

Ej. 2

IT/T-3/95  
PMM/T-23/95

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA

**Difusión de Ni en Zr y en aleaciones de Zr-Nb (\*)**

**Autor: Lic. José Luis Azar**

**Directores**

**Dra. Fanny Dymont  
Dr. Manuel José Iribarren**

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

**República Argentina**

**1995**

*Si la gran cantidad de los esfuerzos que muchísimos seres vivientes realizan en pro de un mundo mejor no fuesen tan vilmente superados por el enorme número de actos incoherentes que muchos seres ¿humanos? ejecutan en pro de una sociedad cada vez más sectaria, el planeta Tierra tendría la posibilidad de ser valioso.*

*Deseo dedicar esta tesis a todas aquellas personas que tuvieron la desgracia de ir a trabajar, o de ir a buscar trabajo, o de ir a hacer trámites, o de ir a estudiar a la antigua biblioteca, o bien de pasar por la cuadra de la Asociación Mutual Israelita Argentina, A.M.I.A., el día lunes 18 de Julio de 1994 a las 9:54 hs y fueron obligadas a despedirse súbitamente de sus vidas sin saber por qué con un sonido terrible e inigualable:*

Silvana Alguea de Rodríguez	Jorge Lucio Antunes	Moisés Gabriel Arazi
Carlos Avendaño	Yanina Averbuch	Naum Band
Sebastián Barreiros	David Barriga	Hugo Basiglio
Rebeca Behar de Jurín	Dora Belgorosky	Favio Bermúdez
Emiliano Brickman	Gabriel Buttini	Mario Cann
Viviana Adela Casabé	Paola Czyzewski	Jacobo Chemauef
Diego Ricardo De Pirro	Cristian Degtiar	Ramón Norberto Díaz
Norberto Ariel Dubín	Faibel Dyjament	Mónica Feldman de Goldfeder
Alberto Fernández	José Fernández	Martín Figueroa
Ingrid Finkelstein	Fabián Marcelo Furman	Guillermo Galarraga
Tenorio Erwin Joni García	José (Kuki) Ginsberg	Verónica Goldenberg
Andrea Guterman	Leonor G. de Finkelstein	Silvia Hersalis de Cuculianski
Carlos Hilu	Patricio Irala	Emilio Jakubiek
María Luisa Jaworsky	María Lourdes Jesús	Analía Verónica Josch
Carla Josch	Elena Kastika	Esther Klin
León Knorpel	Berta Kozuk	Luis Kupchik
Agustín Lew	Romina Ambar Bolán	Andrés Malamud
Gregorio Melman	Ileana Mercovich	Naum Bernardo Mirochnick
Mónica Nudel	Isabel Núñez de Velázquez	Elías Palti
Germán Parson	Rosita Perelmuter	Fernando Roberto Pérez
Abraham Jaime Plaksin	Silvia Portnoy	Olegario Ramírez
Noemí Reisfeld	Félix Roisman	Marisa Said
Ricardo Hugo Said	Rimas Salazar	Fabián Schalit
Pablo Néstor Schalit	Mauricio Schiver	Néstor Serena
Alicia Mirta Strier	Liliana Edith Szwimer	Naum Javier Tennenbaum
Juan Carlos Terranova	Graciela Toher	Mariela Toher
Marta Andrea Treibman	Claudio Ubfal	Eugenio Vela
Juan Vela Ramos	Gustavo Velázquez	Danilo Villaverde
Susy Wolynsky de Kreiman	Rita Worona	Ademar Zárate

## AGRADECIMIENTOS

*Deseo expresar mi agradecimiento a muchas personas que colaboraron para que esta Tesis pueda llegar a buen puerto:*

*A mis fieles directores Fanny Dymont y Manuel Iribarren (sin la J de José).*

*A Silvia Balart y Rodolfo Pérez quienes se prestaron siempre para discutir acerca de la difusión del Ni y de otras difusiones más generales.*

*A Cacho Somacal que me rescató, hacia el final del trabajo experimental, del fondo del mar durante la típica desesperación que siempre debe existir en toda Tesis.*

*A todos mis compañeros del grupo de Difusión y vecinos del mismo: mi "media hermana" Martha, Horacio, Juan, Daniel, Edgardo y Elena.*

*A TODO el personal del Departamento Ciencias de los Materiales de la Gerencia de Desarrollo de la C.N.E.A. Creo que ninguno dejó de ayudarme con algo a lo largo (y a lo ancho) de la Maestría.*

*Este trabajo se realizó con financiación parcial obtenida a través del PROGRAMA MULTINACIONAL DE MATERIALES OEA-CNEA y del PID 245-5051/89 del CONICET.*

# INDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
<b>CAPITULO I: TEORIA DE LA DIFUSION</b>	<b>5</b>
I.1. LEYES DE DIFUSION DE FICK	5
I.2. SOLUCIONES DE LA ECUACION DE DIFUSION EN VOLUMEN	8
I.3. TEORIA ATOMICA DE LA DIFUSION	10
I.4. ECUACION DE ARRHENIUS. VARIACION DEL COEFICIENTE DE AUTODIFUSION CON LA TEMPERATURA.	16
I.5. REGLAS EMPIRICAS DE LOS PARAMETROS DE DIFUSION	20
REFERENCIAS	21
<b>CAPITULO II: SISTEMA Zr - Nb</b>	<b>22</b>
II.1 ALEACIONES DE BASE ZIRCONIO	22
II.2 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO	22
REFERENCIAS	26
<b>CAPITULO III: TRABAJO EXPERIMENTAL</b>	<b>27</b>
III.1. METODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE COEFICIENTES DE DIFUSION	27
III.2. MATERIALES BASE Y DIFUNDENTE	28
III.3. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LAS PROBETAS	29
III.4. PULIDO	34
III.5. FORMACION DEL PAR DE DIFUSION	35
III.6. RECOCIDO DE DIFUSION	38
III.7. OBTENCION DEL PERFIL DE PENETRACION	39
REFERENCIAS	47

<b>CAPITULO IV: RESULTADOS</b>	<b>48</b>
IV.1. DIFUSION DE $^{63}\text{Ni}$ EN LA FASE Zr- $\beta$	49
IV.2. DIFUSION DE $^{63}\text{Ni}$ EN LA FASE Zr- $\alpha$	52
REFERENCIAS	62
<b>CAPITULO V: DISCUSION</b>	<b>63</b>
V.1 DIFUSION ANOMALA EN LA FASE bcc	63
V.2 DIFUSION EN LA FASE bcc DE ALEACIONES Zr-Nb	66
V.3 DIFUSION DE Fe Y Co EN LA FASE Zr- $\beta$ Y ALEACIONES DE Zr	69
V.4 DIFUSION DE Ni EN LA FASE Zr- $\beta$ Y ALEACIONES DE Zr-Nb	70
V.5 SISTEMATIZACION DE LA DIFUSION DE DIFUSORES ULTRARRAPIDOS EN FASE $\beta$ DE Zr-Nb	72
V.6 DIFUSION DE Ni EN Zr- $\alpha$	79
V.7 MECANISMO DE DIFUSION DEL Ni EN Zr	83
REFERENCIAS	84
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>86</b>
<b>APENDICE 1: MECANISMOS DE DIFUSION</b>	<b>90</b>
<b>APENDICE 2: DESCRIPCION DE LOS INSTRUMENTOS</b>	<b>93</b>
<b>APENDICE 3: CALCULO DE ERRORES</b>	<b>97</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>99</b>

## RESUMEN

En este trabajo se midieron experimentalmente coeficientes de difusión de Ni en ambas fases del Zr utilizando técnicas convencionales. En la fase  $\beta$ , que nunca antes había sido medida, se obtuvo una buena recta en el gráfico de Arrhenius con parámetros de difusión: factor de frecuencia  $D_0 = (2,8 \pm 0,6) \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$  y energía de activación  $Q = (121 \pm 9) \text{ kJ/mol}$ . A partir de estos resultados, y por comparación con la difusión de Ni en Zr-20%Nb y en Nb se pudo describir la influencia del agregado de Nb al Zr- $\beta$  en la difusividad del Ni: a mayor porcentaje de Nb en la aleación, menor resulta el coeficiente de difusión del Ni y mayor la energía de activación del proceso. Se obtuvo una ecuación que describe dicha variación con parámetros basados en los distintos  $Q$  y  $D_0$ . Se vio que una expresión similar sirve también para la difusión de Co en aleaciones de Zr-Nb y se postula que podría ser útil aún para el Fe. Para las mediciones en fase  $\alpha$  se crecieron y orientaron monocristales, se prepararon seis pares de difusión, se efectuaron los recocidos de difusión y se determinaron los coeficientes correspondientes a las dos temperaturas más altas.

## ABSTRACT

In this work, Ni diffusion coefficients in  $\alpha$ -Zr and  $\beta$ -Zr were experimentally measured by conventional diffusion techniques. In  $\beta$  phase a linear Arrhenius plot was obtained for the first time, with diffusion parameters: frequency factor  $D_0 = (2.8 \pm 0.6) \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$  and activation energy  $Q = (121 \pm 9) \text{ kJ/mol}$ . Comparison of these results with those of Ni in both Zr-20wt%Nb and pure  $\beta$ -Nb, allowed us to describe the influence of Nb addition in  $\beta$ -Zr-matrix in Ni diffusivity: the higher amount of Nb, the lower diffusion coefficient and the higher activation energy of the process. An equation was obtained describing such variation with parameters based in the different  $Q$  and  $D_0$ . It was demonstrated that a similar relation can be applied to Co, and the same could be obtained for Fe. For the  $\alpha$ -phase measurements, singlecrystals were grown and oriented, six diffusion pairs were prepared, the diffusion annealings done and two coefficients corresponding to the highest temperature were measured.

## INTRODUCCION

El zirconio (Zr) es un material básico para las industrias nuclear y química debido a sus buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. Para la industria nuclear es particularmente importante su baja sección eficaz de captura de neutrones.

Presenta una transición de fase en estado sólido a 1136 K. A temperaturas superiores tiene estructura bcc, denominada  $\beta$ , mientras que para las inferiores es hcp, designada  $\alpha$ . El zirconio es el material base de las aleaciones utilizadas en la industria nuclear: Zircaloy-4, de estructura monofásica policristalina, usado para la fabricación de las vainas de los elementos combustibles; Zr-2,5%Nb, de estructura bifásica, empleado en los tubos de presión de los reactores de tipo CANDU.

El estudio de la auto y heterodifusión de las impurezas normalmente presentes en Zr es importante desde un punto de vista tecnológico, pues los datos que se obtienen son necesarios en los códigos de cálculo que se desarrollan para el estudio del comportamiento y la performance de dichos materiales. Desde un punto de vista básico permiten determinar los parámetros que caracterizan las energías de formación y migración de los defectos por los cuales opera la difusión. Esto es particularmente interesante en el caso del Zr donde el mecanismo de autodifusión no es simplemente el de vacancias y, para elementos como Fe, Co y Ni, es necesario considerar algún tipo de mecanismo intersticial.

Se utilizaron técnicas convencionales para el estudio de la difusión en sólidos: radioisótopos como difundentes y el método de Gruzin (medición de la actividad residual en las muestras) para la obtención del perfil de penetración.

Los resultados fueron obtenidos a partir de dos soluciones distintas: para la difusión en Zr- $\beta$  se usó la función gaussiana mientras que para la difusión en Zr- $\alpha$  se utilizó la función error complementaria.

Con antelación a este trabajo no existían datos de difusión de Ni en Zr- $\beta$  en la literatura. Aquí se exhiben resultados experimentales de la difusión de  $^{63}\text{Ni}$  en volumen de Zr- $\beta$  y se presentan las primeras mediciones en la fase  $\alpha$ . Los valores obtenidos se comparan con resultados previos de difusión de elementos ultrarrápidos (Fe, Co y Ni) en volumen de Zr y de aleaciones con Nb. Se desarrolla una ecuación que permite calcular la difusión de Ni, Co o Fe en volumen de dichas aleaciones para cualquier concentración de Nb y a todas las temperaturas de existencia de la fase (Zr- $\beta$  + Nb- $\beta$ ).

Los valores del factor de frecuencia,  $D_0$ , y de la energía de activación,  $Q$ , para la difusión del  $^{63}\text{Ni}$  en volumen de Zr- $\beta$  son:

$$D_0 = ( 2,8 \pm 0,6 ) 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$Q = ( 121,3 \pm 9,2 ) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

El presente trabajo está dividido en seis partes principales. El primer capítulo comienza describiendo el proceso físico que se investiga: la teoría de la difusión en volumen. El segundo presenta un escueto resumen del sistema que se estudia como matriz en el presente trabajo: Zr-Nb. El tercero describe la realización de la parte experimental. El cuarto capítulo exhibe los resultados obtenidos en este trabajo y los compara con datos previos del mismo difundente aquí utilizado ( $^{63}\text{Ni}$ ) y de Zr en volumen de Zr- $\beta$  y de aleaciones de éste con Nb. En el quinto capítulo se exponen las discusiones de la difusión en Zr-Nb que, entre otras cosas, llevan en forma natural a una expresión que permite calcular los coeficientes de difusión de los difusores ultrarrápidos (Fe, Co y Ni) en las aleaciones de Zr-Nb. También se comentan algunos resultados de la difusión en Zr- $\alpha$ . En la última sección se enumeran las conclusiones del trabajo.

# CAPITULO I

## TEORIA DE LA DIFUSION

### I.1. LEYES DE DIFUSION DE FICK

El proceso de difusión es el transporte atómico a través de los defectos, originado por gradientes de concentración del difundente o de tensiones, o por potenciales químicos o eléctricos, etc.

Fick, en 1855, fue quien reconoció por primera vez que existe una estrecha relación entre la transferencia del calor por convección y los procesos de difusión [1]. Basado en este hecho, propuso dos postulados que hoy son conocidos como las **leyes primera y segunda de Fick**.

La primera ley de Fick expresa que *la velocidad a la cual migra la masa de un difundente a través de una unidad de área cuya sección es normal a la dirección de la difusión, es decir, el flujo neto de masa del difundente,  $\bar{J}$ , es proporcional al gradiente de la concentración  $C$  en la dirección de la difusión.* Esto se expresa matemáticamente como:

$$\bar{J} = - \bar{D} \cdot \nabla C \quad [I.1a]$$

donde el signo negativo está indicando que la difusión se produce en el sentido de la disminución de la concentración. En esta expresión se satisface el hecho empírico que el flujo  $\bar{J}$  tiende a cero cuando la concentración del difundente se hace constante.

El tensor de proporcionalidad se denomina **coeficiente de difusión** o **difusividad** y da una medida de la velocidad de difusión de los átomos en sus movimientos aleatorios. Dado que la concentración se mide como la masa por unidad de volumen, es fácil notar que la unidad del coeficiente de difusión en el sistema MKS es  $\text{m}^2/\text{s}$ . Si el material en el cual se produce la difusión es isótropo entonces el tensor pasa a ser un escalar. Esta última hipótesis se utilizará durante todo el trabajo.

Si consideramos que la dirección de la difusión coincide con algún eje, por ejemplo el  $z$ , entonces [I.1a] se reduce a:

$$J_z = - D \cdot \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \quad [\text{I.1b}]$$

Esta expresión es formalmente idéntica a la ley de Fourier para el flujo de calor:

$$J_q = - \kappa \cdot \frac{\partial T(z, t)}{\partial z}$$

donde  $J_q$  es el flujo de calor y  $\kappa$  es la conductividad térmica.

También la ley de Ohm se puede expresar de esta forma:

$$J_c = - \sigma \cdot \frac{\partial V(z, t)}{\partial z}$$

donde  $J_c$  es el flujo de corriente,  $\sigma$  es la conductividad eléctrica y  $V$  es el potencial.

Las expresiones [I.1] son válidas sólo cuando el factor más importante del transporte de materia es el del gradiente de concentraciones del difundente y los demás (campos eléctricos, gradientes de tensiones u otros) son despreciables. En caso contrario, es necesario agregar un término extra que dé cuenta de la *fuerza externa o de arrastre* debida a los campos despreciados con anterioridad. Entonces, las partículas se mueven con una

velocidad media  $\langle v \rangle$ , por lo cual aportan un flujo  $\langle v \rangle C$ . Luego la ecuación [I.1a] pasa a ser:

$$\vec{J} = - D \cdot \vec{\nabla} C + \langle v \rangle C \quad [\text{I.1c}]$$

La primera ley de Fick no es conveniente para la determinación experimental de  $D$  en sólidos ya que requiere la medición de flujos y de gradientes de concentración en estado estacionario del difundente. Este problema se soluciona combinando [I.1c] con la *ley de conservación de la materia* en un volumen fijo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad [\text{I.2}]$$

Tras efectuar la combinación se llega a la expresión matemática más general posible de la **segunda ley de Fick** la cual *relaciona la variación temporal de la concentración con las fuerzas impulsoras de la difusión*:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D \cdot \vec{\nabla} C - \langle v \rangle C) \quad [\text{I.3a}]$$

Esta es una ecuación diferencial de segundo orden que carece de solución analítica cuando  $D$  y  $\langle v \rangle$  dependen de la concentración (y, por lo tanto, de la posición y del tiempo). La solución se simplifica si  $D$  y  $\langle v \rangle$  son independientes de la concentración, caso que corresponde a sistemas químicamente homogéneos (difundente totalmente diluido en la matriz). Entonces,  $D$  y  $\langle v \rangle$  son independientes del gradiente, quedando:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C - \langle v \rangle \nabla C \quad [\text{I.3b}]$$

donde  $\nabla^2$  es el operador laplaciano.

Cuando es posible desprestigiar los términos de arrastre, la

segunda ley de Fick queda:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 C \quad [\text{I.3c}]$$

En el caso unidimensional, volviendo a llamar  $z$  a la dirección de difusión, la última ecuación pasa a ser:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad [\text{I.3d}]$$

De acuerdo a la relación existente entre el difundente y la matriz, se clasifica al transporte de materia en *autodifusión* y *heterodifusión*. En el primer caso difunden átomos del mismo tipo que los de la matriz, mientras que en el segundo lo hacen átomos extraños a la misma. Básicamente, ambas se rigen por las mismas leyes de Fick. Sin embargo, el análisis de la heterodifusión se puede tornar más complicado a causa del efecto de la *segregación*, la cual da cuenta del nivel de rechazo de la matriz al átomo "extraño".

## I.2. SOLUCIONES DE LA ECUACIÓN DE DIFUSION EN VOLUMEN

Hay muchas soluciones analíticas de la segunda ley de Fick las cuales se diferencian por las condiciones iniciales y de contorno [2]. Aquí presentaremos sólo los resultados de dos configuraciones muy utilizadas en la práctica. En ambas, la difusión es unidireccional. Se diferencian por la clase de fuente denominadas "instantánea" y "constante".

