

PMM/T - 25/95

IT/T - 5/95



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN

COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

MODELIZACIÓN DE LA FORMACIÓN DE LA FASE LÍQUIDA POR INTERACCIÓN SÓLIDO - SÓLIDO DE ZIRCALOY Y ACERO AISI 316

Gabriel E. San Martín

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

**Modelización de la formación de la fase líquida por
interacción sólido-sólido de Zircaloy y acero AISI 316 (*)**

por Lic. Gabriel E. San Martín

Director

Dr. Eduardo A. García

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

1995

A mi hijo

Federico Iván

Agradecimientos:

Agradezco a la Dra. Rosa Piotrkowski, por el estímulo recibido y por la discusión de temas relacionados con esta tesis. Al Lic. Edgardo Moyano, que me dio una importante colaboración con el código de cálculo. Al Dr. Héctor Schilman, por la traducción de subrutinas assembler. Al Dr. Carlos Rodríguez por la discusión sobre zircaloy. A la Dra. Fanny Dymant que gestionó el apoyo necesario para presentar una versión preliminar de este trabajo en la Escola de Inverno Franco/Latino-Americana sobre Difusão em Materiais, Ouro Preto-MG-Brasil, en julio de 1994. Finalmente al Dr. Eduardo García, que fue mi director durante este trabajo.

Expreso mi reconocimiento, además, al Proyecto Multinacional de Materiales de la OEA, que aportó los fondos para mi asistencia a la Escola sobre Difusão y al Departamento Combustibles Nucleares de la CNEA, en donde se desarrolló esta tesis.

RESUMEN

Se realizaron dos modelos que describen la interacción eutéctica entre Zircaloy-4 y acero inoxidable AISI 316 a temperaturas de 1000 a 1300°C. Los datos de entrada son las posiciones instantáneas de las interfases Zircaloy-4/líquido y acero inoxidable/líquido, tomadas de trabajos experimentales. Las hipótesis del primer modelo son: la fase líquida crece por difusión de los elementos principales de cada aleación en el líquido (Fe y Zr), no hay interacción entre estos elementos durante la difusión, no se considera la difusión en el estado sólido ni la convección y se desprecian los cambios de volumen durante la fusión y la interdifusión.

Por medio del modelo desarrollado se puede obtener las concentraciones en las interfases sólido/líquido y los coeficientes de difusión efectivos de Fe y Zr en el líquido. El modelo permite calcular además las cinéticas de formación de fase líquida medidas con capas de óxido de Zr de 0, 10, 20 y 50 micrones de espesor inicial, formadas sobre el Zircaloy para simular las condiciones de operación de un reactor. Los tiempos de espera para el inicio de la reacción, observados experimentalmente en las muestras pre-oxidadas, se calcularon teniendo en cuenta la disolución del óxido.

El segundo modelo considera la difusión de Fe en Zircaloy debido a que el Fe es un difusor rápido en el Zr. Como en el primer modelo, se calculan las concentraciones en las interfases sólido-líquido y los coeficientes de difusión efectivos de Fe y Zr en el líquido. Los resultados obtenidos en este caso dependen de la concentración de Fe en la interfase sólido-líquido del lado del Zircaloy sólido y de la difusividad de Fe en el Zircaloy-4, que se estimó a través de la difusividad de Fe en Zr.

El objetivo de estos modelos es describir la interacción entre Zircaloy-4 y acero inoxidable durante transitorios de alta temperatura como los que podrían ocurrir en el núcleo de un reactor de potencia en caso de accidente.

ÍNDICE

Resumen	
Introducción1
1. Difusión	3
1.1.1 Leyes de Fick3
1.1.2 Coeficientes de difusión6
1.1.3 Factor de correlación7
1.1.4 Teoría atómica de la difusión.8
1.1.5 Mecanismos de difusión.	10
1.1.6 Difusión mutua13
1.1.7 Interdifusión en líquidos15
1.2 Problemas de frontera móvil.	16
1.2.1 Ejemplo de un problema de Stefan sin cambio de densidad en la formación de una nueva fase17
1.2.2 Condición de Stefan.	19
1.2.3 Condición de Stefan desde el sistema de la interfase	21
1.3 Bibliografía	22
2. Modelo sin considerar la difusión en estado sólido.23
2.1 Introducción.23
2.2 Datos experimentales.25
2.3 Desarrollo del modelo.34
2.4 Cálculo de los flujos.39
2.5 Resultados-Discusión.41
2.6 Conclusiones.48
2.7 Referencias.49
3. Modelo considerando la difusión de Fe en Zry-4 sólido.	50
3.1 Desarrollo del modelo.50
3.2 Resultados-Discusión.	56
3.3 Conclusiones.59
3.4 Referencias.	60
4. Conclusiones.61
Apéndice 1 Código de cálculo.	63
Apéndice 2 Diagramas de equilibrio	66

INTRODUCCIÓN

Los reactores nucleares de potencia así como las demás instalaciones nucleares, son sistemas tecnológicos de alto grado de complejidad que requieren estudios para la prevención de accidentes que pudieran tener importantes consecuencias radiológicas tanto para las personas como para el medio.

Para garantizar la confiabilidad de un reactor se adoptan distintos criterios de seguridad. En los últimos años se ha visto que acontecimientos que en principio parecen poco peligrosos tienen consecuencias sumamente graves. Entre ellos se pueden citar las interacciones entre materiales que dan lugar a la formación de fases líquidas, a temperaturas relativamente bajas, capaces de fluir y bloquear los canales de refrigeración del núcleo.

A partir del conocimiento de las interacciones involucradas en los accidentes se estudia su evolución, a escala de laboratorio, tratando de reproducir las condiciones de operación del reactor. En este sentido el Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) de Alemania ha realizado, en los últimos años, numerosos experimentos para analizar distintos procesos de interacción entre materiales del núcleo. Entre otros se ha estudiado la interacción entre Zircaloy e Inconel y entre Zircaloy y acero inoxidable, aleaciones que constituyen las grillas espaciadoras, de las barras de control y de los elementos combustibles.

Los resultados que arrojan los experimentos permiten por una parte, elaborar modelos físicos que dan una explicación racional de los procesos y por otra actualizar los criterios de seguridad para acercarlos cada vez más a la realidad.

En este trabajo se ha estudiado, desde el punto de vista de la difusión, la interacción entre el Zircaloy y el acero inoxidable. Las ecuaciones diferenciales que representan este fenómeno se han resuelto en forma analítica y se ha obtenido el coeficiente de difusión asociado a la interacción. Los resultados hallados se pueden emplear en un código de cálculo para predecir el comportamiento de las aleaciones estudiadas en caso de accidente.

En el capítulo 1 se presenta una introducción a las leyes fenomenológicas de la difusión (leyes de Fick), se explican distintos mecanismos de difusión, se realizan consideraciones sobre la interdifusión de líquidos y finalmente se discute el problema de Stefan.

En el capítulo 2 se describe el experimento realizado en el KfK de Alemania para estudiar la interacción entre el Zircaloy-4 y el acero inoxidable AISI 316. Luego se desarrolla un modelo de difusión en el que se desprecia el flujo en fase sólida respecto del flujo en el líquido. Esta hipótesis se comprueba, a través de los resultados del modelo, para la interacción por encima de los 1100°C. El modelo se aplica tanto a los experimentos realizados cuando el Zry tiene una capa de óxido inicial, para simular las condiciones de funcionamiento del reactor, como cuando la interacción se produce directamente entre las dos aleaciones. Por último, por medio del código DISOL, previamente desarrollado, se calculó el tiempo de disolución de la capa de óxido inicial y se lo comparó con los tiempos de espera previos al comienzo de la interacción, observados experimentalmente.

En el capítulo 3 se presenta un modelo en el que se considera la difusión de Fe en el Zry sólido debido a que el Fe es un difusor rápido en el Zr (y también en el Zry) y por lo tanto su coeficiente de difusión en el Zry alcanza valores comparables a los de difusión en metales líquidos. Además, como se estimó en el capítulo 2, entre 1000 y 1100°C inclusive el flujo de Fe en Zry sólido es del 10 al 15% del flujo de Fe en el líquido. Para resolver este modelo se necesita conocer la concentración de Fe sobre la superficie del Zry sólido. Este valor fue estimado, inicialmente, sobre la base de la solubilidad de Fe en el Zr puro. Con estos valores se obtuvieron gradientes de concentración muy pequeños y por lo tanto coeficientes de difusión extremadamente grandes. Por esto se presentan los resultados del modelo para una concentración media, en el intervalo de temperatura estudiado, de Fe en la superficie del Zry, menor que la solubilidad de Fe tomada del diagrama de equilibrio Zr-Fe. De este modo se obtienen concentraciones y coeficientes de difusión comparables a los del primer modelo.

1 DIFUSIÓN

1.1.1 LEYES DE FICK

Se llama difusión al transporte térmicamente activado de átomos a través de la materia.

Durante la segunda mitad del siglo XIX se realizaron observaciones y experimentos sobre la difusión en gases. En 1855 Adolf Fick publica un trabajo teórico que constituye la base de la teoría fenomenológica de la difusión.

Consideremos, por simplicidad, un sistema isotérmico, isobárico, binario, en una región donde no hay cambios de fase (con solubilidad ilimitada) y en el cual la difusión ocurre en una sola dirección. Para un sistema como éste, Fick estableció que la cantidad de sustancia difusora, que pasa por unidad de tiempo a través de un área unitaria, normal a la dirección de difusión, es proporcional al gradiente de concentración de dicha sustancia. Llamando flujo (J) a la masa por unidad de área y tiempo que atraviesa una superficie, c a la concentración de difusora (masa por unidad de volumen) y x a la coordenada espacial según la dirección de difusión, la primera ley de Fick se puede escribir:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.1)$$

donde c se mide en dimensiones de masa/longitud³, J en masa/(longitud² tiempo) y D es la difusividad o coeficiente de difusión que se introduce como un coeficiente de proporcionalidad y cuyas dimensiones son de longitud²/tiempo. El signo negativo indica que la difusión ocurre en el sentido de mayor a menor concentración.

La ley de Fick tiene la misma forma que la ley de transmisión del calor de Fourier, en la que el flujo de calor es proporcional al gradiente de temperatura, y a la ley de Ohm, en la que el flujo de corriente eléctrica es proporcional al gradiente de potencial eléctrico.

La ley de Fick fue formulada antes de que se tuviera una adecuada base experimental. Los primeros trabajos, realizados en

sistemas gaseosos, mostraron que el coeficiente de difusión no variaba mucho con la concentración. Sin embargo, posteriormente se encontró que en sistemas líquidos y en soluciones sólidas la difusividad depende fuertemente de la composición.

Se puede mostrar la plausibilidad de esta ley a partir de un simple modelo atómico. Sean dos planos adyacentes A y B de área unitaria en un sólido cristalino y supóngase que la difusión ocurre por migración de átomos a través del cristal debido a una serie de saltos no correlacionados al azar. Si en A hay más átomos de una cierta especie que en B, se producirá un flujo neto de A hacia B. Sea b la distancia entre A y B, c_a y c_b las concentraciones de la especie estudiada en A y B, v la frecuencia media con que un átomo salta a otro sitio de la red y p la probabilidad de que un salto dado sea en la dirección considerada. La cantidad de átomos que saltan de A hacia B por unidad de tiempo es $(p v c_a b)$ y en sentido inverso es $(p v c_b b)$ el flujo neto de A hacia B será:

$$J = p v b (c_a - c_b) \quad (1.2)$$

Si $(c_a - c_b)$ es pequeño y una función continua de la coordenada espacial, $(c_a - c_b)/b$ se puede reemplazar por la derivada de c respecto de la coordenada espacial:

$$J = -p v b^2 \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.3)$$

que tiene la forma de la ley de Fick con $D = p v b^2$.

Como ejemplo se puede decir que para una red cúbica (que es isótropa para la difusión) cada sentido de las tres direcciones ortogonales es igualmente probable, por lo tanto $p=1/6$. En el caso de metales fcc la distancia entre primeros vecinos es $b=a/\sqrt{2}$, donde a es el parámetro de red. Para metales bcc es $b=\sqrt{3}a/2$, y para una red cúbica simple es $b=a$. Por lo tanto el coeficiente de difusión queda:

para fcc:	$D_x = D_y = D_z = 1/12 v a^2$
para bcc:	$D_x = D_y = D_z = 1/8 v a^2$

para cúbica simple: $D_x = D_y = D_z = 1/6 v a^2$

El valor de la frecuencia de salto v depende del mecanismo por medio del cual los átomos se mueven en la red.

La ley de Fick (ecuación (1.1)) se puede aplicar sólo si la concentración en cada punto es invariante en el tiempo. Para encontrar una ecuación correspondiente al flujo no estacionario, se considera un volumen cúbico diferencial, tal que por una de sus caras, normal a la dirección x de área A , entra un flujo $J(x)$ y por la opuesta sale un flujo $J(x+\Delta x)$. La diferencia entre ambos flujos multiplicada por el área normal al mismo y por el tiempo es igual a la cantidad de materia acumulada:

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

de donde:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial c}{\partial x}) \quad (1.5)$$

La ecuación (1.5) se denomina en general segunda ley de Fick y se obtiene a partir de la primera ley de Fick y de la conservación de la materia en ausencia de fuentes o sumideros. Si D es independiente de la composición química, la ecuación (1.5) se transforma en:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.6)$$

Es importante tener en cuenta que estas ecuaciones son válidas en el sistema del solvente, es decir si J' es el flujo de la especie que difunde, medido desde el sistema del laboratorio y J es el flujo medido desde el sistema del solvente se puede escribir:

$$J' = J + cv \quad (1.7)$$

donde v es la velocidad de movimiento del solvente respecto del

laboratorio. Un ejemplo debido a Shewmon ilustra este concepto: si sobre el agua corriente de un río se vierte un frasco de tinta, ésta difunde pero además el agua del río se mueve debido a la corriente. El observador que tendrá una directa visión de la difusión será el que se mueva con la corriente y no el que esté en la orilla.

1.1.2 COEFICIENTES DE DIFUSIÓN

Se debe distinguir entre varios tipos de coeficientes de difusión. Cuando en un metal puro los átomos se mueven en la red debido a la agitación térmica se habla de autodifusión. Si bien no puede distinguirse un átomo de otro equivalente en la red, la autodifusión se estudia mediante el uso de un isótopo radiactivo del metal (trazador). La diferencia entre los átomos de la red y el isótopo modifica levemente la difusividad, pero se puede evaluar por medio de un factor de corrección (factor de correlación). Este es el modo más simple para estudiar la difusión ya que cada átomo tiene el mismo entorno. Cuando el difusor es un átomo distinto a los de la red se habla de heterodifusión. En aleaciones homogéneas se puede medir el coeficiente de heterodifusión de cada uno de los componentes. En aleaciones que no son químicamente homogéneas se tiene difusión química que se manifiesta por la disminución de los gradientes de composición. Este es el tipo de difusión que se encuentra más a menudo en los problemas reales, pero es la más difícil de comprender. En este caso no se puede suponer que los saltos de los átomos son al azar pues ellos buscarán la configuración de menor energía. Por ejemplo, en una solución de átomos A y B, si la unión A-B es más fuerte que las uniones A-A y B-B, los átomos de A tenderán a saltar hacia los de B y por lo tanto la frecuencia de salto variará con el entorno de cada átomo, esto es con la composición química. En aleaciones no homogéneas, se define un coeficiente de difusión química que es una medida de la interpenetración de los dos metales de la aleación y que es función de la composición.

En muchos sistemas el coeficiente de difusión sigue una ley de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1.8)$$

donde D_0 es el factor de frecuencia, Q es la energía de activación de difusión y ambos parámetros son independientes de la temperatura. En la Tabla 1.1 se presentan algunos valores experimentales de Q y D_0 .

Tabla 1.1

Parámetros del coeficiente de autodifusión en metales
(Bokshtein 1980)

Metal	Tipo de red	Rango de temperatura (°C)	D_0 (cm^2/s)	Q (kcal/mol)
Cu	FCC	685-1062	0.20	47.1
Au	FCC	704-1048	0.09	41.7
Pb	FCC	174-322	0.28	24.2
Fe α	BCC	700-750	2	60
Fe γ	FCC	1064-1393	0.18	64.5
Zn ^{II}	HCP	240-410	0.13	21.8
Zn ^I	HCP	240-410	0.58	24.3

1.1.3 FACTOR DE CORRELACIÓN

Aún para autodifusión suponer que los saltos de los átomos que difunden son al azar es una simplificación excesiva. Los mecanismos de difusión llevan a que el movimiento sea correlacionado, esto significa que la dirección de un salto no es independiente del salto anterior. Por ejemplo si el mecanismo de difusión es el intercambio del átomo difusor por una vacancia,

existe una gran probabilidad de que el átomo vuelva al sitio inicial ya que con certeza encontrará allí una vacancia con la que se cambió en el salto previo. El factor de correlación f se multiplica por el coeficiente de difusión según se definió en la ecuación (1.3). El factor de correlación es el cociente entre el cuadrado del desplazamiento producido por un número de saltos correlacionados y el desplazamiento luego del mismo número de saltos no correlacionados. El factor f para autodifusión depende de la geometría de la red y del mecanismo de difusión. Su valor está entre 0 y 1 y si bien para autodifusión es independiente de la temperatura, para aleaciones muestra una marcada dependencia de la misma. En la Tabla 1.2 se presentan algunos valores del factor de correlación.

Tabla 1.2

Valores del factor de correlación (Piotrkowski 1994)

Mecanismo	Estructura cristalina	Factor de correlación
Vacancia	Cúbica simple	0.653
	BCC	0.727
	FCC	0.7815
	Diamante	0.5
Divacancia	FCC	0.458
Intersticial	Todas (alta dilución)	1

1.1.4 TEORÍA ATÓMICA DE LA DIFUSIÓN

La migración de una especie en un sólido se produce por el salto ocasional de un átomo de un sitio de equilibrio a otro (salto difusivo). Dichos sitios quedan determinados por las interacciones con los átomos vecinos de la red y constituyen los mínimos de energía potencial. Para los átomos sustitucionales son

los nodos de la red y para los intersticiales, los intersticios, en ellos los átomos pasan la mayor parte del tiempo. A medida que el átomo se mueve de ese sitio en cualquier dirección, se produce un aumento de la energía potencial. Si el átomo adquiere energía suficiente (a partir de fluctuaciones en su energía térmica) y si encuentra un sitio vacante al otro lado de la barrera puede moverse de un sitio a otro. La energía potencial tiene un valor mínimo cuando el átomo que migra está en una posición de equilibrio y un valor máximo cuando está a mitad de camino entre dos posiciones de equilibrio. En este último caso es cuando está más cercano a los otros átomos de la red y la energía de repulsión es máxima. La diferencia de energía potencial entre la posición de equilibrio y el máximo, es la energía de activación para difusión Q . Al estado asociado al máximo se lo llama estado activado. La mayor parte del tiempo el átomo en cuestión vibra alrededor de una posición de equilibrio con una frecuencia dada por:

$$v = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{m} \frac{d^2U}{dx^2} \right) \quad (1.9)$$

Ocasionalmente el átomo que vibra adquiere una energía que iguala o supera la barrera de potencial Q que puede permitirle realizar un salto difusivo. Si se conoce la curva de energía potencial, se conocen tanto v como Q . Llamamos Γ_s a la frecuencia con que un átomo salta a un sitio adyacente particular. La frecuencia con que un átomo salta hacia un sitio vecino de equilibrio cualquiera, o sea la frecuencia de salto total es:

$$\Gamma = \xi \Gamma_s \quad (1.10)$$

donde ξ es el número de primeros vecinos, o sea el número de coordinación.

