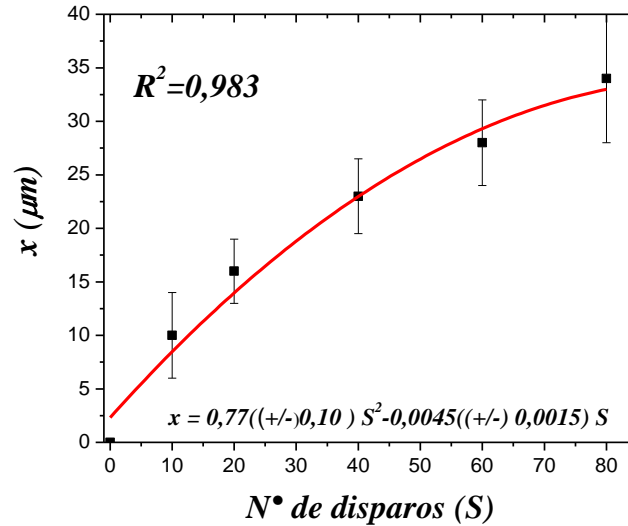


Figura 6.13. Secuencia de señales de emisión LIBS de Al⁰ (308,2 y 309,2 nm) y P⁰ (213.5 nm) para el sistema Al-P/Si.

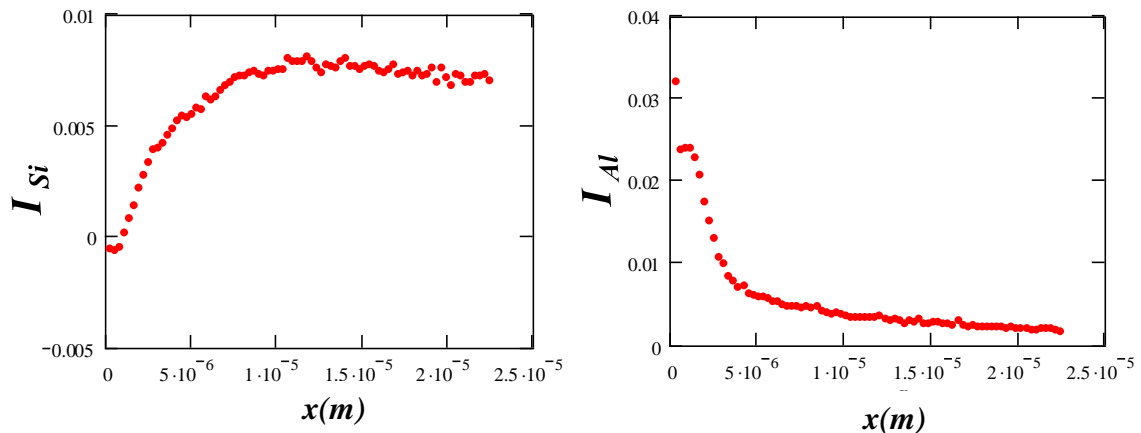
En la **figura 6.13** se puede ver que tanto el Al como el P conforman perfiles de concentración decreciente a partir de la superficie y hacia el interior de la oblea de Si. En el caso del P la señal es muy ruidosa, pues la cantidad presente es muy pequeña (asimilable a un proceso de dilución infinita).

Para calibrar el número de disparos LIBS con la distancia a la superficie x (en μm) se utilizó una ecuación polinómica con intercepción en el origen (término independiente igual a cero), dando valores de R^2 de 0,983 **figura 6.14a**.

La señal de Al es muy intensa, ya que está presente en cantidades porcentuales importantes. Cuando analizamos la señal correspondiente al Si y comparamos ambas en la **figura 6.16b**, se ve claramente que donde hay más Al hay menos Si y viceversa. Esto ya no se corresponde con un proceso de difusión a dilución infinita sino a uno de difusión química.



a)



b)

Figura 6.14. a) calibración en disparos en función del número de disparos LIBS por el método de único cráter. b) Perfiles de concentración relativa de Al y Si del sistema Al - P/ Si.

Para calcular el coeficiente de difusión química del Al en Si y su eventual dependencia con la concentración de Al, habría que utilizar el Método de Boltzman-Matano (ver *sección 1.5.1*), pero recordemos que el proceso no ocurrió a una T constante, por lo tanto nos limitamos a estimar por medio de los perfil de concentración relativa (figura 6.14b), el camino cuadrático medio recorrido por el Al en la oblea de Si durante el transcurso del proceso de conformación del recubrimiento, dato que era necesario para caracterizar las muestras finales. Todo el sistema se comportó como si la movilidad de

las especies involucradas estuviese dada por un coeficiente de difusión efectivo del orden de $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$.

Estos resultados fueron publicados en el trabajo final integrador para optar al título de *Ingeniero de Materiales* del Instituto Sábato – Universidad Nacional de San Martín [9].

6.7. Análisis por LIBS de muestras de depósitos de Ti hidrurado con Deuterio en sustratos de Cu.

Este trabajo se realizó en colaboración de la *Gerencia de Investigación y Aplicaciones* – CNEA y el *Grupo de Fotónica Aplicada* – UTN Campana. Se analizaron muestras de depósitos de TiD_x (deuteruro de Titanio) en sustratos de Cu y Al obtenidas usando diferentes condiciones de procesamiento, cuya finalidad es que sirvan como *blanco para la producción de neutrones*.

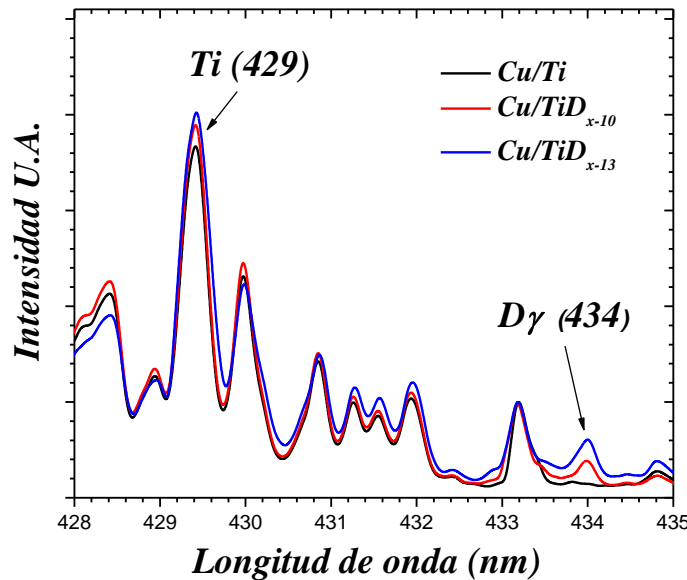


Figura 6.15. Espectro LIBS del sistema Cu/TiD_x en el rango de detección 428 – 435 nm.

Para el análisis por LIBS se utilizaron las líneas de emisión $D\gamma$ a 434,04 nm para la identificación de deuterio y a 429,86 nm correspondiente al titanio, ver **figura 6.15**. La caracterización se hizo usando la relación de los valores de estas dos señales dada por el cociente:

$$C_{D\gamma} = I_{D\gamma}(\lambda = 434) / I_{Ti}(\lambda = 429) \quad (6.1)$$

Este trabajo, como veremos, nos permitió verificar que es posible, con nuestro equipo, controlar el espesor en profundidad analizado variando la intensidad del láser y modificando la distancia enfoque, cosa que pudo medirse con alta precisión con el laboratorio del *Grupo de Fotónica Aplicada*.