En ambos casos se asumirá que: i) la matriz es un medio semiinfinito, isótropo y homogéneo; ii)  $D$  es el coeficiente de

difusión en volumen, independiente de la concentración, del espacio y del tiempo, salvo indicación expresa.

a) **Fuente instantánea:** Se deposita una fina capa de masa  $M$  del difundente en la superficie externa ( $z = 0$ ) de la muestra semiinfinita. Entonces se tiene:

$$\text{Condición inicial: } C(z, t=0) = M \cdot \delta(z-0)$$

$$\text{Condición de contorno: } M = \int_{-\infty}^{\infty} C(z, t \geq 0) \cdot dz$$

Bajo estas condiciones, la solución de la segunda ecuación de Fick para la concentración a todo tiempo  $t$  durante el cual ocurre la difusión, es:

$$C(z, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right) \quad [\text{I.4}]$$

De esta expresión se deduce que al graficar  $\ln C$  vs.  $z^2$  con los datos experimentales se obtiene una recta que permite hallar el coeficiente de difusión en volumen  $D$  a partir de su pendiente  $(-4Dt)^{-1}$ .

b) **Fuente constante:** Se deposita el difundente en la superficie externa ( $z = 0$ ) de la muestra semiinfinita, de tal forma que su concentración inicial  $C_0$  se mantenga invariable durante todo el proceso de difusión.

$$\text{Condición inicial y de contorno: } C(z=0, t) = C_0 \quad \forall t.$$

Esta vez la solución obtenida es:

$$C(z, t) = C_0 \cdot \text{erfc}\left(\frac{z}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad [\text{I.5}]$$

donde *erfc* es la función error complementaria que vale:

$$\operatorname{erfc} z = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^z \exp(-u^2) \cdot du$$

El último término del segundo miembro (con signo positivo) es conocido como la función *error*.

Cuando se usa este tipo de fuente, los datos experimentales se usan para graficar  $\operatorname{erfc}^{-1}(C/C_0)$  vs  $z$  lo cual debe dar una recta de cuya pendiente,  $(4Dt)^{-1/2}$ , se extrae el coeficiente de difusión en volumen  $D$ .

La expresión de la concentración [I.5] se modifica ligeramente cuando se tiene en cuenta que realmente la fuente tiene espesor. Si éste mide  $2h$  con centro en  $z = 0$ , entonces la solución se transforma en:

$$C(z, t) = \frac{C_0}{2} \cdot \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{h+z}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erfc} \left( \frac{h-z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad [\text{I.5}']$$

### I.3. TEORIA ATOMICA DE LA DIFUSION

La descripción del fenómeno de difusión en los párrafos anteriores fue realizada bajo una visión macroscópica. Sin embargo, la difusión es el resultado de los saltos individuales de átomos y/o defectos puntuales (partículas en general) en el sólido. Luego, los parámetros de las ecuaciones de Fick ( $D$  y  $\langle v \rangle$ ) se deben poder expresar en función de cantidades físicas que describan tales procesos elementales. Estas son la frecuencia y la distancia de los saltos. En este párrafo se pone el coeficiente de difusión en términos de dichas cantidades físicas.

Aquellos saltos individuales que se experimentan en los sólidos se producen en forma aleatoria aunque, por lo general, no absolutamente azarosa. Sin embargo, en una primera aproximación, es conveniente considerar como válida la suposición de total aleatoriedad.

Se habla de *camino aleatorio* cuando cada uno de los saltos de una partícula es absolutamente independiente de todos los saltos precedentes, tanto en longitud como en dirección y tanto de sus propios saltos como así también de los de las otras partículas. En tales condiciones se dice que el *movimiento* es *Browniano*.

En un medio cristalino, se puede asociar la difusión a un movimiento de este tipo cuando las partículas difundentes están infinitamente diluidas en la matriz. En este caso, los saltos de las distintas partículas son independientes y sólo es necesario analizar la relación existente entre los sucesivos saltos de una misma partícula. Entonces, la descripción de la migración de una partícula sólo necesita dos números aleatorios para cada salto: uno indica la probabilidad de que un salto se realice en una determinada dirección; el otro se relaciona con la probabilidad de que el salto se efectúe.

El movimiento de una partícula en un movimiento Browniano se caracteriza por medio del *vector desplazamiento*  $\mathbf{R}(t)$ , que une el principio y el final de la ubicación de la partícula. En un movimiento realmente aleatorio, el promedio de dicho vector sobre un gran número de partículas para un intervalo de tiempo fijo es nulo ya que se distribuyen isotrópicamente, sin dirección preferencial:  $\langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0$ . La magnitud que caracteriza a un movimiento Browniano es el *camino cuadrático medio*  $\langle R^2 \rangle$ .

Se define la función de distribución  $W(Z, \tau)$  como la que

indica que, a un tiempo  $\tau$ , la partícula difundente viaja una distancia tal que el desplazamiento  $R$  tiene una proyección  $Z$  sobre el eje  $z$ . El conocimiento explícito de  $W$  no es necesario. En la Teoría de Probabilidades se definen los *momentos m-ésimos de una variable aleatoria dada*, en nuestro caso,  $Z$  como:

$$\begin{aligned} \sum_Z W(Z, \tau) &= 1 \\ \sum_Z Z^m W(Z, \tau) &= \langle Z^m \rangle \end{aligned} \quad [\text{I.6}]$$

donde la primera ecuación expresa que las funciones de probabilidad están normalizadas.

Pasemos ahora a plantear un balance de las concentraciones para todas las partículas de la especie difundente que están localizadas en el plano  $z$  a tiempo  $t + \tau$  y que habían estado en los planos  $z - Z$  a tiempo  $t$ , es decir que en el balance entran todas aquellas partículas que en un tiempo  $\tau$  efectuaron saltos de proyecciones  $Z$  para llegar al plano  $z$ :

$$C(z, t+\tau) = \sum_Z C(z-Z, t) \cdot W(Z, \tau)$$

donde la sumatoria se realiza sobre todos los valores de  $Z$ . Sin embargo, para intervalos pequeños de  $\tau$ , los saltos con  $Z$  grandes son muy poco probables. Por lo tanto, se puede expandir la concentración a primer orden de  $t$  y a segundo de  $z$ , y desechar términos de órdenes superiores, con lo cual queda:

$$C(z, t) + \tau \frac{\partial C}{\partial t} = \sum_Z \left[ C(z, t) - Z \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{Z^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] W(Z, \tau)$$

Tras efectuar el producto de  $W(Z, \tau)$  en cada uno de los

términos de la sumatoria, usar la definición de los momentos [I.6], cancelar los primeros términos de cada miembro y dividir por  $\tau$ , se arriba a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\langle Z \rangle}{\tau} \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} + \frac{\langle Z^2 \rangle}{2 \tau} \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2}$$

Cuando el camino es aleatorio  $\langle Z \rangle = 0$ , con lo cual desaparece un término y resurge la ley de difusión [I.3d] al identificar a  $D_z$  (según lo hizo Einstein en 1904) con:

$$D_z = \frac{\langle Z^2 \rangle}{2 \tau} \quad [\text{I.7}]$$

Para completar el objetivo propuesto en este párrafo se debe poner el desplazamiento cuadrático medio  $\langle Z^2 \rangle$  en función de la frecuencia y la distancia de los saltos.

Consideremos, entonces, que una partícula difundente realice  $n$  saltos de longitudes  $r_i$  ( $1 \leq i \leq n$ ) durante cierto tiempo  $\tau$  conformando un vector desplazamiento  $R$  cuya proyección sobre el eje  $z$  es:

$$Z = z_1 + z_2 + \dots + z_n$$

donde  $z_i$  es la proyección sobre el eje  $z$  de cada vector  $r_i$  y

$$Z^2 = \sum_{i=1}^n z_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n z_i z_j.$$

Promediando sobre un gran número de partículas se obtiene:

$$\langle Z^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle z_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle z_i z_j \rangle. \quad [\text{I.8}]$$

Si se divide por el primer término del segundo miembro

entonces se llega a la definición del *factor de correlación*

$$f = \frac{\langle Z^2 \rangle}{\sum_{i=1}^n \langle z_i^2 \rangle} = 1 + \frac{2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle z_i z_j \rangle}{\sum_{i=1}^n \langle z_i^2 \rangle}$$

Tanto en  $\langle Z^2 \rangle$  como en  $f$ , los segundos términos se anulan cuando el camino es puramente aleatorio dado que el promedio de los productos  $\langle z_i \cdot z_j \rangle$  es cero. En tal caso,  $f = 1$ . Cuando esto no sucede es porque los sucesivos saltos no son netamente al azar y se dice que están correlacionados. Entonces  $f$  no es más igual a la unidad.

Un simple ejemplo de sucesivos saltos dependientes aparece al analizar la migración de una partícula a través de un mecanismo por vacancias. Supongamos que aquella salta desde un nodo de la red a una vacancia vecina. Dado que la densidad de vacancias es muy baja, la realización del siguiente salto tiene alta probabilidad de producirse hacia la vacancia que dejó en el paso anterior. En el apéndice 1 se describen distintos mecanismos de difusión y sus correlaciones.

En un medio cristalino, los valores posibles de  $z_i$  están acotados correspondiendo a los  $\zeta$  saltos permitidos. Cuando éstos son sólo los primeros vecinos,  $\zeta$  coincide con el "número de coordinación". De los  $n$  saltos, existen  $n_s$  ( $1 \leq s \leq \zeta$ ) con proyecciones  $z_s$ . Luego, restringiéndonos al caso de los caminos aleatorios, la ecuación [I.8] se transforma en:

$$\begin{aligned} \langle Z^2 \rangle &= \langle n_1 z_1^2 \rangle + \dots + \langle n_\zeta z_\zeta^2 \rangle \\ &= \langle n_1 \rangle \cdot z_1^2 + \dots + \langle n_\zeta \rangle \cdot z_\zeta^2 \end{aligned}$$

Siendo  $\Gamma_s$  la frecuencia de salto a uno de los  $\zeta$  sitios, se

define  $\langle n_s \rangle = \Gamma_s \tau$ . Entonces, el desplazamiento cuadrático medio y el coeficiente de difusión de la ecuación de Einstein, [I.7], se transforman respectivamente en:

$$\langle Z^2 \rangle = \tau \sum_{s=1}^{\zeta} \Gamma_s z_s^2 \quad [I.9]$$

$$D_z = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{\zeta} \Gamma_s z_s^2 \quad [I.10]$$

El material utilizado como matriz en este trabajo es el zirconio, en sus dos fases de estado sólido: bcc y hcp. Por lo tanto, resulta interesante aprovechar la última ecuación para calcular los coeficientes de difusión en las direcciones relevantes de la fase hcp a través del mecanismo de vacancias. En la estructura hexagonal compacta (figura 1.1) se puede esperar una anisotropía en la difusión ya que la simetría es tal que  $D_x$  es igual a  $D_y$  y ambos son distintos a  $D_z$ , bajo la suposición que el eje z es normal al plano basal (en este ejemplo, ya no representa más el eje único de difusión).

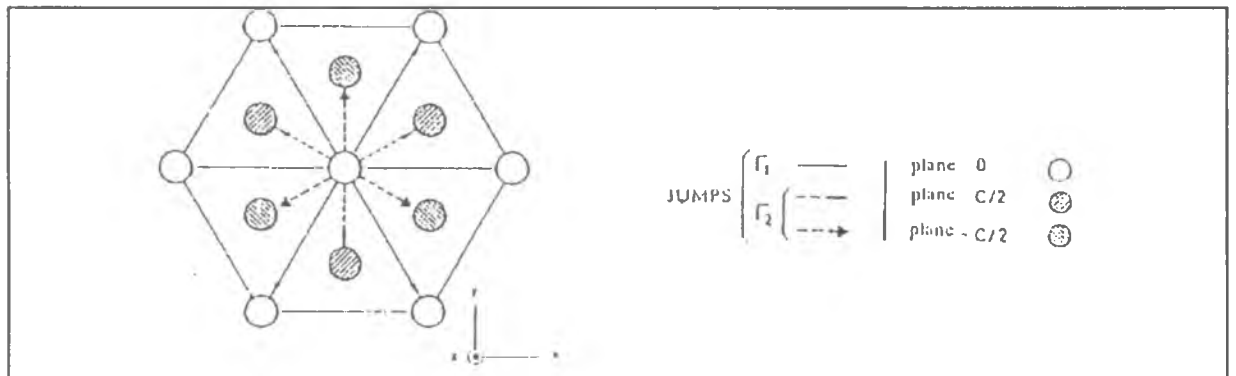


Figura 1.1: Celda hexagonal compacta, proyectada sobre el plano basal. Se aprecian los 12 saltos a los primeros vecinos: 6 en el plano basal, 3 en plano  $z = c/2$ , 3 en el plano  $z = -c/2$ .

Existen dos frecuencias de salto  $\Gamma_s$ : una sobre el plano basal ( $\Gamma_1$ ) y la otra fuera de éste ( $\Gamma_2$ ). Para las dos direcciones del plano basal, x e y, los 6 saltos en el plano basal y 4 de los otros 6 aportan a la difusión:

$$D_x = D_y = \frac{1}{2} \left[ 2\Gamma_1 a^2 + 4\Gamma_1 \frac{a^2}{4} + 4\Gamma_2 \frac{a^2}{4} + 2\Gamma_2 \cdot 0 \right] \quad [\text{I.11}]$$

$$= \frac{a^2}{2} [ 3\Gamma_1 + \Gamma_2 ]$$

Para la dirección z, sólo contribuyen los 6 saltos que se realizan hacia afuera del plano basal, con proyecciones  $\pm c/2$ :

$$D_z = \frac{1}{2} 6\Gamma_2 \frac{c^2}{4} = \frac{3}{4} \Gamma_2 c^2. \quad [\text{I.12}]$$

#### I.4. ECUACION DE ARRHENIUS. VARIACION DE LA DIFUSIVIDAD CON LA TEMPERATURA

Se ha verificado empíricamente en numerosos sistemas que el coeficiente de difusión D se comporta con la temperatura absoluta, T, según la ley de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp \left( - \frac{Q}{kT} \right) \quad [\text{I.13a}]$$

donde  $D_0$  es un coeficiente llamado factor de frecuencia y Q, energía de activación del proceso de difusión.  $D_0$  y Q son llamados parámetros de difusión o de Arrhenius.

Esto está asociado a un único mecanismo de difusión en todo el rango de temperatura. En tales casos, denominados "normales", se puede hallar la energía de activación a partir de la pendiente del gráfico de Arrhenius:  $\ln D$  en función de  $1/T$ . Cuando más de

un mecanismo actúa en diferentes rangos de temperaturas el gráfico de Arrhenius puede dar como resultado más de una zona recta (habitualmente no más de dos) y para cada tramo se calcula una energía de activación. Otras veces, puede suceder que, aunque sea sólo uno el mecanismo de difusión, igualmente el gráfico de Arrhenius no resulte recto sino curvo. Este es el caso de la autodifusión en elementos de los grupos IV, V y VI en la fase bcc. Debido a una costumbre histórica se suele denominar comportamiento "normal" a aquellos procesos difusivos que dan gráficos de Arrhenius rectos y comportamiento "anómalo" a los que no resultan así. Sin embargo, actualmente, esos adjetivos han perdido "sentido físico" en muchos casos debido a las satisfactorias explicaciones de los apartamientos de la recta.

La ecuación [I.13a] también aparece en la literatura con otras unidades. Multiplicando  $k$  por el número de Avogadro, se obtiene la constante universal de los gases,  $R$ . Por lo tanto:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad [\text{I.13b}]$$

Esta ley experimental se puede probar a partir de cálculos estadísticos.

Cuando en una matriz  $A$  difunden átomos  $A$  el fenómeno se denomina autodifusión. Supongamos que el proceso se produce por vacancias (aunque lo que sigue es válido independientemente del defecto puntual). Si una vacancia es vecina de un átomo difusor  $A$  y de otros átomos de la matriz (también  $A$ ), entonces la vacancia "es incapaz de notar la diferencia" y por lo tanto existe la misma probabilidad de intercambio entre el defecto y cualquiera de todos los átomos vecinos. En este caso hay sólo dos

elementos presentes: átomos y defectos de una sola clase. Este proceso se caracteriza por la *indistinguibilidad* y es totalmente aleatorio. Entonces, la difusión se describiría (si fuera posible medirse) por un coeficiente  $D_{\text{aleatorio}}$ . En la práctica, para evitar la indistinguibilidad, se hacen difundir radioisótopos  $A^*$  de la matriz. En este nuevo suceso hay tres elementos: dos clases de átomos y una sola variedad de defectos. Los saltos, en este caso, están correlacionados. Entonces se caracteriza por un coeficiente de difusión

$$D^* = f \cdot D_{\text{aleatorio}} \quad [\text{I.14}]$$

Supongamos que la difusión se produce a través de un mecanismo de vacancias. Sean  $n_v$  y  $n_s$  el número de vacancias y de átomos difundentes por unidad de volumen,  $\omega_v$  y  $\Gamma_s$  las frecuencias de salto de los mismos elementos. Es obvio que en todo momento el número total de saltos por unidad de volumen efectuados por las vacancias coincide con el de los átomos. Entonces, por unidad de volumen,  $n_v \zeta \omega_v = n_s \zeta \Gamma_s$ .

Dado que  $n_v \ll n_s$ ,  $n_v/n_s$  es prácticamente igual a la concentración de vacancias  $N_v$ , la cual en equilibrio termodinámico es:

$$N_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_v^f}{RT}\right) \quad [\text{I.15}]$$

donde  $\Delta G_v^f$  es la energía libre de Gibbs de formación de vacancias y  $T$  es la temperatura absoluta.

Además, la migración de una vacancia depende de dos sucesos: que la red entregue la energía necesaria para producir el salto y que se produzca una cantidad suficiente de intentos de saltos (acotada por la frecuencia de Debye  $\nu_0$ ). Luego, la probabilidad

de migración de una vacancia está regida por:

$$\omega_v = v_D \exp\left(-\frac{\Delta G_v^m}{RT}\right) \quad [\text{I.16}]$$

donde  $\Delta G_v^m$  es la energía libre de Gibbs de la migración de vacancias.

Reemplazando todas las ecuaciones de este párrafo en la expresión de  $D_z$  de una estructura hexagonal, [I.12], y sustituyendo  $\Delta G$  por  $\Delta H - T \Delta S$  (donde  $H$  es la entalpía;  $T$ , la temperatura absoluta y  $S$ , la entropía), se obtiene:

$$D^* = v_D \beta a^2 f \exp\left(\frac{\Delta S_v^f + \Delta S_v^m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_v^f + \Delta H_v^m}{RT}\right) \quad [\text{I.17}]$$

donde se introdujo  $\beta$  en lugar del factor  $3/4$  existente en [I.12] con el propósito de generalizar la expresión [I.17] a otras redes cristalinas:  $\beta = 1$  para fcc y bcc, entre otras. Estas ecuaciones son ciertas aún cuando  $\Delta H$  y  $\Delta S$  dependan de la temperatura.

Comparando con las leyes [I.13], se aprecia que los parámetros de Arrhenius son:

$$D_0 = v_D \beta a^2 f \exp\left(\frac{\Delta S_v^f + \Delta S_v^m}{R}\right) \quad [\text{I.18}]$$

$$Q = \Delta H_v^f + \Delta H_v^m = -k \frac{d \ln D}{d(1/T)} \quad [\text{I.19}]$$

## I.5. REGLAS EMPIRICAS DE LOS PARAMETROS DE DIFUSION

Se asume que en la autodifusión de la mayoría de los elementos estudiados actúa el mecanismo de vacancias. El cuerpo de datos experimentales permite establecer relaciones conocidas como características "normales" del proceso de autodifusión:

- \* La dependencia de D con T sigue una ley de Arrhenius como las ecuaciones [(1.13)].
- \* Dentro de un 20%, se verifica que la energía de activación es  $Q = 34 T_m$  o bien  $Q = 16,5 L_m$ , donde  $T_m$  es la temperatura absoluta de fusión y  $L_m$  es el calor latente de fusión en cal/mol.
- \*  $D_0$  toma valores dentro del intervalo  $(5 \cdot 10^{-6}; 5 \cdot 10^{-4})$  m<sup>2</sup>/s.