Consideremos el caso de difusión unidireccional, restringido al flujo entre dos planos vecinos 1 y 2 en una red cúbica simple con espaciado interplanar λ . El flujo neto en un sentido es:

$$J = J_{12} - J_{21} = n_1 \Gamma_{12} - n_2 \Gamma_{21} \quad (1.11)$$

donde Γ_{ij} es la frecuencia de salto del plano i al plano j ,
 n_i es el número de átomos por unidad de área del plano i ,
 c_i es el número de átomos por unidad de volumen: $c_i = n_i / \lambda$,

Si la concentración promedio entre los dos planos es n :

$$n_1 = n - \frac{1}{2} \lambda \frac{dn}{dx} \quad (1.12)$$

$$n_2 = n + \frac{1}{2} \lambda \frac{dn}{dx} \quad (1.13)$$

El flujo neto es:

$$J = -\frac{1}{2} \lambda (\Gamma_{12} + \Gamma_{21}) \frac{dn}{dx} + n (\Gamma_{12} - \Gamma_{21}) \quad (1.14)$$

$$J = -\lambda^2 \Gamma_s \frac{dc}{dx} + \lambda c (\Gamma_{12} - \Gamma_{21}) \quad (1.15)$$

donde:

$$\Gamma_s = \frac{1}{2} (\Gamma_{12} + \Gamma_{21}) \quad (1.16)$$

así se recupera la ley de Fick (ecuación (1.1)), desde el sistema del laboratorio, cuando el solvente se mueve respecto de aquél con una velocidad v (ecuación (1.7)) considerando:

$$D = \lambda^2 \Gamma_s \quad y \quad v = \lambda (\Gamma_{12} - \Gamma_{21}) \quad (1.17)$$

1.1.5 MECANISMOS DE DIFUSIÓN

Existen distintos mecanismos por medio de los cuales un átomo de soluto se mueve en la red del solvente:

a. Intercambio directo: dos átomos vecinos intercambian posiciones. Este mecanismo es improbable para estructuras compactas, pues involucraría distorsiones grandes y por lo tanto energías de activación demasiado elevadas (Figura 1.1).

b. Intercambio cíclico o de anillo: N átomos intercambian posiciones simultáneamente; la energía involucrada es mucho menor pero el mecanismo sigue siendo poco probable en estructuras compactas debido a los vínculos impuestos al movimiento colectivo. En metales líquidos y aleaciones amorfas es probable que operen mecanismos cooperativos.

Algunos mecanismos involucran defectos puntuales. Un cristal contiene defectos puntuales en equilibrio térmico: vacancias, divacancias e intersticiales. Debido a la presencia de estos defectos los átomos se pueden mover sin producir grandes distorsiones en la red.

c. Mecanismos intersticiales: los átomos se mueven de un sitio intersticial a otro (Figura 1.1). Generalmente átomos pequeños como el H y el C difunden a través de la red por este mecanismo. El mecanismo de intersticialidad (Figura 1.1) consiste en el movimiento de un átomo de un sitio intersticial a uno sustitucional y viceversa. A temperaturas altas este mecanismo contribuye a la difusión de la Ag en haluros de Ag. En metales y aleaciones con estructura compacta la energía de formación de intersticiales es tan grande que la concentración de estos defectos en equilibrio es despreciable. La situación es diferente cuando el material está fuera de equilibrio: irradiado o deformado plásticamente. En estas condiciones se crean pares de Frenkel, intersticial y vacancia, y ambos defectos contribuyen a la difusión. En metales y aleaciones el átomo intersticial no está centrado en la posición intersticial: tiene una configuración de desdoblamiento llamado "dumbbell" alrededor de un sitio estable. A temperaturas bajas, bajo irradiación, el intersticial adopta una configuración de "crowdion"; a temperaturas mayores el crowdion se convierte en un intersticial desdoblado.

d. Mecanismos de vacancia: en metales y aleaciones cerca del punto de fusión, la concentración de vacancias varía entre 10^{-3}

y 10^{-4} . Estas vacancias permiten que los átomos se muevan fácilmente y es el mecanismo que opera en la mayoría de los casos (Figura 1.1). Además de las monovacancias existen los agregados de vacancias que contribuyen a la difusión. La relación di/monovacancias generalmente crece con la temperatura. En aleaciones diluidas existe a menudo una ligadura entre los solutos y las vacancias y estos complejos soluto-vacancia también contribuyen a la difusión. El mecanismo de relajación es una variante del mecanismo de vacancia. El átomo se mueve por la reubicación dentro de una región distorsionada por uno o más defectos puntuales.

e. Mecanismos mixtos: para algunos sistemas fue necesario pensar en mecanismos más complejos para poder explicar la difusión anormalmente alta. El modelo disociativo supone que el difusor rápido se disuelve tanto sustitucional como intersticialmente; el transporte de masa se debe entonces a un mecanismo mixto vacancia-intersticial-impureza.

f. Defectos extendidos: los defectos lineales (dislocaciones) y superficiales (bordes de grano, interfases y superficies libres) son regiones menos ordenadas donde la difusión es más fácil que en el volumen del cristal. Estos caminos preferenciales se llaman cortocircuitos. Los mecanismos de difusión no son aún del todo conocidos y constituyen un tema de investigación actual.

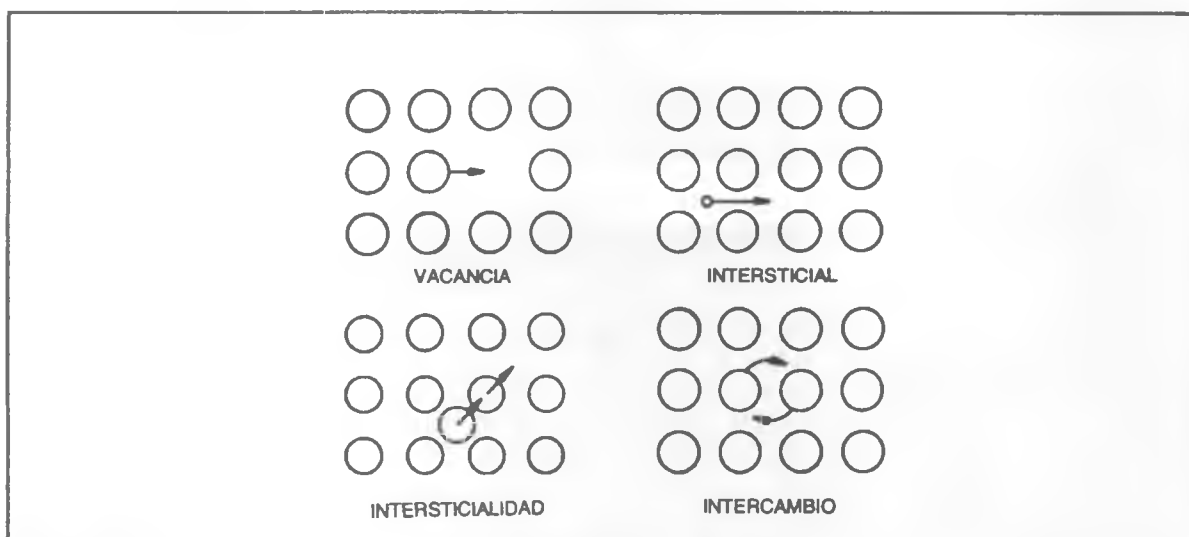


Figura 1.1

1.1.6 DIFUSIÓN MUTUA

Sea un experimento de difusión en el cual el coeficiente de difusión varía con las coordenadas espaciales, es decir con la concentración del elemento difusor. El problema unidimensional se resuelve por medio de la segunda ley de Fick (ecuación (1.5)):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1.18)$$

Para hallar la dependencia del coeficiente de difusión mutua D_m con la concentración, a partir de la curva experimental de concentración, se emplea el método de Boltzmann-Matano.

Este método se basa en que si las condiciones iniciales y de borde pueden ser expresadas en función de $\lambda = x/\sqrt{t}$, la solución de la ecuación de difusión también es función sólo de x/\sqrt{t} y es única. Para aplicar el método de Boltzmann-Matano se debe tener una distribución inicial de concentración continua. Por ejemplo, si inicialmente todo el soluto está sobre la superficie del solvente, las condiciones son: $c(x=0, t=0) = \delta(0)$, $c(\infty, t) = 0$ que no se pueden expresar en términos de x/\sqrt{t} .

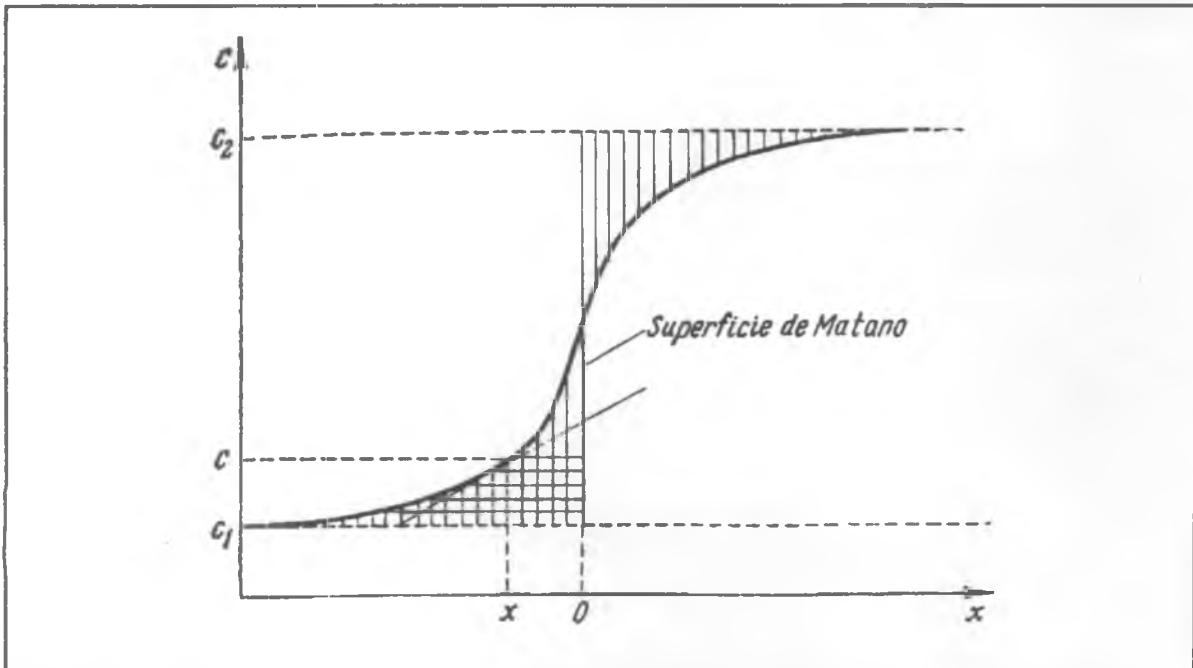


Figura 1.2

En la Figura 1.2 se grafica la distribución de la concentración de un componente de la solución sólida formada luego de un recocido entre dos muestras seminfinitas. Inicialmente, a la izquierda del origen la concentración de la especie estudiada era c_1 , a la derecha, c_2 , es decir $c(x,t=0)=c_1$ para x en el intervalo $(-\infty,0)$ y $c(x,t=0)=c_2$ para x en el intervalo $(0,\infty)$. Además se cumple que $\partial c/\partial x=0$ en $-\infty$ y ∞ , en todo instante. La superficie de Matano es el plano por el cual pasan cantidades iguales de materia en ambos sentidos. En general no coincide con la separación inicial. Si definimos $\lambda=x/\sqrt{t}$, cuyas derivadas son: $\partial\lambda/\partial x=1/\sqrt{t}$, $\partial\lambda/\partial t=-\lambda/2t$, se puede escribir:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x} &= \frac{d}{d\lambda} \frac{\partial\lambda}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{d}{d\lambda} \\ \frac{\partial}{\partial t} &= \frac{d}{d\lambda} \frac{\partial\lambda}{\partial t} = -\frac{\lambda}{2t} \frac{d}{d\lambda}\end{aligned}\tag{1.19}$$

Reemplazando estas ecuaciones en la segunda ley de Fick (ecuación (1.5)) se obtiene:

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dc}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} (D_m(c) \frac{dc}{d\lambda})\tag{1.20}$$

Si se integra esta ecuación entre c_1 y c :

$$-\int_{c_1}^c \frac{\lambda}{2} \frac{\partial c}{\partial \lambda} = \int_{-\infty}^{\lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda} (D_m(c) \frac{\partial c}{\partial \lambda}) = D_m(c) \left(\frac{\partial c}{\partial \lambda} \Big|_c - \frac{\partial c}{\partial \lambda} \Big|_{c_1} \right)\tag{1.21}$$

Como $\partial c/\partial \lambda$ evaluado en el punto donde la concentración es igual a c_1 , es decir en $-\infty$, vale cero, se puede escribir D_m en función de la curva de concentración:

$$D_m(c) = -\frac{1}{2} \frac{\int_{c_1}^c \lambda dc}{\frac{dc}{d\lambda} \Big|_c} = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{c_1}^c x dc}{\frac{dc}{dx} \Big|_c}\tag{1.22}$$

A partir de la ecuación anterior y del gráfico de la concentración de soluto en función de la posición, midiendo el área entre c_1 y c , y la pendiente de la curva en c se puede hallar punto a punto el coeficiente de difusión mutua $D_m(c)$.

1.1.7 INTERDIFUSIÓN DE LÍQUIDOS

Sean dos líquidos A y B que difunden entre sí en un recipiente cerrado y sin cambio de volumen en la mezcla. Los flujos de A y B están definidos por:

$$\begin{aligned} J_A &= -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \\ J_B &= -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} \end{aligned} \quad (1.23)$$

donde J representa los flujos de cada líquido, D los coeficientes de difusión y c las concentraciones. Los flujos se definen en una sección a través de la cual el volumen total de cada lado de la misma permanece constante. Se describe el experimento desde un sistema fijo al recipiente.

El volumen transferido por unidad de área y de tiempo de cada difusor es:

$$\begin{aligned} -D_A V_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \\ -D_B V_B \frac{\partial c_B}{\partial x} \end{aligned} \quad (1.24)$$

donde V representa, en cada caso, el volumen específico de cada difusor.

En la sección a través de la cual no hay transferencia neta de volumen se cumple:

$$D_A V_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B V_B \frac{\partial c_B}{\partial x} = 0 \quad (1.25)$$

El volumen de A por unidad de volumen de solución es $V_A c_A$, y el de B es $V_B c_B$, como los únicos componentes de la solución son A y B se puede escribir:

$$c_A V_A + c_B V_B = 1 \quad (1.26)$$

Derivando la ecuación anterior respecto de la posición:

$$V_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + V_B \frac{\partial c_B}{\partial x} = 0 \quad (1.27)$$

que junto con la condición de sección sin transferencia neta de volumen (ecuación (1.25)) lleva a:

$$D_A = D_B \quad (1.28)$$

Por lo tanto un sistema de dos componentes sin cambio de volumen en la mezcla, puede ser descrito en términos de un solo coeficiente de difusión, que puede ser función de la composición. Dicho coeficiente se denomina coeficiente de difusión mutua y es análogo al de interdifusión de gases.

1.2 PROBLEMAS DE FRONTERA MÓVIL

En los problemas de frontera móvil o problemas de Stefan, se estudia un sistema formado por al menos dos fases separadas por una superficie (interfase), que puede desplazarse de acuerdo con alguna ley.

En un problema de transferencia de calor, se estudia la distribución de temperatura en cada punto de cada una de las fases, de acuerdo con la ecuación de difusión del calor. Si una fase es sólida y la otra líquida, en proceso de solidificación o de fusión, la interfase es la superficie donde se produce el cambio de estado y por lo tanto se encuentra a una temperatura

constante. Su posición en cada instante es una incógnita del problema y su ley de movimiento resulta de la conservación de la energía.

En un problema de transferencia de materia, se estudia la distribución de un soluto en cada una de las fases, donde se deben cumplir las ecuaciones de difusión de materia. La interfase se mueve de acuerdo con la conservación de la materia.

Cuando el soluto alcanza la interfase y la atraviesa, encuentra un medio con diferente estructura microscópica, distintas propiedades de la red cristalina y por lo tanto diferentes coeficiente de difusión y solubilidad. Entonces aparece un cambio abrupto en la distribución de concentración de soluto, de su gradiente o de ambos.

1.2.1 EJEMPLO DE UN PROBLEMA DE STEFAN SIN CAMBIO DE DENSIDAD EN LA FORMACIÓN DE UNA NUEVA FASE

Sea el caso de la interacción de un gas con un metal en el que, por una parte, se forma una capa superficial de compuesto y por otra, se disuelve el gas en el metal. El gas difunde a través de la capa superficial y en la interfase compuesto-metal en parte forma más compuesto y en parte se disuelve en el metal. Supóngase, además, que este proceso está controlado por la difusión del elemento gaseoso en ambas fases. Se considera, además, que la difusión ocurre en un medio seminfinito y que la superficie en $x=0$ se mantiene a una concentración constante c_1 . En un instante t , la posición de la interfase compuesto-metal es $x=\xi(t)$. Como primera aproximación se supone que la densidad de átomos de metal no varía al formarse el compuesto. Esto implica que la superficie externa (gas-sólido) se mantiene inmóvil con respecto a un sistema de coordenadas fijo al metal.

En la zona $0 < x \leq \xi$ (Figura 1.3) se debe cumplir:

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} \quad (1.29)$$

donde $C_I(x, t)$ y D_I son la concentración y coeficiente de difusión

del gas en esta zona. En la zona $x \geq \xi$ se debe satisfacer:

$$\frac{\partial C_{II}}{\partial t} = D_{II} \frac{\partial^2 C_{II}}{\partial x^2} \quad (1.30)$$

donde $C_{II}(x, t)$ y D_{II} son la concentración y coeficiente de difusión correspondientes. Las condiciones de contorno de este problema son:

$$\begin{array}{llll} C_I = c_1 & \text{en } x=0 & ; & C_I = c_2 & \text{en } x=\xi \\ C_{II} = c_3 & \text{en } x=\xi & ; & C_{II} = 0 & \text{en } x=\infty \end{array} \quad (1.31)$$

El perfil de concentración del soluto en las dos fases tiene la forma que se muestra en la Figura 1.3.

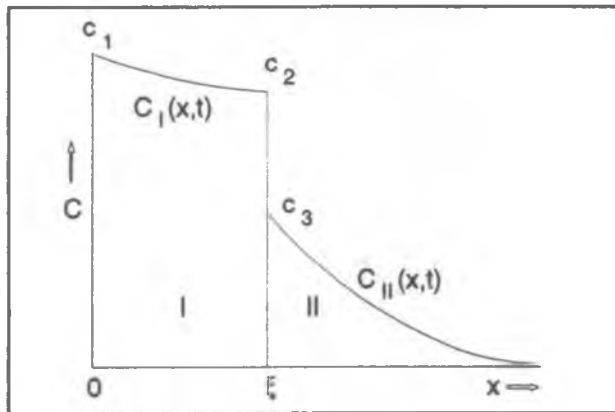


Figura 1.3

Las soluciones de las ecuaciones (1.29) y (1.30) que verifican las condiciones de contorno son:

$$C_I = c_1 + A \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_I t}}\right) ; \quad C_{II} = B \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{II} t}}\right) \quad (1.32)$$

donde A y B son constantes que se obtienen a partir de las condiciones de contorno. Para que éstas se cumplan con c_2 y c_3 constantes, es necesario que $\xi/2\sqrt{D_I t}$ y $\xi/2\sqrt{D_{II} t}$ también lo sean.

Para ello se define la constante:

$$Y = \frac{\xi}{2\sqrt{D_I t}} \quad (1.33)$$

entonces, a cada temperatura, ξ es proporcional a $t^{1/2}$. Esta es una característica típica de las cinéticas parabólicas, que se obtienen cuando el proceso está gobernado por la difusión.