En condiciones normales de trabajo: energía del láser $\approx 45 - 50 \text{ mJ}$ y distancia de enfoque de 61 mm , el cráter generado por el haz pulsado en el primer disparo en este tipo de muestras es del orden de las decenas de μm , generando una señal que mezcla picos provenientes del TiD_x y del sustrato de Cu.

Como el objetivo era identificar y cuantificar (en este caso se hizo de manera comparativa) la cantidad del deuterio en el recubrimiento de Ti en diferentes condiciones de fabricación, minimizando la contribución del sustrato, hubo que modificar y calibrar las condiciones habituales de trabajo del equipo.

Lo primero que se hizo fue cambiar la distancia de enfoque del lente focalizador de 61 mm (distancia óptima) a 56 mm (lente desenfocado) y con eso se disminuyó la profundidad del cráter en un rango de $0,8$ a $1,0 \mu\text{m}$, a la vez que su diámetro aumentó hasta unos 100 a $120 \mu\text{m}$. Por otro lado, se realizaron diversas medidas variando la energía del láser de 6 a 45 mJ , encontrando que la energía óptima para aislar la señal del Ti de la del sustrato de Al es de 13 mJ . Dado que a esta energía la intensidad de los picos de interés permite obtener una buena relación señal/ruido, incluso se pudo obtener un perfil en profundidad de la distribución del D en el sustrato, como se muestra en la **figura. 6.16**.

Por su parte en la **figura 6.17** se compara la concentración promedio de deuterio C_D en el recubrimiento de Ti para distintas muestras correspondientes a distintos procesos de fabricación; se ve claramente que la muestra Cu/Ti-D13 es la que contiene la mayor cantidad de TiD_x , indicando que el proceso utilizado en su elaboración es el más indicado para maximizar la producción de neutrones con ese blanco.

Las medidas realizadas con LIBS fueron comparadas con medidas realizadas en las mismas muestras, pero ahora aplicando la técnica de *Elastic Recoil Detection Analysis* ERDA (*análisis por detección de retroceso elástico* en castellano), técnica que también permite medir la concentración isotópica de elementos livianos en muestras sólidas, con el fin de validar las bondades de dos técnicas (LIBS y ERDA) nóveles en la medición de contenido de D en sólidos.

Como se puede ver en la **figura 6.18** ambas técnicas coinciden en que la muestra Cu/Ti-D13 es la que contiene una mayor cantidad de deuterio.

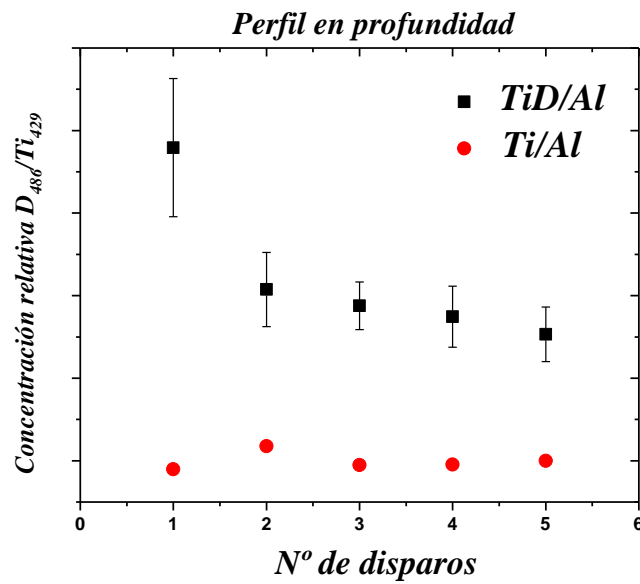
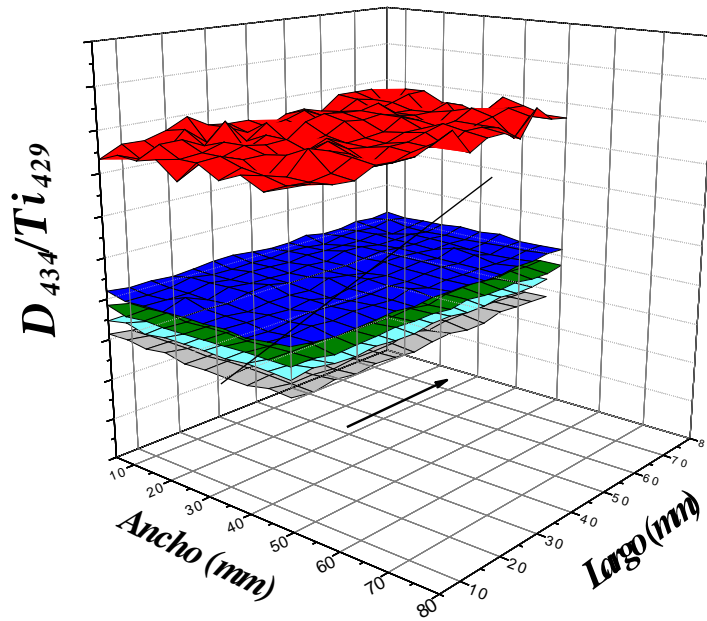


Figura 6.16. Distribución de deuterio ($C_{D\gamma} = D_{(434)}/Ti_{(429)}$) en muestras de TiD_x/Al en función del número de disparos.

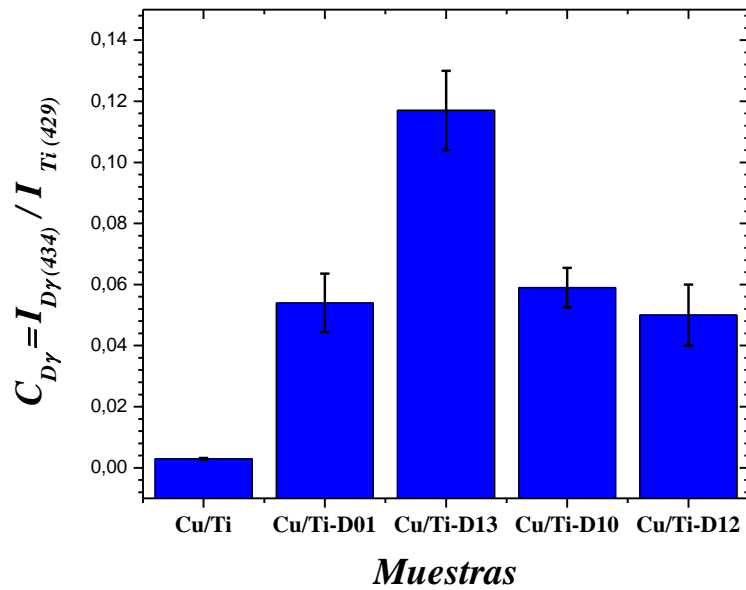


Figura 6.17. Relación de señal $C_{D\gamma} = D_{(434)}/Ti_{(429)}$ en muestras de TiD_x/Cu a diferentes condiciones incorporación de deuterio.