Por otro lado, los estudios sistemáticos de la difusión de impurezas otorgaron carácter de "normales" a los procesos de heterodifusión que cumplen con las siguientes características:

- \* Verificación de ley de Arrhenius en todo el rango de temperatura.
- \* Las energías de auto ( $Q_a$ ) y de heterodifusión ( $Q_h$ ) cumplen:

$$\left| \frac{Q_h - Q_a}{Q_a} \right| \leq 0,25.$$

- \* Los factores de frecuencia toman valores dentro del mismo intervalo que el mencionado para la autodifusión.

REFERENCIAS

- [1] A. Fick. *Pogg. Ann.*, 94 (1855) 59.
- [2] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford (1964).

## CAPITULO II

### SISTEMA ZIRCONIO - NIOBIO

#### II.1 ALEACIONES DE BASE ZIRCONIO

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

En la industria nuclear se han desarrollado varias aleaciones comerciales de base zirconio. Las más comunes son Zircaloy-2, Zircaloy-4 y las aleaciones de Zr-Nb. A continuación, se describe algunas de las principales características del sistema Zr-Nb.

#### II.2 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO

La figura 2.1 muestra el diagrama de fases Zr-Nb. En la literatura existe sólo un acuerdo parcial respecto de la descripción cuantitativa de los bordes de fase de este sistema.

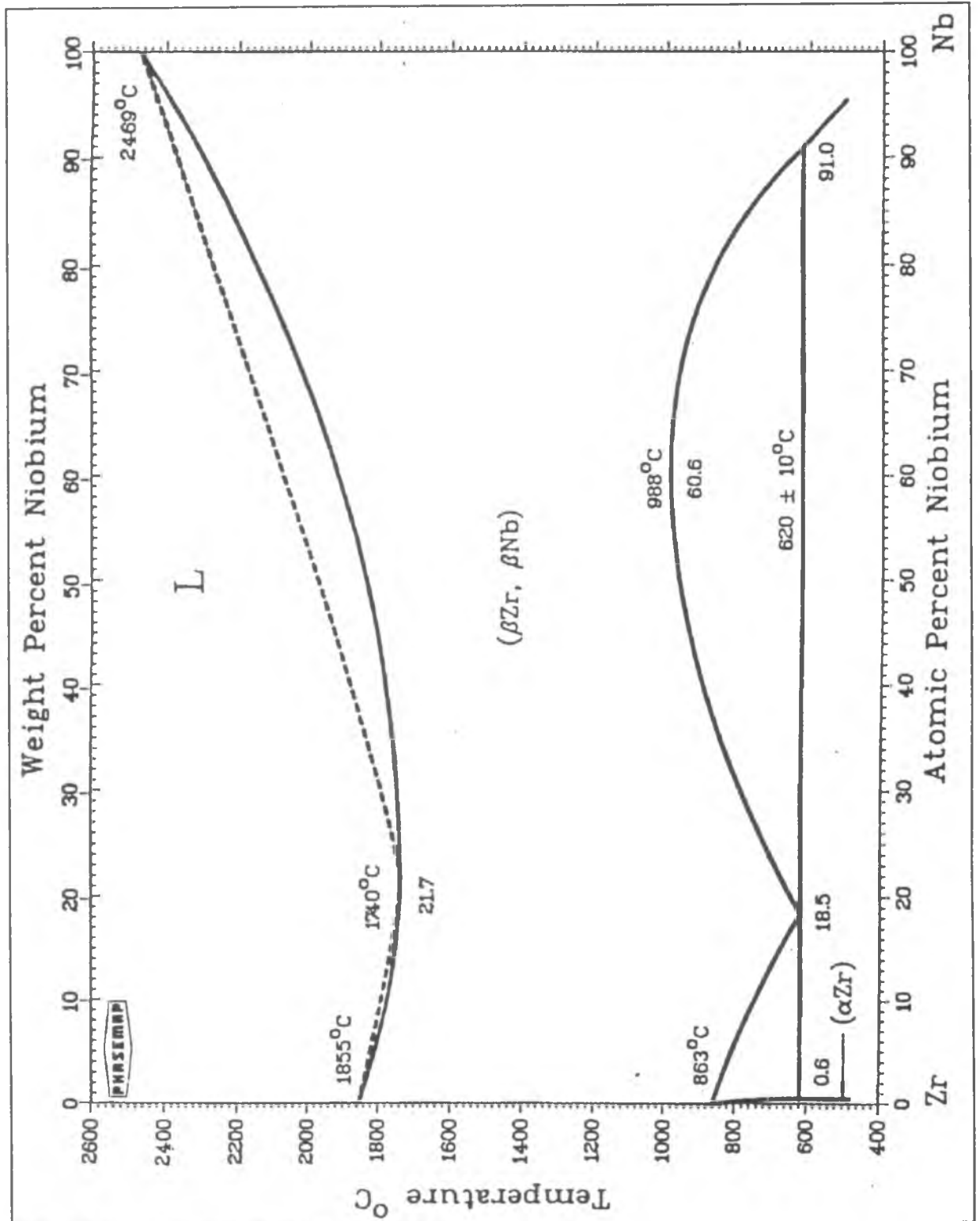


Figura 2.1: Diagrama de equilibrio Zr-Nb.

Esto se debe a dos razones fundamentales: las reacciones en estado sólido son extremadamente lentas y la presencia de distintos niveles de oxígeno altera significativamente los límites entre las fases. Este problema está directamente relacionado con el proceso de fabricación: la eliminación del oxígeno a límites aceptables es sumamente costoso. El diagrama de la figura 2.1 fue elaborado en base a mediciones disponibles en aleaciones con el menor contenido de impurezas posible, con tratamientos térmicos muy prolongados a fin de asegurar un muy buen equilibrio termodinámico, y completado con cálculos termodinámicos [1,2,3].

En el estado líquido hay miscibilidad total entre el Zr y el Nb. Las curvas de liquidus y solvus muestran un punto mínimo donde la aleación funde en forma congruente (21,7% atómico a 1740°C).

El Zr funde a 1855 °C (2128 K). En el estado sólido presenta dos fases siendo la transición entre ambas de 863 °C (1136 K). Tiene una fase de alta temperatura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), denominada Zr-β. La otra fase es hexagonal compacta (hcp), llamada Zr-α. Por otro lado, el Nb funde a 2469 °C (2742 K). Exhibe una sola fase en todo el rango de estado sólido: bcc, también designada como Nb-β.

A altas temperaturas, la existencia de fases terminales bcc tanto en Zr como en Nb también origina una solubilidad total en estado sólido entre ambos elementos .

A 988°C y 60.6% at. de Nb hay un gap de miscibilidad (Zr-β + Nb-β). Existe además una reacción monotectoide  $Zr-\beta \rightarrow (Zr-\alpha + Nb-\beta)$  que se produce a  $(620 \pm 10)$  °C, 18.5% at. de Nb para Zr-β, 91% at. de Nb para Nb-β y 0.6% at. de Nb para Zr-α, y que da lugar a la coexistencia de la fases Zr-α y Nb-β hasta temperatura

ambiente.

Tanto las temperaturas de la transformación  $Zr-\beta \rightarrow (Zr-\alpha + Nb-\beta)$  como la solubilidad del Nb en Zr- $\alpha$  sufren importantes modificaciones con la contaminación con oxígeno. El oxígeno y el hierro son los contaminantes principales en las aleaciones comerciales de Zr-Nb. Un reciente trabajo de Peruzzi y Bolcich [4], investigando la región rica en Zr del sistema Zr-Nb y trabajando con aleaciones con 750 ppm de O y 250 ppm de N, muestra la existencia de una curvatura positiva en la transformación  $\beta \rightarrow \alpha+\beta$ , a diferencia de lo que indica la figura 2.1.

El estudio del diagrama Zr-Nb bajo presión muestra la aparición de la fase metaestable  $\omega$  a presiones menores que para Zr puro. Los datos principales de las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\omega$  se encuentran en la tabla 2.1.

Fase	Parámetros de red		Cont. de Nb (% atómico)	Temperatura (K)
	a (nm)	c (nm)		
$\alpha$	0,3232	0,5147	0	Ambiente
	0,3245	0,5230	60	900
$\beta$	0,35800		0	Ambiente
	0,33066		100	Ambiente
$\omega$	0,5039	0,3136	0	Ambiente

Tabla 2.1: Parámetros fundamentales de las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\omega$ .

En la literatura se han reportado diferentes estados de equilibrio metaestables. Todos ellos son variantes de las fases

del diagrama de equilibrio temperatura-presión-composición.

La fase martensítica  $\alpha'$  (hcp), se forma atérmicamente durante el templeado rápido a partir de la fase  $\beta$  hasta temperatura ambiente. La proporción de martensita formada suele depender del contenido de Nb, de la velocidad del templeado y de la temperatura desde la cual se realiza. La transformación martensítica aparece a partir de 800 °C para Zr puro y decrece linealmente con el agregado de Nb, llegando la temperatura de inicio de la transformación a 450 °C para 6% de Nb. Esta temperatura parece ser independiente de la velocidad de enfriamiento, contenido de oxígeno, temperatura y tiempo de recocido en la fase  $\beta$ . La morfología de la fase  $\alpha'$  es martensítica masiva hasta 0.8% de Nb, sin maclas internas, y para mayores contenidos de Nb es martensítica acicular internamente maclada.

Las aleaciones con contenido de Nb menor que la composición monotectoide, enfriadas lentamente desde la fase  $\beta$  hasta el campo de fases Zr- $\alpha$  + Zr- $\beta$ , o tratadas isotérmicamente por encima de la temperatura  $M_s$ , forman una estructura  $\alpha$  Widmånstatten, con morfologías de diversos tipos.

#### REFERENCIAS

- [1] J. P. Abriata and J. C. Bolcich. *Bull. of Alloy Phase Diagr.*, 3 (1982) 34.
- [2] D. L. Douglas. *The Metallurgy of Zirconium*, Atomic Energy Review, IAEA. Viena (1971).
- [3] S. K. Sikka, Y. K. Vohra and R. Chidambaran. *Progress in Mat. Sci.* 27 (1985) 245.
- [4] A. Peruzzi and J. Bolcich. *J. Nucl. Mater.*, 174 (1990) 1.

# CAPITULO III

## TRABAJO EXPERIMENTAL

### III.1. METODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE COEFICIENTES DE DIFUSION

Los caminos que llevan a la determinación experimental del coeficiente de difusión están básicamente divididos en dos métodos: directos e indirectos.

Los primeros analizan la difusión a lo largo de distancias grandes (comparadas con el parámetro de red) tales como el desplazamiento cuadrático medio. En estos se miden flujos o sus integrales o bien, como es el caso de este trabajo, la variación de la concentración media con respecto a la distancia y el tiempo (perfil de concentración). Se deduce el coeficiente de difusión de tales mediciones.

Entre los métodos directos se destacan los que difunden radiotrazadores y son analizados por medio del seccionamiento directo de la muestra en capas paralelas. Esta combinación es considerada entre las más precisas y confiables. Una variante en el análisis de la difusión es la medición de la actividad residual. Este procedimiento, denominado método de Gruzin, es utilizado cuando la medición de la actividad en la capa seccionada resulta imposible. Es particularmente interesante cuando la radiación del trazador tiene muy débil o muy fuerte absorción. Este es justamente el caso de nuestro trabajo ya que se difundió

$^{63}\text{Ni}$  (emisor  $\beta^-$  con una energía máxima de tan sólo 67 KeV) en Zr que es muy fuertemente absorbida. En este caso el método de Gruzin es equivalente al de seccionamiento directo.

Los métodos indirectos estudian algún fenómeno gobernado por los saltos atómicos midiendo tiempos de relajación o frecuencias directamente relacionadas con las frecuencias de salto de una o más partículas. Luego, el coeficiente de difusión debe derivarse desde estos datos mediante cálculos basados en un modelo preciso del fenómeno estudiado. Algunos ejemplos son la relajación dieléctrica o magnética y el efecto Mössbauer.

### III.2. MATERIALES BASE Y DIFUNDENTE

El zirconio es un metal que presenta un cambio de fase en el estado sólido a 1138 K. Por arriba de esta temperatura tiene una estructura cúbica de cuerpo centrado (bcc) denominada  $\beta$ . Por debajo de la misma, la estructura es hexagonal compacta (hcp) llamada  $\alpha$ .

Durante el transcurso de esta Tesis, se trabajó con el fin de medir experimentalmente la difusión de  $^{63}\text{Ni}$  en el volumen de ambas fases del Zr (Tabla 3.1). Se estudió la difusión en dos amplios rangos de temperaturas. En la fase  $\beta$ : desde 1175 hasta 1450 K, midiendo coeficientes de difusión de Ni en esta fase que hasta el momento no tenía antecedentes en la literatura. En la fase  $\alpha$ : desde 633 hasta 925 K, intentando extender y solapar el intervalo estudiado previamente e incluyendo el rango de trabajo de los reactores nucleares tipo CANDU (de 600 a 700 K).

MATERIAL BASE	ELEMENTO DIFUNDENTE	TIPO DE DIFUSION
Zr- $\alpha$	$^{63}\text{Ni}$	VOLUMEN
Zr- $\beta$	$^{63}\text{Ni}$	VOLUMEN

Tabla 3.1: Descripción de los distintos tipos de difusión del presente trabajo.

Una experiencia típica de determinación experimental de coeficientes de difusión en volumen por medio del método de Gruzín requiere de diversas etapas:

- i) preparación y caracterización de las probetas,
- ii) pulido,
- iii) formación del par de difusión,
- iv) recocido de difusión,
- v) obtención del perfil de penetración.

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

### III.3. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LAS PROBETAS

El material utilizado mostraba, inicialmente, una estructura  $\alpha$  de granos equiaxiados con un tamaño de grano promedio de 30  $\mu\text{m}$  y con un contenido de impurezas que se detalla en la tabla 3.2.

De una barra cilíndrica de zirconio de 13 mm de diámetro, se cortaron nueve probetas de espesores comprendidos entre 5 y 7 mm. Además, también se trabajó con una muestra bicristalina de muy bajo contenido de impurezas -en particular, tiene 20 ppm de Fe.

(En realidad uno de los dos granos constituía la mayor parte de la probeta, por lo cual nos referiremos a ésta como monocristalina). El contenido de impurezas de esta muestra fue publicado por Balart et al. [1]. Al grupo de muestras provenientes de la barra cilíndrica lo denominaremos "conjunto I", mientras que a la otra probeta la llamaremos "conjunto II".

Fe: 300.	O: 1300.	N: 10.
Ca: < 500 (nd).	Ni, Sn: 150 (nd).	Cr: < 50 (nd).
Cu: < 5 (d).	Mg: < 1,5 (d).	Mn, Al: < 15 (d).

Tabla 3.2: Impurezas presentes en la muestra en ppm en peso.  
d / nd: elemento detectado / no detectado por espectroscopía óptica.

Como ya fue expresado, en la fase  $\beta$  no existían mediciones previas, mientras que en la fase  $\alpha$  sí [2,3,4]. Esta fase es hexagonal y, entre los antecedentes, se había registrado anisotropía en la difusión de Ni. Entonces, fue necesario estudiar la difusión en monocristales de orientación conocida para poder comparar con aquellos datos previos. Por lo tanto, en las muestras del conjunto I, se realizaron tratamientos de crecimiento de grano para obtener monocristales. Estos consistieron en un tratamiento de tres etapas sucesivas: primero, un recocido de 2,5 hs a 1403 K (campo  $\beta$  en el diagrama de fases Zr-Fe); seguido de 9 días a 1103 K (región Zr- $\alpha$  + Zr<sub>3</sub>Fe); y por último, enfriamiento lento en el interior del horno hasta la

temperatura ambiente, lo cual llevó 10 hs. Se consiguieron tres bicristales, un monocristal y muestras policristalinas de no más de diez granos. Las muestras fueron pulidas mecánica y químicamente (el procedimiento utilizado se describe más adelante, en la sección III.3). Luego, algunas probetas del conjunto I y la del II fueron observadas en microscopios óptico y electrónico y analizadas con EDAX y por difracción de rayos X. Los instrumentos usados fueron el sistema de microanálisis dispersivo de energía (EDAX) adosado al microscopio electrónico de barrido Philips PSEM 500 y el difractómetro Philips PW3710 del Departamento de Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica respectivamente. Debe mencionarse que, con el EDAX, en todas las muestras de mayor contenido de hierro se llegaban a observar pequeños precipitados que lo contenían. De acuerdo al diagrama de fases, esos precipitados probablemente eran de  $Zr_3Fe$ . Con el análisis de rayos X, no fueron observados. La combinación de ambas técnicas estaría indicando que los precipitados existían en proporciones menores al 2% de total de la muestra.

Las tres muestras policristalinas fueron seleccionadas para el estudio de difusión en la fase  $\beta$ . El resto, para la fase  $\alpha$ . Estas fueron sometidas a recocidos de estabilización a sus respectivas temperaturas de estudio durante un tiempo entre 2 y 10 veces mayor que el posterior recocido de difusión.

Cada grano de los bicristales y los monocristales fueron estudiados por el método de Laue para conocer sus orientaciones con respecto al eje c. A partir de la posición de los puntos más destacados de los diagramas de Laue, las orientaciones respectivas eran obtenidas por un programa de computación desarrollado

por la Dra. María Ortiz Albuixech. Los resultados se pueden observar en la tabla 3.3. Teniendo en cuenta las distintas orientaciones obtenidas, se procedió a cortar en dos partes a las muestras bicristalinas 3 y 4, de tal modo de difundir posteriormente dos pares de probetas a dos temperaturas distintas. Los cortes se realizaron en la máquina de electroerosión Servomet Type SMD del Departamento Materiales de la CNEA.

MONOCRISTALES		BICRISTALES					
Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3		Muestra 4		Muestra 5	
90°	57°	21°	70°	89°	29°	44°	70°

Tabla 3.3: Orientación de los distintos cristales. Las muestras 1, 3, 4 y 5 corresponden al conjunto I. La 2, al conjunto II. En la tercera fila aparecen las orientaciones con respecto al eje c. La primera columna de cada bicristal corresponde al grano más grande.

En las páginas siguientes hay cinco figuras que ilustran el seguimiento de una probeta. En la figura 3.1 se ve la muestra 4 tal como era después del tratamiento de crecimiento de grano. En la figuras 3.2 y 3.3 se aprecian los diagramas de Laue de cada uno de los dos granos de la muestra 4. Finalmente, en las figuras 3.4 y 3.5 se observan las probetas que fueron cortadas a partir del grano grande de la muestra 4 después de los cortes necesarios.

Figura 3.1: Macrografía de la muestra bicristalina 4. Aumento: 6,2 X. La muestra estaba incluida.