La concentración de soluto se puede escribir:

$$C_I(x, t) = c_1 - \frac{c_1 - c_2}{\text{erf}(\gamma)} \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_I t}}\right) \quad (1.34)$$

$$C_{II}(x, t) = \frac{c_3}{\text{erfc}(\gamma\phi)} \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{II} t}}\right)$$

donde:

$$\phi = \sqrt{\frac{D_I}{D_{II}}} \quad (1.35)$$

Si se conocen las concentraciones de equilibrio c_1 , c_2 , y c_3 y los coeficientes de difusión del soluto en cada fase, el perfil de concentraciones se puede calcular en función de la posición de la interfase ξ .

1.2.2 CONDICIÓN DE STEFAN

Para obtener la posición de la interfase es necesario plantear la condición de Stefan.

Como se supuso que la formación de una nueva fase no produce cambio de volumen, el único movimiento del soluto respecto de un sistema de coordenadas fijo en el laboratorio es debido a difusión. Su flujo a través de una superficie se expresa como $J = -D \partial c / \partial x$. Si esa superficie se elige en un plano dentro de una fase, dado que la concentración es una función continua con derivada continua, el flujo a ambos lados de la superficie es el mismo. Pero si se elige el plano de la interfase, debido a la discontinuidad del coeficiente de difusión, de la concentración y de su derivada, el flujo también sufre un salto en ese plano. La diferencia entre los valores de J a ambos lados de la interfase produce su desplazamiento. Esto se expresa, como se puede ver en Figura 1.4, según:

$$J_e - J_s = \Delta c \frac{d\xi}{dt} \quad (1.36)$$

que se designa habitualmente como condición de Stefan, donde J_e es el flujo entrante de la especie difusora y J_s es el flujo saliente de la interfase, calculados como:

$$J_e = -D_I \left[\frac{\partial C_I}{\partial x} \right]_{x=\xi} \quad \text{y} \quad J_s = -D_{II} \left[\frac{\partial C_{II}}{\partial x} \right]_{x=\xi} \quad (1.37)$$

de donde:

$$-D_I \left[\frac{\partial C_I}{\partial x} \right]_{x=\xi} + D_{II} \left[\frac{\partial C_{II}}{\partial x} \right]_{x=\xi} = \Delta c \frac{d\xi}{dt} \quad (1.38)$$

Suponiendo conocidas las concentraciones c_1 , c_2 , y c_3 y los coeficientes de difusión D_I y D_{II} , la ecuación (1.38) junto con las dos ecuaciones (1.34) forman un sistema de tres ecuaciones trascendentes con tres incógnitas: C_I , C_{II} y γ .

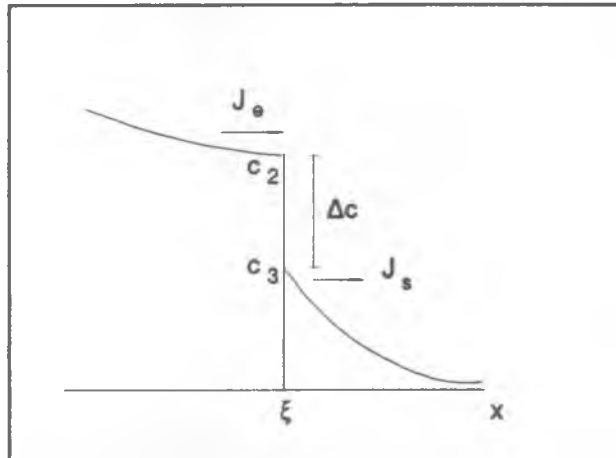


Figura 1.4

Si se derivan las ecuaciones (1.34) se obtienen:

$$\left[\frac{\partial C_I}{\partial x} \right]_{x=\xi} = - \frac{c_1 - c_2}{\sqrt{\pi D_I t}} \frac{e^{-\gamma^2}}{\text{erf}(\gamma)} \quad (1.39)$$

$$\left[\frac{\partial C_{II}}{\partial x} \right]_{x=\xi} = - \frac{c_3}{\sqrt{\pi D_{II} t}} \frac{e^{-(\gamma\phi)^2}}{\operatorname{erfc}(\gamma\phi)} \quad (1.40)$$

y de la ecuación (1.33) se calcula la velocidad de la interfase:

$$\frac{d\xi}{dt} = \gamma \sqrt{\frac{D_I}{t}} \quad (1.41)$$

reemplazando en (1.38) resulta:

$$(c_1 - c_2) \frac{e^{-\gamma^2}}{\gamma \operatorname{erf}(\gamma)} - c_3 \frac{e^{-(\gamma\phi)^2}}{\gamma\phi \operatorname{erfc}(\gamma\phi)} = (c_2 - c_3) \sqrt{\pi} \quad (1.42)$$

de la que se obtiene el valor de γ usando métodos numéricos para resolver ecuaciones trascendentes.

Tanto los coeficientes de difusión como las concentraciones de equilibrio en las interfaces son funciones de la temperatura, por lo tanto el valor de γ para un proceso isotérmico es constante.

1.2.3 CONDICIÓN DE STEFAN DESDE EL SISTEMA DE LA INTERFASE

Si en el ejemplo anterior, el sistema de coordenadas está fijo a la interfase, ambas fases se ven en movimiento con velocidad $-d\xi/dt$. El flujo debe considerar entonces, un término de difusión, y otro que represente el movimiento de las fases. Si $d\xi/dt > 0$, movimiento de la interfase hacia la derecha en el sistema del laboratorio, desde la interfase se ve a las fases I y II desplazándose hacia la izquierda. Los átomos de difusor efectúan sus saltos en la red de la fase I en la proporción dada por $-D_I (\partial C_I / \partial t)_{\xi}$, pero además la red se corre hacia atrás. Por lo tanto, el flujo que llega a la interfase se expresa como:

$$J'_e = -D_I \left[\frac{\partial C_I}{\partial x} \right]_{x=\xi} - c_2 \frac{d\xi}{dt} \quad (1.43)$$

Lo mismo ocurre con la fase II. El flujo que se aleja de la interfase es también menor que el dado sólo por el término difusivo. El flujo saliente está dado por:

$$J'_s = -D_{II} \left[\frac{\partial C_{II}}{\partial x} \right]_{x=\xi} - c_3 \frac{d\xi}{dt} \quad (1.44)$$

Como en el plano de la interfase no hay fuentes ni sumideros, ambos flujos, J'_e y J'_s , deben ser iguales, entonces:

$$-D_I \left[\frac{\partial C_I}{\partial x} \right]_{x=\xi} - c_2 \frac{d\xi}{dt} = -D_{II} \left[\frac{\partial C_{II}}{\partial x} \right]_{x=\xi} - c_3 \frac{d\xi}{dt} \quad (1.45)$$

que coincide con la ecuación (1.38), en la que $\Delta c = c_2 - c_3$, lo cual es un resultado esperado ya que el flujo no puede depender del sistema de coordenadas en que se lo mida.

1.3 BIBLIOGRAFÍA

- Bokshtein, B.S., 1980 Difusión en metales, MIP, MÓCKBA.
- Burke, J., 1965 The kinetics of phase transformation in metals, Pergamon Press, Oxford.
- Crank, J., 1975 The mathematics of diffusion, Clarendon Press, Oxford.
- Denis, A., 1992 Problemas de difusión y de frontera móvil en aleaciones de uso nuclear, Tesis de doctorado, Universidad de Buenos Aires.
- Piotrkowski, R., 1994 Curso de doctorado: Propiedades térmicas de los metales, Difusión, FCEN, Universidad de Buenos Aires.

2 MODELO SIN CONSIDERAR LA DIFUSIÓN EN ESTADO SÓLIDO

2.1 INTRODUCCIÓN

Durante un accidente severo por pérdida de refrigerante (LOCA) la temperatura máxima admisible de diseño de un reactor nuclear de potencia tipo PWR es de 1200°C. Por encima de este valor los materiales del núcleo comienzan a fundirse. Sin embargo, en trabajos experimentales recientes (Hofmann 1990,1994) se muestra la formación de fases líquidas en los sistemas Zry 4-Inconel y Zry 4-acero inoxidable AISI 316, a temperaturas desde 1000°C debido a interacciones eutécticas entre los componentes. Es de interés estudiar el sistema Zry 4-AISI 316 ya que en general las barras de control de los reactores PWR (y también de algunos HWR) están constituidas por una aleación de gran capacidad de absorción de neutrones (80% Ag, 15% In, 5% Cd) envainada en acero inoxidable, y éste a su vez en un tubo guía de Zry 4 (Figura 2.1). Si bien ambos tubos están separados de modo tal que entre ellos circula el refrigerante, debido a la alta temperatura pueden flexionarse, ponerse en contacto y reaccionar los componentes.

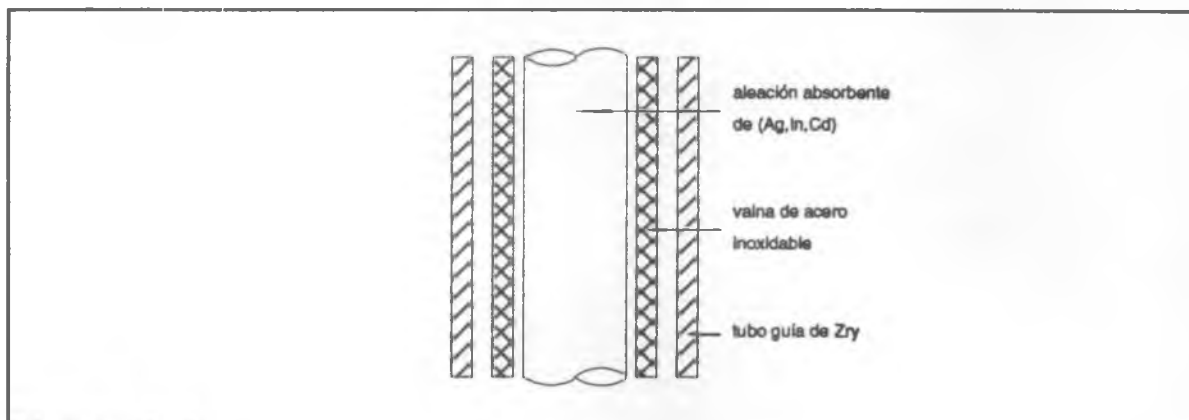


Figura 2.1

En un trabajo anterior (García 1992) se presentó un modelo para calcular la formación de la fase líquida en el sistema Zry 4-Inconel. En él se supone que dicha fase se produce por difusión

de los constituyentes mayoritarios de cada aleación (Zr y Ni) en el líquido eutéctico, que ambos elementos difunden de manera independiente, que no existe convección y se desprecia la difusión en el estado sólido. Para obtener los coeficientes de difusión de Zr y Ni en la zona líquida se necesita conocer su espesor en función del tiempo y la temperatura y la concentración de ambos elementos en las interfases sólido-líquido. En ese caso, las concentraciones se tomaron del diagrama de equilibrio binario Zr-Ni y los coeficientes de difusión calculados adoptaron valores de acuerdo con lo esperado para autodifusión de metales en fase líquida. El haber considerado las concentraciones en las interfases sólido-líquido como datos y tomar solamente los coeficientes de difusión como incógnitas, llevó a que de las cuatro ecuaciones de balance de flujos fueran necesarias sólo dos para resolver el problema y las otras dos no se tuvieron en cuenta.

En el presente trabajo se propone una solución al problema de la interacción Zry 4-acero inoxidable, en la que se resuelven simultáneamente las cuatro ecuaciones de balance de flujo. No es necesario suponer que las concentraciones de Zr y de Fe en las interfases sólido-líquido corresponden al diagrama de equilibrio Zr-Fe ya que son calculadas por medio del modelo, lo mismo que los coeficientes de difusión de Fe y Zr en el líquido.

Bajo condiciones normales de operación del reactor, debido a la interacción con el agua de refrigeración, sobre las superficies de Zry se forma una delgada capa de óxido. A temperaturas mayores que 1000°C la oxidación es más rápida aún. La evidencia experimental (Hofmann 1990, 1994) indica que la presencia de óxido retrasa el comienzo de la interacción entre el Zry 4 y el acero inoxidable, pero no evita la formación de la fase líquida. La interacción entre las aleaciones comienza, aunque a menor velocidad, luego de un período de espera, durante el cual la capa de óxido se disuelve. Para estudiar la influencia del óxido, se realizaron experimentos con distintos espesores iniciales de ZrO_2 . Este modelo se aplica también para estudiar la formación de la fase líquida cuando el Zry 4 está previamente oxidado. Para evaluar el tiempo de espera se empleó el código DISOL (Piotrkowski 1993), previamente desarrollado, que permite simular la oxidación

y la disolución de una capa de óxido de Zry. Para cada una de las capas de óxido iniciales se presentan las concentraciones en las interfases y los coeficientes de difusión obtenidos.

2.2 DATOS EXPERIMENTALES

Se realizaron recocidos, en atmósfera dinámica de argón, de crisoles de Zry-4 comercial (según la norma ASTM B 350 (1984) el Zry-4 está compuesto por: 1.20-1.70% Sn, 0.18-0.24% Fe, 0.07-0.13% Cr, y el resto Zr e impurezas. Cheadle (1974) indica un valor máximo de 1400 ppm O). Dentro de cada crisol se introdujo un cilindro de acero inoxidable AISI 316 (64.90% Fe, 17.08% Cr, 13.32% Ni, 2.26 Mo%, 1.70% Mn, 0.45% Si, porcentajes en peso) y se cerró el conjunto a presión, en atmósfera inerte, por medio de un tapón cónico de Zry 4 (Hofmann 1990, 1994) (Figura 2.2). Las temperaturas de recocido fueron de 1000 a 1200°C para el Zry 4 sin óxido, 1100 a 1200°C con 10 μm de óxido, de 1050 a 1300°C para 20 μm de óxido y de 1100 a 1300°C para 50 μm de óxido inicial. Los tiempos máximos de recocido fueron de 30, 30, 300 y 900 minutos para las muestras sin óxido, y con 10, 20 y 50 μm de óxido, respectivamente.

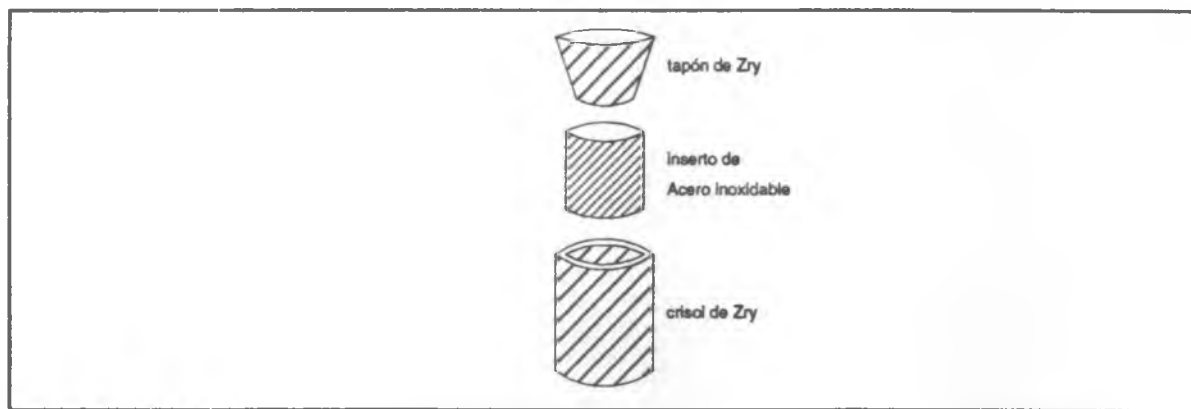


Figura 2.2

Hofmann (1994) propone, para las muestras con una capa inicial de ZrO_2 de 20 o más micrones de espesor, un mecanismo de interacción que consiste en tres etapas. La primera está determinada por un tiempo de espera, durante el cual la capa de

óxido se disuelve y no se produce la reacción eutéctica. La segunda etapa presenta una velocidad relativamente baja y la formación de líquido se produce, principalmente, en los bordes de grano α . Esta fase está estabilizada por los átomos de oxígeno que provienen de la disolución de la capa de óxido. La tercera etapa comienza cuando la fase líquida avanzó por los bordes de grano y alcanza la fase β , que presenta bajo contenido de oxígeno. En esta etapa la velocidad de reacción aumenta y la fase líquida crece en un frente continuo, igual que en las muestras sin óxido inicial. Estas tres etapas fueron detectadas en las metalografías para la interacción a 1100°C con 50 μ m de óxido inicial. En este caso la segunda etapa es de muy corta duración, mientras que en otros no puede ser detectada debido a que el líquido alcanza la fase β rápidamente.

Luego de los recocidos las muestras se cortaron y se pulieron y fueron examinadas por medio del microscopio óptico. En la Figura 2.3 se pueden ver algunas secciones transversales que corresponden a distintos tiempos y temperaturas de reacción. En la columna de la izquierda se observa la interacción sin capa de ZrO₂, mientras que, a la derecha se puede ver como el óxido retarda el avance de la formación de fase líquida.

Para determinar la cinética de la reacción se midió en cuatro puntos el corrimiento de la interfase Zry 4-líquido y líquido-acero inoxidable y se eligió el máximo valor en cada caso. Se obtuvieron cinéticas parabólicas, propias de los procesos de difusión. En las muestras pre-oxidadas se definió la constante parabólica como $K=x^2/(t-t_0)$, donde x representa el espesor que ha reaccionado y t_0 el tiempo de espera necesario para comenzar la reacción. Las constantes parabólicas obtenidas, medidas en cm²/s, son las siguientes:

$$\text{sin óxido: } K^{\text{Zry}} = 2.78 \cdot 10^{19} \exp(-642864/RT)$$

$$1273 \text{ K} < T < 1473 \text{ K}$$

$$K^{\text{SS}} = 1.08 \cdot 10^{19} \exp(-688790/RT)$$

$$10\mu \text{ óxido: } K^{\text{Zry}} = 1.43 \cdot 10^6 \exp(-311000/RT)$$

$$1373 \text{ K} < T < 1473 \text{ K}$$

$$K^{SS} = 3.4 \cdot 10^2 \exp(-250817/RT)$$

$$20\mu \text{ óxido: } K^{Zry} = 1030 \exp(-224062/RT)$$

$$1323 \text{ K} < T < 1473 \text{ K}$$

$$K^{SS} = 282 \exp(-242428/RT)$$

$$K^{Zry} = 1.58 \cdot 10^{12} \exp(-482794/RT)$$

$$1473 \text{ K} < T < 1573 \text{ K}$$

$$K^{SS} = 9.36 \cdot 10^{14} \exp(-592439/RT)$$

$$50\mu \text{ óxido: } K^{Zry} = 8.925 \cdot 10^7 \exp(-368975/RT)$$

$$1373 \text{ K} < T < 1573 \text{ K}$$

$$K^{SS} = 8125 \exp(-289244/RT)$$

$$1373 \text{ K} < T < 1473 \text{ K}$$

$$K^{SS} = 1.107 \cdot 10^{23} \exp(-827825/RT)$$

$$1473 \text{ K} < T < 1573 \text{ K}$$

donde $R = 8.314 \text{ J/mol K}$, la temperatura T se mide en K y las energías de activación en J/mol .

Aunque las muestras fueron recocidas en posición vertical, las zonas de reacción en los casos sin capa de óxido inicial, no son simétricas, como se puede ver en la columna izquierda de la Figura 2.3. Aparentemente fuerzas muy pequeñas son suficientes para inducir una zona asimétrica de reacción en la pared de Zry. Lo que ocurre es que el inserto de acero inoxidable, cuando se encuentra rodeado por el líquido, trata de girar desde la posición vertical hacia la horizontal y en este movimiento se acerca más a un borde del crisol de Zry y lo consume más que al otro. A medida que la producción de fase líquida progresa, el inserto se encuentra en una posición más inestable, se incrementa la asimetría de la interfase y, en algunos casos, se llega a consumir totalmente la pared del crisol y a perder el líquido. En la Figura 2.4 (Hofmann, 1994), se puede ver que el inserto de acero inoxidable giró en el sentido contrario a las agujas del reloj y comenzó a consumir la parte inferior derecha del crisol. En la Figura 2.5 (Hofmann, 1994), el inserto se colocó en posición vertical, giró, produjo la fusión de la pared de Zry y se derramó el líquido, dejando el espacio entre el crisol y el

inserto vacío.