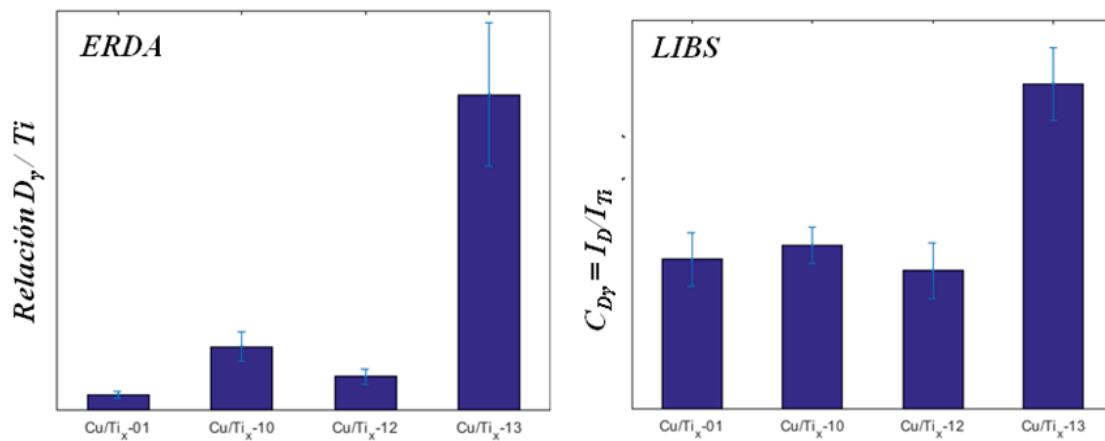


Figura 6.18. Comparación de la medida de deuterio en el sistema D-Ti/Cu por ERDA y LIBS.

Los resultados obtenidos fueron publicados en dos revistas internacionales [10, 11] y sirvieron como parte de los resultados para las tesis de doctorado ya terminadas [12] y en desarrollo en *Ciencia y Tecnología, mención Física* y una de maestría en *Ciencia y Tecnología, mención Materiales* [13] del instituto Sábato- UNSAM.

6.8. Referencias Bibliográficas.

- [1] Solicitante: Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano (INAPL). *Análisis LIBS de cerámicas arqueológicas del litoral bonaerense. IT-GMAT UTT N°: 20/18*, 09/03/2018.
- [2] R. Pérez. C. Ararat-Ibarguen, M. Iribarren, D. Laponte. *Congreso CONAMET/SAM 2018. Análisis LIBS de Cerámicas Arqueológicas del Litoral Bonaerense*. del 1 al 5 de Octubre de 2018, Bariloche, Argentina.
- [3] D. Loponte, F. Ottalagano, M. Pérez, L. Malec, C. Ramos, P. Bozzano., ... A. Acosta. *Mortuary Pottery and Sacred Landscapes in Complex Hunter-gatherers in the Paraná Basin, South America. Cambridge Archaeological Journal*, (1) 30 (2019) 21-43.
- [4] Solicitante: División Materiales Avanzados. *Determinación cualitativa de elementos presentes en una pieza metálica de una extrusora. LIBS-DIF N°: 008* del año 10/10/2019.
- [5] Solicitante: Departamento Energía Solar – GIyA- GAIYANN. *Identificación de elementos contaminantes en posible degradación de celdas solares. LIBS-DIF N°: 009*, 23/10/2019.
- [6] Solicitante: Departamento Energía Solar – GIyA- GAIYANN. *Identificación de elementos contaminantes en posible degradación de celdas solares: Parte complementaria LIBS-DIF N°: 011*, 23/10/2019.
- [7] Agustina Mouly. *Estudio y caracterización de efecto PID (Potencial Induced Degradation) en paneles solares fotovoltaicos*. Trabajo final para optar al título de *Ingeniero Químico* de la Universidad de Buenos Aires.
- [8] Sergio Woloj. *Estudio, desarrollo y fabricación de recubrimientos de carburo de silicio SiC, como protección de sistemas y componentes de uso en reactores nucleares*. Tesis para optar al título de *Magister en ciencia y tecnología Mención Materiales Facultad de Ingeniería de la Universidad Tecnológica Nacional UTN, Regional Campana*.
- [9] Matías Rinaldi. *Elaboración y caracterización de celdas solares de silicio monocristalino para uso en módulo fotovoltaico*. Trabajo final integrador titulado para optar al título de *Ingeniero de Materiales* del Instituto Sábató – Universidad Nacional de San Martín.
- [10] M. Suarez Anzorena, A. Bertolo, L. Galletti, P.A. Gaviola, M.F. del Grosso & A.J. Kreiner. *Damage evaluation of proton irradiated titanium deuteride thin films to be used as neutron production targets. Applied Surface Science*, **443** (2018) 68–73.
- [11] P.A. Gaviola, M. Sallese, M. Suarez Anzorena, C. Ararat-Ibarguen, A.A. Bertolo, M. Iribarren, R. Pérez, E. Morel, J. Torga, A.J. Kreiner, M.F. del Grosso. *Development of a simple method based on LIBS for evaluation of neutron production targets made of hydrogen isotopes. Measurement*. **177** (2021)109245.
- [12] M. Suarez Anzorena. *Desarrollo y caracterización de un blanco de producción de neutrones de alta potencia para aplicaciones nucleares y médicas*. Tesis para optar por el título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, mención Física Universidad Nacional de San Martín*, 2017.

- [13] Luis Alberto Martínez. *Estudio de la homogeneidad de deuterio en blancos de producción de neutrones de TiD_2 para aceleradores, mediante imágenes con neutrones*. Tesis para optar por el título de magister en Ciencia y Tecnología, mención Física *Universidad Nacional de San Martín*, 2020.

Conclusiones Generales.

A partir de la adquisición de un equipo nuevo de LIBS en la División Difusión, se lo instaló, se testeó su bondad y su confiabilidad contrastando resultados contra técnicas convencionales como la microscopia con EDS, Radio trazadores o técnicas más novedosas y poco convencionales como ERDA.

A la par de estas tareas, y atendiendo a los objetivos específicos de esta tesis se obtuvieron los siguientes logros:

1. Se ajustaron los parámetros básicos (energéticos, ópticos y de medición) del equipo utilizado, adaptándolo en cada caso a las necesidades de las matrices y difundentes empleados.
2. Se reprodujo el método de cráter único para obtener perfiles de difusión a dilución infinita reportado en la literatura con éxito.
3. Adicionando un tornillo micrométrico a la plataforma portamuestra original del equipo, se implementó la medición de coeficientes de difusión a partir de perfiles en profundidad midiendo en una sección lateral de la muestra, reportándolo por primera vez en la literatura.
4. Al combinar la técnica de LIBS con el Seccionamiento Directo se pudieron obtener coeficientes de difusión a dilución infinita con un grado de precisión y una cota de error similar a la que se obtiene utilizando radiotrazadores, la técnica usada para obtener la mayor parte del cuerpo de datos sobre difusión con la que se cuenta hoy día.
5. En particular se testeó con éxito la habilidad de nuestro equipo de LIBS para medir elementos livianos, H y Deuterio, en materiales, con énfasis en aquellos de uso en la industria nuclear, en forma repetible y con muy buena estadística. Son pocas las técnicas capaces de realizar esta tarea.
6. Se pudieron medir en forma semi-cuantitativa y parametrizar procesos de interdifusión y reacción-difusión de sistemas complejos multialeados, técnica que admitiría la posibilidad de ser usada como instrumento de monitoreo en *celdas calientes* e, incluso, dentro de un reactor nuclear, si se la adaptara y testease en condiciones de trabajo bajo irradiación.

7. Se pudo aplicar la técnica LIBS a una gran cantidad de trabajos en colaboración, los que realimentaron el conocimiento de las bondades y limitaciones del equipo y que fueron aplicadas a los temas de interés básico de la presente tesis.

Publicaciones y participación en congresos relativos a la presente Tesis.

Publicaciones con Referato.

P.A. Gaviola, M. Sallese, M. Suarez Anzorena, **C. Ararat-Ibarguen**, A.A. Bertolo, M. Iribarren, R. Pérez, E. Morel, J. Torga, A.J. Kreiner, M.F. del Grosso. **DEVELOPMENT OF A SIMPLE METHOD BASED ON LIBS FOR EVALUATION OF NEUTRON PRODUCTION TARGETS MADE OF HYDROGEN ISOTOPES.** *Measurement*. **177** (2021)109245. ISSN: 0263-2241.