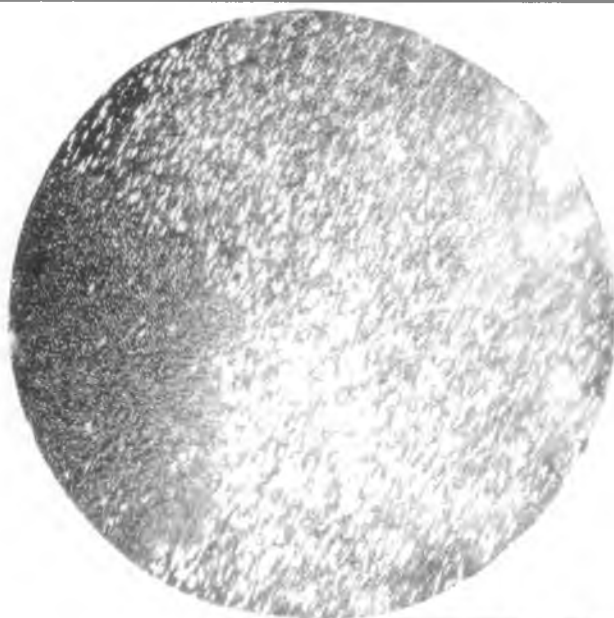


Figura 3.2: Diagrama de Laue del grano chico de la muestra 4.  
Su orientación:  $29^\circ$  del eje c.



Figura 3.3: Diagrama de Laue del grano grande de la muestra 4.  
Su orientación:  $89^\circ$  del eje c.



Figura 3.4: Macrografía de una parte del grano grande de la muestra 4.  
Orientación:  $89^\circ$  del eje c.  
Aumento: 6,6 X.



Figura 3.5: Macrografía de la otra parte del grano grande de la muestra 4.  
Orientación:  $89^\circ$  del eje c.  
Aumento: 6,6 X.

#### III.4. PULIDO

Con el fin de lograr una superficie inicial de difusión plana y sin deformaciones se pulieron las muestras mecánica y químicamente. El pulido mecánico sirve para que la superficie quede plana y semiespejada. Sin embargo, en ésta se forma una capa deformada de espesor proporcional a la granulometría del papel utilizado dada la presión ejercida sobre la misma. Entonces se realiza el pulido químico, que equivale a un desbaste mucho más fino, y que elimina esa capa deformada.

En dos momentos fue necesario pulir las muestras. Primero, para fotografiarlas y para prepararlas para los análisis de EDAX, de Laue y de difracción de rayos X. Luego, para aprestarlas para

el depósito del radiotrazador.

Durante el pulido mecánico se usaron papeles esmeriles de CSi (Carburo de Silicio) de diferente granulometría, cada vez más finos: 220, 320, 400 y 600 lubricados con agua, en máquinas de abrasión rotativas. Se finalizó con un pulido a paño con pasta de diamante (de aproximadamente 7  $\mu\text{m}$ ) como abrasivo lubricado con etilenglicol. Cada etapa del pulido finalizaba con un desbaste paralelo y parejo hasta que desaparecían las rayas del papel anterior. Esta comprobación se realizaba observando al microscopio óptico. Antes de comenzar con una nueva granulometría se lavaban las probetas con abundante cantidad de agua para eliminar restos de materiales (probeta y/o CSi) que pudieran dañar la superficie de la misma. El último pulido tenía por finalidad eliminar la totalidad de las rayas producidas en las etapas anteriores.

Después del pulido mecánico se realizó un pulido electrolítico en un baño de butilcelosolve (90%) y ácido perclórico (10%). La solución debía ser cuidadosamente refrigerada en un recipiente con hielo, a fin de que la acción del pulido fuera lenta y no se produjera ataque alguno sobre las probetas. Las muestras actuaban de ánodo mientras que una placa de acero inoxidable se comportaba como cátodo. Ambas se conectaban a una diferencia de potencial de 50 Volts.

### III.5. FORMACION DEL PAR DE DIFUSION

La condición experimental más conveniente para las determinaciones experimentales de coeficientes de difusión con radiotrazadores es la conocida como depósito delgado en muestra semi-

infinita. Esto se logra por medio de dos condiciones: la primera, asegurarse que la distancia característica de difusión sea mucho menor que la longitud de la probeta (condición de muestra semi-infinita), y la segunda, que el material difundente se encuentre localizado a  $t=0$  en una superficie del menor espesor posible, sobre la cara especular de la probeta ( $Z=0$ ).

Una vez pulidas las muestras se procedió a la formación del "par de difusión": capa muy delgada de radiotrazador en estrecho contacto con la sección pulida de la probeta. Esto se logró mediante un depósito electrolítico del difundente, que en nuestro caso fue un radiotrazador emisor  $\beta^-$ ,  $^{63}\text{Ni}$ . El depósito se realizó en un medio no acuoso, dimetilsulfóxido, DMSO, cuyas características están en el apéndice 2.

La celda electrolítica es de vidrio y contiene en su base un electrodo de platino (ánodo) en tanto que la probeta funciona como cátodo, dispuesto todo como se esquematiza en la figura 3.6. Una visión general aparece en la fotografía de la figura 3.7. Las condiciones normales de trabajo fueron:

Tensión: (10;15) Volts.

Intensidad de corriente: (3;4) miliampers.

Tiempo de la electrólisis: (15;20) minutos.

A medida que disminuía la densidad del radiotrazador en el baño electrolítico, debido a sucesivos depósitos, era necesario aumentar el tiempo de operación a fin de mantener aproximadamente constante la cantidad depositada.

Como se aprecia en la figura 3.6, para asegurar que la capa del difundente se depositara sólo en la cara pulida de la probeta (condición inicial), ésta formaba un pequeño menisco. Además, no debía permitirse la aparición de burbujas grandes ya que hubieran impedido un depósito regular y homogéneo. Con tal fin, el líquido fue agitado suavemente.

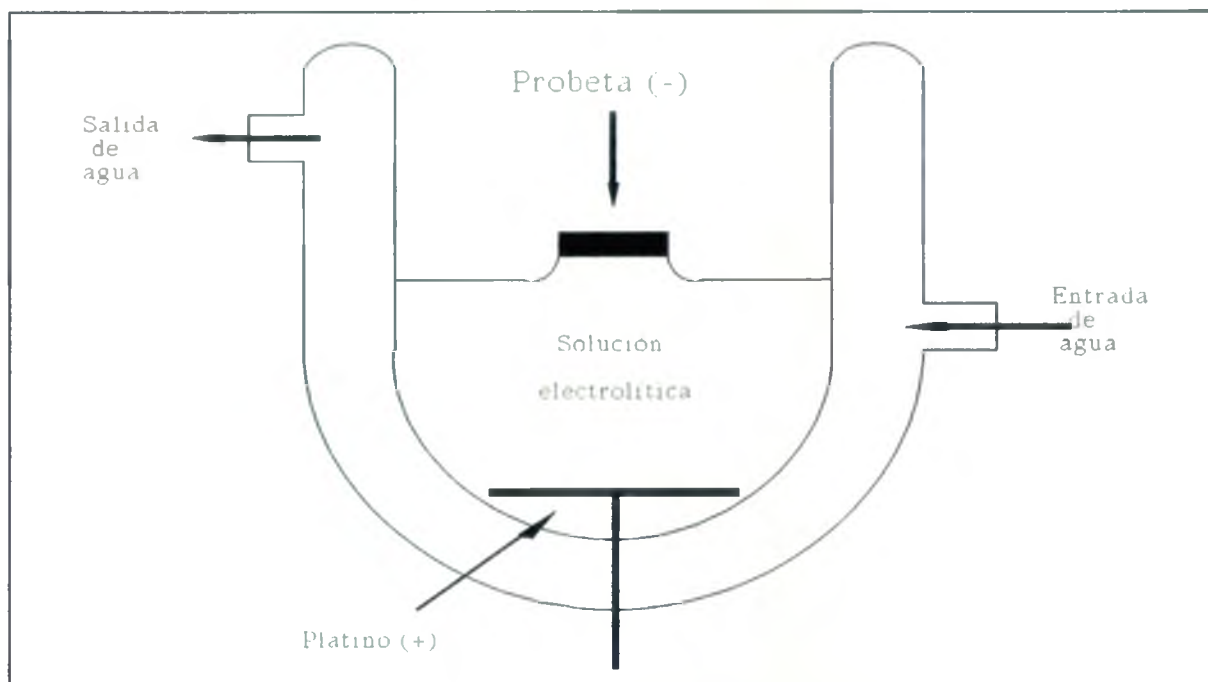


Figura 3.6: Formación del par de difusión mediante electrólisis.

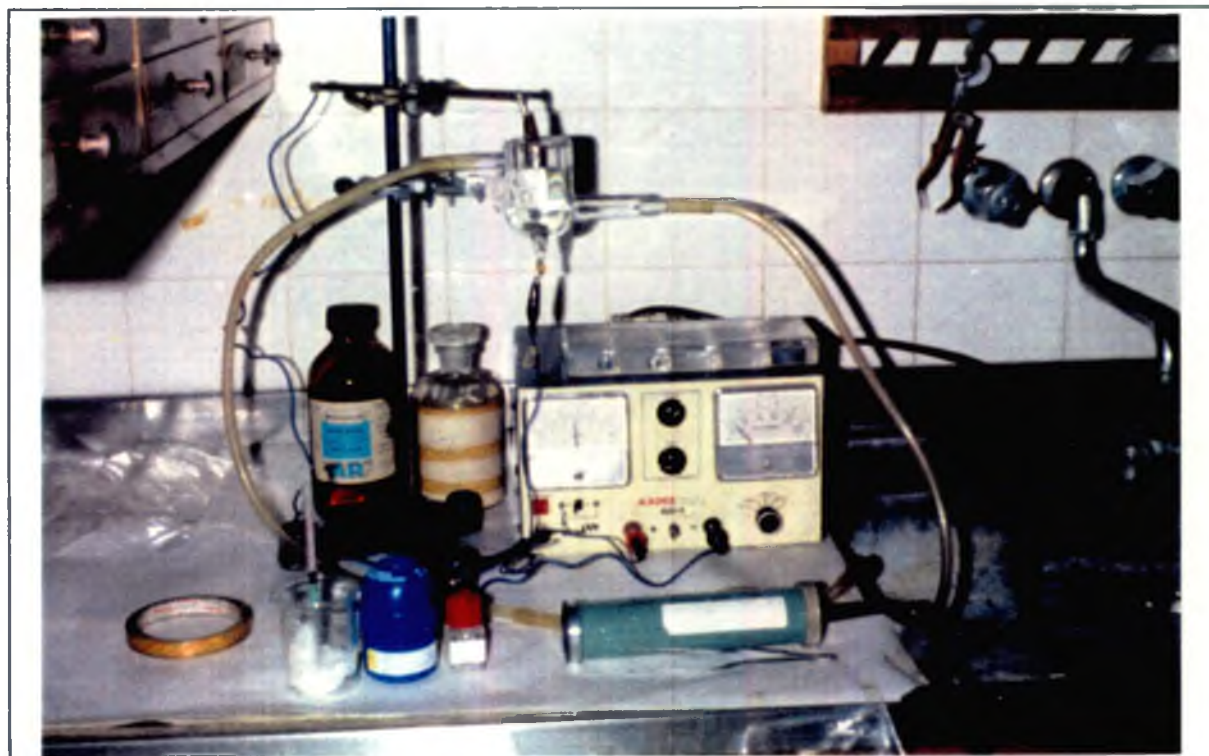


Figura 3.7: Depósito electrolítico. Se ven la celda, los frascos del  $^{63}\text{Ni}$ , del DMSO, y del HCl, la fuente de tensión y el detector de actividad Nardeux.

## III.6. RECOCIDO DE DIFUSION

La probeta se cubrió con un envoltorio de tantalio laminado, material ávido de oxígeno, con el fin de impedir que éste penetrase en la muestra al ser sellada en un tubo de cuarzo, ya que el Zr también tiene gran facilidad de combinación con el O<sub>2</sub>. Este fue evacuado hasta una presión de 10<sup>-6</sup> torr y, luego, sellado con atmósfera de argón purificado a una presión tal que, a la temperatura del recocido, hubiera una ligera sobrepresión sobre la atmosférica. Esto se hace para evitar el ingreso de elementos gaseosos extraños desde el exterior al hacerse más permeables las paredes del tubo por el aumento de la temperatura.

Tanto las láminas de Ta como los tubos de cuarzo habían sido cuidadosamente desengrasados. Las primeras, con una sucesión de baños de acetona, alcohol, y agua destilada, y los segundos, con una solución sulfocrómica y posteriormente agua destilada y secados con aire caliente en una mufla.

Se utilizaron hornos marca Adamel con reguladores electrónicos de temperatura (especificaciones en el apéndice 2) que permitían mantener las temperaturas con un error absoluto menor que 1 K.

Para que la probeta se comportara como semiinfinita, se habían calculado los tiempos de difusión estimando que el camino cuadrático medio en volumen  $(2Dt)^{1/2}$  fuera mucho menor que el espesor de la probeta. Para este cálculo, los coeficientes de difusión se estimaron en base a datos previos de Ni en Zr- $\alpha$  [1,2,3] y de Co en Zr- $\beta$  [5].

Durante el recocido se controló la temperatura a la cual se

efectuó y el tiempo de duración del mismo. La medición de la temperatura fue realizada con una termocupla de Pt-Pt10%Rh calibrada conectada a un cero electrónico como junta fría (ver el apéndice 2). La evolución de la temperatura era seguida con un registrador potenciométrico.

En recocidos de difusión mayores que 2 horas se suponía que los tiempos de calentamiento y enfriamiento eran despreciables frente a la duración del tratamiento isotérmico. Ello implica que la duración de cada tratamiento era simplemente el tiempo que la muestra permanecía dentro del horno. No obstante, en los casos en que el tiempo estimado de recocido era menor que 2 horas era necesario hacer una corrección del tiempo efectivo de difusión para determinar con mayor precisión el lapso en que la probeta se encontraba a la temperatura de recocido. Esta corrección se realizó por medio de un cálculo numérico computacional.

La finalización del recocido de difusión era abrupto. El tubo de cuarzo era sacado del horno y rápidamente templado sin rotura en una mezcla de agua con hielo con el propósito de detener la difusión.

### III.7. OBTENCION DEL PERFIL DE PENETRACION

La obtención del perfil de penetración implica encontrar la relación entre la concentración del difundente y la profundidad alcanzada por el mismo durante el tratamiento de difusión. La comparación de este perfil con la solución matemática adecuada permite la determinación del coeficiente de difusión a la temperatura del recocido.

## III.7.1. METODOS DIRECTOS DE SECCIONAMIENTO. METODO DE GRUZIN

El método experimental más preciso para la determinación del coeficiente de difusión se basa en levantar una curva de la concentración en función de la penetración del difundente. Entre las principales ventajas se cuentan las posibilidades de verificar que la cinética de la difusión sigue la ley propuesta y, a veces, percibir inhomogeneidades locales.

Todos los métodos directos de seccionamiento están basados en los tres procedimientos básicos, dos de los cuales ya fueron descritos: la preparación del par de difusión con una fuente instantánea y una muestra semiinfinita; el recocido de difusión de la muestra a una temperatura fija  $T$  durante un tiempo  $t$ . El tercer requerimiento consiste en la determinación experimental del perfil de penetración de la especie difundente y la comparación con la solución apropiada de la ecuación de Fick. Los perfiles pueden ser determinados por métodos destructivos o no destructivos.

En el presente trabajo se ha utilizado un método de seccionamiento destructivo cuya tercer exigencia consistió en el desbaste del par de difusión en capas perpendiculares al eje de simetría axial y la medición de la concentración del difundente por medio de la actividad residual en función de la distancia penetrada.

Este procedimiento fue analizado por medio del método de Gruzin. El mismo se basa en que la actividad detectada disminuye por absorción o atenuación en el propio material de la probeta a medida que aumenta la profundidad de la muestra y da una relación entre la **concentración del difundente y su actividad**. La actividad  $A_n$  medida después de extraer la capa  $n$  es denominada

*actividad residual*. Esta es la procedente desde la superficie hasta una profundidad  $Z_n$  y vale:

$$A_n = k \int_{Z_n}^{\infty} C(Z) \exp[-\mu(Z-Z_n)] dZ \quad [\text{III.1}]$$

donde  $\mu$  es el coeficiente de absorción de la radiación,  $k$  es un factor relacionado con las condiciones geométricas.

Es posible demostrar que, con las condiciones de contorno de nuestro trabajo (muestra semiinfinita), se verifica:

$$\mu A_n - \frac{\partial A_n}{\partial Z_n} = k C(Z_n) \quad [\text{III.2}]$$

Este método es particularmente útil en dos casos límites:  
 i) si las radiaciones son **poco** absorbidas. Entonces, en el primer miembro, el primer término es despreciable frente al segundo.  
 ii) si, por el contrario, las radiaciones son **muy** absorbidas tal como es el caso de nuestra experiencia. Entonces, el término que se desecha pasa a ser el segundo, obteniéndose:

$$\ln A_n = cte - \frac{Z^2}{4Dt} \quad [\text{III.3}]$$

En realidad, este análisis es estrictamente válido para neutrones y radiaciones gamma. En nuestro trabajo hemos utilizado como difundente al  $^{63}\text{Ni}$ , emisor  $\beta^-$ . Para el caso de emisión de partículas cargadas el desarrollo matemático es más complicado (aunque el resultado final hallado en [III.3] también es útil). La complicación surge justamente por la naturaleza distintiva que le da la carga. Esto hace que pierda energía gradualmente tras sucesivas interacciones débiles y se frene totalmente si el espesor del material es mayor que una distancia definida como el rango. Este disminuye cuanto menor es la energía

de la partícula cargada y cuanto mayor es el número atómico del material que intenta atravesar. Por lo tanto, el rango de la radiación  $\beta^-$  en nuestra experiencia es tan pequeño que puede considerarse con certeza que la energía sólo proviene de los átomos de  $^{63}\text{Ni}$  más cercanos a la superficie.

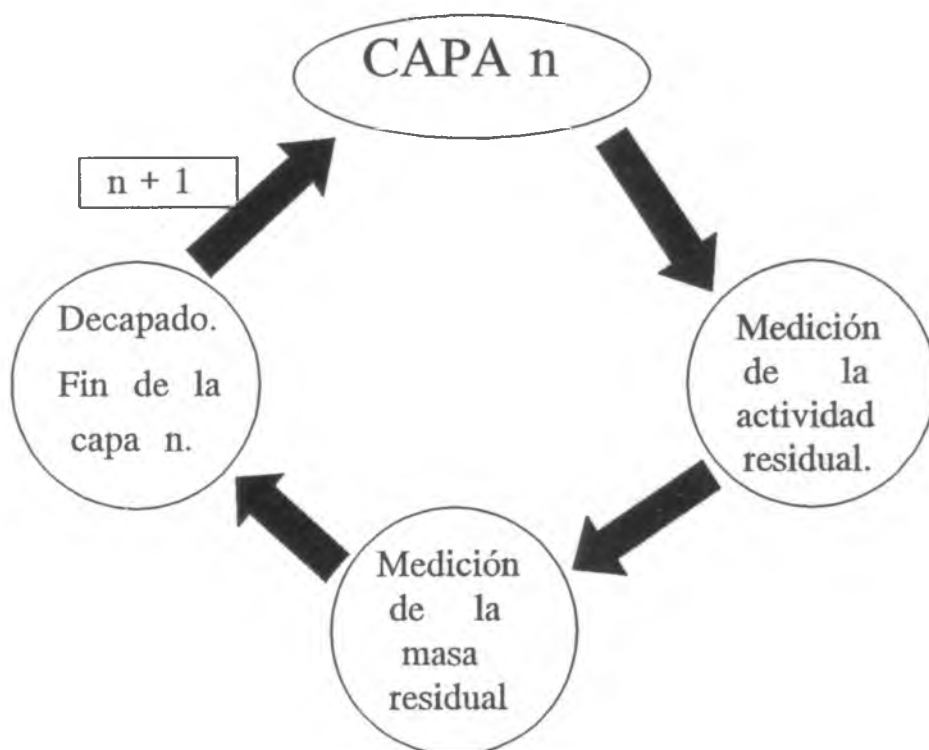


Figura 3.8: Ciclo de medición directa del perfil de penetración. El recuadro "n + 1" significa que, finalizada la medición de la capa n, empieza la de la capa siguiente, la n + 1.