Estos efectos son la causa principal de error de los experimentos.

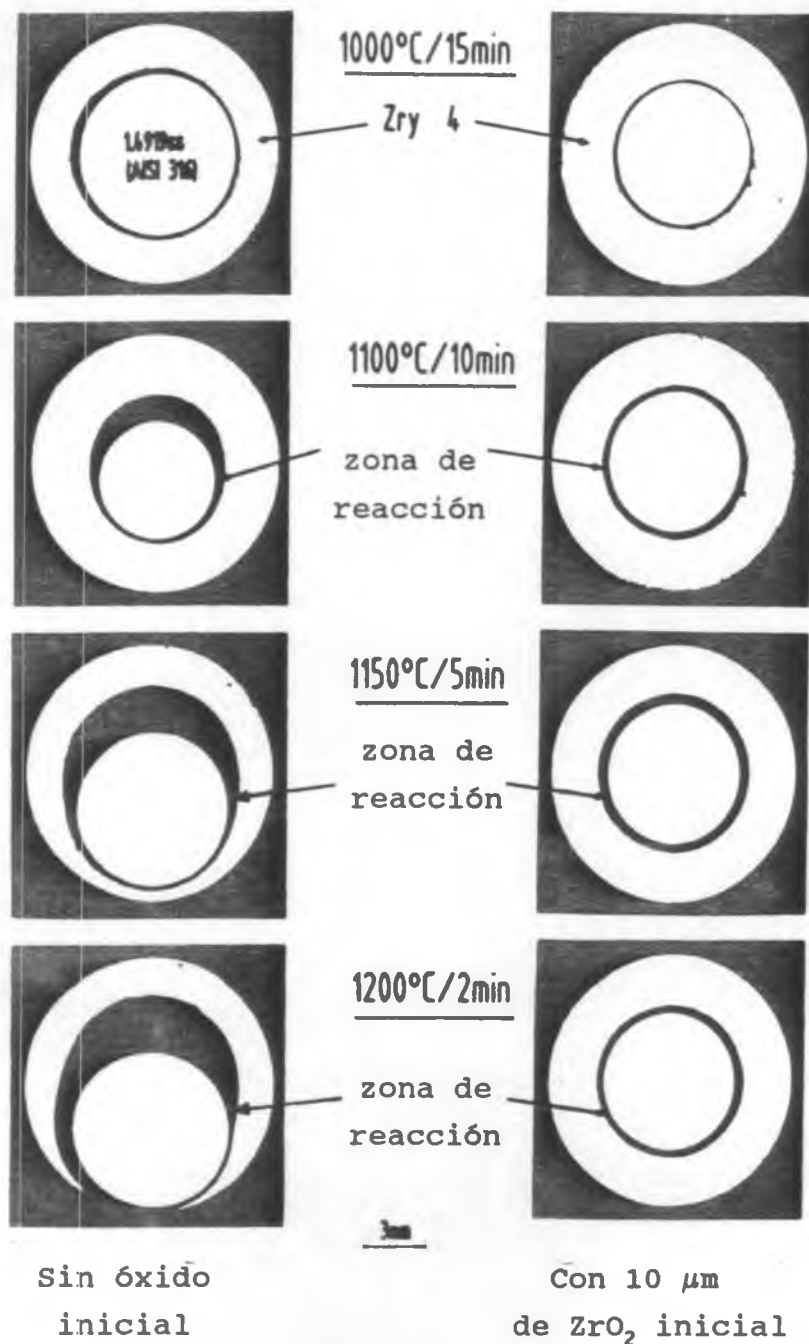


Figura 2.3

Evidentemente las experiencias como la de la Figura 2.5 no

son tomadas en cuenta para el cálculo de las cinéticas, pero en mayor o menor medida en todos los casos se producen asimetrías. Por ejemplo, en la Figura 2.4 se puede ver que la primera formación de líquido probablemente se produjo en la zona inferior derecha, luego, debido a la gravedad y al empuje del líquido sobre el inserto, éste busca su posición de equilibrio estable y se acerca a la pared derecha del crisol y la reacción se produce más rápidamente que contra la pared izquierda.

Tapón cónico de Zry



Muestra recocida en posición vertical

Figura 2.4

Tapón cónico de Zry



Giro del inserto durante el recocido

Posición inicial vertical

Figura 2.5

Entonces, la interacción pierde la simetría cilíndrica inicial. Por lo tanto, cuando existe una diferencia importante entre la cantidad de fase líquida formada para diferentes radios, quiere decir que el inserto se desplazó del centro de simetría y la interacción se vio favorecida, en algún punto, por una disminución de la distancia entre los sólidos, favoreciendo el proceso local de disolución, hecho que tiende a aumentar la asimetría. Por lo tanto en este caso, no es representativo considerar al máximo avance de la interfase como producto de una interacción con simetría cilíndrica perfecta. Si la asimetría es pequeña se puede desprestigiar estas desviaciones.

Para disminuir las asimetrías se podría aumentar la relación radio/altura del inserto, con el objeto de hacer más difícil el giro del mismo. Otra idea a tener en cuenta sería realizar un agujero axial en el inserto y agujeros ciegos en el fondo del crisol y en el tapón y evitar el giro por medio de un alambre delgado colocado en el montaje, de un metal o aleación suficientemente inerte como para no modificar la formación de la fase líquida. Una tercera posibilidad es colocar el crisol en posición horizontal, con lo que el inserto, al estar en su posición de equilibrio estable, no trata de girar. La mayor parte de la fase líquida se produce en la zona inferior del crisol debido a la menor distancia inserto-crisol, ya que la densidad del inserto es 7.9 g/cm^3 , y la del líquido es menor que 6.9 g/cm^3 (Tabla 2.3). Sin embargo este montaje experimental es más difícil de modelar puesto que se debe tener en cuenta el movimiento del líquido desde abajo hacia arriba y además, debido a la geometría del sistema, no se puede hacer un modelo unidimensional. En la Figura 2.6



Figura 2.6

se puede ver el corte de un crisol y un inserto recocidos horizontalmente a 1100°C durante 15 minutos (Hofmann, 1994).

En la Figura 2.7 se grafica la zona de reacción en el Zry-4 (Figura 2.7a) y en el acero inoxidable (Figura 2.7b), cuando aquél no presenta una capa de óxido inicial (Hofmann 1990).

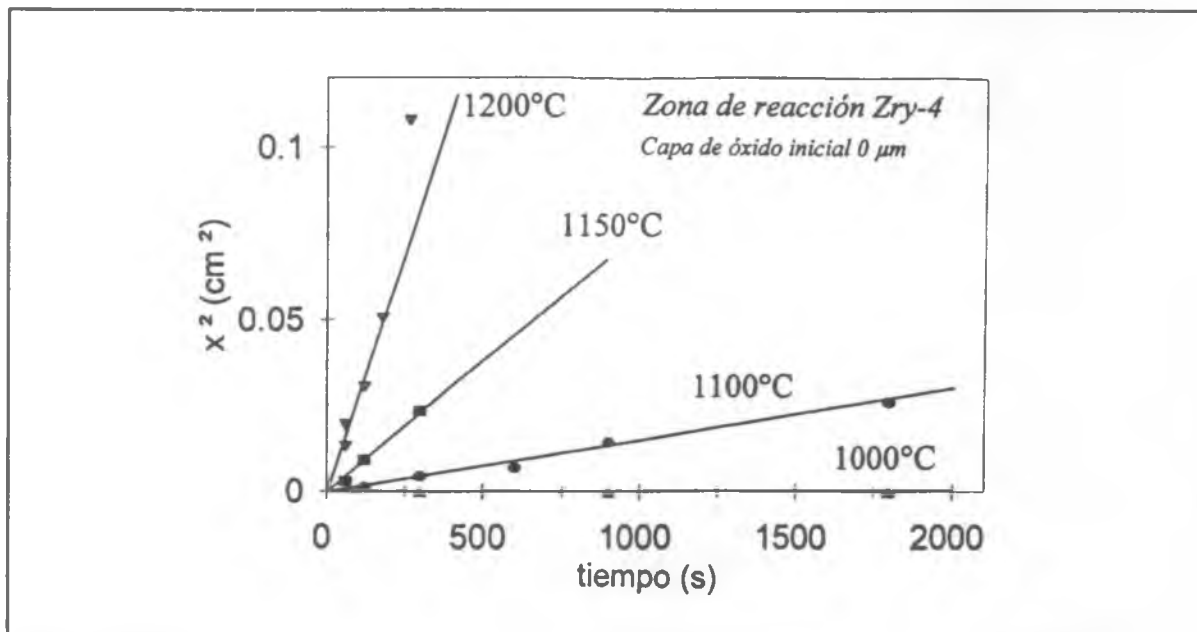


Figura 2.7a

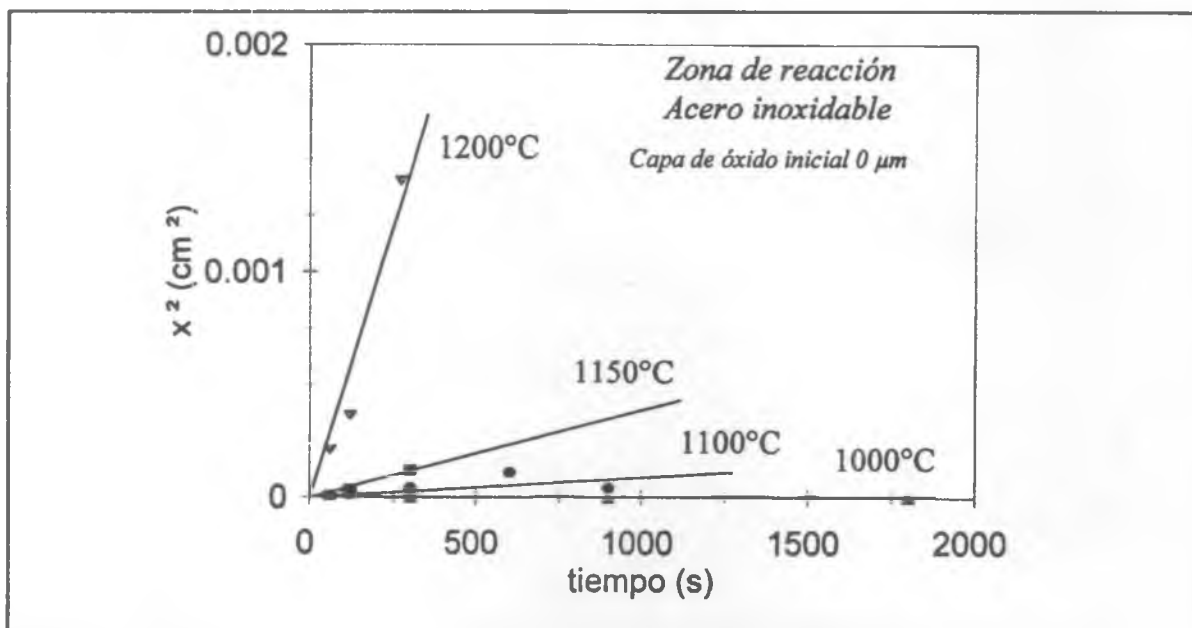


Figura 2.7b

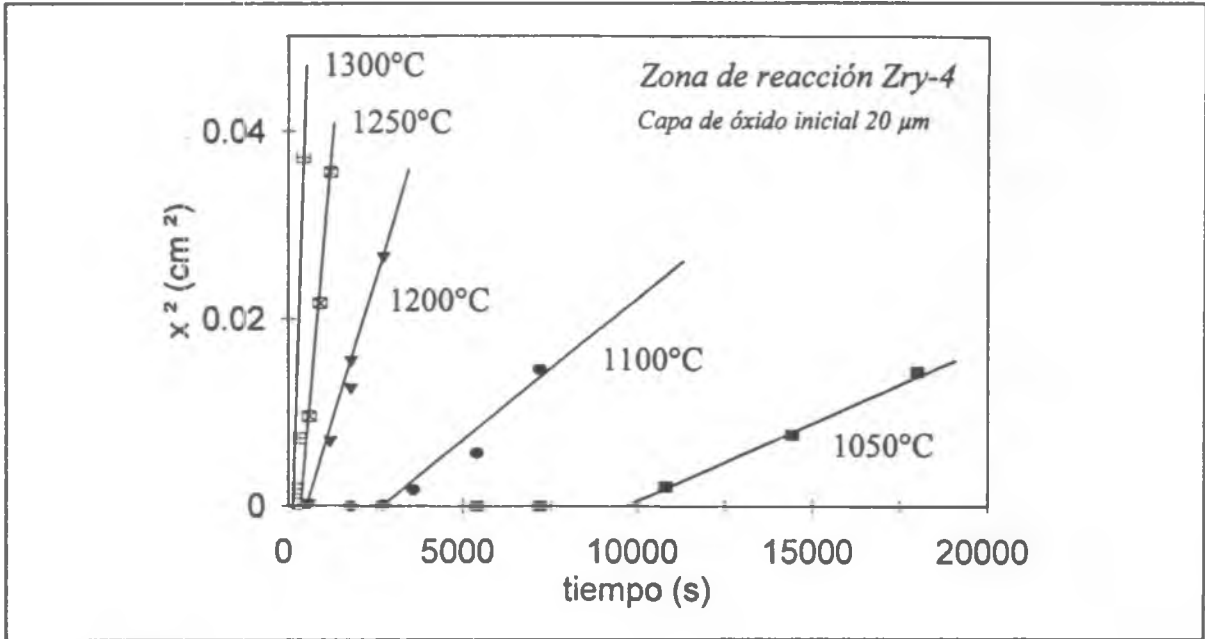


Figura 2.8a

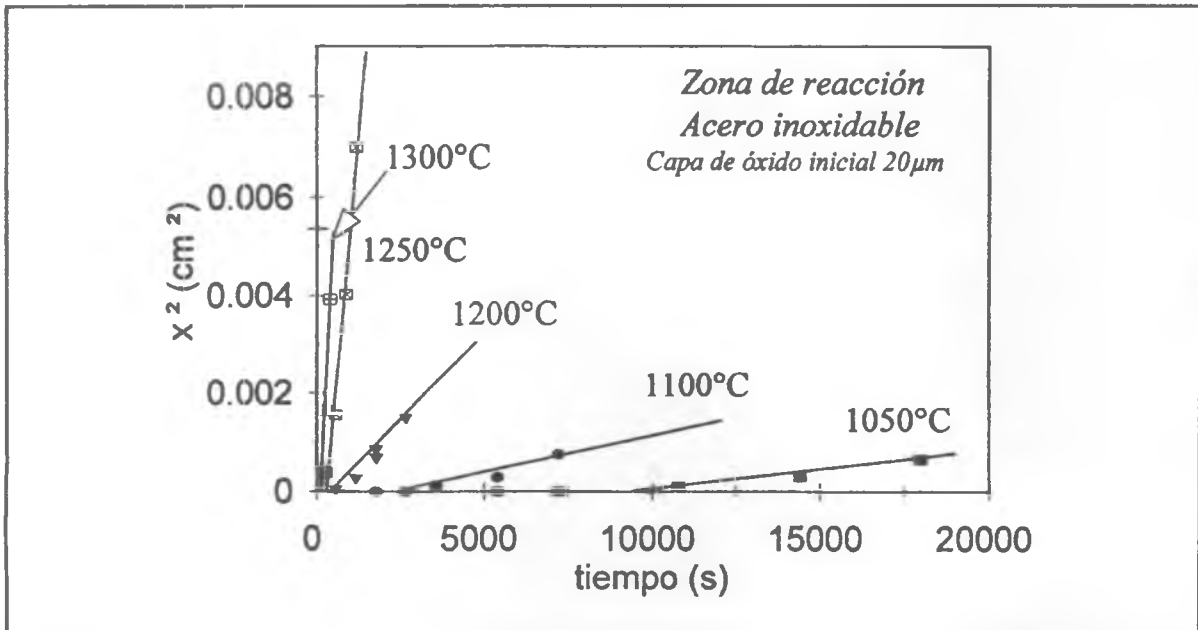


Figura 2.8b

En la Figura 2.8 se puede ver el gráfico correspondiente a 20 μm de óxido (Hofmann 1994). En él se observa que la interacción comienza luego de un cierto tiempo de espera t_0 , asociado a la disolución de la capa de óxido. El aumento del espesor de la capa de óxido inicial, provoca el aumento del tiempo de espera. Los valores medidos experimentalmente se pueden ver en la Tabla 2.1. Además, la velocidad de avance de la reacción es menor en las muestra pre-oxidadas. Esto sugiere que el oxígeno disuelto en la red dificulta la formación de la fase líquida.

Tabla 2.1.

Tiempo de espera para el comienzo de la reacción Zry-4/SS, datos experimentales (Hofmann 1994).

Espesor de óxido inicial (μm)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	t_0 (Zry-4) (s)	t_0 (SS) (s)
10	1100	426	371
	1150	239	176
	1200	83	56
20	1050	7450	9770
	1100	3170	2870
	1200	800	710
	1250	250	310
	1300	205	170
50	1100	34060	35950
	1200	4750	5470
	1250	1660	1890
	1300	640	610

2.3 DESARROLLO DEL MODELO

Se considera que el acero inoxidable y el Zry se encuentran en buen contacto a $t=0$ y $x=0$, y se ubica el eje x perpendicular a la superficie de contacto. Aunque los experimentos se realizaron en geometría cilíndrica, se aproxima la superficie de interacción por un plano.

La Figura 2.9 representa el sistema luego de un tiempo de interacción a temperatura $T \geq 1000^\circ\text{C}$. El acero inoxidable se consumió hasta $-x_1$ y el Zry hasta x_2 . Estas dos distancias se determinan a partir del trabajo experimental por medio de funciones del tiempo para cada temperatura estudiada. En promedio, la fase líquida tiene la composición en volumen correspondiente a x_1S y x_2S donde S representa el área de la superficie de contacto.

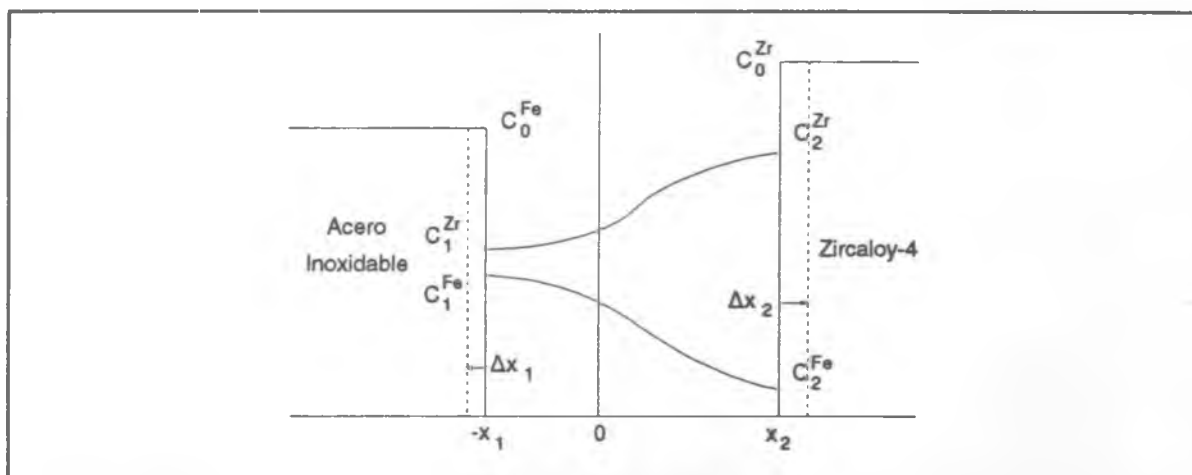


Figura 2.9

Como una primera aproximación suponemos que el volumen total de sólido, $(x_1+x_2)S$ coincide con el volumen del líquido formado como resultado de la interacción. Se considera además que no existe convección ni movimientos en la fase líquida, salvo el debido a la difusión de los componentes mayoritarios de cada aleación en el líquido eutéctico. El Fe es transportado por difusión, desde el acero inoxidable hacia el Zry y el Zr, del mismo modo, desde el Zry hasta el acero. Se estima que ambos procesos de difusión son completamente independientes entre sí.

