

04.82.15

CNEA-NT 2 / 82

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

Difusión de ^{51}Cr en aleaciones Zr-Sn

L.I. Nicolai, R. Migoni y R.H. de Tandler

Departamento de Materiales

Buenos Aires

ARGENTINA

INTRODUCCION

Sn y Cr son aleante principal y minoritario del Zr en Zircaloy-4, aleación utilizada como material estructural en reactores nucleares de potencia.

Los precipitados intermetálicos cuya distribución y tamaño influyen sobre las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión del Zircaloy-4 (1) están formados por Zr, Fe y Cr. Estos hechos y el vínculo existente entre ambos fenómenos - precipitación y difusión - dieron origen a este estudio de difusión de ^{51}Cr en aleaciones binarias Zr-Sn.

El carácter intersticial dominante del Cr y la naturaleza substitucional del Sn, cuando difunden a altas diluciones en Zr, fueron determinados en estudios anteriores (2, 3). Las mediciones en fase α que aquí se presentan corroboran ese resultado e indujeron a un estudio posterior de difusión de ^{51}Cr en monocristales orientados de Zr- α (4). En la región de bajas temperaturas de la fase β ($T \lesssim 1250^\circ\text{C}$) los resultados obtenidos se analizan a la luz de: i) Observaciones comunes a muchos sistemas, que relacionan la influencia del aleante sobre Q (y D) con su efecto sobre la temperatura de fusión del solvente y el efecto del aleante sobre la difusión en la aleación con su conducta de heterodifusión en el solvente puro. Zr y Ti en autodifusión y como solventes en heterodifusión tienen respecto de estas observaciones o reglas semi-empíricas un comportamiento singular (5). ii) Modelos teóricos que definen el factor de desaceleración de la difusión por el aleante y la variación de ese factor con la temperatura (6). iii) La teoría de Zener para el cálculo del factor de frecuencia D_0 a partir de la correlación existente entre los valores de D_0 y Q (7, 8).

TRABAJO EXPERIMENTAL

Las aleaciones binarias Zr-Sn tal como fueron recibidas, se describen en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1
Aleaciones Zr-Sn "como recibidas"

CONTENIDO DE Sn % en peso % atómico		FABRICANTE	FORMA Y TAMAÑO
0	0	Atomergic Ch. Corp. N.Y., USA (*) Leico Ind. Inc., N.Y., USA	Barras de sección circular. Diámetro: 1,27cm
0,59	0,45	Leico Ind. Inc., N.Y., USA	
2,26	2,75		
0,51	0,39	Leico Ind. Inc., N.Y., USA	Lingotes prismáti cos de fundición: Largo 3,8cm a 5cm Ancho 2,5cm a 3,2cm Espesor 1,2cm a 1,3cm
0,99	0,76		
3,70	2,87		
8,50	6,66	AECL, Chalk River Nuclear Laboratories, Materials Science Branch.	Barra de sección circular. Diámetro: 1,27cm

Los lingotes prismáticos fueron cortados en dos trozos iguales, paralelamente a la dimensión mayor del prisma y cada trozo fue cilindrado hasta obtener una barra de sección circular.

Las muestras en este trabajo fueron cilindros de altura de 5 a 10 mm, cortados de las barras de sección circular.

La Tabla 2 muestra la composición de las aleaciones y su contenido de impurezas. La homogeneidad en la distribución de Sn en las muestras, tal como recibidas o después de recocidas, fue controlada por análisis con microsonda electrónica (CAMECA, modelo M.S. 46).

Tabla 2

Zr puro y aleaciones Zr-Sn: análisis químico

Zr puro		Impurezas (ppm)																									
(*) Tabla 1		Al	Ag	Au	Ca	Cr	Cu	Fe	Ga	In	K	Mg	Mo	Na	Nb	Ni	P	Pb	Pd	Pt	S	Sb	Si	Sn	Ti	W	Zr
5		<1	<1	0,2	0,8	22	20	0,1	40,1	1,5	40,1	40,1	40,1	40,1	40,1	0,9	0,12	40,1	40,1	40,1	1	0,1	5	2	<0,1	<0,1	0,86

Aleaciones		Sn (% en peso) e impurezas (ppm)																							
Zr-Sn (%at. Sn)		Al	B	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hf	Mn	Mo	Ni	Pb	Si	Sn	Ti	V	W	Ca	Otros elementos					
0,45		35	<1	<1	5	70	36	410	175	47	420	85	410	430	0,59	45	420	460	No detectado						
1,75		112	<1	<1	5	70	52	425	175	47	420	22	410	430	226	23	420	460	Débiles trazas						

Sn e impurezas (% en peso)							
0,39	Sn	Ni	Fe	Cr	Cu	Al	W
Extremo	0,52	0,01	0,04	0,001	0,007	40,05	40,2
Centro	0,55	"	"	"	"	"	"
Extremo	0,51	"	"	"	"	"	"
0,76							
Extremo	0,99	0,001	0,03	0,002	0,003	40,05	40,2
Centro	0,99	0,002	"	0,001	0,002	"	"
Extremo	0,99	0,001	"	0,001	0,003	"	"
2,87							
Extremo	36	40,003	0,015	40,002			
Centro	37	"	"	"			
Extremo	37	"	"	"			
6,66	85	-	0,03	40,005			

Antes de cada recocido de difusión en fase β las muestras fueron estabilizadas a temperaturas comprendidas entre 1190°C y 1260°C por tiempos iguales al de difusión y hasta siete veces el mismo tiempo. Tales tiempos de estabilización variaron entre 40 minutos y 5 horas. Cinco de las muestras recibieron tratamientos de estabilización más prolongados, indicados en la Tabla 3.

Tabla 3
Recocidos de estabilización

Sn (% atómico)	T (°C)	t
0,39 0,76	1168	2d 5h
0,39 0,76	1200	17d
2,87	1200	22h

Los granos β son reconocidos en muestras templadas por la estructura acicular de la fase α que se forma durante el templado. Un grano β es entonces distinguido por los planos de hábito de las placas α pertenecientes a él. Además, puesto que los planos de hábito están vinculados con las orientaciones cristalinas de tales placas, un cierto diseño de la fase anisotrópica en un grano puede ser observado con luz polarizada (9).

Medimos el tamaño de grano en cada una de las muestras, luego de cada recocido de estabilización y nuevamente después de la difusión. El grano fue siempre grande y estable. La Tabla 4 contiene los valores medios del tamaño de grano β más grande y del más pequeño obtenidos para todas las aleaciones.

Tabla 4

Tamaño de grano β

Sn (% atómico)	TAMAÑO DE GRANO HOMOGENEO (mm)		TAMAÑO DE GRANO INHOMOGENEO (mm)	
	Máximo	Mínimo	Grano grande	Grano pequeño
Zr puro	Tri y te-			
0,76	tracrista	2		
1,75	les	≥ 1	-	-
2,87		2		
6,66		≥ 1		
0,39		2	2	< 1
0,45	2	≤ 1	tres granos	0,6

Las figuras 1a, b y c muestran los diferentes tamaños de grano β descritos en la Tabla 4.

En fase α , las muestras de Zr puro empleadas fueron un bicristal y un policristal de tamaño de grano ~ 1 mm.

El bicristal de Zr puro fue obtenido en un estudio anterior. La muestra fue recocida dos veces según el esquema de la figura 2a con un recocido intermedio en fase α a 805°C durante 15 días (10). Los policristales de Zr puro y de las aleaciones se obtuvieron con el tratamiento térmico esquematizado en la figura 2b. El templado en agua desde β con ruptura del tubo de cuarzo aseguraría un tránsito rápido por la región bifásica ($\alpha + \beta$) (11), evitando la segregación de Sn. Todos los tratamientos térmicos de las aleaciones terminaron con templado en agua a temperatura ambiente, con ruptura del tubo de cuarzo. El tamaño de grano α en las muestras de aleaciones Zr 0,45%at.Sn y Zr 1,75%at.Sn fue de 1 mm y 2 mm respectivamente (Figura 3).

Como radiotrazador fue empleado ^{51}Cr , preparado por CNEA, Argentina o por New England Nuclear Corp., EEUU, en forma de $^{51}\text{CrCl}_3$ en solución clorhídrica.

La preparación de las muestras luego de la estabilización, la electrodeposición del ^{51}Cr , el procedimiento para recocer y las técnicas para la obtención del perfil de penetración, están descritos detalladamente en una publicación anterior (12).

En cada ensayo de difusión fueron recocidos simultáneamente la muestra de Zr puro, las de aleaciones binarias y una muestra de Zircaloy-4 (12, 13). Las posiciones relativas de las muestras según su contenido de Sn, en la navecilla de Ta, fueron diferentes en los distintos recocidos.

Las densidades δ de los materiales estudiados intervienen en el cálculo de las distancias, en la determinación de los perfiles de penetración. La densidad del Zr fue extraída de tablas (14). La densidad de las aleaciones fue calculada a partir de los valores de los parámetros de red para cada aleación (15). El error en el valor calculado de cada densidad se obtuvo conociendo el error en la determinación del contenido de Sn en la aleación. Las densidades fueron también medidas experimentalmente por el método hidrostático, para las aleaciones Zr 0,45% at.Sn, Zr 1,75% at.Sn y Zr 6,66% at.Sn, coincidiendo con los valores calculados dentro del error experimental. La Tabla 5 contiene los valores calculados de δ y sus errores. La Figura 4 muestra, además, los valores calculados y la variación lineal de δ con el contenido de Sn expresado en porcentaje atómico, desde Zr puro a Zr 6,66% at. Sn.

En la Figura 5, que reproduce el diagrama de equilibrio del sistema Zr-Sn (11), se muestra que a las temperaturas de los ensayos realizados en este trabajo, las aleaciones utiliza

das están en la región monofásica de solución sólida primaria α
 β .

Tabla 5

Densidades calculadas

Sn (% atómico)	$\delta + \Delta\delta$ (g/cm ³)
0	6,504 (14)
0,39	6,514 $\pm$ 0,003
0,45	6,516 $\pm$ 0,003
0,76	6,524 $\pm$ 0,003
1,75	6,551 $\pm$ 0,003
2,87	6,582 $\pm$ 0,005
6,66	6,686 $\pm$ 0,011

RESULTADOS

Los coeficientes de difusión en volumen de ^{51}Cr medidos en este trabajo para las distintas aleaciones binarias Zr-Sn, las temperaturas y tiempos de los ensayos de difusión realizados se presentan en la Tabla 6.

En la Figura 6 se muestran perfiles de penetración representativos. Los ensayos en fase α señalados con un asterisco en la Tabla 6 dieron perfiles ajustables por la solución de la ecuación de difusión para "concentración superficial constante". La muy pequeña solubilidad de Cr en Zr- α y la masa de difundente depositado por unidad de área comparativamente más alta en esas muestras determinarían tal comportamiento del perfil (11, 16).

La Figura 7 muestra el gráfico de Arrhenius correspondiente a los datos de la Tabla 6.