C. Ararat-Ibarguen, A. Lucia, C. Corvalán, N. Di Lalla, M. Iribarren, R. Pérez, C. Rinaldi y E. Vicente. **LIBS APPLICATION TO REACTION-DIFFUSION STUDIES IN NUCLEAR MATERIALS.** *Spectrochimica Acta B.* (2020) **105798**. ISSN: 0584-8547

R. Pérez, **C. Ararat-Ibarguen**, and M. Iribarren. **H DIFFUSION IN EXCEL MEASURED BY LIBS**, *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 531 (2020) **151985**. ISSN: 0022-3115

R. Pérez. **C. Ararat-Ibarguen**, M. Iribarren, D. Laponte. **ANÁLISIS LIBS DE CERÁMICAS ARQUEOLÓGICAS DEL LITORAL BONAERENSE.** *Libro de resúmenes extendidos del 18º Congreso Internacional de Materiales CONAMET/SAM* (2018) 655-657. ISBN: 978-987-1323-62-3

J. Carricondo, M. Iofrida, N. Di lalla, A. Lucia, **C. Ararat-Ibarguen**, R. Pérez, M. Iribarren, C. Corvalán. **ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL SISTEMA Zr-Nb-Er DE INTERÉS NUCLEAR.** *Libro de resúmenes extendidos del 18º Congreso Internacional de Materiales CONAMET/SAM* (2018) 1129-1131. ISBN: 978-987-1323-62-3

M. Iofrida, J. Carricondo, A. Bonelli-Toro, **C. Ararat-Ibarguen**, R. Pérez, M. Iribarren, M. Gómez. **UTILIZACIÓN DE LAS TÉCNICAS LIBS Y EMISIÓN ACÚSTICA PARA EL ESTUDIO PRELIMINAR EN MATERIALES** *Libro de resúmenes extendidos del 18º Congreso Internacional de Materiales CONAMET/SAM* (2018) 1272-1274. ISBN: 978-987-1323-62-3

J. Carricondo, M. Iofrida, **C. Ararat**, M. Iribarren, C. Corvalán. **LASER INDUCED – BREAKDOWN SPECTROSCOPY FOR QUANTITATIVE Sn ANALYSIS IN Zr BASED ALLOYS.** *Procedia Materials Science*. Vol. 9 (2015) 129-134. ISSN: 2211-8128

J. Carricondo, M. Iofrida, **C. Ararat**, M. Iribarren, C. Corvalán. **CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE Sn E Nb EM Zr E LIGAS DE Zr POR ESPECTROSCOPIA - INDUZIDA POR LÁSER.** *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. Vol. 12 (2015) 216-221. ISSN: 2176-1523

C. Ararat-Ibarguen, M. Iribarren, R. Pérez. **MEASUREMENTS OF DIFFUSION COEFFICIENTS IN SOLIDS BY MEANS OF LIBS COMBINED WITH DIRECT SECTIONING.** *Measurement* Vol. 55 (2014) 571–580. ISSN: 0263-2241

Participación en congresos y seminarios.

09-11/09/2020 **C. Ararat-Ibarguen**, A Lucia, Y. Gómez, C. Corvalan Moya, R. Pérez y M. Iribarren. 1er encuentro CaracterizAR 2020 reunión Virtual. **Espectroscopía de ablación inducida por Láser (LIBS) como herramienta para detección de elementos en diferentes matrices.**

Argentina

-
- 09-11/09/2020 M. Iofrida, A. Bonelli Toro, J. Carricondo, **C. Ararat-Ibarguen** y M.P. Gómez. 1er encuentro CaracterizAR 2020 reunión Virtual. *Combinación de las técnicas Espectroscopía de Ablación Inducida por Láser y Emisión Acústica en caracterización de materiales: Resultados preliminares*. Argentina
-
- 06-08/07/2020 **Asistente** en conferencia: 1st Online Meeting On LIBS 2020, México, Argentina, España, Francia, Italia.
-
- 11-15/05/2020 **Asistente** en conferencia: The 2020 Conference on Lasers and Electro-Optics ("CLEO") Illinois, United States
-
- 06-08/11/2019 M. Iofrida, A. Bonelli-Toro, J. Carricondo, **C. Ararat-Ibarguen**, M. Gómez. XII Congreso Regional De Ensayos No Destructivos y Estructurales (CORENDE). *Fuente Láser de Emisión Acústica Para la Inspección de Materiales de Uso Satelital*. Lanús, Argentina
-
- 26-27/09/2019 A. Bonelli-Toro, M. Iofrida, J. Carricondo, **C. Ararat-Ibarguen**, M. Gómez. 1st Argentinean High Power Laser Ablation (HPLA) Symposium: Workshop on LIBS. *Aplicación combinada de emisión acústica y LIBS para el estudio interfases de materiales multicapa*. Buenos Aires, Argentina
-
- 26-27/09/2019 A. Pérez. **C. Ararat-Ibarguen**, M. Iribarren, D. Laponte. 1st Argentinean High Power Laser Ablation (HPLA) Symposium: Workshop on LIBS. *Determinación de método de cocción de cerámicas arqueológicas con LIBS*. Buenos Aires, Argentina
-
- 26-27/09/2019 **C. Ararat-Ibarguen**, A. Lucia, N. Di Lalla, C. Corvalán, M. Iribarren, R. Pérez. 1st Argentinean High Power Laser Ablation (HPLA) Symposium: Workshop on LIBS. *Aprovechamiento de la técnica LIBS en Estudios de Difusión en aleaciones de Zr*. Buenos Aires, Argentina
-
- 01-14/06/2019 **C. Ararat-Ibarguen**, A. Lucia, N. Di Lalla, C. Corvalán, M. Iribarren, R. Pérez. Colloquium Spectroscopicum Internationale XLI (CSIXLI) and first Latin-American Meeting on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (*LAMLIBS*). *Laser Induced Breakdown Spectroscopy Application in Diffusion Studies in Zr Based Alloys*. UNAM - México D.F., México
-
- 09-05/10/2018 R. Pérez. **C. Ararat-Ibarguen**, M. Iribarren, D. Laponte. *Congreso CONAMET/SAM 2018. Análisis LIBS de Cerámicas Arqueológicas del Litoral Bonaerense*. Bariloche, Argentina
-
- 01-05/10/2018 J. Carricondo, M. Iofrida, N. Di lalla, A. Lucia, **C. Ararat-Ibarguen**, R. Pérez, M. Iribarren, C. Corvalán. *Congreso CONAMET/SAM 2018. Estudio Termodinámico del Sistema Zr-Nb-Er de Interés Nuclear*. Bariloche, Argentina
-
- 01-05/10/2018 M. Iofrida, J. Carricondo, A. Bonelli-Toro, **C. Ararat-Ibarguen**, R. Pérez, M. Iribarren, M. Gómez. *Congreso CONAMET/SAM 2018. Utilización de las Técnicas LIBS y Emisión Acústica para el Estudio Preliminar en Materiales*. Bariloche, Argentina
-