Aplicando la segunda ley de Fick para el Fe y el Zr:

$$\frac{\partial C^{Zr}}{\partial t} = D^{Zr} \frac{\partial^2 C^{Zr}}{\partial x^2} \quad , \quad \frac{\partial C^{Fe}}{\partial t} = D^{Fe} \frac{\partial^2 C^{Fe}}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

En este modelo se desprecia la difusión de Fe y Zr en el sólido porque considerarla introduce concentraciones en las interfaces y coeficientes de difusión que no se conocen con precisión, ya que la difusión se produce en un sistema multicomponente. Además, el número de fases sólidas presentes está influido por todos los componentes del líquido y el trabajo experimental sólo reporta la cinética de formación de la fase líquida. También se considera que aunque la difusión del Fe en Zr es muy rápida, tanto en fase α (estabilizada por el oxígeno) (Hood 1988), como en fase β (Herzig 1987), la solubilidad de Fe en Zr es muy baja, 0.031 en peso a 1150°C (Apéndice 2) y mucho menor en fase α (Arias 1988), donde además algunos intersticios están bloqueados por los átomos de oxígeno del Zry (Forlerer 1994). Por esto se desprecia el flujo del Fe en el Zry-4 frente al flujo en el líquido. Por otra parte el flujo de Zr en el acero inoxidable se desprecia porque el Zr no es un difusor rápido en el Fe y además su solubilidad es baja: menor que 0.007 atómico a 1300°C (Arias 1988). En el capítulo 3 se presenta un modelo que tiene en cuenta la difusión de Fe en el Zry, que es el único proceso difusivo en fase sólida que puede producir un flujo comparable al de la difusión en el líquido, como se puede ver, luego de resolver el modelo que se explica a continuación, en la Tabla 2.4.

Se considera que para licuar un espesor Δx_2 de Zry es necesario que una cierta cantidad de Fe, $\Delta x_2 C^{Fe}$, sea transportada por difusión desde el acero inoxidable hasta el Zry en un tiempo Δt . Si C_2^{Fe} y C_1^{Fe} son, respectivamente las concentraciones mínima y máxima de Fe en el líquido (Figura 2.5), las condiciones de Stefan en $-x_1$ y x_2 para el Fe son:

$$C_2^{Fe} \frac{dx_2}{dt} = \left[-D^{Fe} \frac{\partial C^{Fe}}{\partial x} \right]_{x=x_2} \quad (2.2)$$

$$(C_0^{Fe} - C_1^{Fe}) \frac{dx_1}{dt} = \left[-D^{Fe} \frac{\partial C^{Fe}}{\partial x} \right]_{x=-x_1} \quad (2.3)$$

Con las mismas hipótesis para el Zr en el eutéctico las ecuaciones de Stefan son:

$$-C_1^{Zr} \frac{dx_1}{dt} = \left[-D^{Zr} \frac{\partial C^{Zr}}{\partial x} \right]_{x=-x_1} \quad (2.4)$$

$$(C_0^{Zr} - C_2^{Zr}) \frac{dx_2}{dt} = \left[D^{Zr} \frac{\partial C^{Zr}}{\partial x} \right]_{x=x_2} \quad (2.5)$$

Del trabajo experimental se obtienen las siguientes expresiones:

$$x_1 = \sqrt{K_{Exp.}^{SS} t} \quad , \quad x_2 = \sqrt{K_{Exp.}^{Zircaloy} t} \quad (2.6)$$

de donde:

$$a = \frac{x_1}{x_2} \quad (2.7)$$

con:

$$a = \sqrt{\frac{K_{Exp.}^{SS}}{K_{Exp.}^{Zircaloy}}} \quad (2.8)$$

Las soluciones de las ecuaciones (2.1) son:

$$C^{Zr} = A + B \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^{Zr}t}}\right) \quad , \quad C^{Fe} = A' + B' \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^{Fe}t}}\right) \quad (2.9)$$

con las condiciones de borde:

$$C^{Zr} = C_1^{Zr} \quad y \quad C^{Fe} = C_1^{Fe} \quad \text{en} \quad x = -x_1 \quad (2.10)$$

$$C^{Zr} = C_2^{Zr} \quad y \quad C^{Fe} = C_2^{Fe} \quad \text{en} \quad x = x_2 \quad (2.11)$$

Para que las soluciones (2.9) sean válidas para todo tiempo t se define:

$$\gamma_1 = \frac{x_1}{2\sqrt{D^{Zr}t}} \quad , \quad \gamma_2 = \frac{x_2}{2\sqrt{D^{Zr}t}} \quad (2.12)$$

donde γ_1 y γ_2 son constantes positivas. De la ecuación (2.7) se puede escribir:

$$\gamma_1 = a \gamma_2 \quad (2.13)$$

La concentración de Zr en el líquido es:

$$C^{Zr} = C_1^{Zr} + \frac{C_2^{Zr} - C_1^{Zr}}{\text{erf}(\gamma_1) + \text{erf}(\gamma_2)} \left| \text{erf}(\gamma_1) + \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^{Zr}t}}\right) \right| \quad (2.14)$$

y la del Fe es:

$$C^{Fe} = C_1^{Fe} - \frac{C_1^{Fe} - C_2^{Fe}}{\text{erf}(\gamma_1\phi) + \text{erf}(\gamma_2\phi)} \left| \text{erf}(\gamma_1\phi) + \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^{Fe}t}}\right) \right| \quad (2.15)$$

donde:

$$\phi = \sqrt{\frac{D^{Zr}}{D^{Fe}}} \quad (2.16)$$

Substituyendo los valores de $\partial C^{Zr}/\partial x$ y $\partial C^{Fe}/\partial x$, calculados a partir de (2.14) y (2.15), y dx_1/dt , dx_2/dt a partir de (2.12) en las ecuaciones de Stefan (2.2) a (2.5), se obtiene:

$$\frac{C_1^{Fe} - C_2^{Fe}}{C_2^{Fe}} = (\text{erf}(\gamma_1\phi) + \text{erf}(\gamma_2\phi)) \sqrt{\pi} \gamma_2 \phi e^{(\gamma_2\phi)^2} \quad (2.17)$$

$$\frac{C_1^{Fe} - C_2^{Fe}}{C_0^{Fe} - C_1^{Fe}} = (\text{erf}(\gamma_1\phi) + \text{erf}(\gamma_2\phi)) \sqrt{\pi} \gamma_1 \phi e^{(\gamma_1\phi)^2} \quad (2.18)$$

$$\frac{C_2^{Zr} - C_1^{Zr}}{C_1^{Zr}} = (\text{erf}(\gamma_1) + \text{erf}(\gamma_2)) \sqrt{\pi} \gamma_1 e^{\gamma_1^2} \quad (2.19)$$

$$\frac{C_2^{Zr} - C_1^{Zr}}{C_0^{Zr} - C_2^{Zr}} = (\text{erf}(\gamma_1) + \text{erf}(\gamma_2)) \sqrt{\pi} \gamma_2 e^{\gamma_2^2} \quad (2.20)$$

En el modelo anterior (García 1992) no se tuvieron en cuenta las ecuaciones análogas a las (2.3) y (2.5), o las equivalentes

(2.18) y (2.20), con lo que no se garantiza el equilibrio de flujos. Al considerar como datos las concentraciones en las interfases, las dos incógnitas son γ_2 y ϕ , que pueden ser calculadas a partir de las dos ecuaciones análogas a las (2.17) y (2.19). Teniendo en cuenta la ecuación (2.13), en este trabajo se plantean 4 ecuaciones con 6 incógnitas: γ_2 , ϕ , C_1^{Zr} , C_2^{Zr} , C_1^{Fe} y C_2^{Fe} . Para resolverlo es necesario relacionar las concentraciones de Zr y de Fe entre sí.

Por otra parte las ecuaciones (2.17) a (2.20) están expresadas en términos de las concentraciones de Fe y Zr en las interfases Zry-4/líquido y acero inoxidable/ líquido y pueden ser escritas en función de las fracciones en peso.

Las concentraciones C, están relacionadas con las fracciones en peso w por medio de la densidad del líquido δ^L :

$$C = w \delta^L \quad (2.21)$$

La densidad del líquido puede calcularse a partir de los espesores consumidos de Zry-4 y acero inoxidable en la reacción eutéctica, y de sus densidades, despreciando el cambio de volumen durante la formación del líquido:

$$\delta^L = \frac{x_1 \delta^{SS} + x_2 \delta^{Zry}}{x_1 + x_2} = \frac{a \delta^{SS} + \delta^{Zry}}{a + 1} \quad (2.22)$$

Además, se pueden escribir las fracciones en peso de Fe en términos de las correspondientes de Zr. Llamando a la fracción en peso de los elementos distintos del Fe en el acero inoxidable w^{resto} , y suponiendo que el Zry-4 es todo Zr, se puede escribir:

$$w^{Zr} + w^{Fe} + w^{resto} = 1 \quad (2.23)$$

Si se define $M = w^{resto} / w^{Fe} = 0.351 / 0.649$ se obtiene:

$$w^{Zr} = 1 - w^{Fe} (1 + M) \quad w^{Fe} = \frac{1 - w^{Zr}}{1 + M} \quad (2.24)$$

En estas ecuaciones se supone que el valor de M en el líquido permanece constante, esto significa que la proporción de elementos aleantes del Fe, en el acero inoxidable, en el líquido es igual a la del sólido.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (2.21) a (2.24) y la (2.13) se plantea un sistema de 4 ecuaciones trascendentes con 4 incógnitas, γ_2 , ϕ , w_1^{Zr} y w_2^{Zr} :

$$\frac{w_2^{Zr} - w_1^{Zr}}{1 - w_2^{Zr}} = (\text{erf}(a\gamma_2\phi) + \text{erf}(\gamma_2\phi)) \sqrt{\pi} \gamma_2 \phi e^{(\gamma_2\phi)^2} \quad (2.25)$$

$$\frac{w_2^{Zr} - w_1^{Zr}}{7.9 \cdot 0.649 \cdot (1+M) - (1 - w_1^{Zr})} = \frac{1}{\delta^L} = (\text{erf}(a\gamma_2\phi) + \text{erf}(\gamma_2\phi)) \sqrt{\pi} a \gamma_2 \phi e^{(a\gamma_2\phi)^2} \quad (2.26)$$

$$\frac{w_2^{Zr} - w_1^{Zr}}{w_1^{Zr}} = (\text{erf}(a\gamma_2) + \text{erf}(\gamma_2)) \sqrt{\pi} a \gamma_2 e^{(a\gamma_2)^2} \quad (2.27)$$

$$\frac{w_2^{Zr} - w_1^{Zr}}{6.5 - w_2^{Zr}} = (\text{erf}(a\gamma_2) + \text{erf}(\gamma_2)) \sqrt{\pi} \gamma_2 e^{\gamma_2^2} \quad (2.28)$$

Este sistema de ecuaciones se resolvió por medio de un código escrito en lenguaje FORTRAN. Para ello, inicialmente, se empleó la subrutina NS01A de la biblioteca Harwell. El listado del código se puede ver en el Apéndice 1. Luego se empleó la NS01AD equivalente a la anterior, pero en doble precisión con lo que se logró que los miembros de las ecuaciones (2.25) a (2.28) difieran entre sí menos que 10^{-15} .

En los casos de muestras pre oxidadas, se observó experimentalmente que la presencia del ZrO_2 retrasa el comienzo de la interacción entre el Zry 4-acero inoxidable. Para calcular este tiempo de espera se empleó el programa DISOL, previamente desarrollado (Piotrkowski 1993), que permite predecir los tiempos necesarios para la oxidación y la disolución de una capa de óxido. Para una capa inicial de óxido de espesor X (μm), que permanece a una temperatura constante T (K), el tiempo de disolución t_0 se puede calcular por medio de la siguiente

ecuación (García 1992):

$$t_0 = 2.53 \cdot 10^{-8} X^2 e^{221120/RT} \quad (2.29)$$

2.4 CALCULO DE LOS FLUJOS

En este modelo no se tiene en cuenta la difusión de Fe y Zr en fase sólida. Para verificar esta hipótesis se calcula el flujo de Fe en el líquido, se estima el flujo de Fe en el Zry sólido, ambos a través de la superficie x_2 , y se comparan los dos valores. Esta comprobación se realiza sólo para el Fe debido a que éste es un difusor rápido en el Zr y por lo tanto el flujo de Fe en Zry puede, en ciertos casos, ser comparable al que se produce en fase líquida.

El flujo de Fe en la fase líquida se puede calcular por medio de la ley de Fick:

$$J_{\text{líquido}} = -D^{\text{Fe}} \frac{\partial C^{\text{Fe}}}{\partial x} \quad (2.30)$$

Derivando la concentración de Fe según la ecuación (2.15) se obtiene:

$$J_{\text{líquido}} = \sqrt{D^{\text{Fe}}} \frac{C_1^{\text{Fe}} - C_2^{\text{Fe}}}{(\text{erf}(a\gamma_2\phi) + \text{erf}(\gamma_2\phi))} \frac{e^{-(\gamma_2\phi)^2}}{\sqrt{\pi t}} \quad (2.31)$$

En Zry sólido se puede estimar el flujo de Fe considerando que éste se distribuye según una función error, y aplicando la ecuación (2.30) para el sólido se obtiene:

$$J_{\text{sólido}} = \sqrt{D_{\text{sol}}^{\text{Fe}}} C_s^{\text{Fe}} \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \quad (2.32)$$

donde $D_{\text{sol}}^{\text{Fe}}$ es el coeficiente de difusión de Fe en el Zry y C_s^{Fe} es la máxima solubilidad de Fe en peso en Zry. Estos valores se estimaron por medio de la difusividad de Fe en Zr- β (Herzig 1987), y la solubilidad de Fe en Zr- β tomada del diagrama de equilibrio binario (Arias 1988). El valor del coeficiente de difusión es:

$$D_{\text{Zr-}\beta}^{\text{Fe}} = 7.4 \cdot 10^{-3} \exp(-107878/RT) \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

Para calcular la máxima solubilidad de Fe en Zr- β se obtuvo la ecuación de recta de diagrama de equilibrio Zr-Fe, entre los puntos (1855°C, 0%at Fe) y (928°C, 6.5%at Fe):

$$C_{at}^{Fe} = 1855 - \frac{T}{142.6154} \quad (2.33)$$

Teniendo en cuenta que los pesos atómicos del Fe y el Zr son respectivamente, 55.847 y 91.22, la solubilidad de Fe en peso será:

$$C_{peso}^{Fe} = \frac{C_{at}^{Fe} 55.847}{C_{at}^{Fe} 55.847 + (100 - C_{at}^{Fe}) 91.22} \quad (2.34)$$

En la Tabla 2.2 se pueden observar los valores de la solubilidad máxima de Fe en Zr, atómica y en peso, en función de la temperatura, a partir de (2.33) y (2.34):

Tabla 2.2

Solubilidad máxima de Fe en Zr

Temperatura (°C)	Fracción atómica Fe	Fracción en peso Fe
1000	0.0600	0.0373
1050	0.0564	0.0352
1100	0.0529	0.0331
1150	0.0494	0.0310
1200	0.0459	0.0289
1250	0.0424	0.0267
1300	0.0389	0.0245

El cociente de las ecuaciones (2.32) y (2.31) permite estimar la relación entre los flujos.

$$\frac{J_{\text{sólido}}}{J_{\text{líquido}}} = \sqrt{\frac{D_{\text{sol}}^{\text{Fe}}}{D^{\text{Fe}}}} \frac{(\text{erf}(a\gamma_2\phi) + \text{erf}(\gamma_2\phi)) C_s^{\text{Fe}}}{(C_1^{\text{Fe}} - C_2^{\text{Fe}}) e^{-(\gamma_2\phi)^2}} \quad (2.35)$$

2.5 RESULTADOS-DISCUSIÓN

Se determinó la fracción en volumen de Zry-4 (o Zr) en el líquido a cada temperatura, teniendo en cuenta los resultados experimentales, y con dichos valores se obtuvo la fracción en peso de Zr en el líquido, w_L^{Zr} :

$$w_L^{\text{Zr}} = w_L^{\text{Zry}} = \frac{\delta^{\text{Zry}}}{a\delta^{\text{SS}} + \delta^{\text{Zry}}} \quad (2.36)$$

con $a = x_1/x_2 = \sqrt{K^{\text{SS}}/K^{\text{Zry}}}$, $\delta^{\text{Zry}} = 6.5 \text{ g/cm}^3$ y $\delta^{\text{SS}} = 7.9 \text{ g/cm}^3$. Al comparar las fracciones en peso de Zr en las interfases, en todos los casos se encontró $w_1^{\text{Zr}} < w_L^{\text{Zr}} < w_2^{\text{Zr}}$, como era esperado. La Tabla 2.3 muestra las fracciones en peso de Zr obtenidas para las interfases en cada caso.

En todos los casos la suma de los cuadrados de las diferencias entre los miembros de las ecuaciones (2.25) a (2.28) es menor que $5 \cdot 10^{-32}$.

A partir de las ecuaciones (2.6) y (2.12) y de los valores de γ_2 calculados se obtienen los resultados del coeficiente de difusión de Zr en el líquido D^{Zr} :

$$\sqrt{D^{\text{Zr}}} = \frac{\sqrt{K^{\text{Zry}}}}{2\gamma_2} \quad (2.37)$$

y teniendo en cuenta la ecuación (2.16) se calcula el coeficiente de difusión de Fe en el líquido:

$$\sqrt{D^{\text{Fe}}} = \frac{\sqrt{D^{\text{Zr}}}}{\phi} \quad (2.38)$$

Tabla 2.3

Solución del sistema de ecuaciones (2.25) a (2.28)

E_{ox} μm	Temp $^{\circ}C$	w_2 Zr	w_1 Zr	Y_2	ϕ	δ^L g/cm^3	w_L^{Zr}
0	1000	0.9274	0.9133	0.3234	0.9037	6.593	0.9204
	1100	0.9173	0.8984	0.3479	0.9030	6.608	0.9080
	1150	0.9105	0.8931	0.3215	0.9036	6.615	0.9019
	1200	0.9053	0.8863	0.3253	0.9035	6.622	0.8959
10	1100	0.8122	0.7726	0.3168	0.9029	6.748	0.7926
	1150	0.8232	0.7913	0.2962	0.9036	6.730	0.8075
	1200	0.8317	0.8091	0.2588	0.9045	6.714	0.8205
20	1050	0.8039	0.7630	0.3135	0.9030	6.759	0.7837
	1100	0.7889	0.7681	0.2178	0.9051	6.765	0.7785
	1200	0.7805	0.7573	0.2241	0.9049	6.777	0.7690
	1250	0.7472	0.6913	0.3114	0.9023	6.840	0.7196
	1300	0.7082	0.6736	0.2268	0.9044	6.877	0.6910
50	1100	0.7500	0.6975	0.3044	0.9026	6.586	0.7241
	1200	0.7887	0.7485	0.2979	0.9032	6.787	0.7688
	1250	0.6708	0.5952	0.3008	0.9016	6.755	0.6334
	1300	0.5583	0.4266	0.3078	0.8983	6.734	0.4927

En la Tabla 2.3 se puede ver que en todos los casos el valor de ϕ es aproximadamente igual a 0.90. Los problemas de difusión en líquidos, cuando no hay cambio de volumen en la mezcla, se pueden describir en términos de un único coeficiente de interdifusión, esto significa que $\phi=1$. En este problema, como se puede observar en la Tabla 2.3, la máxima variación de densidad es del 4% y por lo tanto existe un cierto cambio de volumen, pero es pequeño y entonces se define un coeficiente de interdifusión, realizando una regresión entre todos los valores calculados de los coeficientes de difusión del Fe y del Zr en el líquido. Los

resultados son los siguientes:

sin óxido: $D_0 = 7.414 \cdot 10^{19} \exp(-643377/RT)$	1273 K < T < 1473 K
10 μ óxido: $D_{10} = 1.422 \cdot 10^9 \exp(-378480/RT)$	1373 K < T < 1473 K
20 μ óxido: $D_{20} = 2.297 \cdot 10^7 \exp(-322091/RT)$	1323 K < T < 1573 K
50 μ óxido: $D_{50} = 2.559 \cdot 10^8 \exp(-368310/RT)$	1373 K < T < 1573 K

El coeficiente de correlación, en todos los casos, es mayor que 95%.