Tabla 6

Coeficientes de difusión en volumen de ^{51}Cr en aleaciones Zr-Sn (cm^2/seg)

T(°C) Sn % at.		Fase β						Fase α				
		982 $\pm$ 1 7200 seg	1038 $\pm$ 5 7200 seg	1090 $\pm$ 1 5400 seg	1143 $\pm$ 3 1800 seg	1167 $\pm$ 5 3600 seg	1197 $\pm$ 4 3600 seg	1218 $\pm$ 2 2400 seg	1240 $\pm$ 3 2400 seg	748 $\pm$ 3 11 hs 15 min	789 $\pm$ 2 19 hs 27 min	841 $\pm$ 2 8 hs
0		9 10 $^{-9}$	1,6 10 $^{-8}$	2,5 10 $^{-8}$	3,6 10 $^{-8}$	4,8 10 $^{-8}$	6,0 10 $^{-8}$	6,9 10 $^{-8}$	8,5 10 $^{-8}$	2,0 10 $^{-9}$	* 2,5 10 $^{-9}$	4,1 10 $^{-9}$
0,39			1,8 10 $^{-8}$ 1,5 10 $^{-8}$		3,7 10 $^{-8}$							
0,45		8,7 10 $^{-9}$		2,3 10 $^{-8}$	3,5 10 $^{-8}$	4,5 10 $^{-8}$	5,6 10 $^{-8}$	6,6 10 $^{-8}$	7,9 10 $^{-8}$	* 2,1 10 $^{-9}$	3,0 10 $^{-9}$	5,3 10 $^{-9}$
0,76			1,5 10 $^{-8}$									
1,75		8,2 10 $^{-9}$	1,3 10 $^{-8}$	2,1 10 $^{-8}$	3,2 10 $^{-8}$	3,9 10 $^{-8}$	5,5 10 $^{-8}$	6,0 10 $^{-8}$	6,3 10 $^{-8}$	1,0 10 $^{-9}$	2,2 10 $^{-9}$	4,8 10 $^{-9}$
2,87						3,3 10 $^{-8}$						
6,66			9,2 10 $^{-9}$		2,2 10 $^{-8}$							
	</											

* Función error complementaria

DISCUSION

En un estudio anterior (3), en las tendencias determinadas para la difusión de solutos metálicos en Zr, a muy alta dilución, como función de sus propiedades físicas intrínsecas, el Cr se muestra como difundente intersticial. Definiendo el co-

ciente $\rho_{51\text{Cr}}^{\text{Zr-}\alpha} = D_{\text{Zr-}\alpha}^{51\text{Cr}} / D_{\text{Zr-}\alpha}^{95\text{Zr}}$ a igual temperatura, su valor co-

rresponde a un soluto muy rápido, $3 \cdot 10^3 \leq \rho_{51\text{Cr}}^{\text{Zr-}\alpha} \leq 1,2 \cdot 10^4$ (4), y

permite atribuir al Cr disuelto en Zr una valencia v próxima a la unidad. La tendencia en Zr- α dice que ρ^α disminuye al aumentar la valencia del soluto: cuando $v \gg 3$ el soluto exhibe conducta substitucional y $\rho^\alpha \simeq 1$. Para $v \leq 1$, $\rho^\alpha > 10^3$ y el carácter de difundente intersticial del soluto es dominante (Cr, Mn, Cu, Be, Fe, Ni y Co). En Zr- β la variación de la conducta de difusión con la valencia es menos definida que en Zr- α , sin embargo, puede señalarse la misma tendencia:

$$\begin{aligned} \rho^\beta \approx 10^2 \text{ para Co y Fe} &> \rho^\beta \approx 10 \text{ para Cr y Mn} > \rho^\beta \approx 1 \\ \text{para Zn, Nb y Ta} &> \rho^\beta \approx 10^{-1}/10^{-2} \text{ para Mo, V y W} \end{aligned}$$

A Cr, monovalente, corresponde $\rho^\beta \approx 10$. Tales valores pequeños de ρ^β podrían deberse a la autodifusión rápida en Zr- β y al tamaño más pequeño de los intersticios en la estructura bcc.

La pequeñísima solubilidad máxima de Cr en Zr- α (11, 17) ($\leq 1\%$ atómico) y la máxima solubilidad en Zr- β menor que 11% atómico (11, 17) son características de los solutos intersticiales en Zr. El criterio de tamaño atómico fue elaborado a partir de la correlación entre solubilidad sólida y disolución intersticial: a disolución intersticial significativa corresponde siempre significativa tendencia a muy pequeña solubilidad sólida. Dicho criterio dice que en aleaciones muy diluídas metal

-metal "es esperable disolución intersticial significativa cuando la regla de Hume-Rothery del 15% del tamaño atómico prohíbe la solubilidad sólida extendida y cuando, al mismo tiempo, el radio atómico R de la impureza es menor que el del solvente". El sistema Zr-Cr contribuyó a establecer este criterio. Cr, Mn, Cu, Be, Fe, Ni y Co tienen radios atómicos menores que 1,36 Å, límite inferior de la regla de Hume-Rothery para la región de solubilidad sólida extendida en Zr. Como en el esquema de valencias, la variación en la conducta del soluto con R es menos definida en Zr- β que en Zr- α por ser $\rho^\beta < \rho^\alpha$, pero en ambas fases se manifiesta la misma tendencia (3).

Finalmente, otra característica importante de la conducta de difusión intersticial del Cr es la leve sensibilidad de su difusión en Zr a la transición de fase del Zr, comparada con la influencia fuerte y en sentido inverso que esa transición ejerce sobre la autodifusión en Zr:

$$\begin{aligned} \frac{D_{51\text{Cr}}}{D_{\text{Zr-}\beta}} / \frac{D_{51\text{Cr}}}{D_{\text{Zr-}\alpha, //c}} &= 1/8,2 = 0,12; & \frac{D_{51\text{Cr}}}{D_{\text{Zr-}\beta}} / \frac{D_{51\text{Cr}}}{D_{\text{Zr-}\alpha, \perp c}} &= 1/3,2 = \\ &= 0,31 \quad (13, 4); & \frac{D_{95\text{Zr}}}{D_{\text{Zr-}\beta}} / \frac{D_{95\text{Zr}}}{D_{\text{Zr-}\alpha}} &= 470 \quad (18, 19). \end{aligned}$$

En la transformación del Zr desde la fase α de estructura compacta a la fase β de estructura más abierta, el volumen por átomo aumenta 1,5%. Según el modelo de esferas rígidas, ello conduciría a una movilidad de difusión por vacancias más rápida en la red bcc, a la temperatura de transformación, tal como ocurre en autodifusión. La difusión vía mecanismo disociativo se reduciría en cambio, no obstante el aumento en D_i - difusión intersticial -, al disminuir la fracción de átomos de soluto en posición intersticial, pues los intersticios octaédricos en la fase β son más pequeños (20).

En la fase α de las aleaciones Zr-Sn, en las condiciones de dilución de nuestras experiencias, Cr es un difundente

muy rápido. A las temperaturas de los tres ensayos realizados

$$\frac{\rho_{\text{Zr-Sn-}\alpha}^{51\text{Cr}}}{\rho_{\text{Cr}}^{51\text{Cr}}} = D_{\text{Zr-Sn-}\alpha}^{51\text{Cr}} / D_{\text{Zr-Sn-}\alpha}^{95\text{Zr}} \quad (21) \quad 10^3.$$

Este valor es el mismo que para la difusión de ^{51}Cr en Zircaloy-4- α (12) y en Zr- α puro (2, 3). A diferencia de la conducta observada en la fase bcc y que más adelante analizaremos $D_{\text{Zr-Sn-}\alpha}^{51\text{Cr}}$ no varía monótonamente con el contenido de Sn. La anisotropía de la fase α y la presencia de granos de distintas orientaciones en las distintas muestras habrían enmascarado el efecto del Sn sobre la difusión de Cr (12).

En la fase β , $10 \lesssim \rho_{\text{Cr}}^{\text{Zr-Sn-}\alpha} (982^\circ\text{C}-1240^\circ\text{C}) \lesssim 20$, valores que son levemente superiores a los observados en Zr puro, $\rho_{51\text{Cr}}^{\text{Zr-}\alpha} \lesssim 10$ (13). Esto indicaría una mayor desaceleración de la autodifusión de Zr (21) que de la difusión de Cr, por el Sn.

El efecto desacelerador pequeño y bien definido del Sn sobre la difusión de ^{51}Cr en Zr- β , se muestra claramente en la figura 7 y en la Tabla 6.

La energía de activación y el factor de frecuencia para la variación del coeficiente de difusión de ^{51}Cr con la temperatura en fase β , hasta 1240°C , en Zr puro, Zr 0,45% atómico Sn y Zr 1,75% atómico Sn se presentan en la Tabla 7. La variación de $\ln D_{\text{Zr-Sn-}\beta}^{51\text{Cr}}$ con $1/T$ es lineal para esos contenidos de Sn y en el ámbito de temperatura estudiado. Las tres rectas intersectan en fase β a temperaturas cercanas a 980°C , que es la más alta temperatura de transformación $\beta \rightarrow \alpha$ en Zr-Sn (11) (Figura 7).

Tabla 7

Energías de activación y factores de frecuencia para la difusión de ^{51}Cr en aleaciones Zr-Sn. Temperatura de solidus (T_F) de las aleaciones.

% atómico de Sn	Q (cal/mol)	D_0 (cm^2/seg)	T_F (°K)
0	34.100	$7,0 \cdot 10^{-3}$	2125
0,45	32.600	$4,0 \cdot 10^{-3}$	2093
1,75	31.400	$2,3 \cdot 10^{-3}$	2018

El Sn como aleante disminuye la temperatura de fusión del Zr y hace decrecer la energía de activación para la difusión de ^{51}Cr en Zr- β de modo tal que la relación entre ambas es una constante: $Q/T_F \simeq 8R$. No obstante, la observación general que dice que la adición de un soluto aumenta la velocidad de difusión en el solvente cuando disminuye la temperatura de fusión de la aleación, no se cumple: el coeficiente de difusión de ^{51}Cr disminuye con el contenido creciente de Sn. Este efecto es atribuible a la disminución de D_0 con ese contenido. La Figura 8 ilustra estos vínculos al mostrar la variación del $\ln D^{51}\text{Cr}$ con T_F/T para Zr puro y las dos aleaciones. Se obtienen tres rectas de igual pendiente $Q/RT_F \simeq 8$ y cuya ordenada al origen es el $\ln D_0$ para cada aleación.

Entre 950°C y 1250°C la heterodifusión de Sn en Zr- β (21) si bien muy próxima a la autodifusión de Zr, es levemente más lenta que ella a $T < 1050^\circ\text{C}$ y algo más rápida a $T > 1050^\circ\text{C}$. Sin embargo, en todo el ámbito de temperaturas estudiado - 982°C a 1240°C - el Sn desacelera la difusión de Cr en Zr- β .