La medición del perfil de concentración se realizó en forma cíclica (ver la figura 3.8). La concentración del difundente se obtiene midiendo la actividad residual de la muestra. La penetración correspondiente se consigue por diferencia de masa residual entre dos capas sucesivas mediante el uso de una balanza de alta precisión. Cuando ya se completaban estas dos mediciones

(concentración y distancia) se procedía a desbastar nuevamente y así seguir el ciclo de medición.

### III.7.2. DESBASTE

La teoría de difusión unidireccional desarrollada en el primer capítulo es válida únicamente si la difusión se produce perpendicularmente a la cara pulida. Sin embargo, la clase más rápida de difusión manifestada durante el recocido es la superficial. Entonces el difundente tiene la posibilidad de trasladarse a la superficie lateral de la probeta y penetrar a la muestra desde aquella región en dirección radial. Para evitarla totalmente al momento de hacer las mediciones, se procedió con dos métodos diferentes según se analizaran muestras cilíndricas o no. Las primeras fueron cilindradas un espesor de mayor magnitud que la penetración total esperada en la dirección radial. Para cada una de las probetas que no tenían formas cilíndricas se fabricaron máscaras con un molde de resina epoxi y una lámina de cobre de 100  $\mu\text{m}$  de espesor tapando la zona exterior de las muestras en distancias mucho mayor que la penetración radial esperada. Estas máscaras eran removibles y sólo se utilizaban en el momento de la medición de la actividad residual.

Para medir correctamente la actividad residual a distintas profundidades y obtener el perfil de concentraciones fue necesario desbastar la probeta en pequeñas capas paralelas al frente de difusión. Con tal fin, se utilizó una máquina abrasiva de precisión de bancada horizontal (ver la fotografía de la figura 3.9).



Figura 3.9: Máquina abrasiva de seccionamiento. Sobre la plataforma se ve el papel esmeril.

Se fijó la probeta con un adhesivo a un soporte desmontable y enroscable en el cabezal de la máquina. Para que el eje de la probeta fuese rigurosamente perpendicular a la bancada, se bajó el cabezal con la muestra hasta que ésta se contactó con la plataforma. Por medio de un tornillo que ajusta la rótula, se podía mover libremente la probeta y su soporte. Entonces, con la ayuda de luz rasante, se buscó conseguir dos cuñas luminosas de igual inclinación entre la probeta y la bancada. Una vez obtenida esa condición, se ajustó la rótula en esa posición y se mantuvo así a lo largo de todo el seccionamiento, asegurando el paralelismo de las sucesivas capas desbastadas.

El desbaste de cada capa se realizaba sobre papeles esmeriles de granulometría decreciente pegados sobre la plataforma y humedecidos ligeramente con alcohol. Se desplazaba suavemente la bancada desde un extremo al otro varias veces, variables entre diez y cien dependiendo de la actividad residual y del

espesor de la capa a desbastar. Después se extraía con sumo cuidado el papel esmeril que contenía el polvo (desechos radioactivos) y se descartaba en envases herméticos por estrictas razones de seguridad. También quedaban algunos restos en la probeta, la cual era lavada con gran precaución y secada con aire caliente.

### III.7.3. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD RESIDUAL

Un esquema de todo el sistema de adquisición de la actividad y las especificaciones correspondientes se detallan en el apéndice 2.

Inmediatamente después del desbaste de cada capa se medía la actividad residual en un detector de barrera de estado sólido de silicio. Dado que se debía detectar  $\beta^-$ , partículas con muy alto poder de frenado, el detector fue puesto en una cámara de vacío. En la misma, la presión se reducía hasta el orden de  $10^{-2}$  torr por medio de una bomba mecánica rotativa. La probeta era introducida en la cámara de vacío, sobre un soporte que permitía mantener invariante la distancia entre la muestra y el detector para todas las mediciones. Los pulsos registrados eran controlados con un osciloscopio y analizados con un multicanal. En éste se discriminaron dos regiones de interés: una en la cual aparecía el ruido y que servía a modo de normalización, y la otra que era la verdadera región de interés de la radiación a medir. Además, el detector se calibraba periódicamente con una muestra de  $^{14}\text{C}$ .

Si llamamos  $N_n$  a la cantidad total de cuentas y  $t_n$  al tiempo durante el cual se efectuó la medición,  $f_n$  a la radiación del fondo (expresada en nuestro caso como número de cuentas por

minuto) entonces la *actividad residual* puede expresarse como:

$$A_n = \frac{N_n}{t_n} - f_n \quad [\text{III.4}]$$

#### III.7.4. PENETRACIONES ALCANZADAS

Después de medir la actividad se pesaba la probeta en una balanza electrónica de  $10^{-5}$  gramos de precisión (apéndice 2). La diferencia de pesos entre los sucesivos seccionamientos determinaba la penetración parcial alcanzada.

Si denominamos  $\Delta P_n$  a la diferencia de masas entre dos pesadas sucesivas  $n$  y  $n-1$ ,  $P_n$  a la masa de la probeta posterior al corte de la capa  $n$ -ésima, y definimos:  $P_0 = P_{-1}$  se obtiene:

$$\Delta P_n = P_n - P_{n-1} \quad [\text{III.5}]$$

El espesor  $\Delta z_n$  de la capa  $n$ -ésima se calcula como:

$$\Delta z_n = \frac{\Delta P_n}{\delta \cdot S} \quad [\text{III.6}]$$

donde:  $\delta$  es la densidad de la probeta de Zr;

$S$  es el área de la sección transversal de la misma.

Por ende la **profundidad alcanzada por el radiotrazador** en el desbaste posterior al  $n$ -ésimo es

$$z_n = \sum_{i=1}^n \Delta z_i \quad [\text{III.7}]$$

Con las actividades residuales  $A_n$  y las penetraciones  $z_n$  se graficó  $\ln A_n$  vs  $z_n^2$ . Las actividades residuales medidas después de cada seccionamiento corresponden, en realidad, a toda la muestra y no sólo a la capa en cuestión. Sin embargo, la actividad del radiotrazador se atenúa muy fuertemente hacia el interior de la muestra debido a la importante absorción de las radiaciones por el material, como ya fue comentado. Por lo tanto, la actividad medida es proporcional a la concentración media de la capa correspondiente. Esta es la base del método de Gruzin que permite hallar los coeficientes de difusión a partir de las pendientes de las gráficas mencionadas.

De acuerdo con la solución planteada se espera conseguir una gráfica que contenga una recta de cuya pendiente es posible el cálculo de los coeficientes de difusión para cada temperatura analizada.

#### REFERENCIAS

- [1] S. N. Balart, N. Varela and R. H. Tendler. *J. Nucl. Mater.*, 119 (1983) 59.
- [2] G. M. Hood and R. J. Schultz, *Phil. Mag.* **26** (1972) 329.
- [3] G.M. Hood and R.J. Schultz, *Mater. Sci. Forum* 15-18(1987)475.
- [4] G. M. Hood. and R. J. Schultz, Eighth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Philadelphia, 1989, pp. 435.
- [5] G. V. Kidson. *Philos. Mag.*, 20 (1969) 1047.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS

El objetivo experimental de este trabajo era la determinación de la variación del coeficiente de difusión del  $^{63}\text{Ni}$  en el volumen de Zr- $\beta$  en función de la temperatura absoluta. A partir del gráfico de Arrhenius y de los parámetros de difusión  $Q$  y  $D_0$ , se deseaba poder evaluar el efecto del agregado de Nb al Zr sobre la difusión del Ni, comparando con los datos existentes en la literatura [1,2]. Por otro lado, también se trabajó en la difusión del  $^{63}\text{Ni}$  en el volumen de Zr- $\alpha$  con el objeto de extender el rango de temperaturas investigado hasta el inicio de este trabajo y estudiar la existencia o no de una curvatura en el gráfico de Arrhenius.

La teoría descripta en el capítulo I nos permitió llegar a la ecuación [I.4] para el cálculo de los coeficientes de difusión en volumen mediante la solución de la ecuación de Fick bajo las condiciones de fuente instantánea:

$$C(z, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right)$$

Llamando concentración inicial  $C_0$  a todo el factor preexponencial y tomando el logaritmo natural en ambos miembros se obtiene:

$$\ln [ C(z, t) ] = \ln C_0 - \frac{1}{4Dt} \cdot z^2 \quad \text{[IV.1]}$$

En esta ecuación se aprecia que los datos experimentales fundamentales son:

- i) El tiempo del recocido de difusión.
- ii) La variación de la concentración con relación a la profundidad a través de la pendiente del perfil de penetración.

Estos datos son relevantes aún si en lugar de hallar el coeficiente de difusión a partir de la gaussiana se lo calcula con la función error complementaria como se verá más adelante.

A continuación se presentan los estudios correspondientes a la difusión en cada fase por separado.

#### IV.1. DIFUSION DE $^{63}\text{Ni}$ EN LA FASE Zr- $\beta$

Se estudió la difusión de  $^{63}\text{Ni}$  en la fase Zr- $\beta$  abarcando el rango de temperaturas (1175; 1448) K. Este intervalo estuvo acotado en su límite inferior por la transición de fase  $\alpha$ - $\beta$  del Zr que se produce a 1136 K y, en su otro extremo, porque los tiempos de recocidos se hacían extremadamente cortos para aplicar las técnicas convencionales.

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

Aún cuando se extremen todas las precauciones para que los

factores antes mencionados tengan la menor incidencia posible, los procesos difusivos de difusores ultrarrápidos suelen requerir tiempos de difusión cortos, por lo que el error con que se puede medir el tiempo de difusión resulta, en algunos casos, significativo. Por lo tanto, cuando el recocido es breve se hace necesario calcular el tiempo *efectivo* de difusión: intervalo temporal durante el cual se puede considerar que la muestra está *efectivamente* a la temperatura deseada.

A partir de la solución de tipo gaussiana para el perfil de difusión, el camino cuadrático medio se calcula como:

$$x_{med}^2 = 2Dt \quad [IV.2]$$

Cuando la temperatura se mantiene constante durante todo el tratamiento térmico, la única variable a tener en cuenta es el tiempo  $t$ . Pero, cuando la temperatura varía, es necesario corregir la expresión del camino cuadrático medio de la forma:

$$x_{med}^2 = \int_0^{t_1} 2 D(T) dt \quad [IV.3]$$

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

$$2 D(T_0) t_2 = \int_0^{t_1} 2 D(T) dt \quad [IV.4]$$

Es decir que:

$$t_2 = \frac{\int_0^{t_1} D(T) dt}{D(T_0)} \quad [IV.5]$$

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

$$t_2 = \frac{\int_0^{t_1} \exp\left(-\frac{Q}{RT(t)}\right) dt}{\exp\left(-\frac{Q}{RT_0}\right)} \quad [\text{IV.6}]$$

Entonces, el tiempo efectivo,  $t_{ef}$ , de un recocido de duración  $t_0$ , se puede calcular fácilmente como:

$$t_{ef} = (t_0 - t_1) + t_2 \quad [\text{IV.7}]$$

En el trabajo, la integral se calculó numéricamente generando una suave curva continua a partir de los puntos del gráfico  $T(t)$ . Como se puede apreciar, la energía de activación,  $Q$ , forma parte de los datos. En la difusión de  $^{63}\text{Ni}$ , al principio, este valor se estimó a partir del gráfico de Arrhenius con los coeficientes de difusión obtenidos, con los tiempos totales de los recocidos. Una vez obtenidos los primeros tiempos efectivos, la energía de activación era recalculada en forma iterativa ( $Q$  y  $t_{ef}$ ) hasta que se obtuvieron valores de cada magnitud que no variaron más que los correspondientes errores.

En este trabajo se realizaron tres recocidos de difusión en la fase  $\beta$  del Zr. Ninguno superó las 2 horas. Por lo tanto, la corrección del intervalo de tiempo fue necesaria. En esos recocidos, las temperaturas fueron registradas a intervalos de entre 10 y 30 segundos para las temperaturas más alejadas de la final. Se confeccionaron gráficos donde se visualizan las curvas de calentamiento de las probetas (figuras 4.1 a 4.3).

Por otro lado, de los perfiles de penetración que se muestran en las figuras 4.5, 4.7 y 4.8 se obtienen las pendientes

necesarias para el cálculo de los respectivos coeficientes de difusión. En la figura 4.6 se ve amplificado el perfil de la muestra difundida a 1175 K en su primera etapa de seccionamiento: 63 $\mu$ m. Se aprecia una particular depresión de la concentración del radiotrazador en los primeros 30 $\mu$ m. Esto fue observado gracias a un cuidadoso desbaste de las primeras capas. Posiblemente este efecto se haya debido a una retrodifusión en el momento del templado, al finalizar el tratamiento de difusión. Este efecto fue reportado en trabajos previos ([3] por ejemplo). La tabla 4.1 contiene los resultados más relevantes de cada temperatura.

T (K)	$t_{ef}$ (s)	D (m <sup>2</sup> /s)
1175	3735	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$
1285	1720	$(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$
1448	2300	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$

Tabla 4.1: Difusión del Ni en la fase Zr- $\beta$ . En los tres casos, los intervalos de tiempo corresponden a "tiempos efectivos".

Con estos resultados de los coeficientes de difusión se obtiene la siguiente expresión de Arrhenius:

$$D = (2,8 \pm 0,6) 10^{-6} \frac{m^2}{s} \cdot \exp\left(\frac{-(121,3 \pm 9,2) \frac{kJ}{mol}}{K T}\right)$$

Los puntos y la recta obtenidos para la difusión de Ni en volumen de Zr- $\beta$  se encuentran en el gráfico de la figura 4.12.

#### IV.2. DIFUSION DE <sup>63</sup>Ni EN LA FASE Zr- $\alpha$

Se trabajó en el estudio de la difusión de <sup>63</sup>Ni en la fase

Zr- $\alpha$  con tres pares de muestras a tres temperaturas diferentes, abarcando el rango (633;925) K. Los recocidos de difusión de cada par de probetas correspondientes a la misma temperatura se realizaron con las muestras en la misma ampolla de cuarzo para evitar diferencias de tiempo y de calentamiento.

El tiempo de difusión fue menor a las 2 horas sólo en la ampolla recocida a la mayor temperatura. Por lo tanto, la corrección del intervalo de tiempo fue necesaria únicamente en ese caso. El procedimiento seguido fue el mismo que el comentado en el párrafo anterior. La energía de activación utilizada fue extraída a partir de los coeficientes de difusión publicados por Hood y colaboradores [4,5,6]. Se confeccionó un gráfico con la curva de calentamiento correspondiente (figura 4.4).

Hasta el momento fue posible la obtención de los coeficientes de difusión de Ni en dos muestras de Zr- $\alpha$ : la orientada a  $89^\circ$  con respecto al eje c, recocida a 776 K y la orientada a  $90^\circ$ , recocida a 929 K. El perfil de penetración de la primera se halla en la figura 4.9. Allí se graficó la concentración del radiotrazador en función del cuadrado de la penetración. No se dibujaron los tres primeros puntos del seccionamiento ya que sus actividades están entre uno y dos órdenes de magnitud superiores al primer punto graficado. Esta importante caída tiene lugar en sólo los primeros 5 micrones y está asociada a la limitada solubilidad que tiene el Ni en la matriz de Zr- $\alpha$ . Esto implica que el proceso de difusión del Ni no se realizó con fuente instantánea (como en Zr- $\beta$ ) sino a partir de una fuente constante. Por lo tanto, en lugar de la ecuación [I.4], se debe utilizar la [I.5]:

$$C(z, t) = C_0 \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{z}{\sqrt{4Dt}} \right)$$

Con los datos de concentración  $C(z, t)$  y profundidad  $z$  a partir del quiebre del perfil de penetración se obtiene el argumento de la función error complementaria. Luego, se grafica este argumento en función de  $z$  y se obtiene el coeficiente de difusión a partir de la pendiente. En la figura 4.10 se ve este último gráfico correspondiente a la muestra recocida a 776 K. El perfil de la muestra difundida a 929 K resultó tener características similares a la anterior. Dado que mostrar su perfil no aportaría algo nuevo, en la figura 4.11, se presenta sólo el gráfico del argumento de la  $\operatorname{erfc}$  en función de la penetración. Los resultados finales de los coeficientes de difusión de Ni en volumen de Zr- $\alpha$  que se llegaron a obtener están graficados en la figura 4.12.

La tabla 4.2 resume los datos relevantes de cada temperatura.

Orientaciones	T (K)	t (s)	D (m <sup>2</sup> /s)
21° y 89°	633	7776000	-
21°	776	3646800	-
89°	776	3646800	$(6,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-14}$
90°	929	2780	$(6,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-13}$
57°	929	2780	-

Tabla 4.2: Difusión del Ni en la fase Zr- $\alpha$ . Las orientaciones son referidas con respecto al eje c.