Gjostein (1973) propone que la energía de activación para autodifusión de metales líquidos, medida en cal/mol, se puede calcular como $9 T_{\text{fusión}}$ medida en Kelvin. De este modo, como para el Fe $T_{\text{fusión}}=1808\text{K}$, la energía de activación de autodifusión sería $Q=68082\text{Joule/mol}$. En el caso del Zr, $T_{\text{fusión}}=2125\text{K}$ (Cheadle 1974) y $Q=80819\text{Joule/mol}$. Los valores de las energías de activación calculados por medio de este modelo, son mucho mayores que lo estimable para difusión de metales en fase líquida. Por lo tanto existiría otro mecanismo que influye en el transporte de los átomos. Se estima que estaría asociado a la convección libre, debida a gradientes de temperatura y de densidad del líquido, y a convección forzada por el desprendimiento de granos de la superficie del sólido en contacto con el líquido a partir de la formación de líquido en el borde de grano. Además, como lo reporta el trabajo experimental (Hofmann 1994), en las muestras pre-oxidadas, la disolución del óxido aporta oxígeno al Zry que estabiliza la fase α , que presenta muy baja solubilidad de Fe. El Fe difunde, fundamentalmente, por borde de grano α hasta la fase β , produciendo líquido tanto en el borde de grano α como en la fase β . Además existe evidencia de que los aleantes del Zry reducen la difusividad del Fe en Zry- β , respecto del Zr- β . Por ejemplo Levín (1984) midió una disminución del coeficiente de difusión de Fe en Zr- β a medida que se aumentó el contenido de Sn, a temperaturas entre 906 y 1312°C. Otro factor a tener en cuenta es que a 1205°C (Abriata 1986) (Apéndice 2) el óxido de

Zr sufre una transformación de fase de monoclinico a tetragonal lo cual varía sus propiedades frente a la difusión del Fe. Este hecho está asociado al cambio de pendiente en las cinéticas experimentales que se produce a 1200°C. Se puede ver, entonces, que el proceso de formación de fase líquida es extremadamente complejo y para formular un modelo que tuviera en cuenta estos fenómenos, sería necesario conocer datos experimentales de la formación y evolución de las distintas fases sólidas que se forman y sus propiedades frente a la difusión. Entonces los coeficientes de difusión hallados deben ser considerados como coeficientes de difusión efectivos.

En la Figura 2.10 se graficaron los valores de los coeficientes de difusión efectivos en el líquido, para las distintas capas de óxido inicial. En ella los símbolos llenos corresponden al coeficiente de difusión del Fe y los vacíos al del Zr. El orden de magnitud de los resultados es razonable respecto de la difusión en líquidos, pero como se explicó, debido a los grandes valores de la energía de activación, desde 1000°C hasta 1200°C, en los experimentos sin óxido inicial, la difusividad calculada varía casi cuatro órdenes.

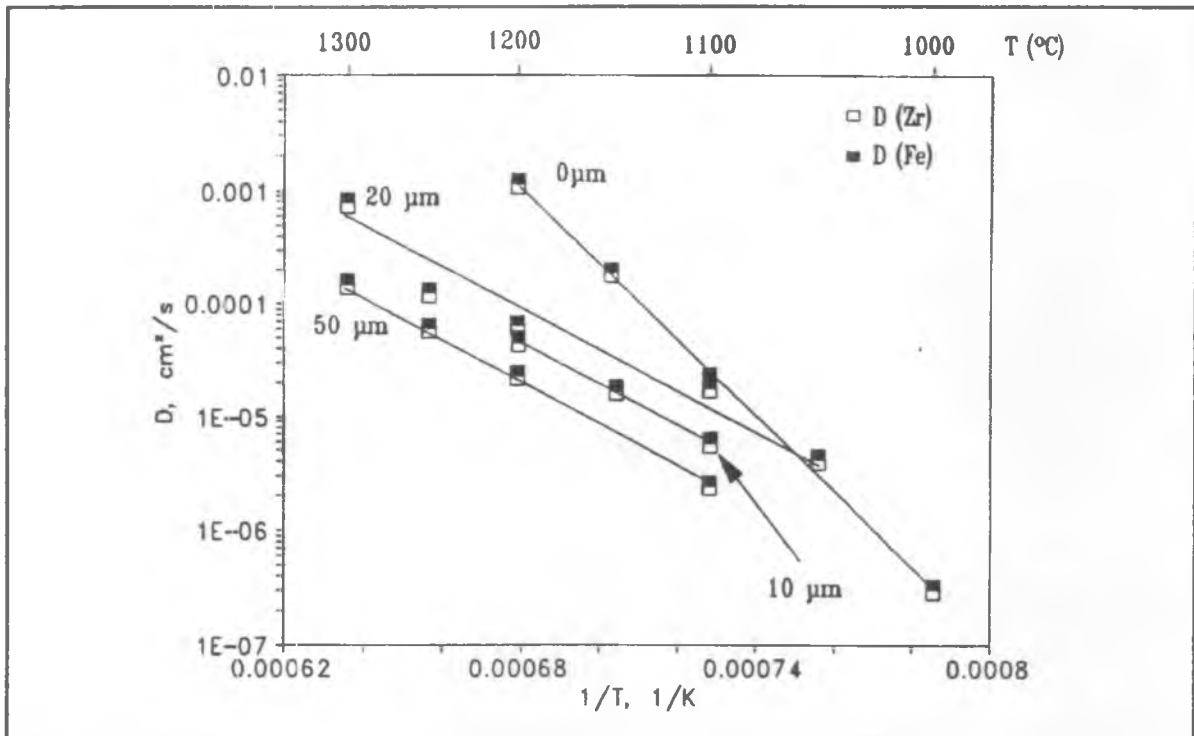


Figura 2.10

En la Tabla 2.4 se pueden ver los valores del cociente entre los flujos de Fe en Zry sólido (estimado) y en el líquido (calculado), a través de la superficie por x_2 , para la solución de la Tabla 2.3.

Tabla 2.4

Cociente entre los flujos en el sólido y en el líquido

Espesor de óxido, μm	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	$J_{\text{sólido}}/J_{\text{líquido}}$
0	1000	1.270
	1100	0.154
	1150	0.058
	1200	0.024
10	1100	0.127
	1150	0.094
	1200	0.070
20	1050	0.128
	1100	0.092
	1200	0.054
	1250	0.024
	1300	0.012
50	1100	0.140
	1200	0.071
	1250	0.024
	1300	0.009

En todos los experimentos, menos para la interacción sin óxido inicial a 1000°C de temperatura, el flujo de Fe en el sólido es menor que el flujo en el líquido. Si consideramos este caso, en las Figuras 2.7a y 2.7b se puede ver que la zona de reacción medida fue muy pequeña comparada con las de los demás experimentos. Se supone entonces, que el alto valor del cociente de los flujos $J_{\text{sólido}}/J_{\text{líquido}}$ para 1000°C sin óxido inicial, está

asociado a la dificultad de medición de la zona de reacción, y a un mayor error en la medida. A temperaturas entre 1000 y 1100°C inclusive, el flujo de Fe en Zry sólido es entre 10 y 15% del flujo en el líquido. Por encima de 1100°C el cociente $J_{\text{sólido}}/J_{\text{líquido}}$ es menor que el 10% y se verificaría la hipótesis en la que se consideró que el flujo en el sólido era despreciable respecto del flujo de las especies en el líquido.

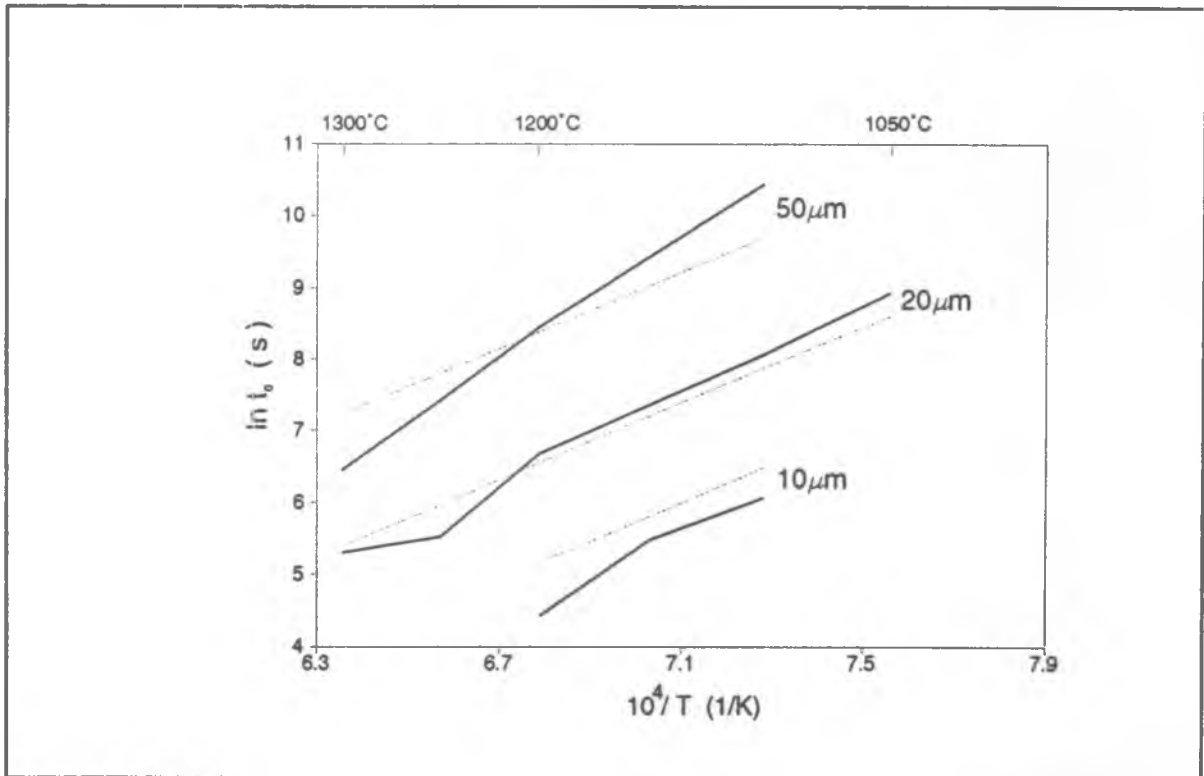


Figura 2.11

En la Figura 2.11, se comparan los tiempos de espera para la interacción Zry-4/acero inoxidable, medidos con distintas capas iniciales de ZrO_2 , y los cálculos del programa DISOL. Las líneas continuas unen los datos experimentales y las de puntos corresponden a los resultados del código DISOL. Para 20 y 50 micrones de óxido inicial, se observa un buen ajuste entre el código y la experiencia. Para 10 micrones, el programa DISOL predice tiempos mayores que los medidos. Esto se puede explicar suponiendo que existe otro mecanismo, además de la disolución de la capa de óxido, como se explicó anteriormente, que provoca la formación de la fase líquida antes que la capa de óxido haya

desaparecido completamente. Esta hipótesis se comprueba experimentalmente al encontrarse zonas de óxido dentro de la región que a alta temperatura fue líquida. Se puede considerar que la capa de ZrO_2 de $10 \mu m$ tiene menos resistencia mecánica que las otras y entonces presenta más fisuras por las que penetra el Fe para formar la fase líquida. La diferencia entre los tiempos de espera en el lado del Zry respecto del de acero inoxidable, que se puede ver en la Tabla 2.1, se debería a errores experimentales.

2.6 CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo de difusión que permite simular la interacción a alta temperatura entre el acero inoxidable AISI 316 y el Zry-4. Se obtuvieron coeficientes de interdifusión de Fe y Zr en el líquido y las fracciones en peso de Zr (y de Fe) en las interfases sólido/líquido. Las energías de activación de los coeficientes de difusión sugieren que existen otros mecanismos además de la difusión en el líquido que modifican la cinética de la interacción y por lo tanto los coeficientes hallados deben ser considerados como coeficientes de difusión efectivos. La hipótesis en la que se desprecia el flujo en fase sólida respecto del flujo en el líquido es una primera aproximación, válida a temperaturas mayores que $1100^\circ C$. Este modelo permite calcular el tiempo de espera previo a la reacción cuando el Zry-4 tiene una capa de óxido inicial, empleando el código DISOL previamente desarrollado.

El modelo que se presenta permite calcular una serie de parámetros: concentraciones en las interfases sólido-líquido, y coeficientes de difusión efectivos de Fe y Zr en el líquido en función de la temperatura. Estos parámetros pueden ser empleados como datos para predecir el comportamiento de los materiales del núcleo de un reactor frente a condiciones de accidente severo. Para ello es necesario desarrollar un código que permita calcular, numéricamente, la evolución de las interfases durante transitorios de temperaturas.

2.7 REFERENCIAS

- Abriata, J.P., Garcés, J., Versaci, R., 1986 Bulletin of Alloys Phase Diagrams, 7, N°2 116.
- Arias, D.E., Abriata, J.P., 1988 The Iron-Zirconium System, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 9, N°5 597.
- ASTM, 1984 B 350 - 80 (Reapproved 1984) Standard specification for zirconium and zirconium alloy ingots for nuclear application.
- Cheadle, B.A., 1974 The physical metallurgy of zirconium alloys, CNRL-1208 AECL.
- Gjostein, N.A., 1973 Short circuit diffusion en Diffusion ASM.
- Forlerer, E., 1994 Efecto de las impurezas en la autodifusión de Zr y en la aleación Zr 50% at Ti, Tesis de doctorado, Universidad de Buenos Aires.
- García, E.A., Hofmann, P., Denis, A. 1992 Kinetics of liquid phase formation due to solid/solid chemical interactions and its modelling; application to the Zircaloy/Inconel system, Journal of Nuclear Materials, 189 20-33.
- Herzig, Ch., Neuhaus, J., Vieregge, K., Manke, L. 1987 Fast impurity diffusion of Co and Fe in β -Zr and β -Zr alloys, Materials Science Forum, 15-18 481-486.
- Hofmann, P., Markiewicz, M. 1990 Chemical Behavior of (AgIn,Cd) Absorber rods in Severe LWR Accidents, KfK Report 4670.
- Hofmann, P., Markiewicz, M. 1994 Chemical Interaction between as Received and Pre-Oxidized Zry-4 and Stainless Steel at High Temperatures, Report KfK 5106.
- Hood, G.M., 1988 Point defect diffusion in α -Zr, Journal of Nuclear Materials, 159 149-155.
- Levín, I.A., 1984 Difusión de Fe⁵⁹ en Zr y en aleaciones de Zr-Sn en fase β , Tesis de Licenciatura, FCEN Universidad de Buenos Aires.
- Piotrkowski, R., Denis, A., Kovacs, J., García, E.A. 1993 Materials interactions during high temperature transients: Discussion about the use of the kinetic rate constants in Zircaloy oxidation, Journal of Nuclear Materials 202 252-265.

3. MODELO CONSIDERANDO LA DIFUSIÓN DE FE EN EL ZRY-4 SÓLIDO

3.1 DESARROLLO DEL MODELO

A partir de las mismas hipótesis que en el modelo presentado en el capítulo 2, pero teniendo en cuenta ahora la difusión de Fe en el Zry-4, se desarrolló un nuevo modelo.

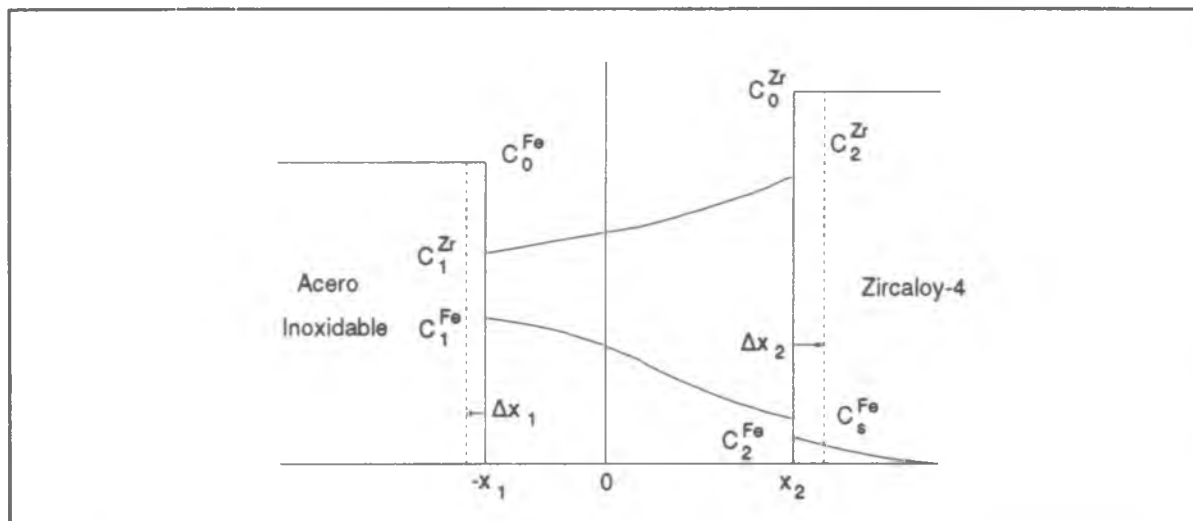


Figura 3.1

En la Figura 3.1 se puede observar la curva de concentración de Fe en el Zry sólido. En ella C_s^{Fe} representa la concentración de Fe en la interfase Zry-líquido del lado del Zry. Para los cálculos se considera que C_s^{Fe} está dada por la solubilidad de Fe en Zr tomada del diagrama de equilibrio Zr-Fe (Arias 1988). Con el contenido de Sn del Zry no es de esperar que este valor se modifique de manera importante (Tanner 1960). Por otra parte como se explicó en el párrafo (2.4) el O ocupa algunas posiciones intersticiales lo mismo que el Cr, y como el Fe tiene un comportamiento intersticial se considera que su solubilidad sólida en Zry- β no será mayor que en Zr- β .

Igual que en el modelo presentado en el capítulo 2, se desprecia la difusión de Zr en el acero inoxidable sólido, debido a la baja solubilidad de Zr tanto en el Fe como en el Cr (Arias 1986, Arias 1988) y en el Ni (Nash 1984) y a que el Zr no es un difusor rápido en Fe.