Los ejemplos que siguen muestran la influencia diferente del aleante sobre la difusión en la fase β de distintas aleaciones de Ti y Zr, relacionada con el efecto del aleante

sobre la temperatura de fusión y con su conducta de heterodifusión. La difusión de ^{95}Nb en $\text{Ti-}\beta$ es muy próxima a la autodifusión del solvente puro $\rho_{95\text{Nb}}^{\text{Ti-}\beta}$ ($997^\circ\text{C} - 1540^\circ\text{C}$) = 0,6-1. Nb y Ti son completamente miscibles y el Nb desacelera su propia difusión en $\text{Ti-}\beta$. La temperatura de solidus crece muy levemente con la concentración de Nb creciente, sin embargo Q decrece y también D. Las tres rectas de Arrhenius para 5, 10 y 15% en peso de Nb, extrapoladas a alta temperatura, interseccionan antes de la temperatura de solidus (22, 23). ^{59}Fe difundiendo en las mismas aleaciones Ti-Nb (22) constituye un sistema semejante al que nos ocupa, en cuanto el aleante es un soluto sustitucional y la difusión de Fe en Ti predominantemente intersticial con $\rho_{59\text{Fe}}^{\text{Ti-}\beta}$ ($904^\circ\text{C} - 1248^\circ\text{C}$) = 15 (24, 25). Q crece al aumentar la concentración de Nb y la difusión de Fe en $\text{Ti-}\beta$ se desacelera. Ello condice con $\rho_{95\text{Nb}}^{\text{Ti-}\beta} \ll 1$ y con el aumento de la temperatura de solidus al crecer el contenido de Nb. Las rectas $\ln D$ vs. $1/T$ no convergen en el ámbito de medición ni convergen sus extrapolaciones antes de la línea de solidus. Fe desacelera su propia difusión en $\text{Ti-}\beta$ (22). Las aleaciones estudiadas contenían 0,2; 5; 10 y 15% en peso de Fe y su temperatura de solidus decrece con el contenido creciente de Fe, no obstante Q para la difusión de ^{59}Fe , aumenta de modo rápido y uniforme. Co, otro difundente intersticial en Zr desacelera su propia difusión en $\text{Zr-}\beta$ (3, 26, 27, 28).

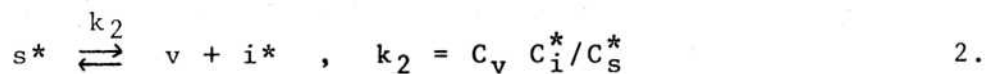
El efecto desacelerador producido por el Sn sobre la difusión de Cr en $\text{Zr-}\beta$ puede ser interpretado mediante un modelo de equilibrio de defectos similar al propuesto por Decker y colaboradores para la desaceleración de la difusión de Au en Pb debida a otras impurezas (6). Los supuestos básicos de este modelo son: a) existe un equilibrio disociativo entre intersticiales y sustitucionales, b) hay un equilibrio entre estados monómeros y dímeros de la impureza difundente y c) el mecanismo de difusión dominante es el de migración de intersticiales aislados. El coeficiente de difusión efectivo del trazador para cierta concentración x de la impureza aleante puede

entonces aproximarse por

$$D(x) = q_i^*(x) D_i \quad 1.$$

donde D_i es el coeficiente de difusión del trazador como intersticial aislado, que se supone independiente de x , y $q^*(x) = C_i^*(x)/x^*$ es la fracción de equilibrio de átomos trazadores en posiciones intersticiales. $C_i^*(x)$ y x^* son respectivamente las concentraciones de intersticiales y total del trazador.

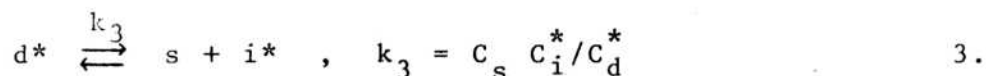
Tal como se ha explicado, puede suponerse que el Cr entra en la red principalmente como sustitucional (s^*) pero que difunde como intersticial (i^*) merced al equilibrio disociativo



donde v denota vacancias. Aquí y en lo que sigue se conservará la notación de Decker y colaboradores para los defectos y constantes de reacción. El asterisco identifica defectos con un átomo de trazador Cr^* (^{51}Cr).

En contraposición al Cr, no cabe esperar que el Sn ocupe posiciones intersticiales, de modo que lo supondremos sólo como sustitucional (s).

Además haremos la hipótesis de que cierta cantidad de Cr^* intersticial forma dímeros (d^*) con el Sn ocupando intersticios octaédricos contiguos al Sn sustitucional. La condición de tamaño (29) permite al Cr^* ocupar posiciones intersticiales en $Zr-\beta$ (3). Dado que el radio del Sn^{+4} es menor que el del Zr^{+4} , el Cr^* encuentra un intersticio más grande junto a un Sn sustitucional que en un intersticio octaédrico normal. El dímero Sn- Cr^* satisfará el siguiente equilibrio:



La conservación del número total de impurezas se traduce en

$$\begin{aligned} C_i^* + C_s^* + C_d^* &= x^* \\ C_s + C_d^* &= x \end{aligned} \quad 4.$$

Las ecuaciones 2. a 4. son el conjunto particular que resulta al tomar $k_1 \rightarrow 0$, $k_1/k_4 \rightarrow 0$ y $k_6 \rightarrow \infty$ en el análisis general de Decker y colaboradores. De dichas ecuaciones se obtiene la fracción de intersticiales $q^*(x)$ en términos de las constantes de equilibrio y la concentración de vacancias:

$$q^*(x) = q_o^* / (1 - bx) \quad 5.$$

donde

$$q_o^* = 1/(1 + C_v/k_2), \quad b = -q_o^*/k_3 \quad 6.$$

Para arribar a este resultado se ha despreciado la concentración del trazador Cr^* en comparación con la del Sn, es decir $x^* \ll x$. De 1. y 5. se obtiene

$$\frac{D(x)}{D(o)} = 1/(1 - bx) \quad 7.$$

Siendo $b < 0$, esta expresión concuerda con la observación experimental de que la difusión del Cr^* es desacelerada por la adición de Sn. Desarrollando 7. en serie de potencias de x , para aleaciones diluídas, se ve que b es el llamado coeficiente lineal de desaceleración. Teniendo en cuenta que $C_v/k_2 = C_s^*/C_i^* \gg 1$, se obtiene una sencilla dependencia de b con la temperatura:

$$b \simeq - \frac{C_d^*}{C_s C_s^*} = - A e^{-H_d/RT} \quad 8.$$

donde H_d es la entalpía de unión del dímero Sn-Cr* a partir de los sustitucionales aislados. Usando la ecuación 7. se puede calcular $b = [1 - D(o)/D(x)] / x$ con los valores de $D(o)/D(x)$ y x correspondientes a las rectas de Arrhenius de la Figura 7 a las temperaturas de medición. A cada temperatura se obtiene un valor medio y una incerteza para b a partir de los valores provenientes de las dos aleaciones con $x = 0,45$ y $1,75\%$ at. Analizando por cuadrados mínimos estos datos en escala logarítmica como función de $1/T$ resultan los siguientes valores de los parámetros de la Ec. 8.:

$$A = (14 \pm 12) \cdot 10^4 (fa)^{-1} \text{ y } H_d = (27 \pm 2) \text{ Kcal/mol}$$

Este último valor parece razonable al comparárselo con la entalpía de formación de la vacancia, $H_v^f = (25 \pm 5) \text{ Kcal/mol}$ (30). La recta ajustada, que representa la Ec.8., se compara en la Figura 9 con los valores experimentales de b obtenidos a través de la relación 7. Estos valores van desde $-2,9 \text{ fa}^{-1}$ a 982°C a $(-17,4 \pm 2,3) \text{ fa}^{-1}$ a 1240°C . En la Figura 9 se diferencia los datos correspondientes a las dos aleaciones consideradas. Dado que la recta de Arrhenius para $x = 0,45^\circ/\text{at.}$ se intersecta con la del Zr puro por encima de 982°C (Figura 7), a esta temperatura sólo fue ajustado el valor de b para $x = 1,75^\circ/\text{at.}$, con la máxima incerteza.

De acuerdo con el modelo considerado, los valores de b obtenidos para diferentes concentraciones, a una dada temperatura, son estadísticamente equivalentes. Sin embargo, aparentemente los puntos experimentales en la Figura 9 muestran correlaciones con la temperatura que dependen de la concentración. Esto es indicio de una relación más complicada entre $D(x)/D(o)$, x y T que la expresada por 7. Tal relación podría ser la que resulta al considerar la influencia, sobre las concentraciones de equilibrio, de una pequeña fracción de la impureza aleante Sn en sitios intersticiales (6) o al incluir en la Ec.1. contribuciones de otros mecanismos de difusión, por

ejemplo por vacancias (31). Pero el análisis de estos defectos lleva a incluir parámetros adicionales en la teoría, cuya determinación podría justificarse si se dispusiera de más rectas de Arrhenius como las de la Figura 7 para calcular el coeficiente de desaceleración a otras concentraciones.

En la difusión de ^{51}Cr en Zr puro, Zr 0,45% atómico Sn y Zr 1,75% atómico Sn la variación de $\ln D_0$ con Q es lineal. La recta se muestra en la Figura 10. Esta linealidad sugiere la aplicación de la teoría de Zener del D_0 para difusión en metales.

Dicha teoría fue elaborada originalmente para la difusión de solutos intersticiales y extendida luego a autodifusión y heterodifusión de solutos sustitucionales (7, 8).

Zener supone que en la expresión de la frecuencia de salto atómico, $\Gamma = \nu e^{-(\Delta G/kT)}$, la energía libre ΔG es el trabajo isotérmico asociado con la deformación de la red durante el salto de difusión. En difusión de solutos intersticiales la entropía de activación resulta proporcional al calor de activación, $\Delta S_m \simeq \beta(H_m/T_F)$ y la constante de proporcionalidad es el coeficiente de variación del módulo elástico relativo con la temperatura

$$\beta = - \frac{d(\mu/\mu_0)}{d(T/T_F)} \quad \text{donde } \mu \text{ simboliza el módulo elástico apro-}$$

piado y el sufijo $_0$ indica la temperatura del cero absoluto.

ΔS_m y ΔH_m son entropía y entalpía de migración, respectivamente.

En autodifusión vía mecanismo de vacancias ΔG no se utiliza todo en deformar la red durante el salto de difusión, contiene además la entalpía H_f y entropía ΔS_f de formación de la vacancia.

En ese caso $\Delta S \simeq \lambda \beta (H/T_F)$ con $\lambda \leq 1$ ($\lambda = 1$ en metales bcc y $\lambda = 0,55$ en metales fcc) donde $\Delta S = \Delta S_f + \Delta S_m$ y $H = H_f + H_m$.