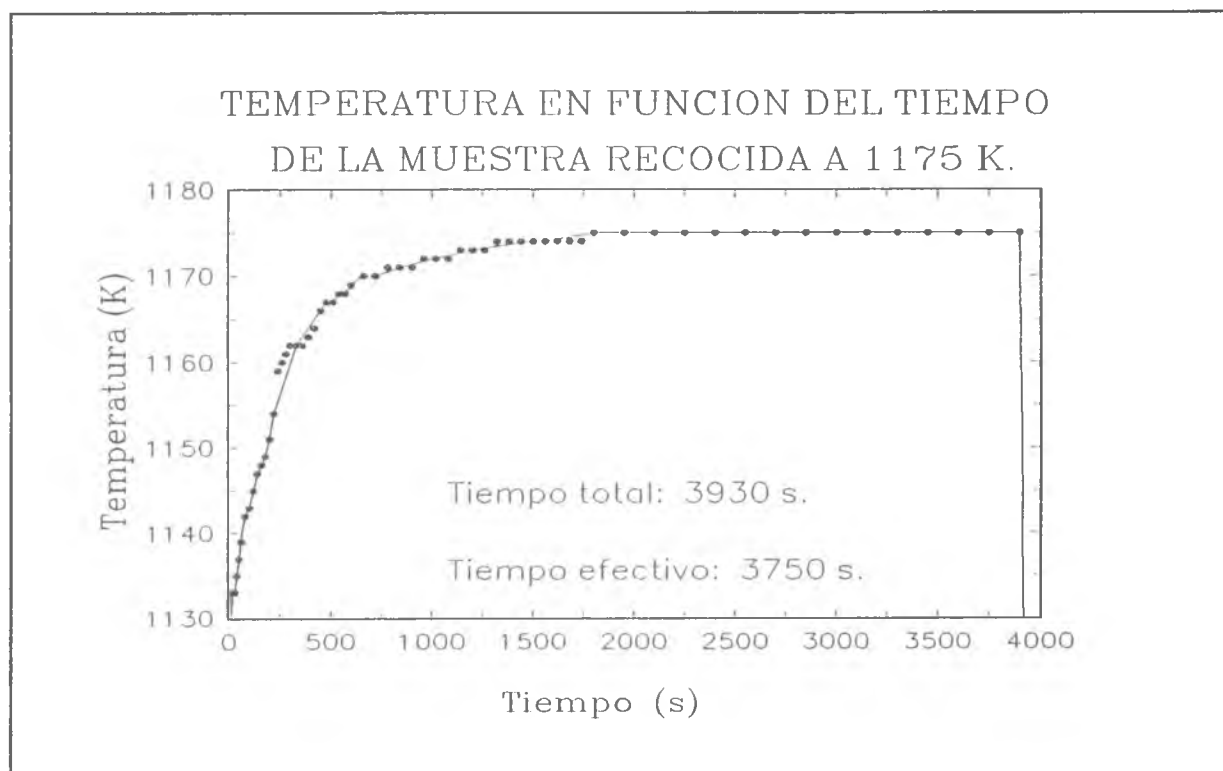


Figura 4.1: Curva de calentamiento correspondiente a la muestra cuyo recocido de difusión se hizo a 1175 K.

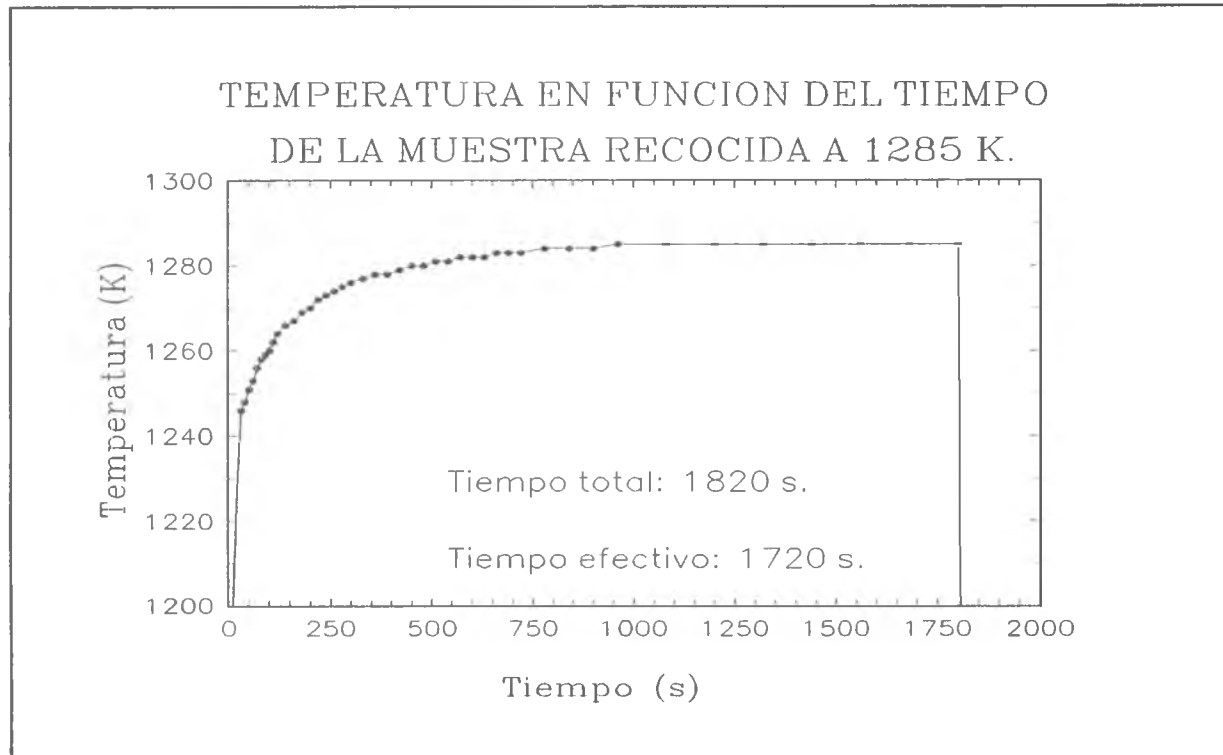


Figura 4.2: Curva de calentamiento correspondiente a la muestra cuyo recocido de difusión se hizo a 1285 K.

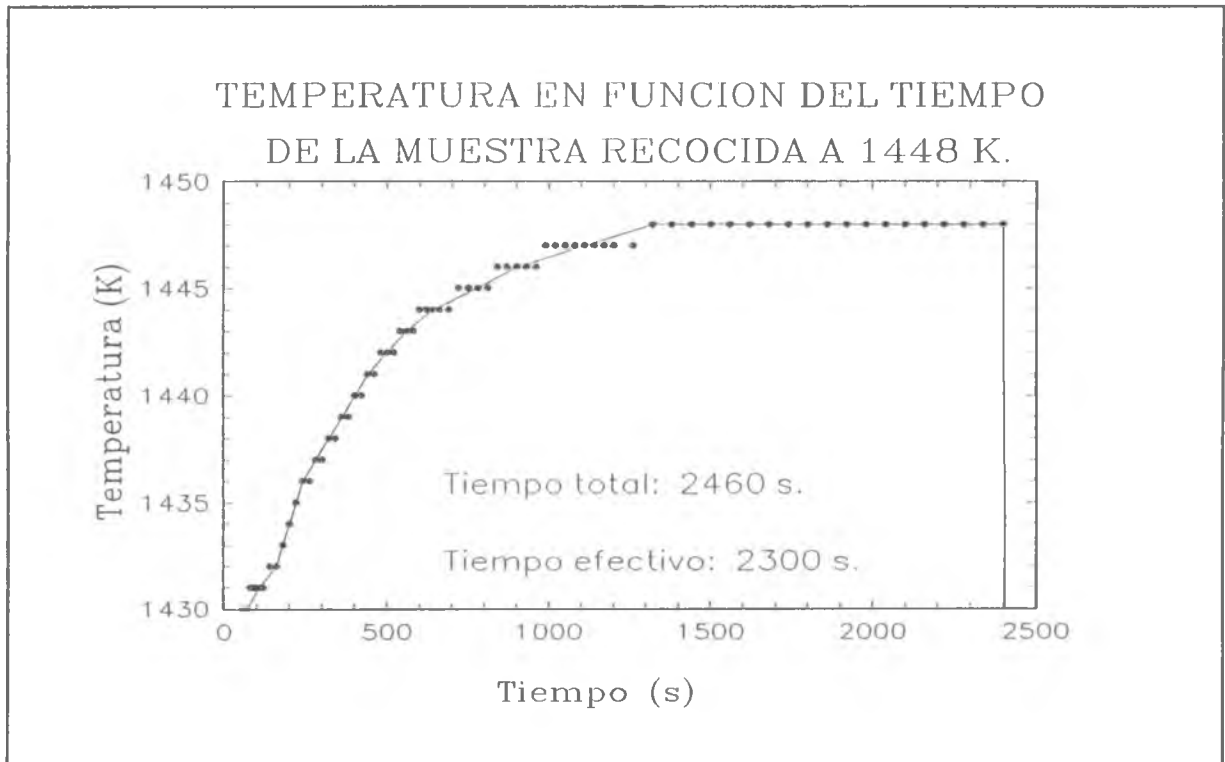


Figura 4.3: Curva de calentamiento correspondiente a la muestra cuyo recocido de difusión se hizo a 1448 K.

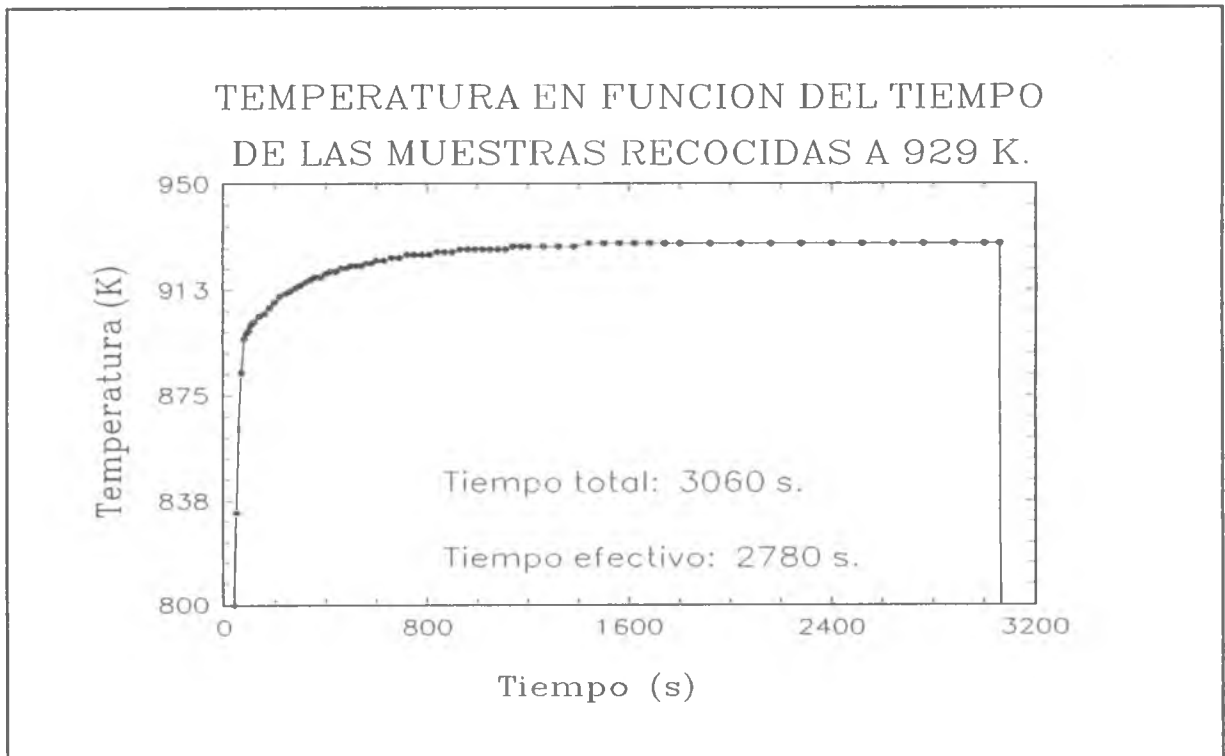


Figura 4.4: Curva de calentamiento correspondiente a la muestra cuyo recocido de difusión se hizo a 929 K.

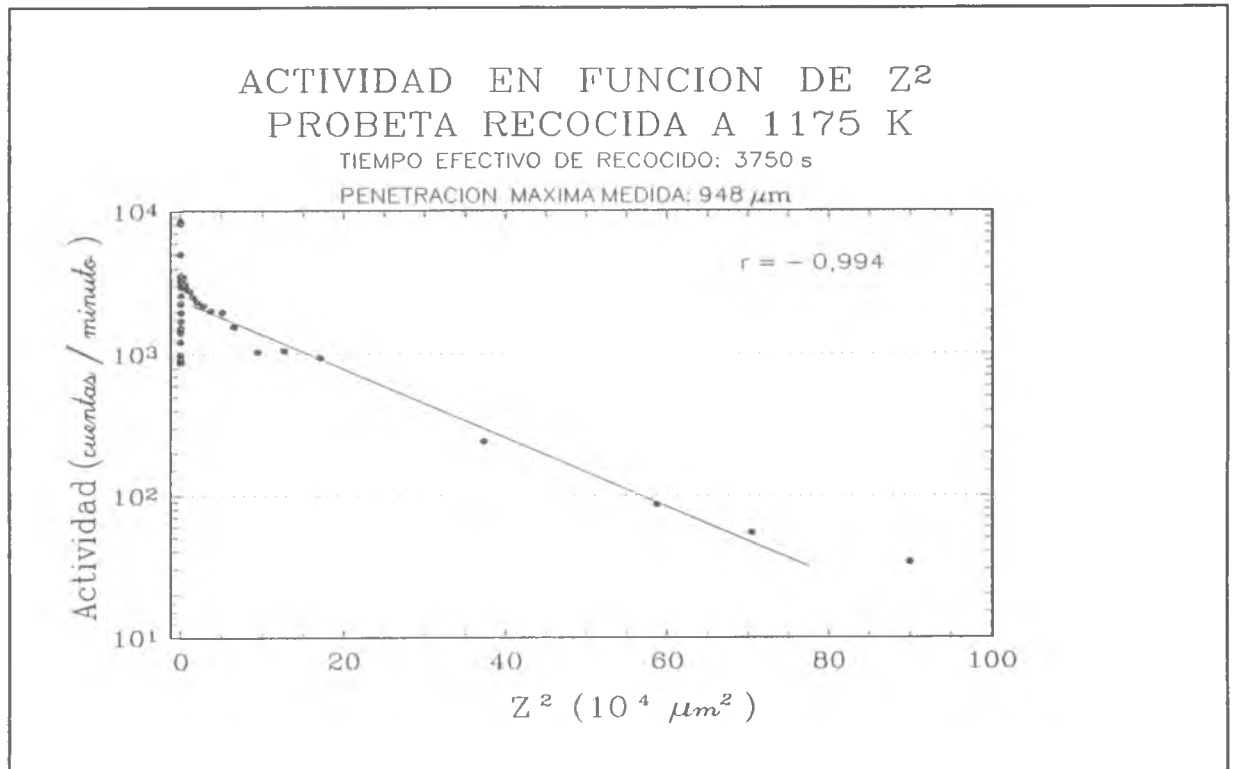


Figura 4.5: Perfil de difusión en función de  $Z^2$  correspondiente al recocido de difusión a 1175 K.

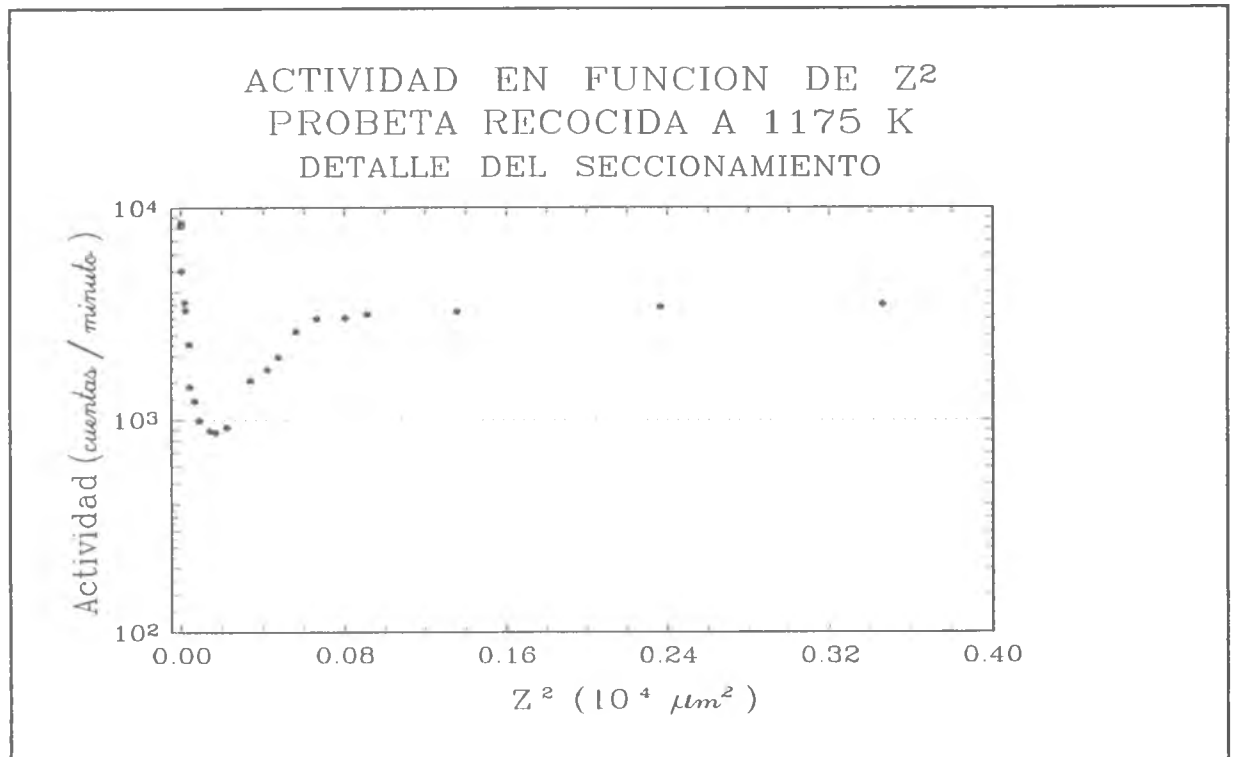


Figura 4.6: Detalle de los primeros micrones del perfil de difusión del recocido realizado a 1175 K.

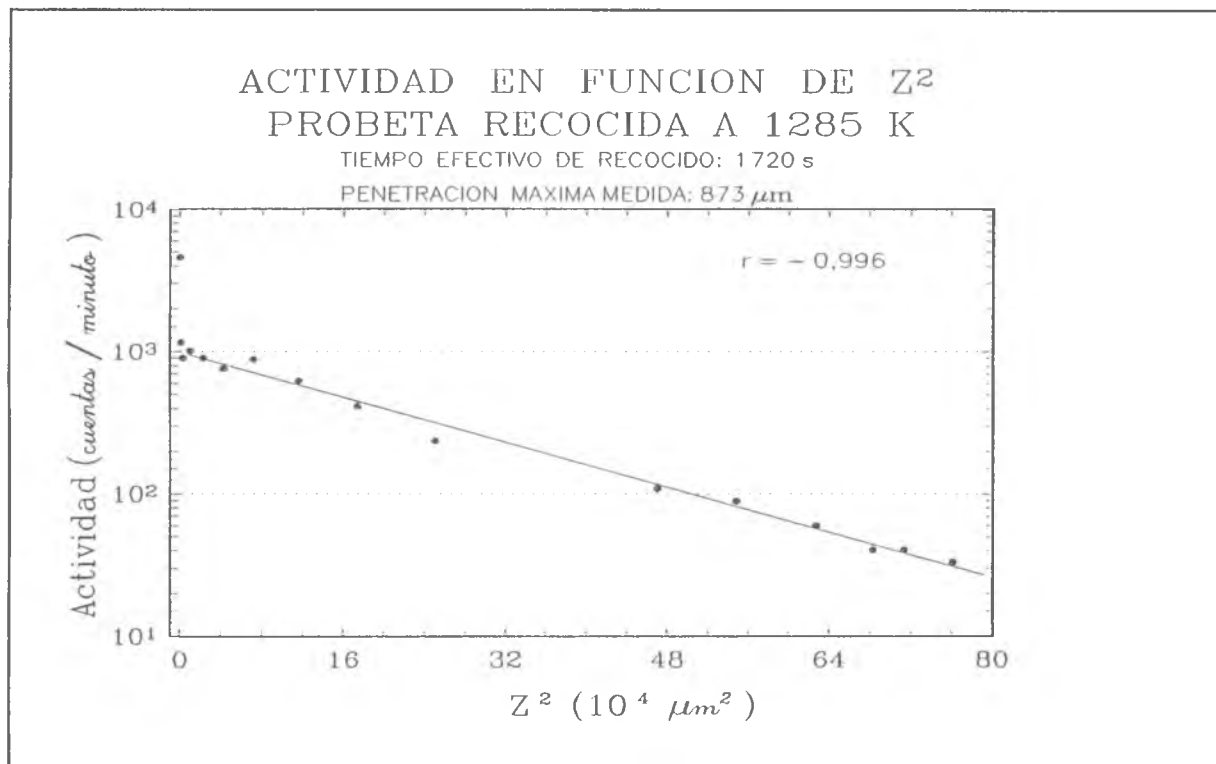


Figura 4.7: Perfil de difusión en función de  $z^2$  correspondiente al recocido de difusión a 1285 K.