-
- 23-
27/10/2017 A. Lucia, **C. Ararat-Ibarguen**, M. Iribarren, C. Corvalán. Congreso de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear AATN 2017. *Estudio de la Difusión de Fe por caminos rápidos en α -Zr*. Buenos Aires, Argentina.
-
- 22-
25/11/2016 **C. Ararat-Ibarguen**, A. Lucia, N. Di Lalla, C. Corvalán, M. Iribarren, R. Pérez. Congreso CONAMET/SAM 2016. *Caracterización de pares de difusión entre Aleaciones base Zr y acero inoxidable 410 por Espectroscopia de Ablación Inducido por Láser (LIBS)*. Córdoba, Argentina.
-
- 22-
25/11/2016 **C. Ararat-Ibarguen**, A. Lucia, N. Di Lalla, M. Iribarren, R. Pérez. Congreso CONAMET/SAM 2016. *Uso de la Espectroscopia de Ablación Inducido por Láser (LIBS para la determinación de la dureza superficial de un ensayo Jominy)*. Córdoba, Argentina.
-
- 30/11-
04/12/2015 **C. Ararat-Ibarguen**, A. Lucia, N. Di Lalla, C. Corvalán, M. Iribarren, R. Pérez. Congreso de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear AATN 2015. *Caracterización de la Interdifusión de Aleaciones base Zr con acero Inoxidables ASTM 410*. Buenos Aires, Argentina.
-
- 04-
06/10/2015 C. Corvalán, M. Lofrida, J. Carricondo, **C. Ararat**, D. Vega, Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía, *Interdifusión entre Zr-2.5%Nb y Acero Inoxidable a 800°C*. La Plata- Argentina.
-
- 31/05-
05/06/2015 C. Corvalán, **C. Ararat**, M. Iribarren, R. Pérez, D. Vega. International Conference on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry (CALPHAD) XLI. *Interdiffusion measurements in Zr-2,5%Nb/stainless steel couples by means of LIBS combined with direct sectioning*. Loano, Italia.
-
- 01-
05/12/2014 J. Carricondo, M. Iofrida, E. Previtali, C. Corvalán, **C. Ararat-Ibarguen**, M. Iribarren. Congreso de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear AATN 2014. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy para análisis cuantitativo de Nb en aleaciones de Zr de uso nuclear*. Buenos Aires, Argentina.
-
- 21-
23/10/2014 **C. Ararat-Ibarguen**, M. Iribarren, R. Pérez. Ponente en el Congreso Internacional CONAMET/SAM – IBEROMET 2014, *Use of LIBS in Measurement of diffusion coefficient in solids*. Santa Fé - Argentina.
-
- 21-
23/10/2014 **C. Ararat-Ibarguen**, M. Iribarren, N. Di Lalla, R. Pérez. Ponente en el Congreso Internacional CONAMET/SAM – IBEROMET 2014. *Laser Induced Breakdown Spectrometry application to Zr-Nb diffusion experiments*. Santa Fé - Argentina.
-
- 21-
23/10/2014 J. Carricondo, M. Iofrida, C. Corvalán, **C. Ararat**, M. Iribarren. Ponente en el Congreso Internacional CONAMET/SAM – IBEROMET 2014. *Laser induced breakdown spectroscopy for quantitative Sn determination in Zr-based alloys*. Santa Fé - Argentina.
-
- 03-
07/12/2013 **C. Ararat-Ibarguen**, L. Ponzoni, R. Pérez, G. Domizzi, M. Iribarren, I. Mieza. Congreso de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear AATN 2013, *Estudio de la difusión de H en aleaciones nucleares a base de Zr por medio de la técnica LIBS*. Buenos Aires, Argentina.
-

Proyectos de investigación asociados a esta Tesis.

06/2013	<i>Aplicación de la Técnica de LIBS a la detección de trazas y estudios de su movilidad vía difusión en materiales de uso nuclear.</i> Comisión Nacional de Energía Atómica CNEA. Director Dr. Manuel Iribarren.
02/2014	<i>Estudio físico-químico de materiales utilizados en vainas de elementos combustibles nucleares para preservar condiciones de seguridad de funcionamiento de reactores.</i> Comisión Nacional de Energía Atómica CNEA – Universidad Nacional Tres de Febrero- Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. Director Dra. Carolina Corvalán
02/2015	<i>Estudio cinético y termodinámico de aleaciones base Zr.</i> <i>Comisión Nacional de Energía Atómica CNEA.</i> Comisión Nacional de Energía Atómica CNEA, División Difusión, Gerencia de Materiales. Directores: Dra. Carolina Corvalán, Dr. Manuel Iribarren
02/2017	<i>Desarrollo de un blanco de producción de neutrones de alta potencia para la Terapia por Captura Neutrónica en Boro basada en Aceleradores.</i> PIP 2017 Proyecto:11220170100532CO Director: Dr. Andres Kreiner
	<i>BAPINES: Tecnología de Aceleradores para Aplicaciones Nucleares, (actividad 352), Desarrollo de un Acelerador para BNCT y otras Aplicaciones, (actividad 172)</i> Director: Dr. Andres Kreiner.
02/2019	<i>Desarrollo de un blanco de producción de neutrones de alta potencia para la terapia por captura neutrónica en boro con aceleradores.</i> PICT 2019 -03184 Director: Dr. Andres Kreiner

Anexos.

Anexo A. Mecanismos de difusión [a1].

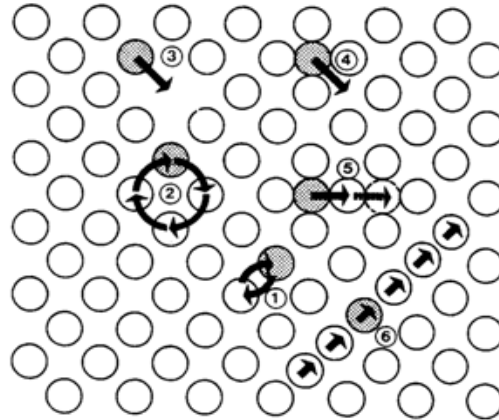


Figura A.1. Mecanismos de difusión en cristales: 1.- intercambio directo; 2.- anillo; 3.- vacancia; 4.- intersticial; 5.- intersticial indirecto; 6.- crowdion

Los átomos en un cristal pueden desplazarse, por una sucesión de saltos elementales, de una posición de equilibrio a otra posición de equilibrio de la red cristalina. Dichos saltos se producen cuando ocasionalmente los átomos acumulan la energía térmica necesaria. Esta energía requerida dependerá del lugar al cual salta, desde donde salta, el “camino” por el que lo hace, etc. Todas estas particularidades son las que distinguen los diferentes “mecanismos” de difusión. En la figura A.1 están esquematizados algunos de ellos.

A.1. Intercambio directo.

Para un átomo en un sitio de la red, es simple concebir un mecanismo de movimiento atómico por el intercambio directo con un átomo vecino o por la rotación de un anillo de tres o más átomos. El 1er. mecanismo es, sin embargo, muy improbable, al menos en estructuras compactas, por la fuerte repulsión de corto alcance de los átomos, lo que prohíbe la ocupación de la posición intermedia donde los dos átomos deberían estar a mitad de camino. En el mecanismo de anillo, en cambio, las fuerzas repulsivas juegan un rol positivo, cada átomo “empujando” a su vecino en el curso de una permutación circular. Sin embargo, este mecanismo requiere la coordinación de varios saltos atómico, lo que hace que su ocurrencia sea improbable. Aun si un átomo trazador pudiera migrar por tal mecanismo, no podría ser responsable de un transporte neto de masa en una dirección dada, tal como se observa en difusión química, creep, sinterizado, etc. Este tipo de mecanismo se invoca para difusión de trazadores en aleaciones ordenadas, en las cuales ciertos anillos preservan el orden, contrariamente a los mecanismos que dependen del movimiento de defectos puntuales.

A.2. Mecanismo de vacancia.