El coeficiente de temperatura del módulo elástico es negativo, por ello la teoría de Zener atribuye a ΔS carácter esencialmente positivo y sostiene que valores negativos de ΔS son muy improbables aún cuando no estén estrictamente prohibidos teóricamente.

tor de frecuencia $D_o = a^2 \bar{v} g f \exp \frac{(\Delta S_f + \Delta S_m)}{R}$ puede entonces expresarse como $D_o = a^2 g f \bar{v} \exp(\lambda \beta Q / RT_F)$ donde la energía de activación Q es la entalpía H . Esta es la relación de Zener que muestra una correlación lineal entre los valores del $\ln D_o$ y Q . Para la mayoría de los metales los valores de D_o están comprendidos entre $0,01 \text{ cm}^2/\text{seg}$ y $10^2 \text{ cm}^2/\text{seg}$ y corresponden a valores de $(\Delta S_f + \Delta S_m) \sim 5R$.

Los parámetros de la recta en la figura 10 son: la pendiente $p = 4,19 \cdot 10^{-4} (\text{cal/mol})^{-1}$ y la ordenada al origen $(\ln D_o)_{Q=0} = -19,2$ es decir $(D_o)_{Q=0} = 4,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{seg}$.

Admitiendo la aplicabilidad de la relación de Zener a este sistema, con el valor de la pendiente es posible calcular $\lambda \beta$ para Zr puro y las dos aleaciones y compararlo con β calculado para Zr puro a partir de mediciones experimentales del módulo de Young. Si Cr disuelve disociativamente y migra como intersticial en Zr- β , la entropía de activación contiene los términos de formación y migración del intersticial y la expresión de ΔS en función de Q contiene el parámetro $\lambda \beta$. Suponiendo que la relación de Poisson en Zr es independiente de la temperatura y de la estructura (32), de la ecuación $\sigma = (E/2G) - 1$ (donde σ es la relación de Poisson, E el módulo de Young y G el módulo de corte) resulta el mismo coeficiente de temperatura β para ambos módulos relativos. La variación del módulo de Young con la temperatura en Zr- β fue medida experimentalmente (32) entre la temperatura de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$ y 1200°C . El valor presentado en (32) es $dE/dT = 4,66 \cdot 10^8 \text{ dynas/cm}^2$ y sería el mismo para todas las direcciones cristalinas si, como se propone en (33), la propagación de ondas elásticas fuera isotrópica en Zr bcc. Del gráfico $E (\text{dynas/cm}^2)$ vs $T (^\circ\text{C})$ presentado en (32) se obtuvo E_o y se calculó $\beta = 0,99$. La Tabla 8 presenta los valores obtenidos de $\lambda \beta$: $\lambda \beta$ es diferente para cada aleación y en Zr puro es mayor que β .

Tabla 8

Teoría de Zener. Coeficientes de temperatura del módulo elástico relativo en Zr-Sn- β .

Aleación (% at. Sn)	$\lambda_{\beta} = pRT_F$
0	1,77
0,45	1,74
1,75	1,69

La Tabla 9 compara los valores experimental y teórico de la entropía de activación, medida en unidades de R, para la difusión de ^{51}Cr en Zr-Sn- β .

Tabla 9

Teoría de Zener. Entropías de activación para la difusión de ^{51}Cr en Zr-Sn- β .

Aleación (% at. Sn)	$\ln(D_0/a^2 \text{ gf } \bar{\nu})^{\#} = (\Delta S/R)_{\text{exper.}}$	$pQ = (\Delta S/R)_{\text{teór.}}$
0	2,1	14,3
0,45	1,5	13,7
1,75	0,9	13,1

$a = 3,616 \text{ \AA}$ (34)

$\bar{\nu} = (3/4) \theta_D (h/k) \text{ seg}^{-1}$ (35)

$\theta_D = 260^{\circ}\text{C}$ (36)

$g = 1/6, f = 1$

Tal como se observara en un anterior estudio de difusión de

^{55}Fe en $\text{Ti-Fe-}\beta$ (22) para ese sistema y para la difusión de ^{51}Cr en $\text{Ti-Cr-}\beta$ (37), el parámetro p de la recta $\ln D_0$ vs. Q obtenida en este trabajo corresponde a entropías de activación positivas. Esas entropías son mayores que $\Delta S \simeq 10R$, valor que en la expresión de Zener conduce en $\text{Zr-}\beta$ a $D_0 \simeq 10^2 \text{ cm}^2/\text{seg}$, límite superior de los valores de D_0 en la mayoría de los metales. Tal como Peart y Tomlin sugirieron para las aleaciones Ti-Fe y Ti-Cr (22), los valores experimentales pequeños de D_0 para la difusión de ^{51}Cr en Zr-Sn resultarían de admitir en la expresión de Zener otro término entrópico $\exp(\Delta S'/R) = 5,1 \cdot 10^{-6}$, donde la entropía $\Delta S'/R$ fuera negativa: $D_0 = a^2 f g \bar{v} 5,1 \cdot 10^{-6} \exp(\lambda \beta Q/RT_F)$. Dicho de otro modo, la ordenada al origen de la recta $\ln D_0$ vs. Q contiene además del término $\ln(a^2 f g \bar{v})$ una entropía negativa $\Delta S'/R$, numéricamente próxima a la entropía positiva $pQ - |\Delta S'/R| \lesssim pQ -$ de modo que la entropía total medida adopta los valores $(\Delta S/R) \lesssim 2$ que se muestran en la Tabla 9. $\Delta S'/R = -12,2$.

BIBLIOGRAFIA

1. C.Menoni, T.Palacios, D.Arias, International Conference on Solid-Solid Phase Transformations, August 10-14 (1981) Pittsburgh, presentación que será publicada.
2. R.Tendler and C.F.Varotto, J. Nucl. Mater. 44 (1972) 99.
3. R.Tendler, E.Santos, J.Abriata and C.F.Varotto, Thermodynamics of Nuclear Materials 1974, Vol.II (IAEA, Vienna, 1975) p. 71.
4. N.Varela, S.N.Balart, R.Tendler: "⁵¹Cr diffusion in α -Zr single crystals", será publicado.
5. A.D.Le Claire, Diffusion in Body-Centered Cubic Metals (Am. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, 1965) p.3.
6. D.L.Decker, J.G.Melville and H.B.Vanfleet, Phys.Rev. B 20 8 (1979) 3036.
7. C.Zener, J.Appl. Phys. 22 4 (1951) 372.
8. C.Zener, Imperfections in nearly perfect crystals (Ed. by Shockley, Hollomon, Maurer, Seitz; J.Wiley New York, 1952) p.289.
9. G.Östberg, Proc. International Symposium on Fuel-Element Fabrication with Special Emphasis on Cladding Materials (Acad. Press Inc., London, 1961) p. 79.
10. L.I.Nicolai, S.N.Balart, N.Varela y R.H. de Tendler, CNEA NT-1/81 (1981).
11. M.Hansen, Constitution of Binary Alloys (McGraw-Hill, New York, 1958).
12. L.I.Nicolai and R.H.de Tendler, J. Nucl. Mater. 82 (1979) 439.
13. L.I.Nicolai and R.H. de Tendler, J. Nucl. Mater. 87 (1979) 401.

14. R.M. Trecco, referencia (36) en Nouveau Traité de Chimie Minérale (Directeur P.Pascal, Masson et Cie Editeurs, Paris 6^e, 1963) Tome IX p.321.
15. J.O.Betterton, Jr. and D.S.Easton, abstracted in J. of Metals AIME 13 (1961) 86.
16. C.Charissoux, D.Calais and G.Gallet, J.Phys.Chem.Solids 36 (1975) 981.
17. F.A.Shunk, Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, (McGraw-Hill, New York, 1966).
18. J.I.Federer and T.S.Lundy, Trans.Met.Soc. AIME 227 (1963) 592.
19. F.Dymant and C.M.Libanati, J.Mater.Sci. 3 (1968) 349.
20. T.R.Anthony, B.F.Dyson and D.Turnbull, J.Appl.Phys. 39 (1968) 1391.
21. G.B.Fedorov and F.I.Zhomov, Metallurgiya i Metallovedeniye Chistykh Metallov 1 (1959) 162; G.B.Fedorov, V.D.Gulyakin, Metallurgiya i Metallovedeniye Chistykh Metallov 1 (1959) 170.
22. R.F.Peart and D.H.Tomlin, Acta Met. 10 (1962) 123.
23. G.B.Gibbs, D.Graham and D.H.Tomlin, Phil.Mag. 8 (1963) 1269.
24. R.H. de Tandler, F.Dymant, Reunión sobre Defectos y Transformaciones de Fase en Sólidos Cristalinos, CNEA, Buenos Aires (1976), comunicación oral.
25. G.M.Hood, J. of Physics F (Metal Physics) 6 1 (1976) 19.
26. E.Santos and F.Dymant, Phil. Mag. 31 4 (1975) 809.
27. G.V.Kidson and G.J.Young, Phil. Mag. 20 (1969) 1047.
28. G.V.Kidson and J.S.Kirkaldy, Phil. Mag. 20 (1969) 1057.
29. T.R.Anthony and D.Turnbull, Phys. Rev. 151 (1966) 495.
30. G.M.Hood and R.J.Schultz, Phys. Rev. B11 (1975) 3780.
31. H.B.Vanfleet, Phys.Rev. B21 (1980) 4340.
32. A. Padel et A.Groff, J.Nucl. Mater. 59, (1976) 325.

33. G.Stassis and J.Zarestky and N.Wakabashi, Phys.Rev.Letters 41 25 (1978) 1726.
34. G.B.Skinner and H.L.Johnston, J.Chem.Phys. 21 (1953) 1383.
35. Y.Adda et J.Philibert, "La Diffusion dans les Solides"
Presses Universitaires de France, Paris VI^e (1966) TI p.457.
36. L.Kauffman, Acta Met. 7 (1959) 575.
37. J.A.Mortlock, D.H.Tomlin, Phil.Mag. Series 8 4 (1959) 628.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. A.D. Le Claire la crítica y sugerencias, a la Lic. A.M. Montí la discusión orientadora y exhaustiva sobre la aplicación de la Teoría de Zener, al Dr. F. Póvolo el asesoramiento sobre propiedades elásticas del Zr y sus aleaciones, a la Dra. D. Arias la discusión del diagrama de fases Zr-Sn, a la Lic. S.N. Balart las conversaciones mantenidas sobre diversos aspectos del trabajo.