Partiendo de la segunda ley de Fick para el Fe y el Zr:

$$\frac{\partial C^{Zr}}{\partial t} = D^{Zr} \frac{\partial^2 C^{Zr}}{\partial x^2} \quad , \quad \frac{\partial C^{Fe}}{\partial t} = D^{Fe} \frac{\partial^2 C^{Fe}}{\partial x^2} \quad (3.1)$$

Las ecuaciones de Stefan para el Fe y el Zr se escriben:

$$(C_2^{Fe} - C_s^{Fe}) \frac{dx_2}{dt} = \left[-D_{liq}^{Fe} \frac{\partial C^{Fe}}{\partial x} \right]_{x=x_2} - \left[-D_{sol}^{Fe} \frac{\partial C_{sólido}^{Fe}}{\partial x} \right]_{x=x_2} \quad (3.2)$$

$$(C_0^{Fe} - C_1^{Fe}) \frac{dx_1}{dt} = \left[-D^{Fe} \frac{\partial C^{Fe}}{\partial x} \right]_{x=x_1} \quad (3.3)$$

$$-C_1^{Zr} \frac{dx_1}{dt} = \left[-D^{Zr} \frac{\partial C^{Zr}}{\partial x} \right]_{x=x_1} \quad (3.4)$$

$$(C_0^{Zr} - C_2^{Zr}) \frac{dx_2}{dt} = \left[D^{Zr} \frac{\partial C^{Zr}}{\partial x} \right]_{x=x_2} \quad (3.5)$$

donde $C_{sólido}^{Fe}$ está calculado según la ecuación (3.33).

Del mismo modo en que se trabajó en el modelo del capítulo 2, del trabajo experimental se obtienen las siguientes expresiones:

$$x_1 = \sqrt{K_{Exp.}^{SS} t} \quad , \quad x_2 = \sqrt{K_{Exp.}^{Zircaloy} t} \quad (3.6)$$

de donde:

$$a = \frac{x_1}{x_2} \quad (3.7)$$

con:

$$a = \sqrt{\frac{K_{Exp.}^{SS}}{K_{Exp.}^{Zircaloy}}} \quad (3.8)$$

Las soluciones de las ecuaciones (3.1) son:

$$C^{Zr} = A + B \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^{Zr}t}}\right) \quad , \quad C^{Fe} = A' + B' \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^{Fe}t}}\right) \quad (3.9)$$

con las condiciones de borde:

$$C^{Zr} = C_1^{Zr} \quad \text{y} \quad C^{Fe} = C_1^{Fe} \quad \text{en} \quad x = -x_1 \quad (3.10)$$

$$C^{Zr} = C_2^{Zr} \quad \text{y} \quad C^{Fe} = C_2^{Fe} \quad \text{en} \quad x = x_2 \quad (3.11)$$

Para que las soluciones (3.9) sean válidas para todo tiempo t se define:

$$\gamma_1 = \frac{x_1}{2\sqrt{D^{Zr}t}} \quad , \quad \gamma_2 = \frac{x_2}{2\sqrt{D^{Zr}t}} \quad (3.12)$$

donde γ_1 y γ_2 son constantes positivas. De la ecuación (3.7) se puede escribir:

$$\gamma_1 = a \gamma_2 \quad (3.13)$$

La concentración de Zr en el líquido es:

$$C^{Zr} = C_1^{Zr} + \frac{C_2^{Zr} - C_1^{Zr}}{\text{erf}(\gamma_1) + \text{erf}(\gamma_2)} \left[\text{erf}(\gamma_1) + \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^{Zr}t}}\right) \right] \quad (3.14)$$

y la del Fe es:

$$C^{Fe} = C_1^{Fe} - \frac{C_1^{Fe} - C_2^{Fe}}{\text{erf}(\gamma_1\phi) + \text{erf}(\gamma_2\phi)} \left[\text{erf}(\gamma_1\phi) + \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^{Fe}t}}\right) \right] \quad (3.15)$$

donde:

$$\phi = \sqrt{\frac{D^{Zr}}{D^{Fe}}} \quad (3.16)$$

Substituyendo los valores de $\partial C^{Zr}/\partial x$ y $\partial C^{Fe}/\partial x$, calculados a partir de (3.14) y (3.15), y dx_1/dt , dx_2/dt a partir de (3.12) en las ecuaciones de Stefan (3.2) a (3.5), se obtiene:

$$(C_s^{Fe} - C_2^{Fe}) \gamma_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{\phi} \frac{C_2^{Fe} - C_1^{Fe}}{(\text{erf}(\gamma_1\phi) + \text{erf}(\gamma_2\phi))} e^{-(\gamma_2\phi)^2} + \frac{2 \gamma_2 \sqrt{D_s^{Fe}}}{\sqrt{K^{ZrY}}} \frac{C_s^{Fe}}{1 - \text{erf}\left(\frac{\sqrt{K^{ZrY}}}{2\sqrt{D_s^{Fe}}}\right)} \right) \quad (3.17)$$

$$\frac{C_1^{Fe} - C_2^{Fe}}{C_0^{Fe} - C_1^{Fe}} = (\text{erf}(\gamma_1 \phi) + \text{erf}(\gamma_2 \phi)) \sqrt{\pi} \gamma_1 \phi e^{(\gamma_1 \phi)^2} \quad (3.18)$$

$$\frac{C_2^{Zr} - C_1^{Zr}}{C_1^{Zr}} = (\text{erf}(\gamma_1) + \text{erf}(\gamma_2)) \sqrt{\pi} \gamma_1 e^{\gamma_1^2} \quad (3.19)$$

$$\frac{C_2^{Zr} - C_1^{Zr}}{C_0^{Zr} - C_2^{Zr}} = (\text{erf}(\gamma_1) + \text{erf}(\gamma_2)) \sqrt{\pi} \gamma_2 e^{\gamma_2^2} \quad (3.20)$$

Estas ecuaciones están expresadas en términos de las concentraciones C de Fe y Zr en las interfaces Zry-4/líquido y acero inoxidable/ líquido y pueden ser escritas en función de las fracciones en peso w, con las que se relacionan por medio de la densidad del líquido δ^L :

$$C = w \delta^L \quad (3.21)$$

La densidad δ^L puede calcularse a partir de los espesores consumidos de Zry-4 y acero inoxidable en la reacción eutéctica, y de sus densidades, despreciando el cambio de volumen durante la formación del líquido y la cantidad de Fe que difunde en el Zry sólido:

$$\delta^L = \frac{X_1 \delta^{SS} + X_2 \delta^{Zry}}{X_1 + X_2} = \frac{a \delta^{SS} + \delta^{Zry}}{a + 1} \quad (3.22)$$

Además, se pueden escribir las fracciones en peso de Fe en términos de las correspondientes de Zr. Llamando a la fracción en peso de los elementos distintos del Fe en el acero inoxidable w^{resto} , y suponiendo que el Zry-4 es todo Zr, se puede escribir:

$$w^{Zr} + w^{Fe} + w^{\text{resto}} = 1 \quad (3.23)$$

Si se define $M = w^{\text{resto}} / w^{Fe} = 0.351 / 0.649$ se obtiene:

$$w^{Zr} = 1 - w^{Fe} (1 + M) \quad w^{Fe} = \frac{1 - w^{Zr}}{1 + M} \quad (3.24)$$

En estas ecuaciones se supone que el valor de M en el líquido permanece constante, esto significa que la proporción de elementos aleantes del Fe, en el acero inoxidable, en el líquido es igual a la del sólido.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (3.21) a (3.24) y la (3.13) se plantea un sistema de 4 ecuaciones trascendentes con 4 incógnitas, γ_2 , ϕ , w_1^{Zr} y w_2^{Zr} :

$$\left(C_s^{Fe} - \frac{\delta^L (1 - w_2^{Zr})}{1 + M} \right) \gamma_2 = \frac{(w_1^{Zr} - w_2^{Zr}) e^{-(\gamma_2 \phi)^2} / (1 + M)}{(\text{erf}(a \gamma_2 \phi) + \text{erf}(\gamma_2 \phi)) \phi}$$

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \delta^L + \frac{2 \gamma_2 C_s^{Fe} \sqrt{D_s^{Fe}} e^{\frac{-K^{Zr} \gamma_2 y}{4 D_s^{Fe}}}}{\sqrt{K^{Zr} \gamma_2 y} (1 - \text{erf}(\frac{\sqrt{K^{Zr} \gamma_2 y}}{2 \sqrt{D_s^{Fe}}}))} \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$
(3.25)

$$\frac{w_2^{Zr} - w_1^{Zr}}{7.9 \cdot 0.649 (1 + M) - (1 - w_1^{Zr}) \delta^L} =$$

$$= (\text{erf}(a \gamma_2 \phi) + \text{erf}(\gamma_2 \phi)) \sqrt{\pi} a \gamma_2 \phi e^{(a \gamma_2 \phi)^2}$$
(3.26)

$$\frac{w_2^{Zr} - w_1^{Zr}}{w_1^{Zr}} = (\text{erf}(a \gamma_2) + \text{erf}(\gamma_2)) \sqrt{\pi} a \gamma_2 e^{(a \gamma_2)^2}$$
(3.27)

$$\frac{w_2^{Zr} - w_1^{Zr}}{\frac{6.5}{\delta^L} - w_2^{Zr}} = (\text{erf}(a \gamma_2) + \text{erf}(\gamma_2)) \sqrt{\pi} \gamma_2 e^{\gamma_2^2}$$
(3.28)

La ecuación (3.25) se reduce a la (2.25) cuando se considera que la concentración de Fe en la interfase sólido-líquido del lado del sólido, C_s^{Fe} , se anula.

Para estudiar la influencia del coeficiente de difusión del Fe en el Zry sólido, en el último sumando de la ecuación (3.25) se realiza el cambio de variable $z = \sqrt{(K^{Zr} \gamma_2 / 4 D_s^{Fe})}$. Dicho sumando se puede escribir entonces como:

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{2 \gamma_2 C_s^{Fe} \sqrt{D_s^{Fe}} e^{\frac{-K^{Zry}}{4 D_s^{Fe}}}}{\sqrt{K^{Zry}} (1 - \operatorname{erf}(\frac{\sqrt{K^{Zry}}}{2 \sqrt{D_s^{Fe}}}))} = \quad (3.29)$$

$$= \frac{\gamma_2 C_s^{Fe}}{\sqrt{\pi} z e^{z^2} (1 - \operatorname{erf}(\frac{\sqrt{K^{Zry}}}{2 \sqrt{D_s^{Fe}}}))}$$

Cuando D_s^{Fe} tiende a cero para un valor fijo no nulo de K^{Zry} , z tiende a infinito. En este caso, se puede aproximar el término que divide a $\gamma_2 C_s^{Fe}$ por medio de la fórmula asintótica siguiente (Abramowitz 1972):

$$\frac{\sqrt{\pi} z e^{z^2} (1 - \operatorname{erf}(z))}{-1 + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \frac{1 \cdot 3 \cdots (2m-1)}{(2 z^2)^m}} \sim \quad (3.30)$$

En el código de cálculo se empleó la aproximación para $z > 7$. Por lo tanto, en el miembro de la derecha de la ecuación (3.25), el último sumando tiende a $\gamma_2 C_s^{Fe}$ y se simplifica con un sumando igual en el término de la izquierda. De este modo, la ecuación (3.25) tiende a la ecuación (2.25) cuando D_s^{Fe} tiende a cero.

Entonces el modelo con difusión en el sólido tiende al modelo sin difusión en el sólido tanto cuando la solubilidad en el sólido tiende a cero como cuando la difusividad tiende a cero.

El sistema de ecuaciones (3.25) a (3.28), como en el modelo anterior, se resolvió por medio de un código escrito en lenguaje FORTRAN, empleando la subrutina NS01AD de la biblioteca Harwell. El listado del código se puede ver en el Apéndice 1.

El perfil de concentración de Fe en el Zry sólido está representado por una función error:

$$C_{\text{sólido}}^{Fe} = A'' + B'' \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_s^{Fe} t}}\right) \quad (3.31)$$

con las condiciones de borde:

$$C^{Fe} = C_2^{Fe} \text{ en } x = x_2 \quad \text{y} \quad C^{Fe} = 0 \text{ en } x \rightarrow \infty \quad (3.32)$$

Por lo tanto la concentración de Fe en el Zry sólido está dada por:

$$C_{\text{sólido}}^{Fe} = \frac{C_s^{Fe}}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x_2}{2\sqrt{D_s^{Fe}t}}\right)} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_s^{Fe}t}}\right)\right) \quad (3.33)$$

3.2 RESULTADOS-DISCUSIÓN

Eligiendo como valores iniciales para el cálculo los resultados obtenidos para el modelo sin difusión en el sólido, se resolvió el sistema de ecuaciones (3.25) a (3.28). Al tratar de hallar una solución considerando la concentración C_s^{Fe} según el diagrama de equilibrio Zr-Fe, se obtiene que las concentraciones en el líquido C_1^{Zr} y C_2^{Zr} toman valores muy cercanos y el coeficiente de difusión en el líquido, para mantener el flujo, alcanza valores muy altos. Por esta razón, se resolvió el sistema de ecuaciones del modelo para un valor medio de $C_s^{Fe} = 0.001$, es decir un orden de magnitud menor que la solubilidad de Fe en Zr puro.

En la Tabla 3.1 se presentan los resultados hallados. En la última columna de dicha tabla, se puede ver la fracción en peso de Zr en la fase líquida, obtenida a partir de las cinéticas experimentales:

$$w_L^{Zr} = w_L^{Zry} = \frac{\delta^{Zry}}{a\delta^{SS} + \delta^{Zry}} \quad (3.34)$$

con $a = x_1/x_2 = \sqrt{K^{SS}/K^{Zry}}$, $\delta^{Zry} = 6.5 \text{ g/cm}^3$ y $\delta^{SS} = 7.9 \text{ g/cm}^3$. Del mismo modo que en el modelo en el que no se considera la difusión en fase sólida, al comparar las fracciones en peso de Zr en las interfases con w_1^{Zr} , en todos los casos se encontró $w_1^{Zr} < w_L^{Zr} < w_2^{Zr}$, como era esperado.

Solución del sistema de ecuaciones (3.25) a (3.28)
para $C_s^{Fe}=0.001$

E_{ox} μm	Temp $^{\circ}C$	w_1 Zr	w_2 Zr	γ_2	ϕ	w_L^{Zr}	δ^L g/cm ³
0	1000	0.9203	0.9205	0.0375	0.9072	0.9204	6.593
	1100	0.9078	0.9084	0.0574	0.9071	0.9080	6.608
	1150	0.9016	0.9023	0.0617	0.9076	0.9019	6.615
	1200	0.8954	0.8965	0.0765	0.9073	0.8959	6.622
10	1100	0.7922	0.7944	0.0719	0.9066	0.7926	6.748
	1150	0.8070	0.8087	0.0675	0.9069	0.8075	6.730
	1200	0.8199	0.8215	0.0673	0.9073	0.8205	6.714
20	1050	0.7830	0.7862	0.0853	0.9069	0.7837	6.759
	1100	0.7776	0.7797	0.0687	0.9077	0.7785	6.765
	1200	0.7679	0.7704	0.0716	0.9071	0.7690	6.777
	1250	0.7175	0.7240	0.1039	0.9067	0.7196	6.840
	1300	0.6868	0.6953	0.1109	0.9069	0.6910	6.877
50	1100	0.7238	0.7245	0.0339	0.9071	0.7241	6.586
	1200	0.7685	0.7764	0.0674	0.9068	0.7688	6.787
	1250	0.6327	0.6398	0.0896	0.9064	0.6334	6.755
	1300	0.4858	0.5029	0.1058	0.9061	0.4927	6.734

El cuadrado de las diferencias entre los miembros de las ecuaciones (3.25) a (3.28) es del orden de 10^{-8} .

A partir de las ecuaciones (3.6) y (3.12) y de los valores de γ_2 calculados se obtienen los resultados del coeficiente de difusión de Zr en el líquido D^{Zr} :

$$\sqrt{D^{Zr}} = \frac{\sqrt{K^{Zr}}}{2\gamma_2} \quad (3.35)$$

y teniendo en cuenta la ecuación (3.16) se calcula el coeficiente de difusión de Fe en el líquido:

$$\sqrt{D^{Fe}} = \frac{\sqrt{D^{Zr}}}{\phi} \quad (3.36)$$

En la Tabla 3.1 se puede ver que en todos los casos el valor de ϕ es aproximadamente igual a 0.907. Este valor es muy cercano al obtenido en el modelo del capítulo 2 y como en ese caso, permite calcular un coeficiente efectivo de interdifusión por medio de una regresión entre todos los valores de D^{Zr} y D^{Fe} para cada espesor de óxido inicial. Los resultados son los siguientes:

- sin óxido: $D_0 = 2.065 \cdot 10^{17} \exp(-535338/RT)$ 1273 K < T < 1473 K
- 10 μ óxido: $D_{10} = 5.602 \cdot 10^8 \exp(-333550/RT)$ 1373 K < T < 1473 K
- 20 μ óxido: $D_{20} = 1.385 \cdot 10^6 \exp(-262305/RT)$ 1323 K < T < 1573 K
- 50 μ óxido: $D_{50} = 224.8 \exp(-159877/RT)$ 1373 K < T < 1573 K

Los coeficientes de correlación obtenidos fueron 99.8%, 98.5%, 98.0% y 96.4% respectivamente.

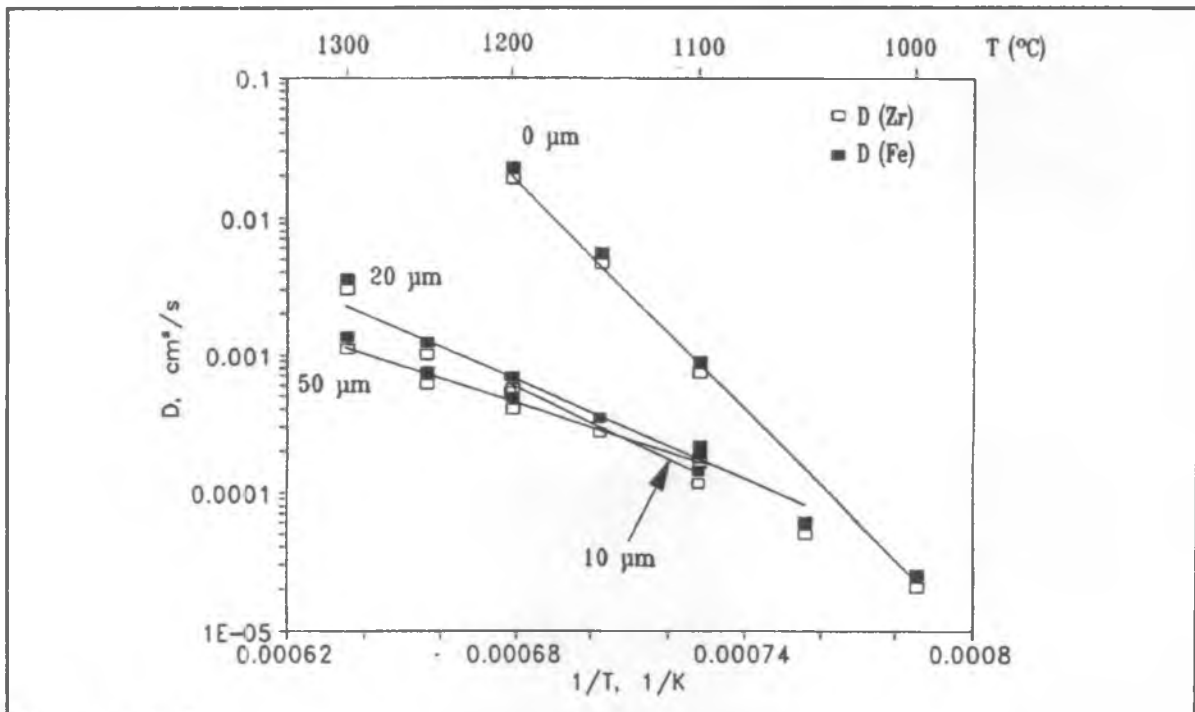


Figura 3.2

En la Figura 3.2 se graficaron los valores de los coeficientes de difusión en el líquido, para diferentes capas de óxido inicial. En esta figura los símbolos llenos corresponden a D^{Fe} y los vacíos a D^{Zr} .