En todos los cristales existen, en equilibrio, algunos sitios de la red no ocupados, denominados vacancias. (En metales, por ejemplo, a temperaturas cercanas al punto de fusión, la concentración de las mismas es del orden de 10^{-4}). Cuando un átomo intercambia su posición con una vacancia vecina se dice que ha difundido por el mecanismo de vacancia. (Figura 5). El átomo podrá continuar su migración cuando otra vacancia llegue a su entorno ó por un nuevo intercambio con la primera vacancia. Las vacancias pueden

asociarse formando un par de vacancias, llamado divacancias. El desplazamiento de los átomos empleando este defecto se hace apreciable a altas temperaturas, cuando la concentración de divacancias se hace importante. El átomo intercambia con una de las vacancias del par. En una estructura fcc esto puede ocurrir sin disociar la divacancia, pero en una estructura bcc tal salto necesariamente incluye una modificación de la distancia entre las dos vacancias porque en esa estructura no hay un grupo de tres constituyentes que sean primeros vecinos entre sí.

A.3. Mecanismo intersticial.

Átomos de impureza en solución sólida intersticial pueden desplazarse en la red moviéndose de un sitio intersticial a otro. Este mecanismo es típico de la migración de C, O, N, H en metales. Se designa mecanismo intersticial directo. Una variante de este mecanismo es posible si el átomo “marcado” puede ocupar indistintamente una posición sustitucional o intersticial. En este caso el mecanismo se llama intersticial indirecto o “intersticialcy” y el átomo en cuestión difunde pasando de una posición sustitucional a una intersticial, nuevamente a una sustitucional y así sucesivamente.

A.4. Otros mecanismos.

Mecanismos más complejos son posibles. El defecto puntual puede ser menos localizado que en la descripción clásica. Por ejemplo, este concepto extendido a un intersticial lleva al “crowdion”: intersticial “extendido” a lo largo de una dirección densa. Otro caso es la vacancia deslocalizada, que en el límite es justamente un pequeño desorden o aún una zona no-cristalina, conocida como “relajación”. Este último defecto ha sido descrito como una zona de fusión local; los átomos pueden migrar por un movimiento similar al de los átomos en un líquido. Defecto puntual complejo puede ser, por ej: el par “soluto intersticial-vacancia.

Anexo B. Dependencia de D con la temperatura [a2].

Efectuando una serie de determinaciones de D_i a las temperaturas T_i , D_0 y Q son calculados por el método de cuadrados mínimos aplicado a la ecuación linealizada:

$$\text{Log}_{10} = \text{Log}_{10} D_0 - \frac{Q}{2.303 R T}$$

$$\text{con: } \log_{10} D \rightarrow y \quad \text{o} \quad \log_{10} (D \times 10^p) \rightarrow y$$

$$1/T \rightarrow x \quad \text{o} \quad \frac{10^4}{T} \rightarrow x$$

$$A \rightarrow T$$

$$B \rightarrow \frac{Q}{2.303 R}$$

$$\Delta B \rightarrow \Delta Q = \pm 2.3 R \Delta B$$

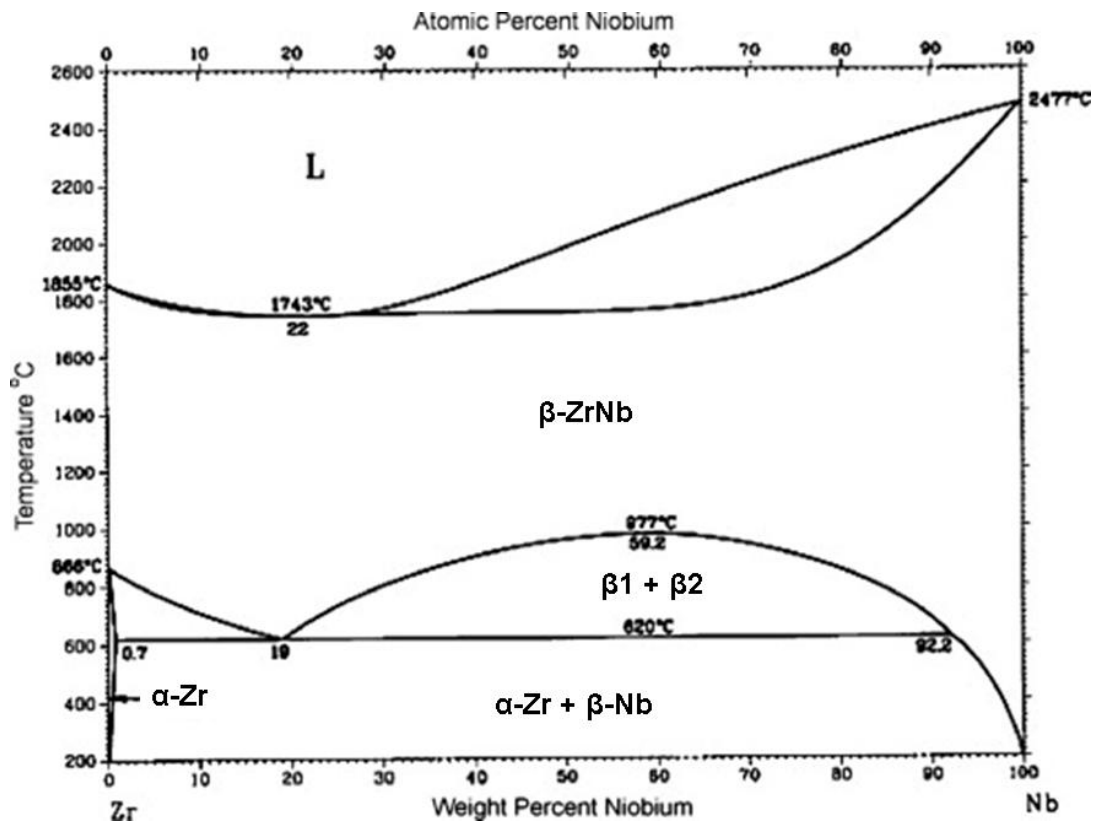
y ΔB es evaluada a partir de las desviación standard S_B .

La linealización de la dependencia de D con la temperatura con esta función, es el comportamiento normal de un proceso térmicamente activado. Sin embargo en algunos sistemas Q y D_0 pueden depender de la temperatura y obtenerse gráficos curvos.

Anexo C. Diagramas de fases.