NOTA: La Dra. R.H. de Tandler es miembro de la Carrera del Investigador de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires. El Dr. R. Migoni es miembro de la Carrera del Investigador del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

LEYENDA DE LAS FIGURAS

- Figura 1 : Estructuras estabilizadas en fase β . (a) Zr puro, 1230°C 1h., luz polarizada, 25x. (b) Zr 0,45% at. Sn, 1200°C 3 hs., luz polarizada, 25x. (c) Zr 6,66% at. Sn, 1210°C 3 hs., luz polarizada, 25x.
- Figura 2 : Obtención de estructuras estabilizadas en fase . Esquema de los tratamientos térmicos. (a) Bicristal de Zr puro. (b) Policristales de Zr puro, Zr 0,45% at. Sn y Zr 1,75 %at. Sn.
- Figura 3 : Estructuras estabilizadas en fase α . (a) Zr 1,75% at. Sn, 1040°C 4 hs. + 816°C 14 días. (b) Zr puro, 1201°C 2 hs. + 817°C 20 días. Luz polarizada, 25x.
- Figura 4 : Variación lineal de la densidad con el contenido de Sn.
- Figura 5 : Diagrama de equilibrio del sistema Zr-Sn (11). Las áreas rayadas contienen las composiciones de las aleaciones estudiadas y las temperaturas de los ensayos de difusión realizados.
- Figura 6 : Difusión en volumen de ^{51}Cr en Zr-Sn. Perfiles de penetración representativos.
- Figura 7 : Gráfico de Arrhenius para la difusión en volumen de ^{51}Cr en aleaciones Zr-Sn.
- - - Autodifusión en Zr- α (19) y en Zr- β (18);
 - .-.- autodifusión de ^{95}Zr en Zr-Sn, en ambas fases (21);
 - -- -- -- -- difusión de ^{51}Cr en policristales de Zr- α (2);
 - difusión de ^{51}Cr en Zr- β y Zr-Sn- β este trabajo; $D_{\text{Zr-Sn}}^{51\text{Cr}}$, en ambas fases: • Zr puro, $\rightarrow$ Zr 0,39% at. Sn + Zr 0,45% at. Sn, Δ Zr 0,76% at. Sn, x Zr 1,75% at. Sn, ∇ Zr 2,87% at. Sn, $\odot$ Zr 6,66% at. Sn.
- Figura 8 : Variación del $\ln D^{51\text{Cr}}$ con T_F/T en Zr puro, Zr 0,45% at. Sn y Zr 1,75% at. Sn.
- Figura 9 : Coeficiente de desaceleración de la difusión de Cr en Zr- β por el Sn, como función de la temperatura.

Figura 10: Teoría de Zener: variación del $\ln D_0$ con Q para la difusión de ^{51}Cr en Zr puro, Zr 0,45% at. Sn y Zr 0,75% at. Sn.