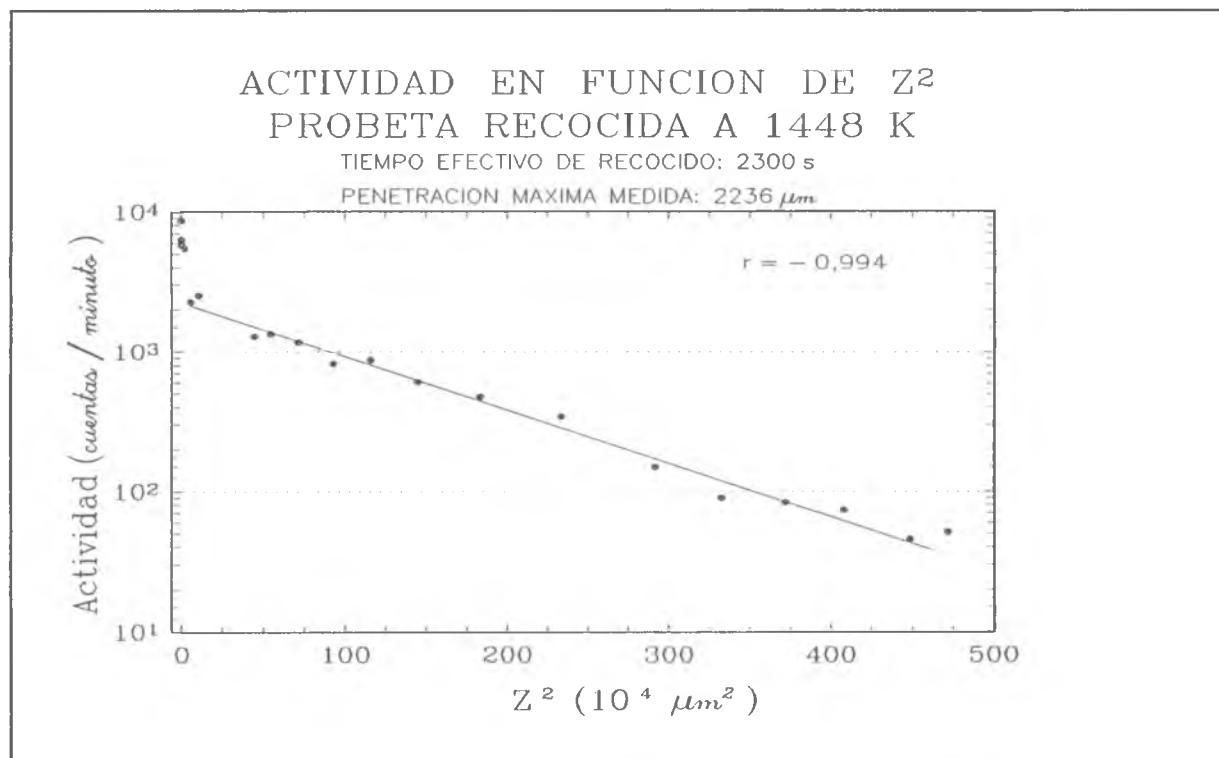


Figura 4.8: Perfil de difusión en función de  $z^2$  correspondiente al recocido de difusión a 1448 K.

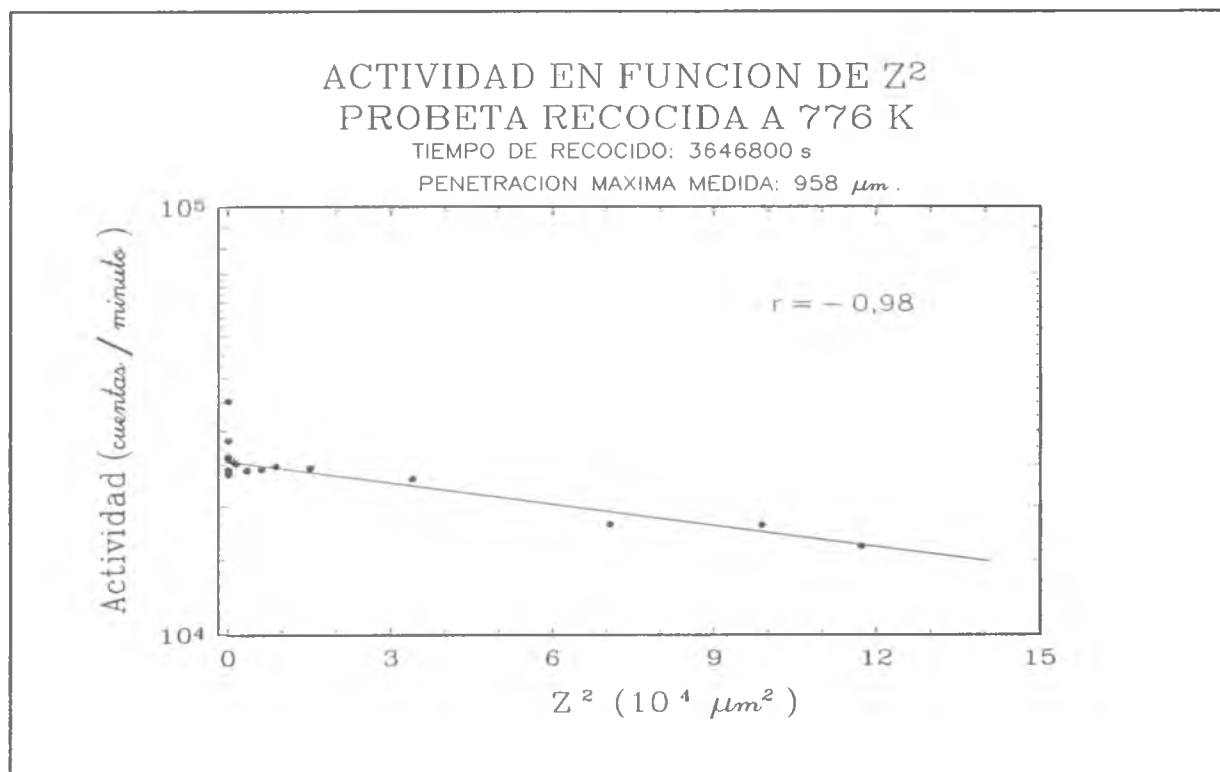


Figura 4.9: Perfil de difusión en función de  $z^2$  de la muestra orientada a  $89^\circ$  del eje c recocida a 776 K.

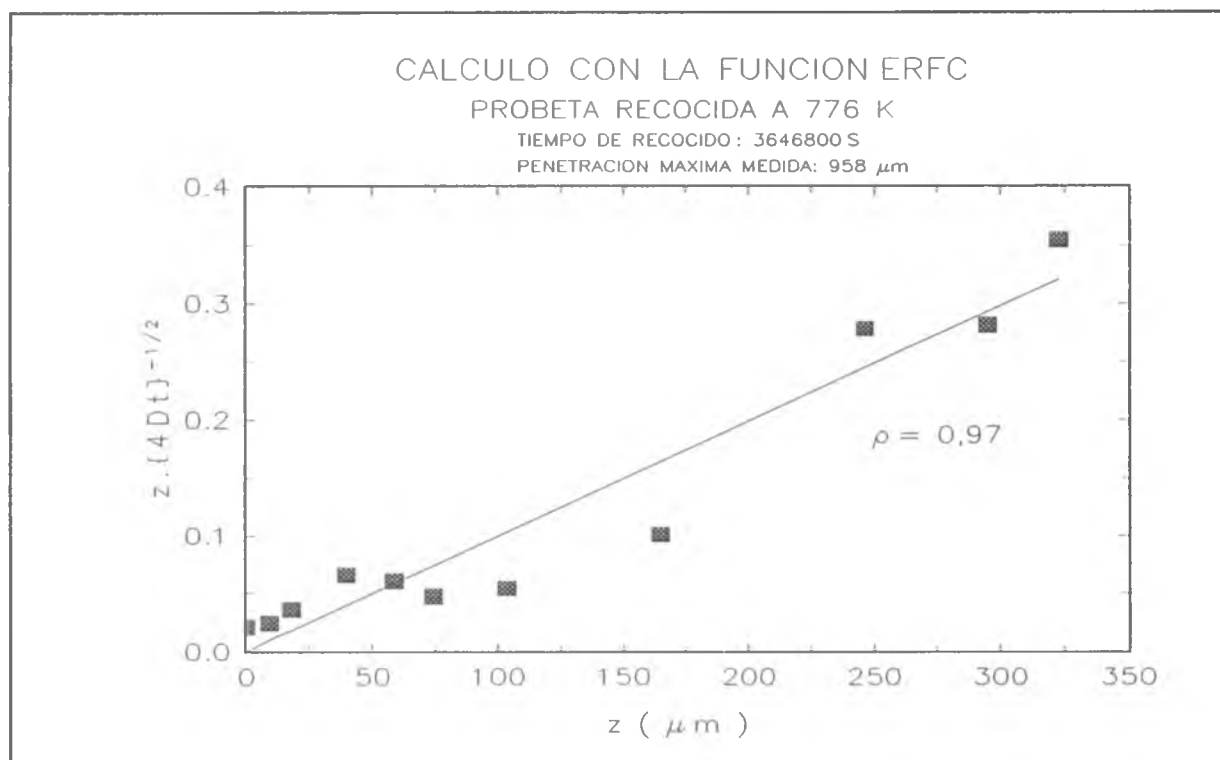


Figura 4.10: Gráfico del argumento de la función error complementaria vs. la penetración del difusente para la muestra orientada a  $89^\circ$  del eje c, recocida a 776 K.

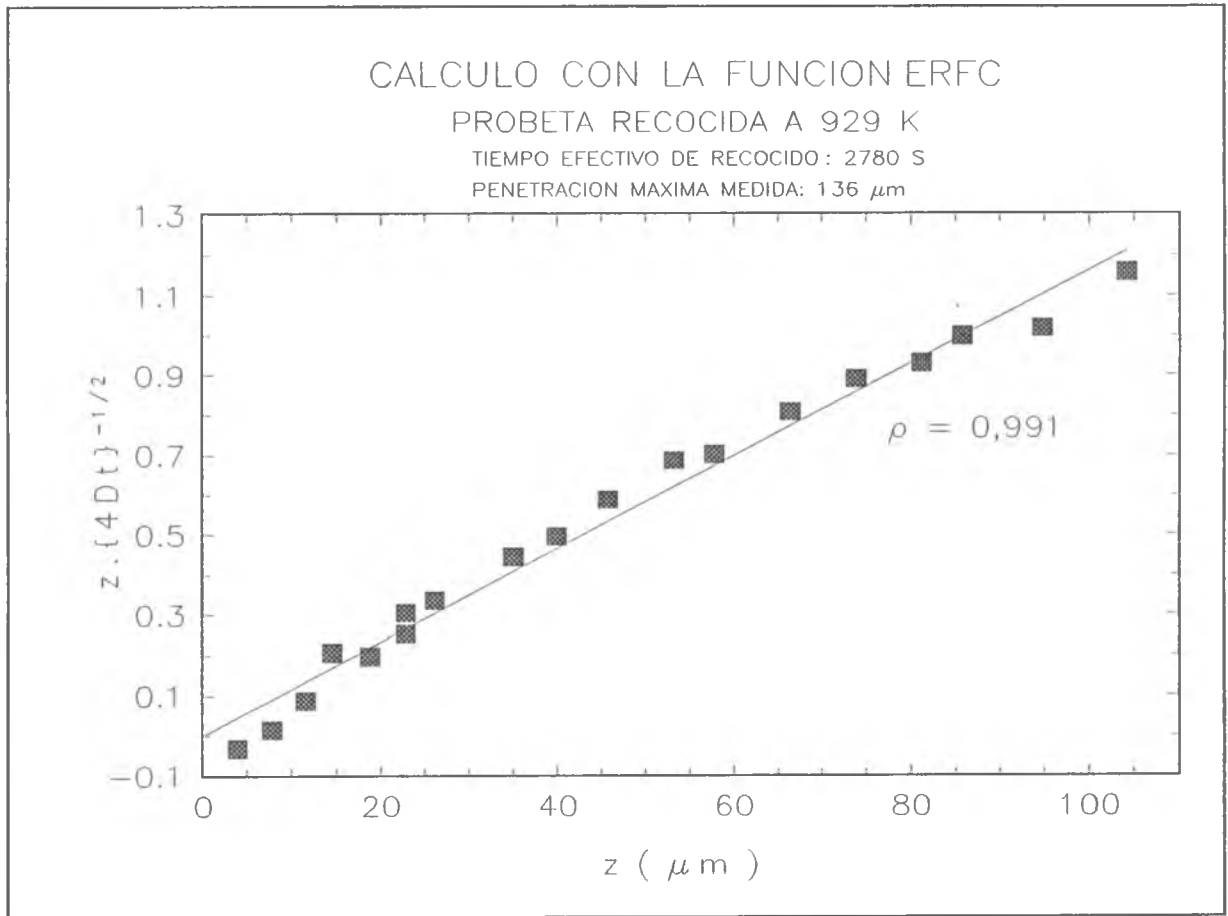


Figura 4.11: Gráfico del argumento de la función error complementaria vs. la penetración del difundente para la muestra orientada a  $90^\circ$  del eje  $c$ , recocida a 929 K.

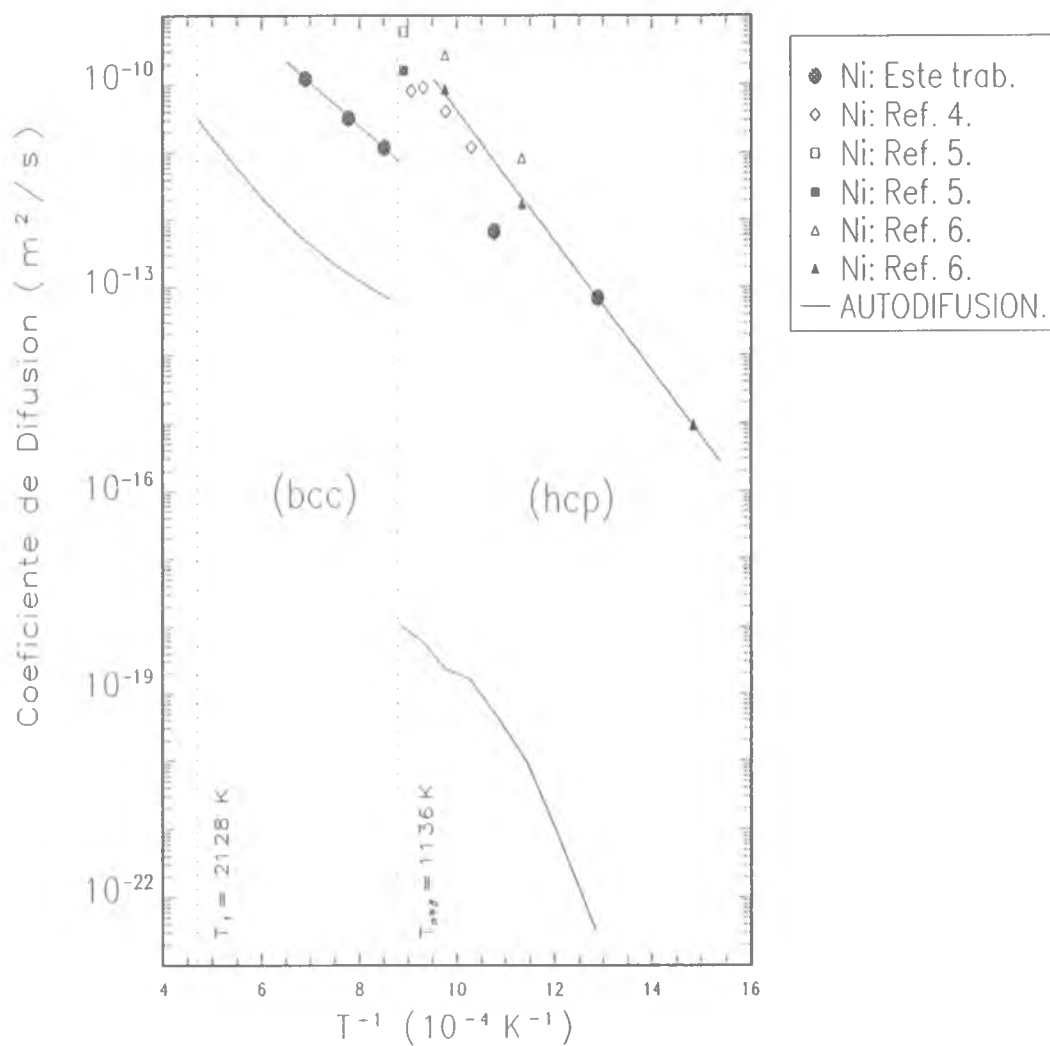


Figura 4.12: Resultados de este trabajo comparados con la autodifusión de Zr y con datos previos de Ni en Zr- $\alpha$ . Símbolos llenos: monocristales orientados a  $90^\circ$  del eje c. Símbolos vacíos: monocristales paralelos al eje c. Ref. 4: orientación desconocida.

## REFERENCIAS

- [1] M. J. Iribarren and F. Dymont. *Defect and Diff. Forum*, 66-69 (1989) 515.
- [2] D. Ablitzer. *Phil. Mag.* 35 (1977) 1239.
- [3] G. V. Kidson. *Philos. Mag. A*, 44 (1981) 341.
- [4] G. M. Hood and Schultz. *Philos. Mag.*, 26 (1972) 329.
- [5] G. M. Hood and Schultz. *Mater. Sci. Forum*, 15-18 (1987) 475.
- [6] G. M. Hood and Schultz. *Zirconium in thr Nuclear Industry: Eighth International Symposium, Philadelphia*, 1989, 435.