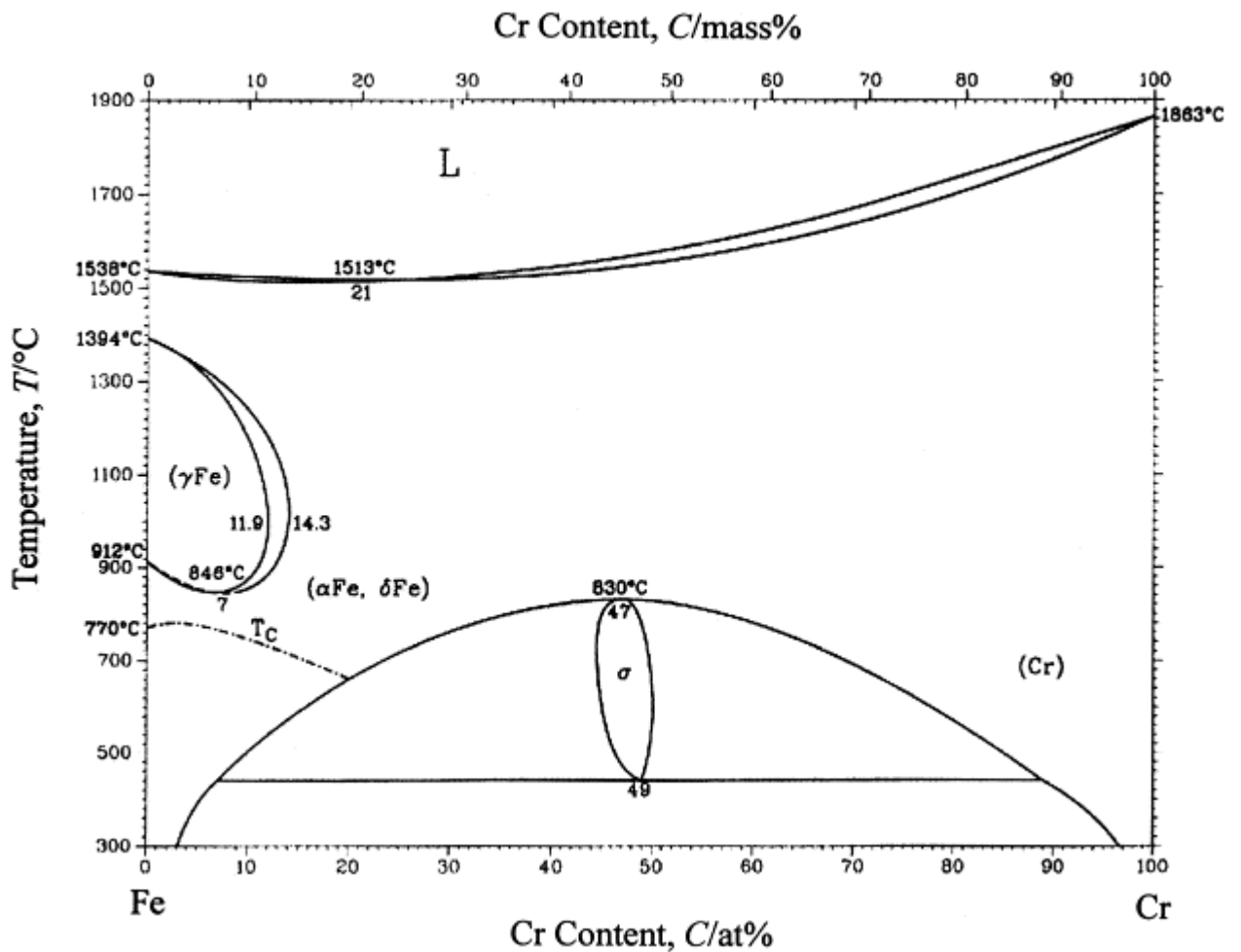
C.1. Diagrama de fases Zr –Nb

El diagrama de fases Zr-Nb se caracteriza por presentar una campana de miscibilidad de donde coexisten dos fases β , llamadas β_1 y β_2 , o también β -Zr y β -Nb, respectivamente [a3 – a5]. Las transformaciones que presenta este sistema son:



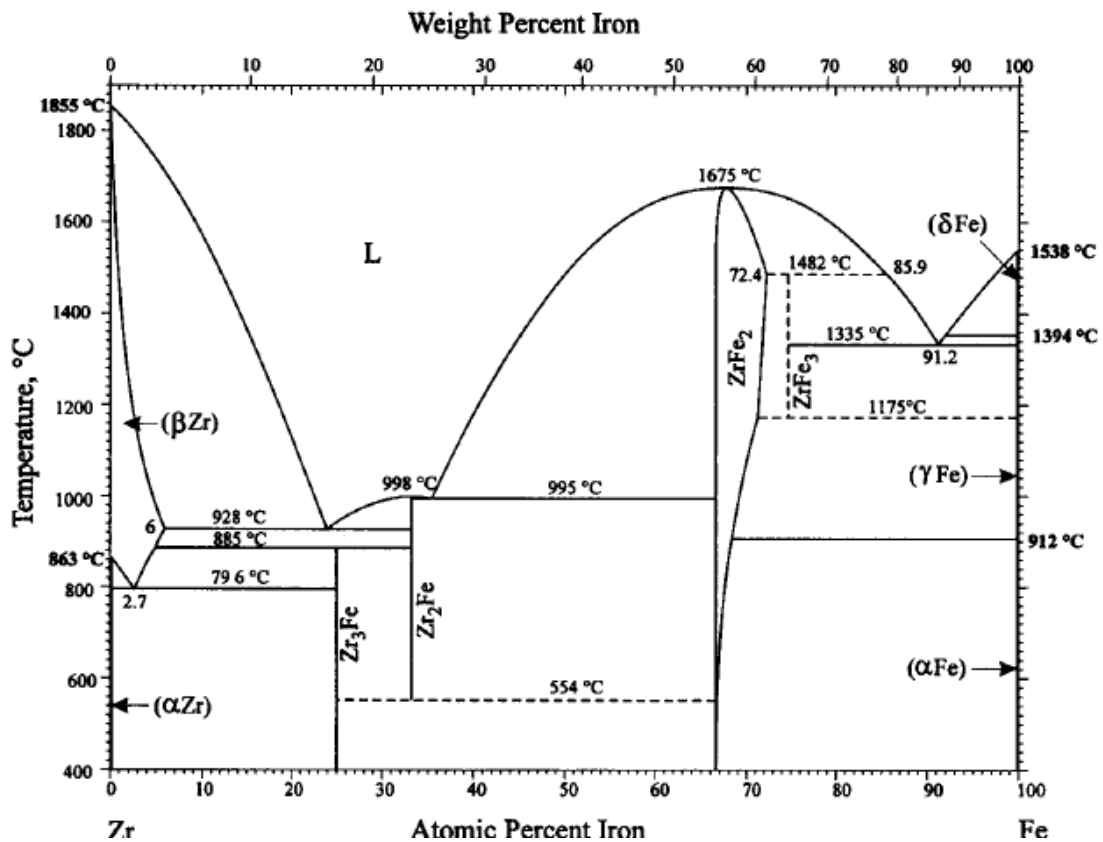
Transformación de fase	Composición (at%Nb)	Temperatura (°C)	Tipo de transformación
$L \leftrightarrow \beta\text{-Zr}$	0	1855	Fusión
$\beta\text{-Zr} \leftrightarrow \alpha\text{-Zr}$	0	863	Alotrópica
$L \leftrightarrow \beta\text{-ZrNb}$	21,7	1743	Congruente
$\beta\text{-ZrNb} \leftrightarrow \alpha\text{-Zr} + \beta\text{-Nb}$	18,7	620	Monotectoide
$\beta\text{-ZrNb} \leftrightarrow \beta\text{-Zr} + \beta\text{-Nb}$	58,8	977	Crítico
$L \leftrightarrow \beta\text{-Nb}$	100	2464	Fusión

C.2. Diagrama de fases Fe – Cr [a6]