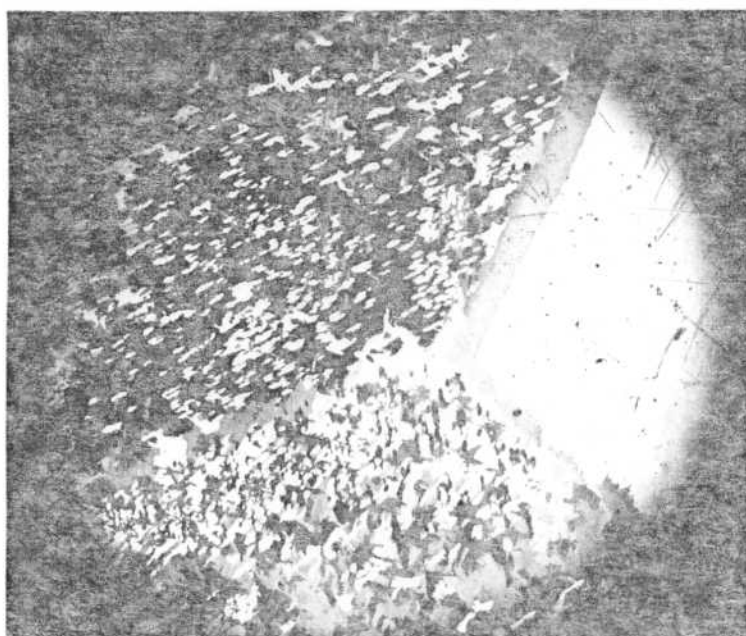


Fig.1a

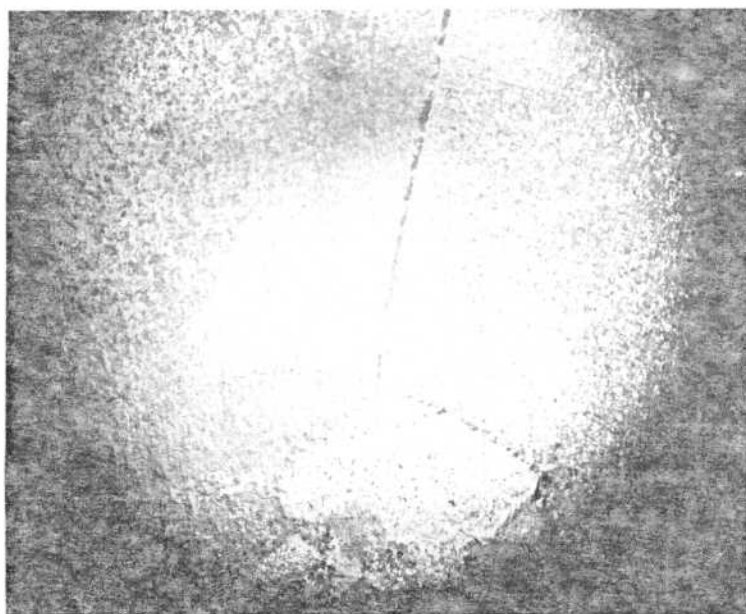


Fig 1b

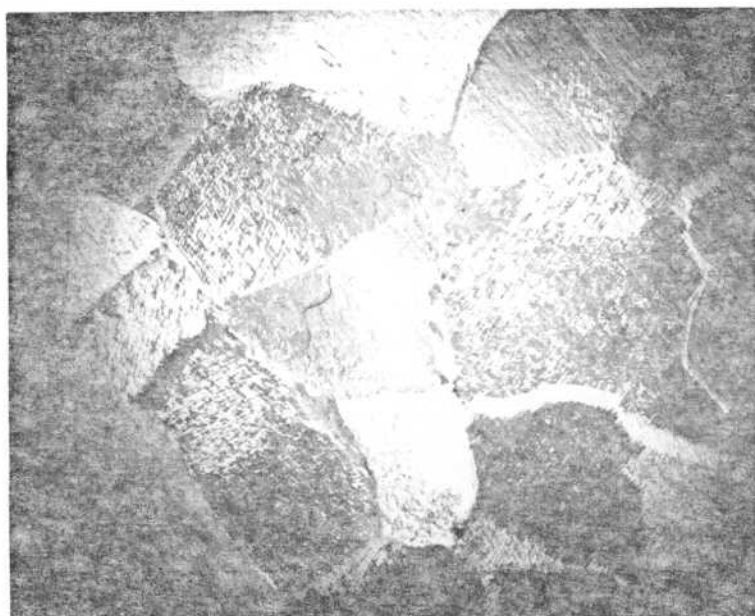


Fig.1c

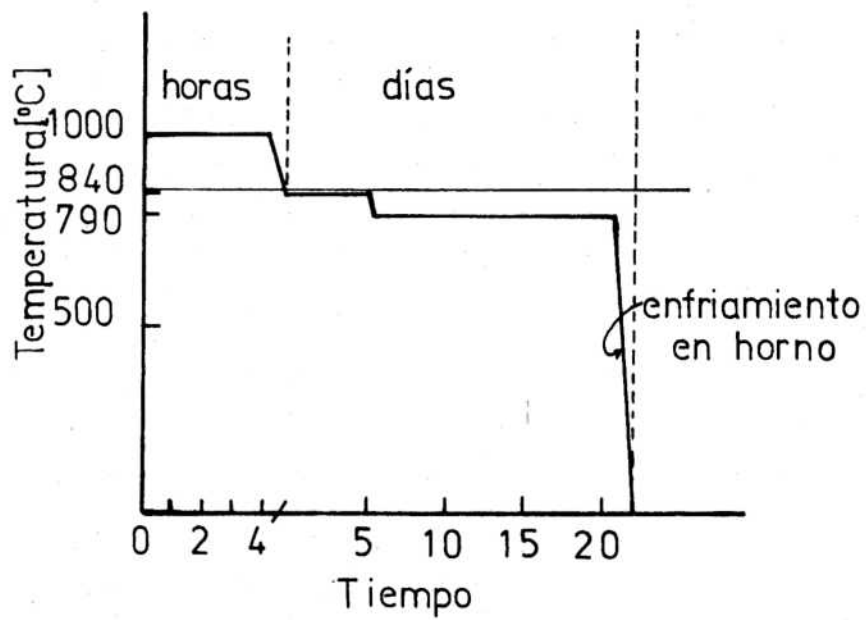


FIG. 2a

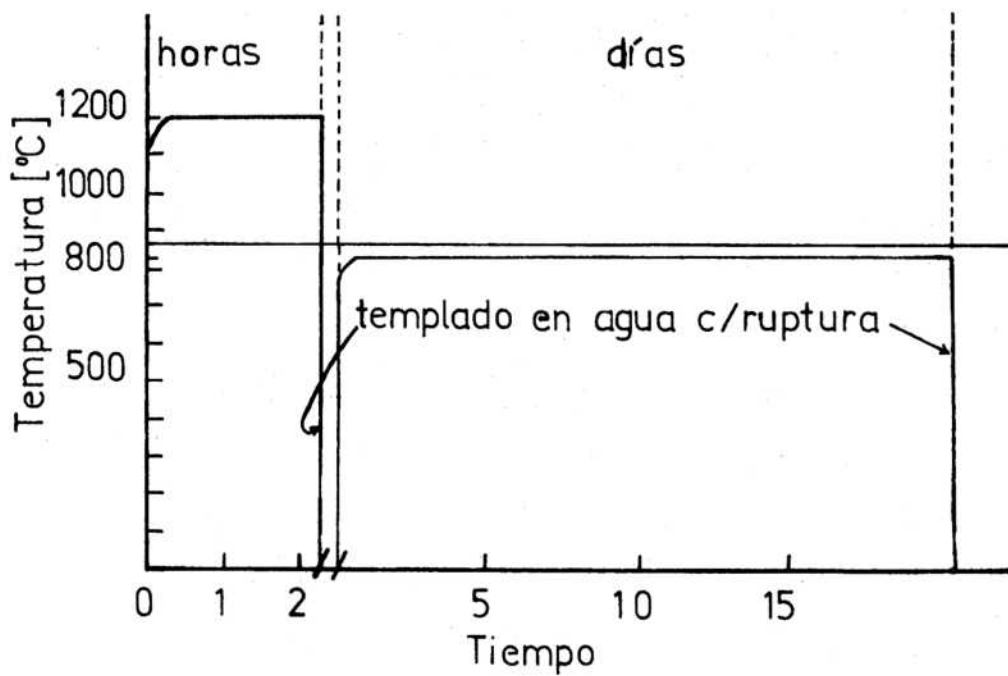


FIG. 2b