Los valores de las energías de activación son menores que los obtenidos para el modelo del capítulo 2. Sin embargo, como en aquel modelo, son mayores que lo que se considera usual para difusión en metales líquidos, por lo que deben considerarse también coeficientes de difusión efectivos. Por otra parte los factores pre exponenciales también disminuyen respecto de los calculados con el modelo del capítulo 2. Los coeficientes de difusión calculados están ubicados entre 10^{-2} y 10^{-5} , mientras que en el modelo que no considera difusión en el sólido están, esencialmente entre 10^{-3} y 10^{-6} . El hecho de que sean mayores en el segundo modelo está asociado al menor gradiente de concentraciones calculado en el líquido. Si se compara la Tabla 2.3 con la Tabla 3.1 se puede ver que la diferencia entre las concentraciones de Zr en las dos interfases sólido-líquido disminuye cuando se considera la difusión de Fe en Zry sólido.

Se calculó, finalmente, el cociente entre los flujos en el líquido, según la fórmula (2.31), para el modelo que considera la difusión en el Zry sólido respecto del modelo sin difusión en el sólido. En todos los casos el cociente fue mayor que 1, lo que está de acuerdo con que al haber difusión en el sólido, parte del Fe que llega a la superficie de Zry penetra y difunde a través del mismo.

3.3 CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo de difusión que permite simular la interacción a alta temperatura entre el acero inoxidable AISI 316 y el Zry-4. Este modelo tiene en cuenta la difusión del Fe en el Zry-4 sólido, debido a que el Fe es un difusor rápido en el Zr. Los gradientes de concentración de Zr en las interfases sólido-líquido calculados son menores que los obtenidos por medio del modelo anterior y de los coeficientes de difusión efectivos son

mayores. En todos los casos, el flujo de Fe en el líquido es mayor que el calculado para el modelo sin difusión en el sólido, ya que si se considera la difusión en el sólido, parte del Fe que difunde a través del líquido, llega a la interfase líquido-Zry se pierde por difusión en el Zry.

3.4 REFERENCIAS

- Abramowitz, M., Stegun, I.A., 1972 Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables, NBS, 298, 7.1.23.
- Arias, D.E., Abriata, J.P., 1988 The Iron-Zirconium System, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 9, N°5 597.
- Arias D.E., Abriata, J.P., 1986 The Cr-Zr system Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7, 237-244.
- Nash y Jayanth, 1984 The Ni-Zr system, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 5, 144-148.
- Tanner, L.E., Levinson, D.W., 1960 The system Zr-Fe-Sn Transactions of the ASM, Vol 52.

4. CONCLUSIONES

La primera conclusión se deriva del trabajo experimental. En el sistema Zry-4/acero inoxidable AISI 316 se produce fase líquida a partir de 1000°C. Por lo tanto en un accidente por pérdida de refrigerante (LOCA) en un reactor nuclear, en las zonas en que se encuentren en contacto estos dos materiales, la temperatura máxima admisible debería ser menor que 1000°C.

Otra conclusión, asociada a la anterior, es que si las propiedades mecánicas y las demás exigencias del diseño lo permiten, sería deseable reemplazar las partes de acero inoxidable en contacto con Zry por partes de Zry con el objeto de evitar la posibilidad de formación de fase líquida desde los 1000°C de temperatura.

Con el objeto de tener una herramienta para modelar la formación de la fase líquida en este sistema, se presentó un modelo de difusión que no tiene en cuenta los flujos en fase sólida. Este modelo predice coeficientes de difusión que siguen con buena aproximación una ley de Arrhenius y cuyas energías de activación son grandes respecto de lo establecido para difusión de metales en fase líquida. Esto lleva a pensar que además de la difusión existe algún otro mecanismo (por ejemplo la convección) que influye en el movimiento de las especies en el líquido. A través de los resultados del modelo se pudo comprobar que la hipótesis en la que se consideró despreciable el flujo en fase sólida es aplicable por encima de los 1100°C. Pero entre 1000°C y 1100°C el flujo de Fe en Zry sólido es de un 10 a un 15% del flujo en el líquido. Esto nos llevó a establecer un segundo modelo que considera la difusión de Fe en el Zry sólido.

El primer modelo requiere como datos solamente las cinéticas experimentales de interacción y no necesita estimar ni concentraciones ni coeficientes de difusión de los elementos que difunden.

También se aplicó un código que predice la cinética de formación y disolución de ZrO_2 , para calcular el tiempo de retardo en el comienzo de la interacción, observado experimentalmente cuando el Zry tiene una capa inicial de ZrO_2 . Los valores medidos muestra un razonable acuerdo con los calculados para 20

y 50 μm de óxido inicial. Para 10 μm los tiempos medidos son menores que los calculados. Esto estaría asociado a la menor resistencia mecánica de la capa de óxido más delgada lo que llevaría a la aparición de fisuras a través de las cuales el Fe podría interactuar con el Zr para formar fase líquida, antes de que se disuelva totalmente la capa de óxido inicial.

Se realizó otro modelo que tiene en cuenta la difusión de Fe en el Zry sólido. Los coeficientes de difusión hallados son mayores que los obtenidos con el modelo que no considera la difusión en el sólido. Este hecho está asociado al menor gradiente de concentraciones calculado en el líquido. Además los flujos de Fe en el líquido son mayores que los calculados con el primer modelo ya que si se considera la difusión en el sólido, parte del Fe se perderá por difusión en el Zry.

Este modelo requiere como datos las cinéticas experimentales de interacción, el coeficiente de difusión y la solubilidad del Fe en el Zry en estado sólido. El coeficiente de difusión se estimó a través del de Fe en Zr- β . Empleando la solubilidad del Fe en el Zr- β , se encontró que el gradiente de concentración en el líquido, predicho por el modelo, es muy pequeño, y en consecuencia para mantener el flujo asociado a las cinéticas experimentales el coeficiente de difusión es extremadamente grande. Por lo tanto se presentan los resultados obtenidos para una solubilidad media, en el intervalo de temperaturas estudiado, de Fe en Zry, igual a 0.001, con lo cual se obtienen coeficientes de difusión efectivos cercanos a los del modelo inicial y a los de difusión en metales líquidos.

Los modelos desarrollados pueden ser empleados para generar los datos necesarios, los coeficientes de difusión y las concentraciones en las interfases ambos en función de la temperatura, para otro código que resuelva las ecuaciones del modelo en forma numérica (por diferencias finitas) y permita predecir el comportamiento de la interacción durante los transitorios de temperatura típicos de un accidente severo.

Para mejorar los resultados del modelo es necesario disminuir los errores experimentales debidos a los desplazamientos de los insertos.

APÉNDICE 1

CÓDIGO DE CÁLCULO

```

C PROGRAMA NOLINEAL
  IMPLICIT REAL * 8 (A-H,O-Z)
  DIMENSION X(4),F(4),AJINU(4,4),W(80)
  COMMON / CALF / CM,DELTA,SQPI,AS,T,CS
  N=4
  DMAX=0.20D+00
  MAXFUN=1000
  READ(5,60)DSTEP,ACC,CS,CSF
60  FORMAT(4E14.7)
  WRITE(6,61)DSTEP,ACC,CS,CSF
61  FORMAT(1X,'DSTEP=',E14.7,1X,'ACC=',E14.7,1X,'CS=',E14.7,1X,
1  'CSF=',E14.7)
  READ(5,1) X(1),X(2),X(3),X(4)
1  FORMAT(4F10.0)
  WRITE(6,2)(X(I),I=1,4)
2  FORMAT(1X,'X(1)=',E11.5,1X,'X(2)=',E11.5,1X,'X(3)=',
1  E11.5,1X,'X(4)=',E11.5,/)
  READ(5,3) IPR
3  FORMAT(I2)
  WRITE(6,4)IPR
4  FORMAT(1X,'IPR=',I3)
  READ(5,5)T
5  FORMAT(1F10.0)
  R=8.314D+0
  CM=0.351D+0/0.649D+0
  WRITE(6,6)R,T,CM
6  FORMAT(1X,'R ',F12.5,2X,'T ',2X,F12.5,4X,'CM',F12.5)
  AS=DSQRT(DEXP(-688790./(R*T))*1.08/(2.78*DEXP(-642864./
1  (R*T))))
  WRITE(6,20)AS
20  FORMAT(1X,'AS= ',E20.6)
  DELTA=(AS*7.9+6.5)/(AS+1)
  WRITE(6,21)DELTA
21  FORMAT(1X,'DELTA=',F20.6)
  SQPI=DSQRT(3.141592653D+00)
  WZRL=1./(1.+AS*7.9/6.5)
  WRITE(6,7)WZRL
7  FORMAT(1X,'WZRL= ',E20.6)
C
C
  CALL NS01AD(N,X,F,AJINU,DSTEP,DMAX,ACC,MAXFUN,IPR,W)
C
CALCULO DE LOS FLUJOS *****
  AKZ=(2.78D+19*EXP(-642864./(8.314*T)))
  QAKZ=DSQRT(AKZ)
  DFE=AKZ/4/X(3)/X(4)/X(3)/X(4)
  QDFE=QAKZ/2/X(3)/X(4)
  DZR=AKZ/4/X(3)/X(3)
  WRITE(6,791)DFE
791  FORMAT(1X,'DFE= ',E20.6)
  WRITE(6,792)DZR
792  FORMAT(1X,'DZR= ',E20.6)
  QDZR=QAKZ/2/X(3)
  ANUM=(X(2)-X(1))*DELTA/(1+CM)*QDFE*EXP(-X(3)*X(3)*DZR/DFE)
  ADEN=ERF(AU*X(3)*X(4))+ERF(X(3)*X(4))
  63

```

```

FLUXL=ANUM/ADEN
WRITE(6,797)FLUXL
797  FORMAT(1X,'FLUXL= ',E20.6)
C
DS=(0.0074*DEXP(-107878./ (8.314*T)))
QDS=DSQRT(0.0074*DEXP(-107878./ (8.314*T)))
FLUXS=QDS*CSF*EXP(-X(3)*X(3)*DZR/DS)/(1-ERF(X(3)*QDZR/QDS))
C
QUOT=FLUXS/FLUXL
WRITE(6,79)QUOT
79  FORMAT(1X,'QUOT= ',E20.6)
C
FLUXS1=QDS*CSF
QUOT1=FLUXS1/FLUXL
11  WRITE(6,89)QUOT1
89  FORMAT(1X,'QUOT1= ',E20.6)
STOP
END
C
SUBROUTINE CALFUN(N,X,F)
IMPLICIT REAL * 8 (A-H,O-Z)
DIMENSION X(1),F(1)
COMMON / CALF / CM,DELTA,SQPI,AS,T,CS
DS=(0.0074*DEXP(-107878./ (8.314*T)))
AKZ=(2.78D+19*DEXP(-642864./ (8.314*T)))
QDS=DSQRT(0.0074*DEXP(-107878./ (8.314*T)))
QAKZ=DSQRT(AKZ)
WRITE(6,24)DS
24  FORMAT(1X,'DS= ',E14.6)
WRITE(6,25)CS
25  FORMAT(1X,'CS= ',E14.6)
WRITE(6,26)AKZ
26  FORMAT(1X,'AKZ= ',E14.6)
ACASTA=1-DERF(QAKZ/(2*QDS))
WRITE(6,412)ACASTA
412  FORMAT(1X,'ACASTA= ',E14.6)
XC=QAKZ/2/QDS
WRITE(6,417)XC
417  FORMAT(1X,'XC= ',E14.6)
IF (XC.GT.7.) THEN
CALL APROX(XC,H1)
WRITE(6,27)XC,H1
27  FORMAT(1X,'XC= ',E14.7,1X,'H1= ',E14.7)
F(1)=(CS-DELTA*(1-X(2))/(1+CM))*X(3)*SQPI-DELTA*(X(1)-X(2))/
1 (1+CM)*DEXP(-(X(3)*X(4))**2)/(DERF(AS*X(3)*X(4))+DERF(X(3)
2 *X(4)))/X(4)-CS*6.5*X(3)/H1*SQPI
GO TO 213
ENDIF
C=1.
WRITE(6,212)C
212  FORMAT(1X,'C= ',E14.6)
F(1)=(CS-DELTA*(1-X(2))/(1+CM))*X(3)*SQPI-DELTA*(X(1)-X(2))/
1 (1+CM)*DEXP(-(X(3)*X(4))**2)/(DERF(AS*X(3)*X(4))+DERF(X(3)
2 *X(4)))/X(4)-CS*6.5*DEXP(-AKZ/(4*DS))*2*X(3)*QDS/ACASTA
3/QAKZ

```

```

213     C=2.
        WRITE(6,214)C
214     FORMAT(1X,'C= ',E14.6)
        F(2)=(X(2)-X(1))/(6.5/DELTA-X(2))-(DERF(AS*X(3))+DERF(X(3)
1)))*SQPI*DEXP(X(3)**2)*X(3)
C     WRITE(6,14)F(2)
C14     FORMAT(1X,'F2= ',E14.6)
        F(3)=(X(2)-X(1))/(1.-X(2))-(DERF(AS*X(3)*X(4))+DERF(X(3)*
1 X(4)))*SQPI*DEXP((X(3)*X(4))**2)*X(3)*X(4)
C     WRITE(6,16)F(3)
C16     FORMAT(1X,'F3= ',E14.6)
C
        PARTE1=X(2)-X(1)
        PARTE2=(7.9*0.649)/(DELTA/(1.+CM))
        PARTE3=1.-X(1)
        PARTE4=PARTE1/(PARTE2-PARTE3)
C
        F(4)=PARTE4-
1 (DERF(AS*X(3)*X(4))+DERF(X(3)*X(4)))*SQPI*DEXP((AS*X(3)*X(4))
2 **2)*AS*X(3)*X(4)
C     WRITE(6,18)F(4)
C18     FORMAT(1X,'F4= ',E14.6)
        WRITE(6,10)F(1),F(2),F(3),F(4)
10     FORMAT(1X,'F1 F2 F3 F4',4F15.6)
        RETURN
        END
SUBROUTINE APROX(XC,H1)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
H=1./(2.*XC**2)
H1=1.
H2=1.
L=-1.
DO 164 I=1,100
J=2*I-1
H2=L*H2*H*J
WRITE(6,*) 'H2=',H2
IF(DABS(H2).LE.1.E-18) GO TO 174
164 H1=H1+H2
174 RETURN
END
SUBROUTINE NSO1AD(N,X,F,AJINU,DSTEP,DMAX,ACC,MAXFUN,IPR,W)

```

APÉNDICE 2

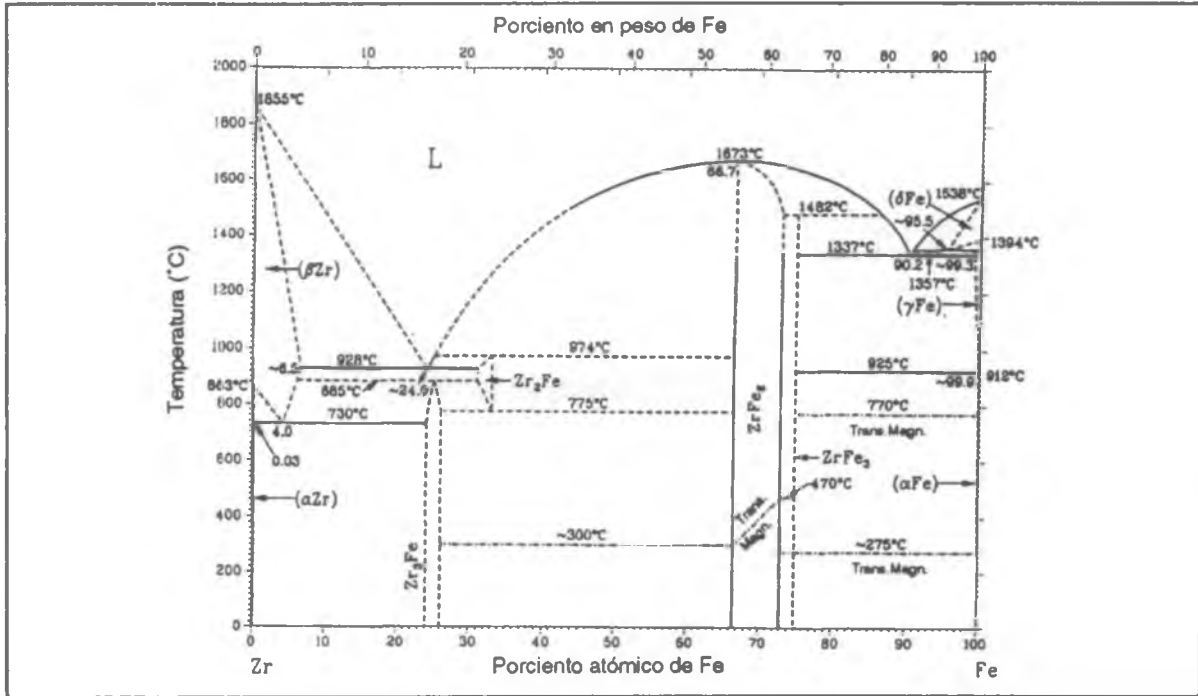


Figura A.1 Diagrama de equilibrio Zr-Fe (Arias 1988)

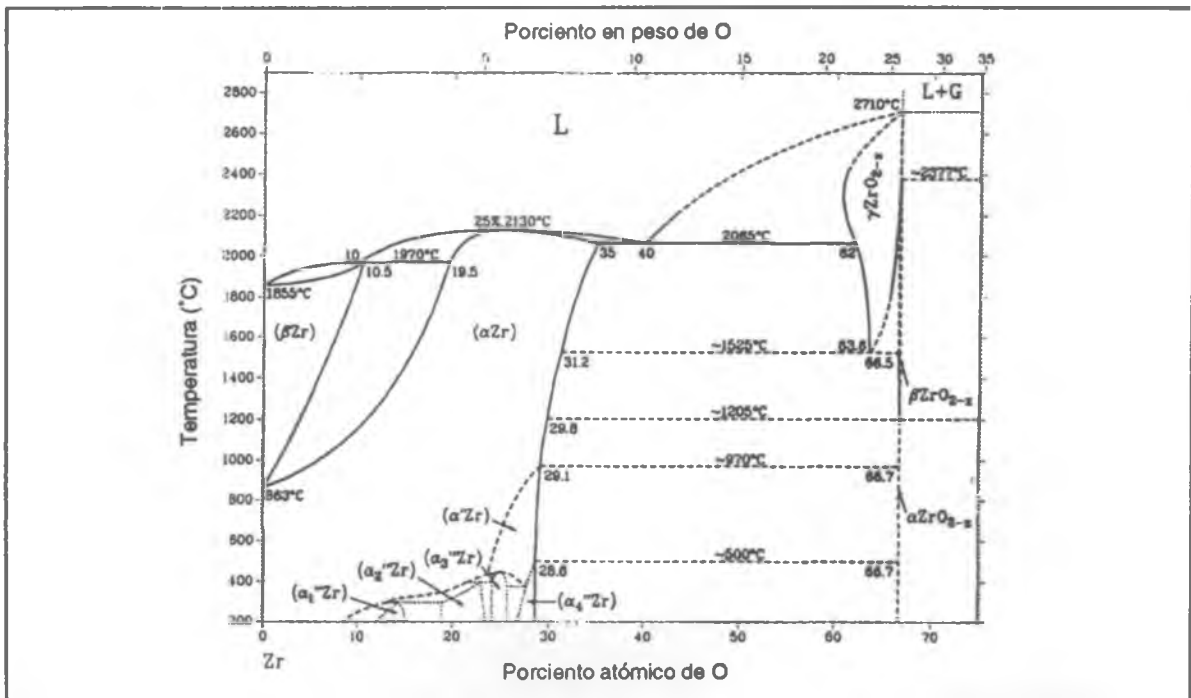


Figura A.2 Diagrama de equilibrio Zr-O (Abriata 1986)