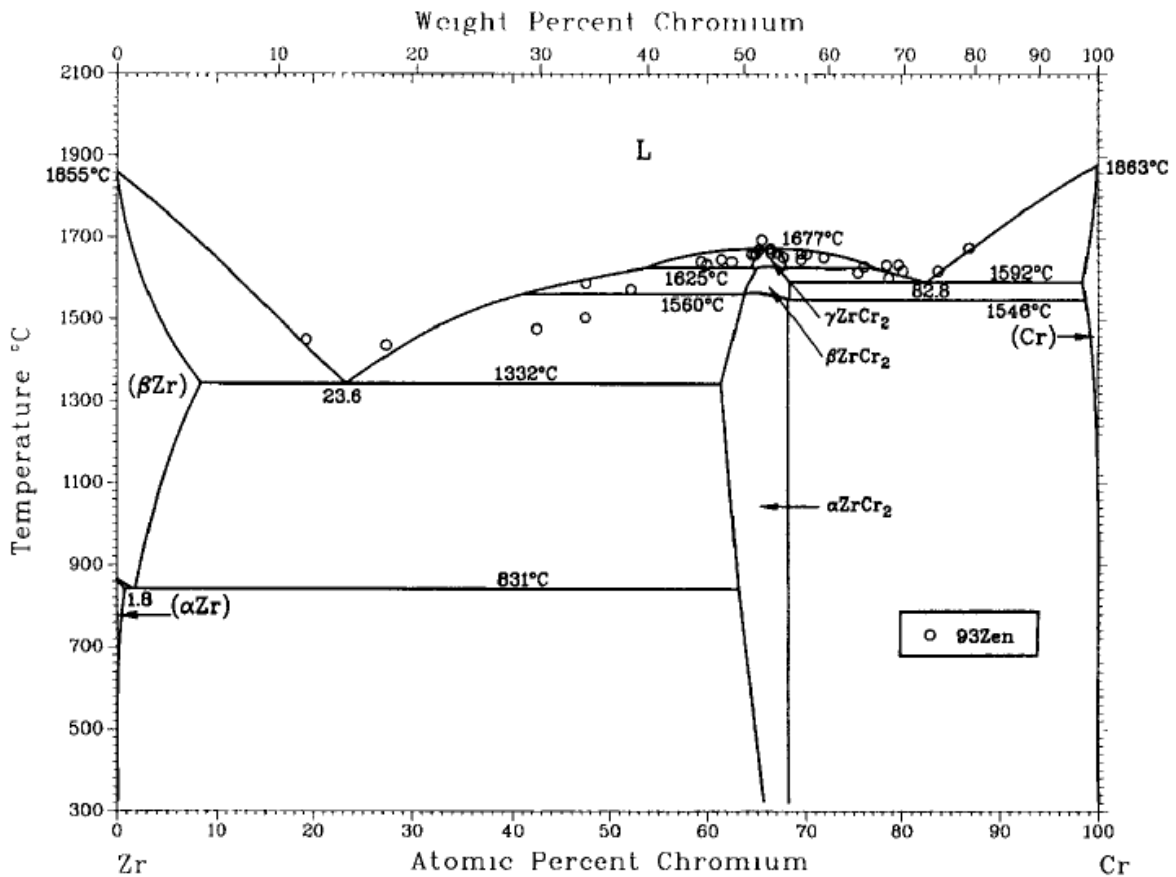
Transformación de fase	Composición (at%Cr)	Temperatura (°C)	Tipo de transformación
L \leftrightarrow δ -Fe	0	1538	Fusión
δ -Fe \leftrightarrow γ -Fe	0	1394	Alotrópica
γ -Fe \leftrightarrow α -Fe	0	912	Alotrópica
γ -FeCr \leftrightarrow α -FeCr	7	846	Congruente
L \leftrightarrow α -FeCr	21	1513	Congruente
γ -FeCr \leftrightarrow σ -FeCr	47	830	Congruente
σ -FeCr \leftrightarrow α -Fe + α -Cr	49	450	Eutectoide
L \leftrightarrow α -Cr	100	1863	Fusión

C.3. Diagrama de fases Zr-Fe [a7].



Transformación de fase	Composición (at%Fe)	Temperatura (°C)	Tipo de transformación
$L \leftrightarrow \beta$ -Zr	0	1855	Fusión
β -Zr \leftrightarrow α -Zr	0	863	Alotrópica
β -Zr \leftrightarrow Zr_3Fe + α -Zr	2,7	796	Eutectoide
$L \leftrightarrow Zr_2Fe$	33,3	998	Congruente
$L \leftrightarrow \beta$ -Zr + Zr_2Fe	24	928	Eutéctica
$L \leftrightarrow ZrFe_2$ + $FeZr_2$	36	995	Eutéctica
β -Zr + $Zr_2Fe \leftrightarrow Zr_3Fe$	25	885	Peritectoide
$Zr_2Fe \leftrightarrow Zr_3Fe$ + $ZrFe_2$	33,3	554	Eutectoide
$L \leftrightarrow ZrFe_2$	~ 68	1675	Congruente
$ZrFe_2$ + $L \leftrightarrow ZrFe_3$	75	1482	Peritética
$L \leftrightarrow ZrFe_3$ + γ -Fe	91,2	1335	Eutéctica
$ZrFe_3 \leftrightarrow ZrFe_2$ + γ -Fe	75	1175	Eutectoide
δ -Fe \leftrightarrow γ -Fe	100	1394	Alotrópica
γ -Fe \leftrightarrow α -Fe	100	912	Alotrópica
$L \leftrightarrow \delta$ -Fe	100	1538	Fusión

C.4. Diagrama de fases Zr – Cr [a8]



Transformación de fase	Composición (at%Cr)	Temperatura (°C)	Tipo de transformación
$L \leftrightarrow \beta\text{-Zr}$	0	1855	Fusión
$\beta\text{-Zr} \leftrightarrow \alpha\text{-Zr}$	0	863	Alotrópica
$L \leftrightarrow \beta\text{-Zr} + \alpha\text{-ZrCr}_2$	23,6	1332	Eutéctica
$L \leftrightarrow \gamma\text{-ZrCr}_2$	33,3	1677	Congruente
$\gamma\text{-ZrCr}_2 \leftrightarrow L + \beta\text{-ZrCr}_2$	54	1625	Catatéctica
$\gamma\text{-ZrCr}_2 \leftrightarrow \beta\text{-ZrCr}_2$	33,3	1629	Congruente
$\beta\text{-ZrCr}_2 \leftrightarrow L + \alpha\text{-ZrCr}_2$	42	1560	Catatéctica
$\beta\text{-ZrCr}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-ZrCr}_2$	34	1561	Congruente
$\gamma\text{-ZrCr}_2 \leftrightarrow L + \beta\text{-ZrCr}_2$	69	1624	Catatéctica
$\beta\text{-ZrCr}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-ZrCr}_2 + (\text{Cr})$	69	1546	Eutectoide
$L \leftrightarrow \gamma\text{-ZrCr}_2 + (\text{Cr})$	69	1592	Eutéctica
$L \leftrightarrow (\text{Cr})$	100	1863	Fusión

A. Referencias Bibliográficas.

- [a1] H. Mehrer. *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [a2] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, second ed., Oxford University Press, 1975.
- [a3] J.P. Abriata, J.C. Bolcich, *The Nb-Zr (Niobium- Zirconium) system*, *J. Phase Equilibria* 3 (1982) 34-44.
- [a4] G.B. Grad, A. Fernández Guillermet, R.J. Granada, *Structural properties and stability of the bcc and omega phases in the Zr-Nb system: Part III. Analysis of interatomic distances and chemical bonding effects*, *Z. Metallkunde* 87 (1996) 726-731.
- [a5] *Metals Handbook, 9th ed., Vol. 3: Alloy Phase Diagrams*, H. Baker ed., ASM, Materials Park, Ohio, USA (1992).
- [a6] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak. *Binary Alloy Phase Diagram*, 2nd ed. ASM, Materials Park, Ohio, USA (1990) 1273.
- [a7] H. Okamoto, *Fe-Zr (Iron-Zirconium)*, *J. Phase Equilibria* **18** (1997) 316.
- [a8] H. Okamoto, *Cr-Zr (Chromium-Zirconium)*, *J. Phase Equilibria* **14** (1993) 768.