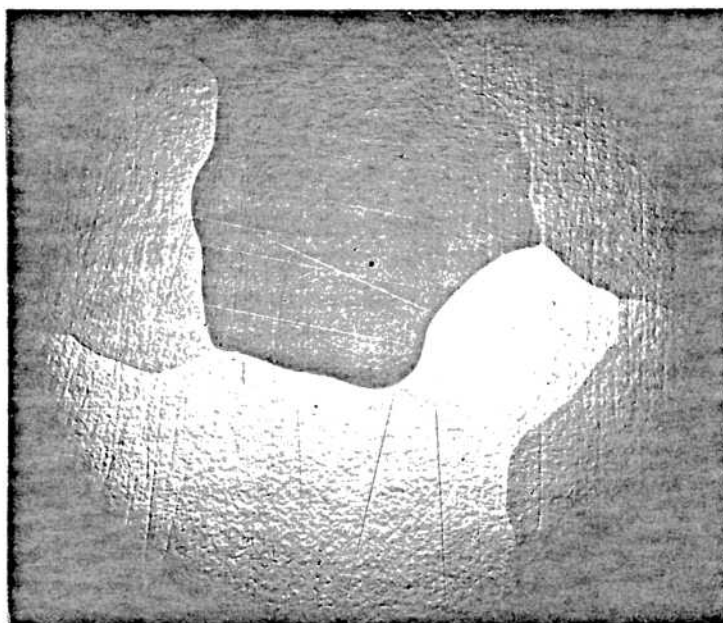


Fig 3a

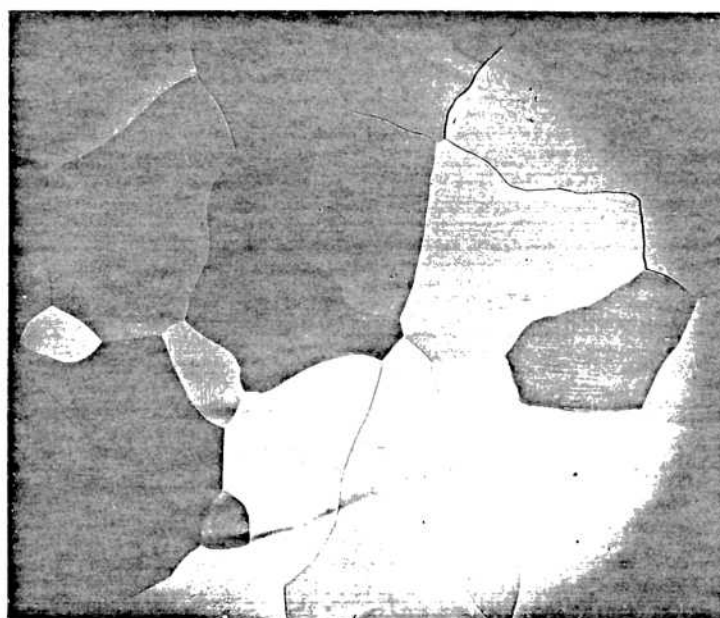


Fig 3b

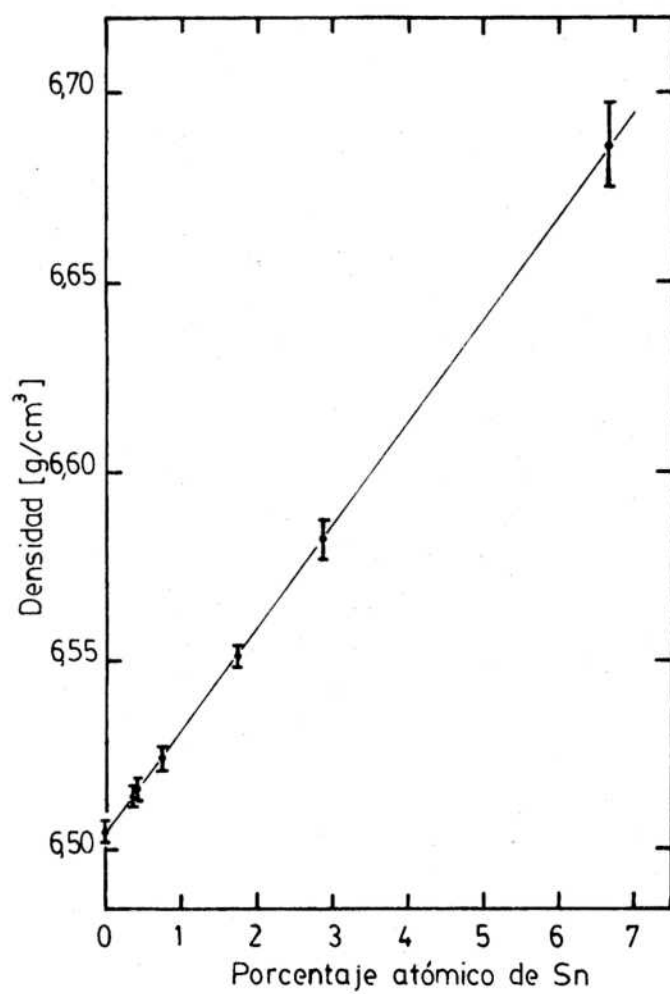


FIG. 4

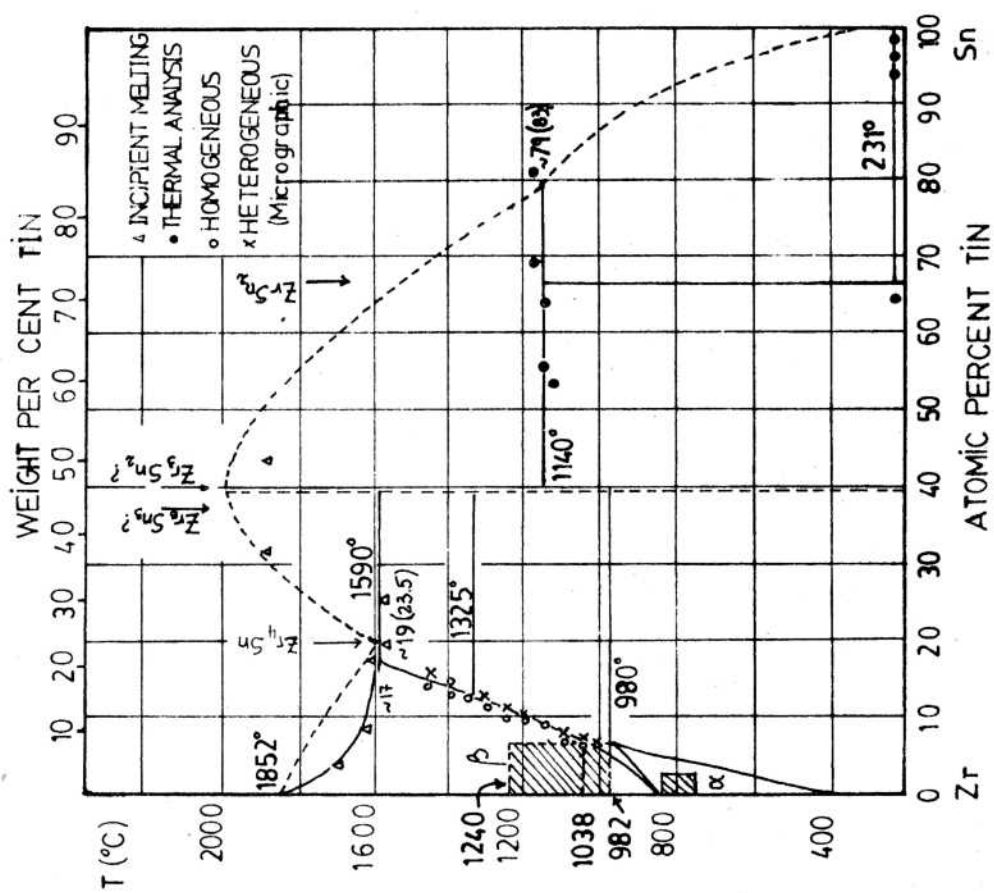


FIG. 5

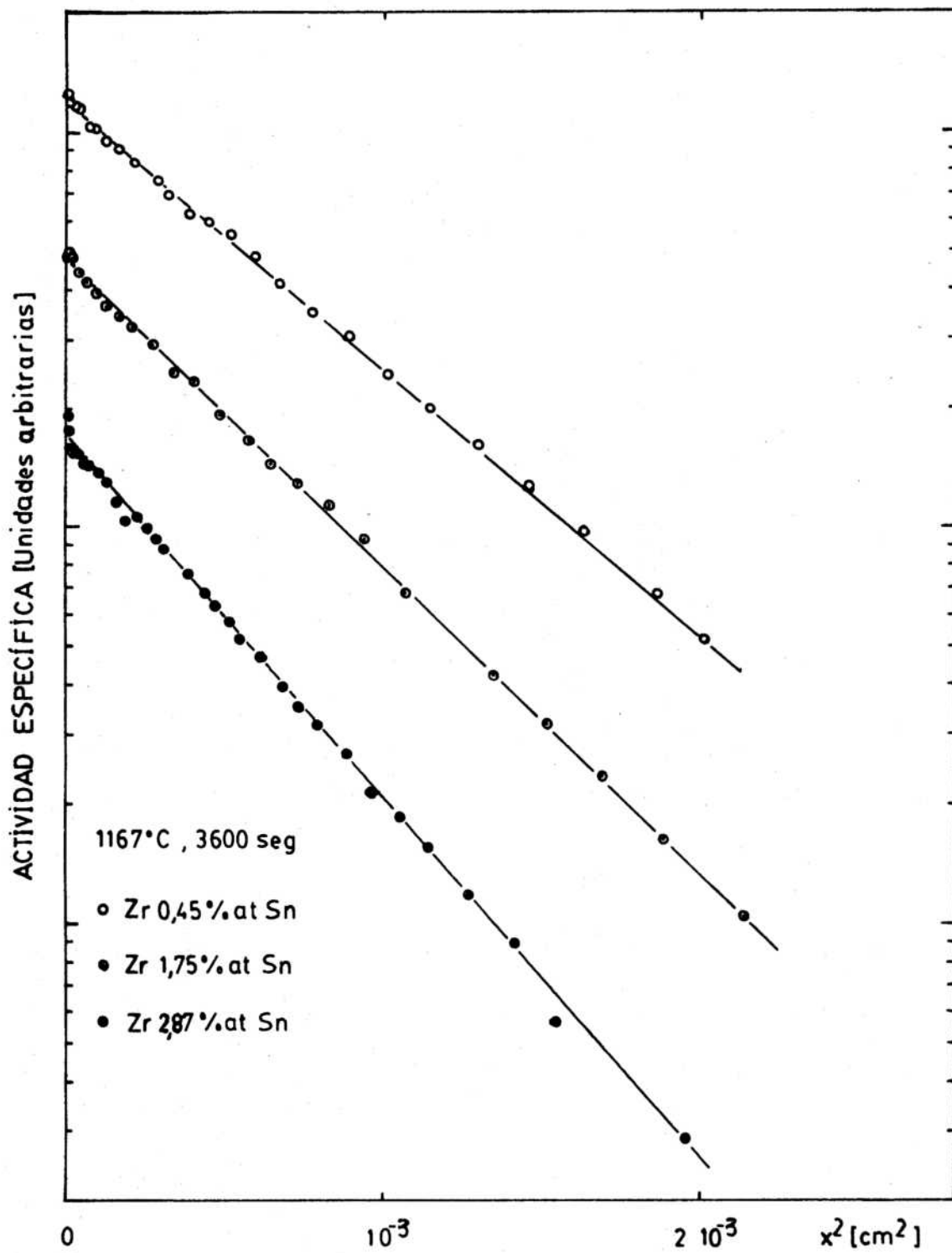


FIG. 6

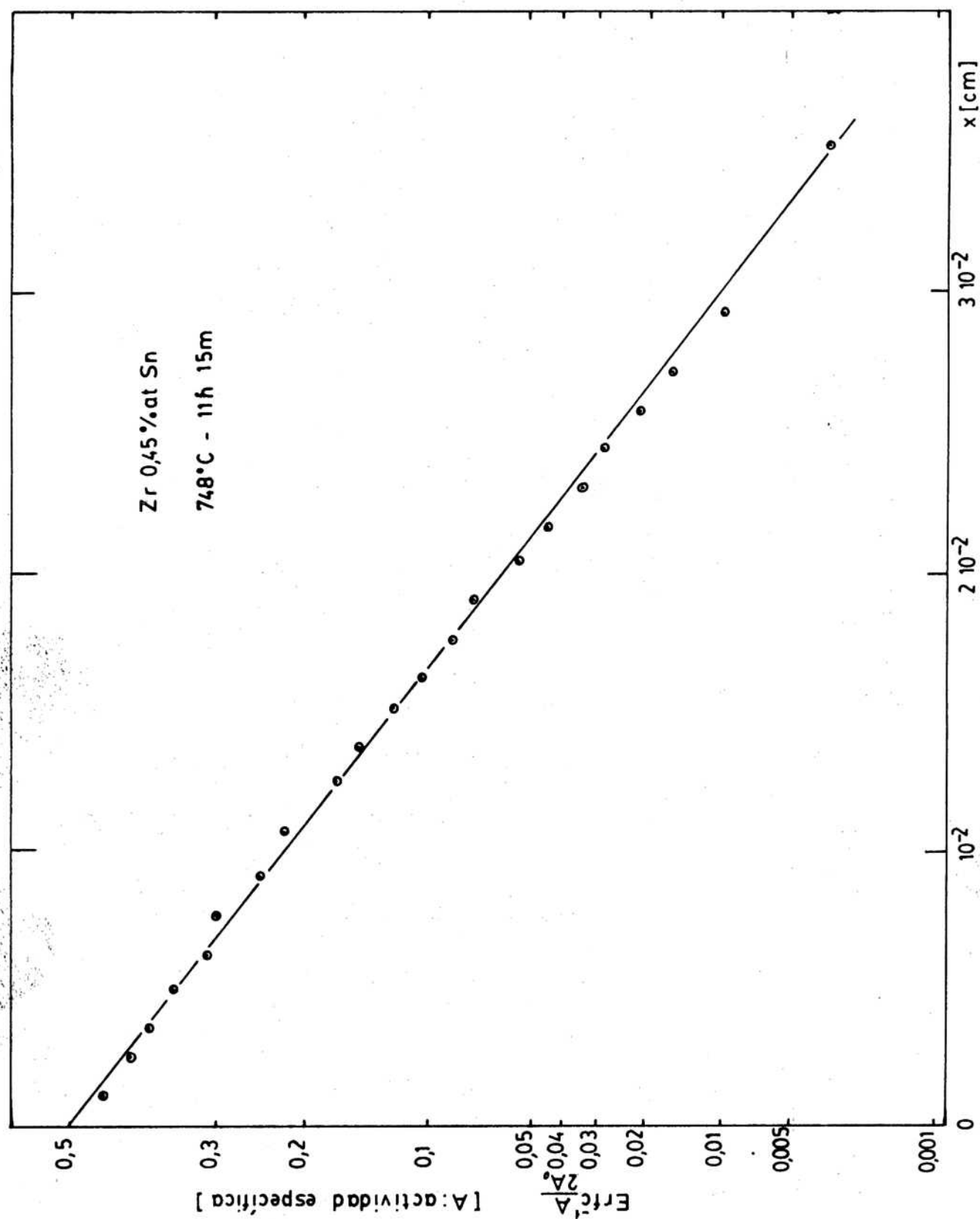


FIG. 6

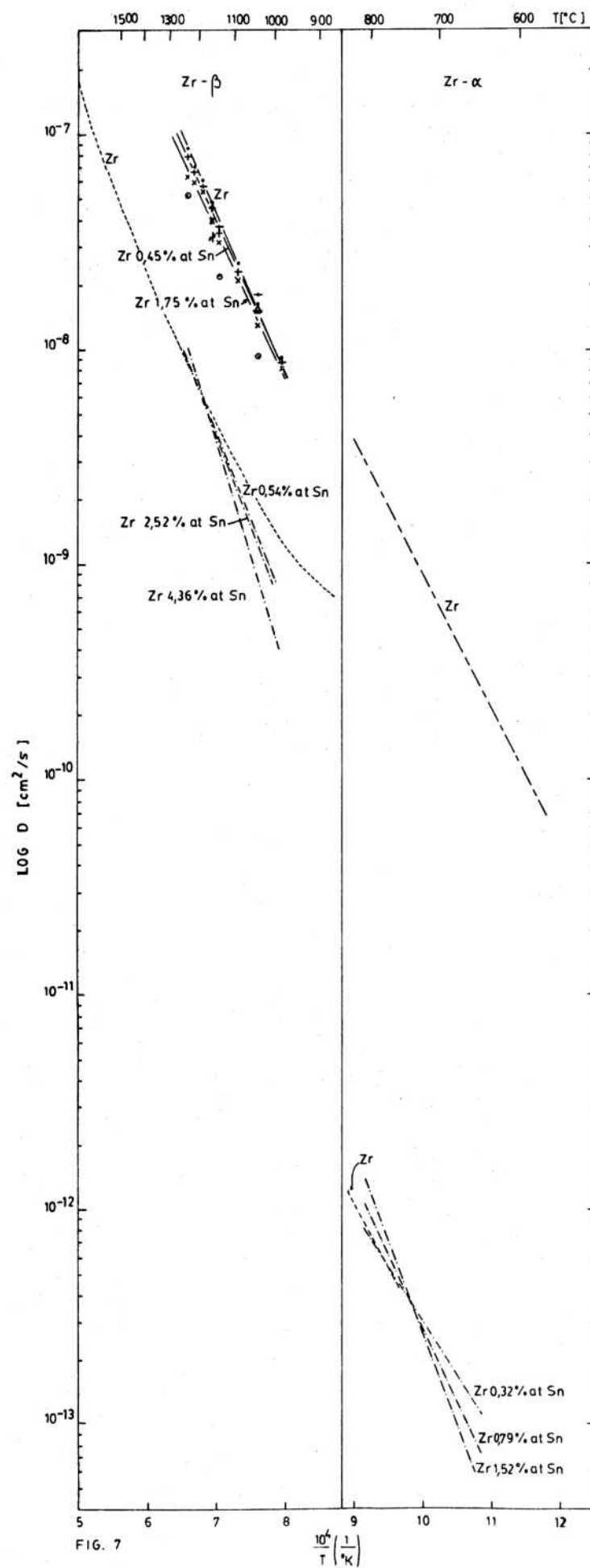


FIG. 7

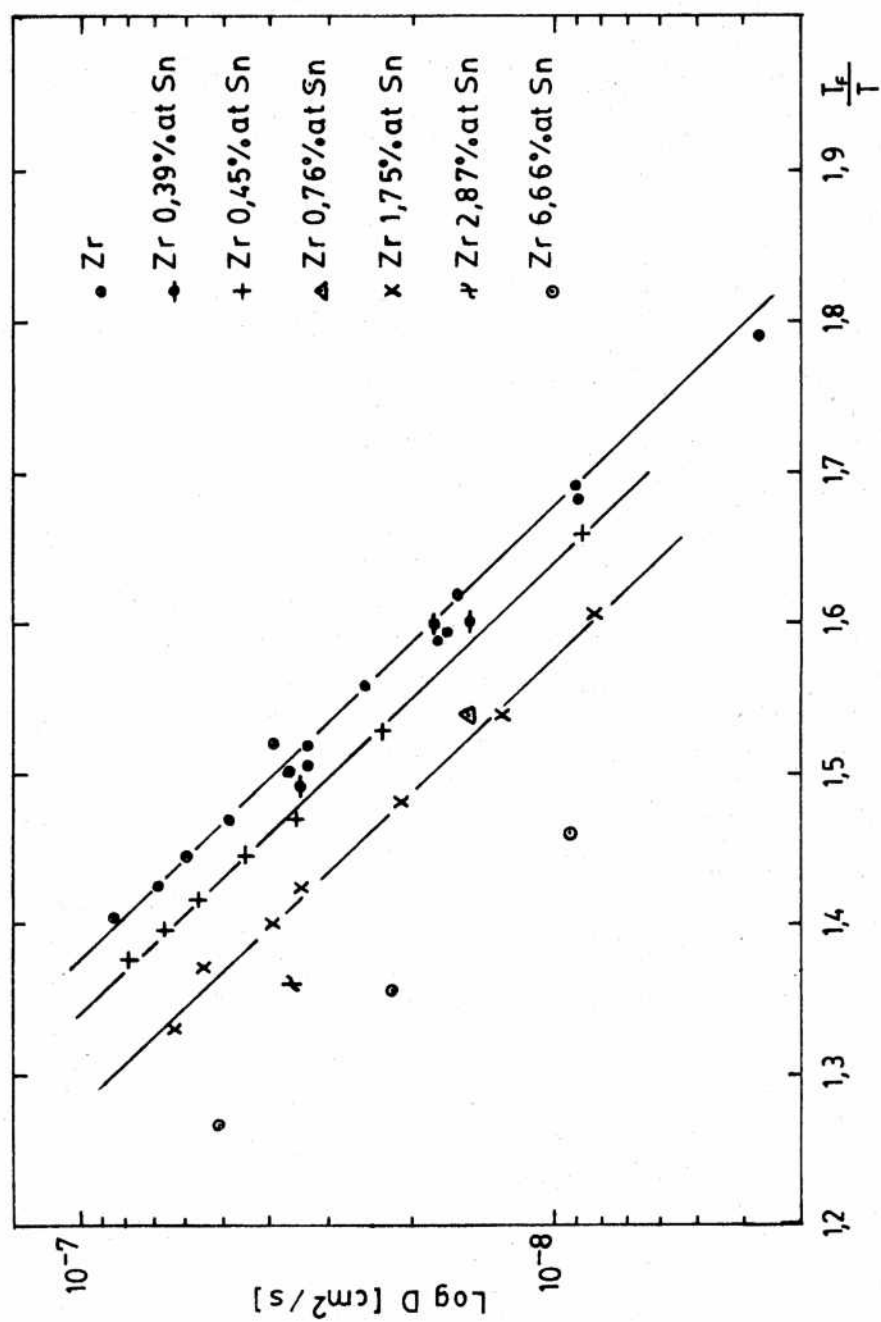


FIG 8

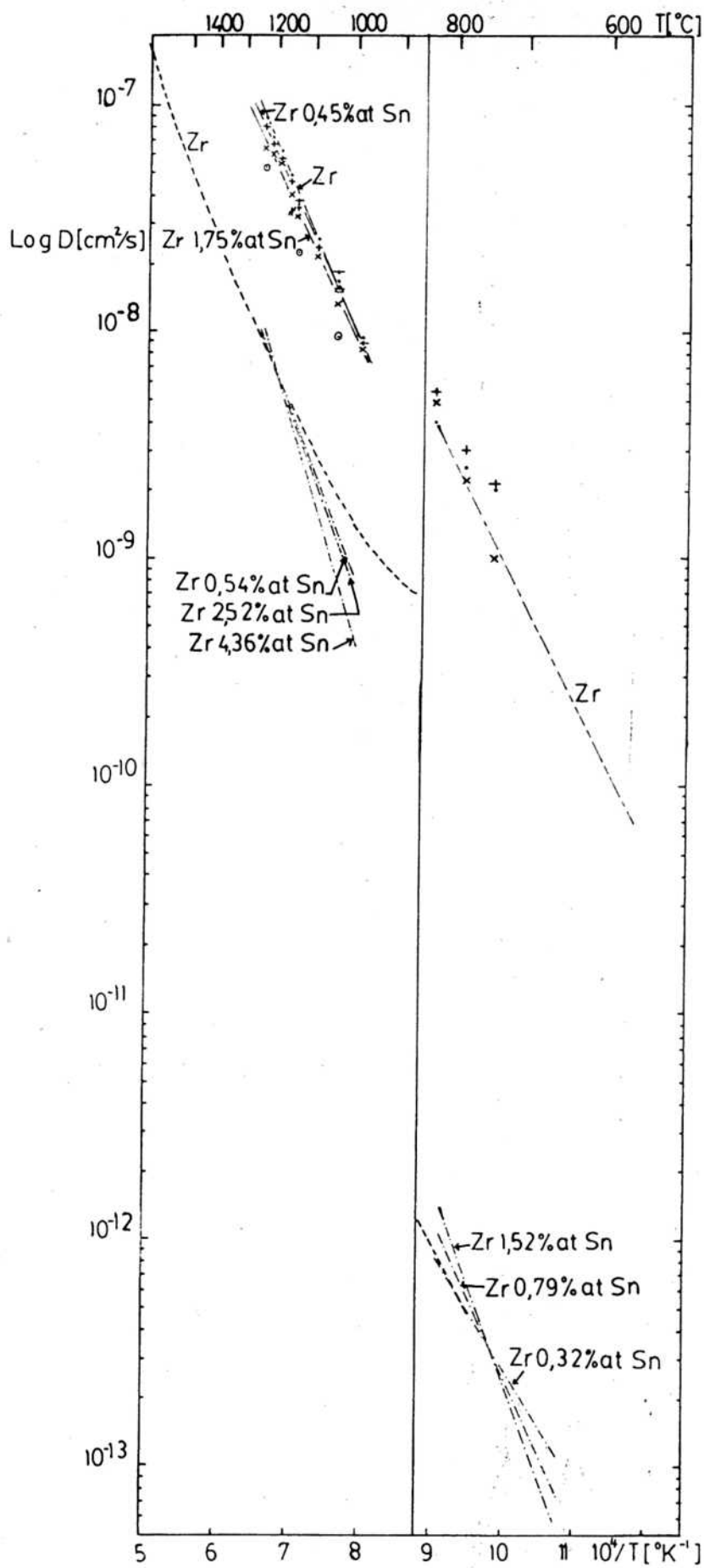


FIG. 7

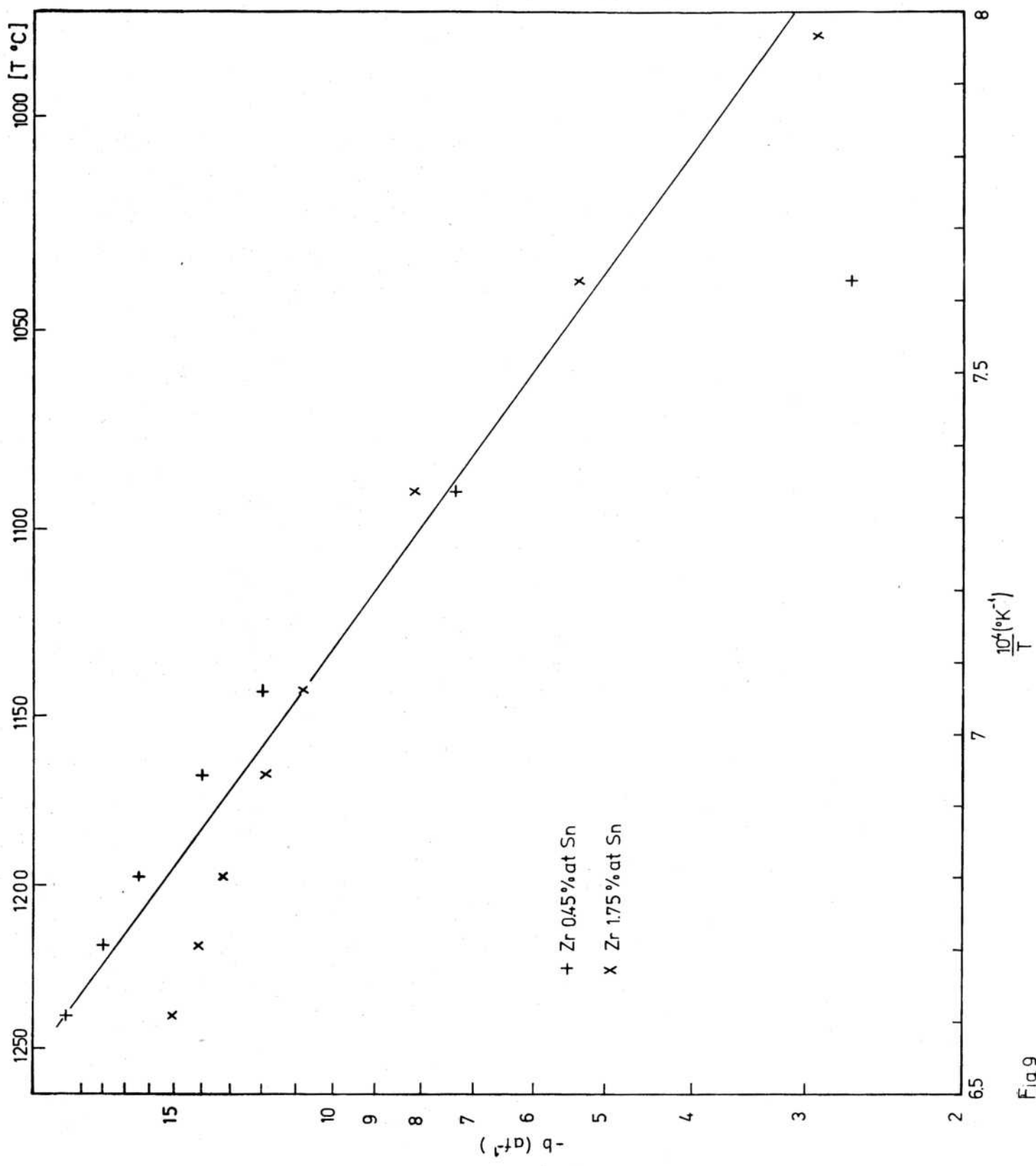


Fig. 9

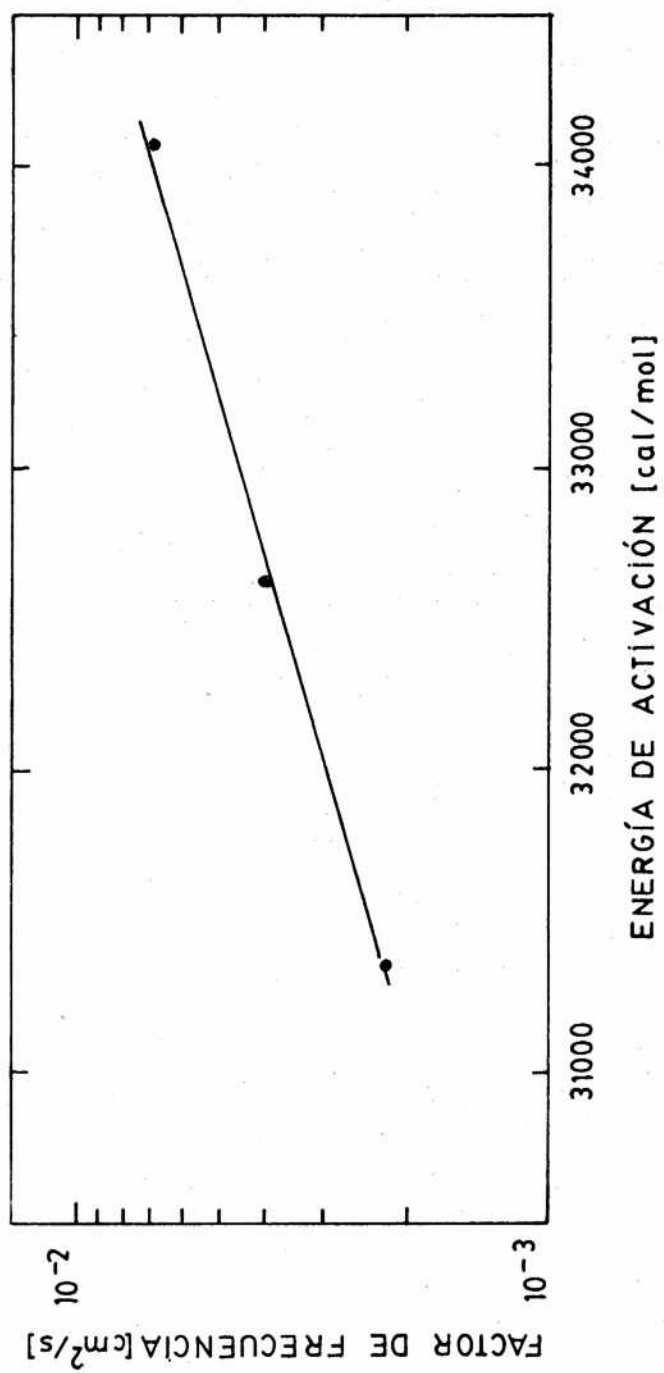


FIG. 10