# CAPITULO V

## DISCUSION

### V.1 DIFUSION ANOMALA EN LA FASE bcc

Algunos metales de estructura bcc presentan un comportamiento "anómalo" frente a la autodifusión (ver la figura 5.1). Un repaso de los experimentos de autodifusión realizados en los grupos IV, V y VI-B revelan gráficos de Arrhenius con curvaturas positivas, apartamiento de las reglas semiempíricas a más bajas temperaturas y difusividades enmarcadas en un

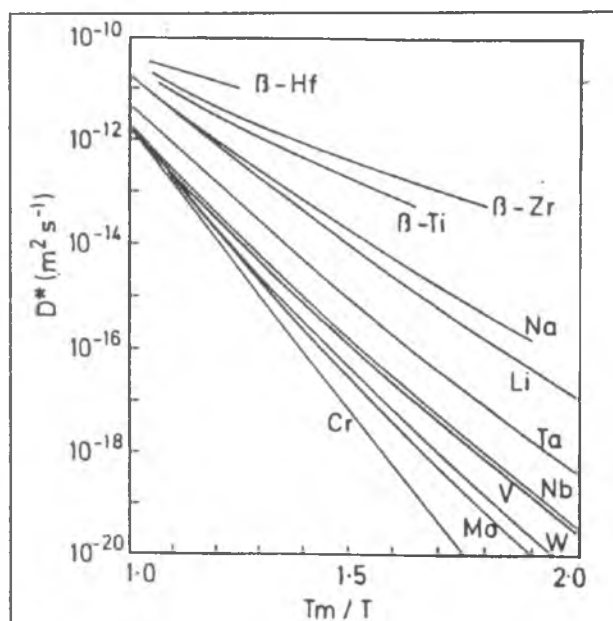


Figura 5.1: Autodifusión de elementos con estructura bcc.

amplio rango de siete órdenes de magnitud, también a bajas temperaturas. En particular, la autodifusión en la fase de alta temperatura de los metales de transición del grupo IV-B  $\beta$ -Zr [1] y  $\beta$ -Ti [2] presentan los gráficos de Arrhenius más curvos, los mayores valores de difusividades y los más bajos de  $Q$  y  $D_0$  a temperaturas cercanas a la de transición de fase  $\beta$ - $\alpha$ . También se detecta anomalía en otros metales bcc que tienen una o más transiciones de fase (U- $\tau$ , Pu- $\epsilon$ , por ejemplo).

Distintos modelos y mecanismos de difusión han intentado explicar el comportamiento de esta difusión anómala. Todos ellos

pueden ser agrupados en dos grandes grupos.

Uno de ellos supone que sólo un mecanismo de monovacancias es responsable de la autodifusión de estos elementos y que la variación de los parámetros de difusión se debe a la dependencia de la entropía y la entalpía de activación con la temperatura.

El otro grupo postula la existencia de un segundo mecanismo de difusión que se superpone con mayor influencia sobre el anterior a partir de cierta temperatura. Esta idea ya ha sido desechada tras gran cantidad de trabajos experimentales.

Una vez aceptado que el mecanismo actuante en la autodifusión es el de monovacancias, se han propuesto distintos modelos intentando explicar la dependencia con la temperatura de la entalpía  $H_v$  y la entropía  $S_v$  [3,4,5,6].

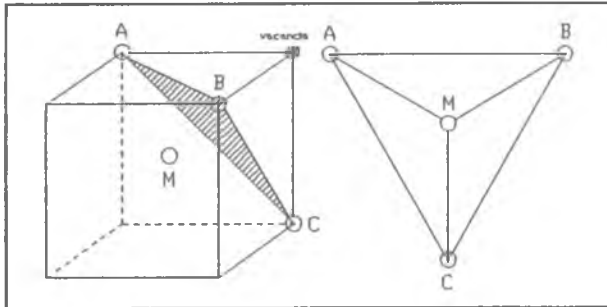


Figura 5.2: Relación entre saltos a primeros vecinos en la red bcc y la estructura de los embriones  $w$  en la cual el átomo  $M$  está en un punto de ensilladura.

Sánchez y De Fontaine [5] realizaron un importante avance al sugerir que el incremento de la difusividad en metales bcc del grupo IV-B está basada en la posibilidad de formar embriones de una fase metaestable que favorece el proceso de difusión. Estos

embriones, denominados  $\omega$ , tienen una ligadura trigonal entre los átomos de dos planos (111) adyacentes, dejando un tercer plano inalterado. La configuración es idéntica a la del complejo activado correspondiente al salto de una vacancia en una estructura bcc (ver figura 5.2). El átomo migrante,  $M$ , debe intercambiar su posición con la vacancia atravesando dos configuraciones atómicas triangulares, una a un tercio (ABC) y la otra a dos tercios de la distancia de salto; ambos representan

puntos de ensilladura del proceso de salto. La configuración activada de M en el primer punto de ensilladura representa la unidad estructural de la fase  $\omega$  y es llamada embrión  $\omega$ . Si estos embriones son formados por las fluctuaciones atómicas cooperativas, la entalpía de migración de vacancias se reducirá y facilitará la difusión. A pesar del importante avance, datos de autodifusión de  $\beta$ -Zr no se ajustan satisfactoriamente a este modelo.

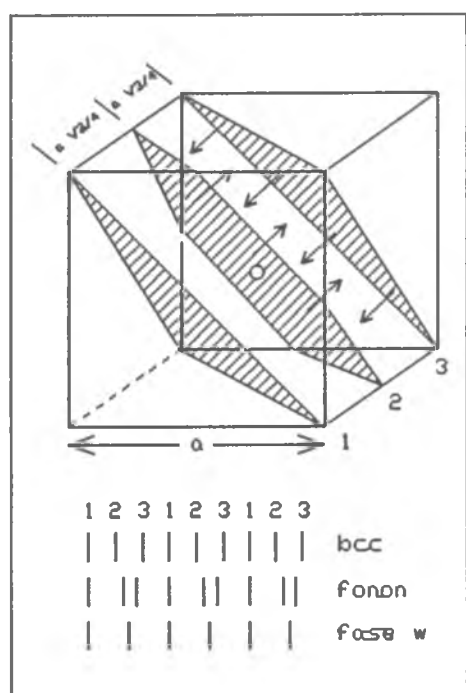


Figura 5.3: Desplazamiento de los planos (111) asociados con el modo fonónico LA 2/3 <111>.

Herzig y Köler [6] avanzaron en el tema al explicar el problema a través de un ablandamiento fonónico en la red de la matriz. En una primera aproximación, ellos postularon que el modo LA 2/3 <111> es el único responsable del proceso de salto a un primer vecino, tal como se muestra en la figura 5.3. Este modo está asociado con desplazamientos de dos planos adyacentes (111) mientras que un tercero queda sin cambios. De esta

forma, la energía de activación del proceso difusivo está dada por la energía asociada a este modo normal, cuya frecuencia, dentro de esta aproximación, es la única que aporta a la energía. Si llamamos  $u_{2/3}$  a la amplitud del desplazamiento de este modo, la energía correspondiente (en la aproximación armónica en la cual  $u_{2/3} \ll a$ , parámetro de red) es:

$$\Delta E_{2/3} = \frac{m\omega_{2/3}^2 u_{2/3}^2}{2} \quad [5.1]$$

donde  $m$  es la masa atómica y  $\omega_{2/3}$  es la frecuencia del modo

fonónico en cuestión. La cantidad  $m\omega_{2/3}^2$  depende de las fuerzas restauradoras de este modo y describe, en primera aproximación, la interacción mutua entre el átomo central y los tres átomos del primer punto de ensilladura.

Experimentos de dispersión de neutrones muestran que aquella frecuencia es sumamente baja. Este efecto es conocido como ablandamiento fonónico y explica el hecho experimental de que la energía de activación también sea pequeña.

El amplio espectro de valores que se ve en la figura 5.1 resulta de un cambio sistemático en las fuerzas restitutivas de los desplazamientos en la dirección  $\langle 111 \rangle$ . En los metales alcalinos el ablandamiento de este modo es debido sólo a un efecto geométrico de la estructura bcc. En los metales de transición se agrega un motivo adicional: la interacción ión-ión puede ser tanto apantallada como reforzada, dependiendo del grado de localización de la carga de los electrones d en la dirección  $\langle 111 \rangle$ . Esta idea se retomará en el siguiente párrafo.

## V.2 DIFUSION EN LA FASE bcc DE ALEACIONES Zr-Nb

Ya fue mencionado (en el capítulo Introducción) que el Zr y el Nb llegan a fundirse, respectivamente, con sus estructuras  $\beta$  y esto posibilita la solubilidad total en estado sólido entre ambos elementos. Se ha estudiado la difusión de Zr y Nb en distintas aleaciones entre ellos y también sus autodifusiones [7]. Tal como se aprecia en las figuras 5.4 y 5.5, la autodifusión del Zr y la difusión del Nb en la matriz de Zr- $\beta$  presentan la característica comentada en el párrafo anterior:

curvatura positiva en el gráfico de Arrhenius. Pero, además, se nota que las curvaturas van desapareciendo a medida de que en la matriz hay más aporte de Nb.

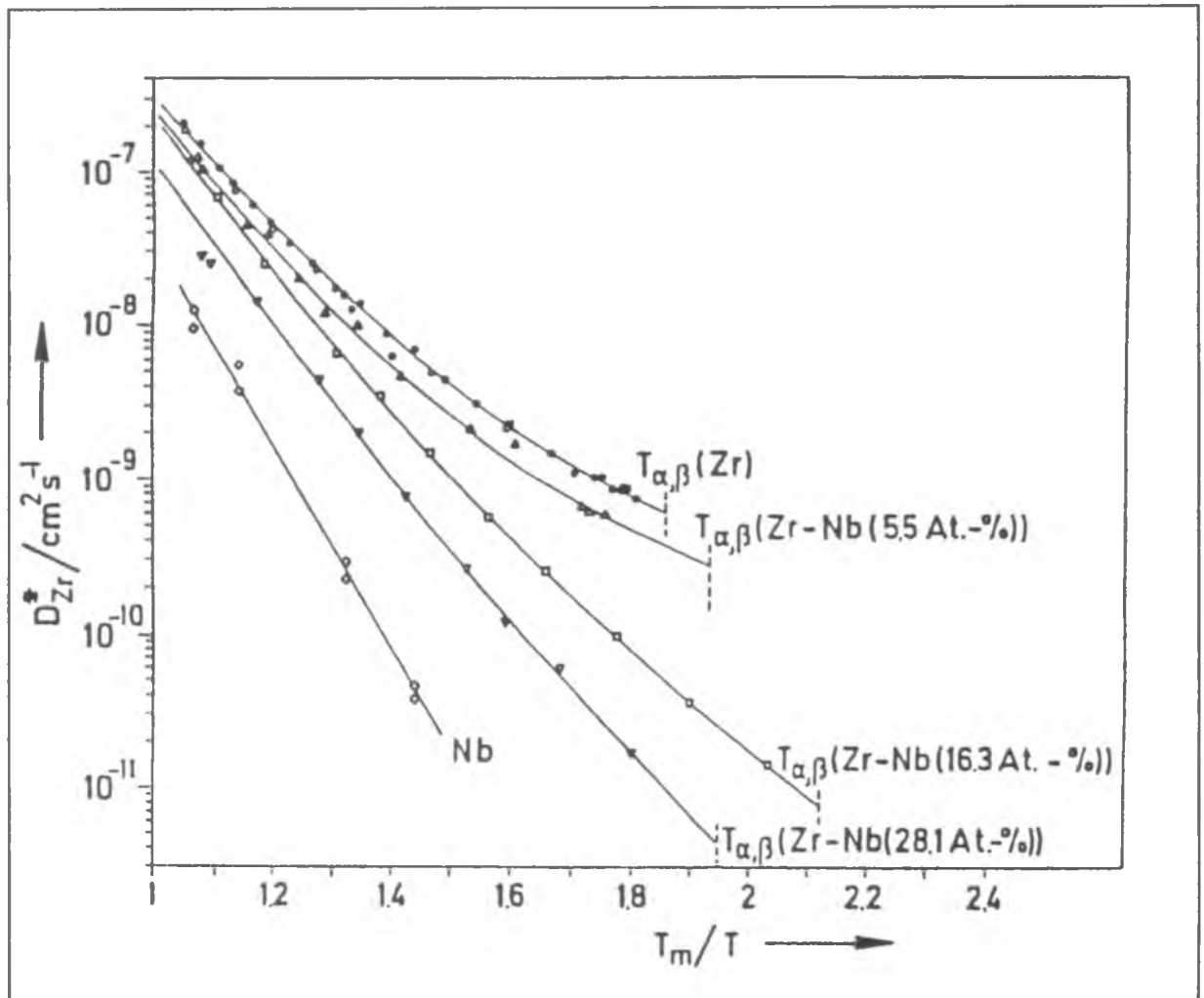


Figura 5.4: Difusión de Zr en Zr-β, en aleaciones Zr-Nb y en Nb-β.

La relación entre la distribución de la densidad de cargas de los electrones  $d$  y las componentes anisotrópicas de las fuerzas ión-ión fue estudiada por Ho, Fu y Harmon [8]. En particular, en Zr-β, la densidad de carga se halla concentrada en las ligaduras  $d$ . Estas forman una cadena a lo largo de la dirección  $\langle 111 \rangle$  con muy poca interacción con otras cadenas vecinas del mismo tipo. Por lo tanto, las fuerzas iónicas restitutivas se ven fuertemente apantalladas, dando por resultado

una fuerte disminución en el valor de la frecuencia de la rama fonónica LA  $2/3 \langle 111 \rangle$ . Por el contrario, en el Nb, elemento del grupo V-B, el apantallamiento es mucho menos efectivo. Entonces, para difusores como el Zr y el Nb, el agregado de Nb en la matriz de Zr- $\beta$  produce un endurecimiento de la red. Esto se refleja en el proceso difusivo con un aumento de la entalpía de migración y, como consecuencia, con un "enderezamiento" en el gráfico de Arrhenius.

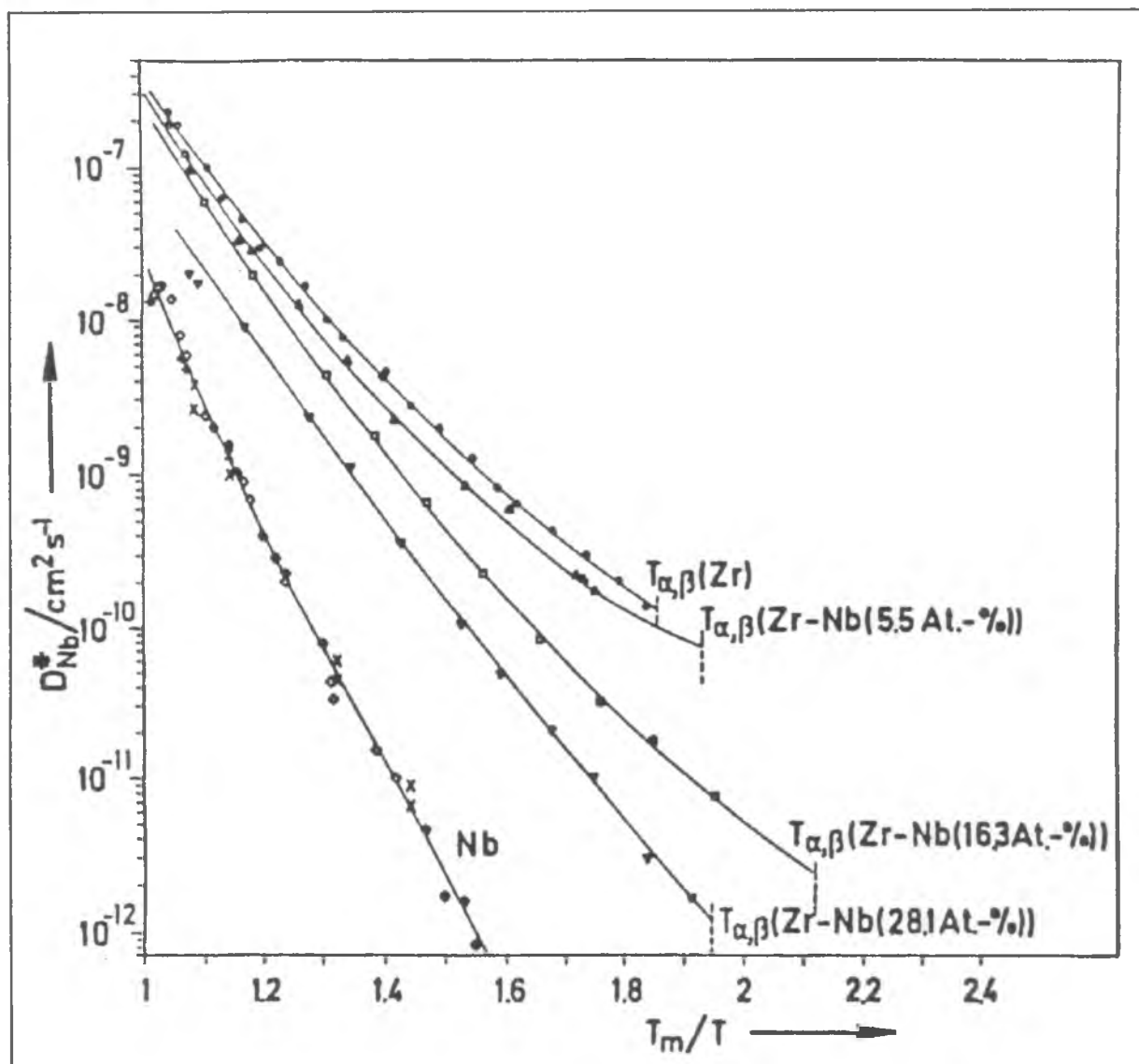


Figura 5.5: Difusión de Nb en Zr- $\beta$ , en aleaciones Zr-Nb y en Nb-B.

V.3 DIFUSION DE Fe Y Co EN LA FASE Zr- $\beta$  Y ALEACIONES DE Zr

La difusión de Fe fue estudiada en las matrices de Zr- $\beta$  y de aleaciones bcc de Zr-Fe por Trampenau y Herzig en un trabajo reciente [9]. En contraposición a la autodifusión y a la difusión de Nb en Zr- $\beta$ , y a pesar del amplio rango de temperaturas cubierto (1172 hasta 1886 K), la difusión de Fe en Zr- $\beta$  no presentó curvatura alguna. Es decir que se pudo considerar un único y bien definido par de parámetros de difusión  $Q$  y  $D_0$  para este proceso (ver la figura 5.6). Las difusividades dan aproximadamente dos órdenes de magnitud mayores que la autodifusión. Además, tanto la energía de activación como el factor de frecuencia dan valores típicos de difusores ultrarrápidos. Por otro lado, la variación del contenido de Fe desde 0 hasta 3,5% atómico reveló sólo una pequeña dispersión de los datos sin permitir inferir alguna variación sistemática con respecto a la difusión de Fe en Zr- $\beta$ . Sin embargo, en el mismo trabajo, mostraron que la difusividad del Zr en esas mismas aleaciones de Zr-Fe varía con el contenido de Fe (menor al 2%) a través de una relación lineal.

Herzig et al. estudiaron la difusión de Co en Zr- $\beta$  y en la aleación bcc de Zr-32%Nb [7]. Hay, además, tres trabajos publicados con resultados de Co en Nb [10,11,12]. El segundo estudio fue realizado por Pelleg con las muestras de mayor pureza y en el rango de temperaturas más extendido. En todos los casos de difusión de Co, también se obtuvieron gráficos de Arrhenius rectos. En particular, la difusión de Co en Zr- $\beta$  mostró un muy buen acuerdo con datos previos obtenidos por Kidson et al. [13]. Las difusividades fueron aún mayores que las de

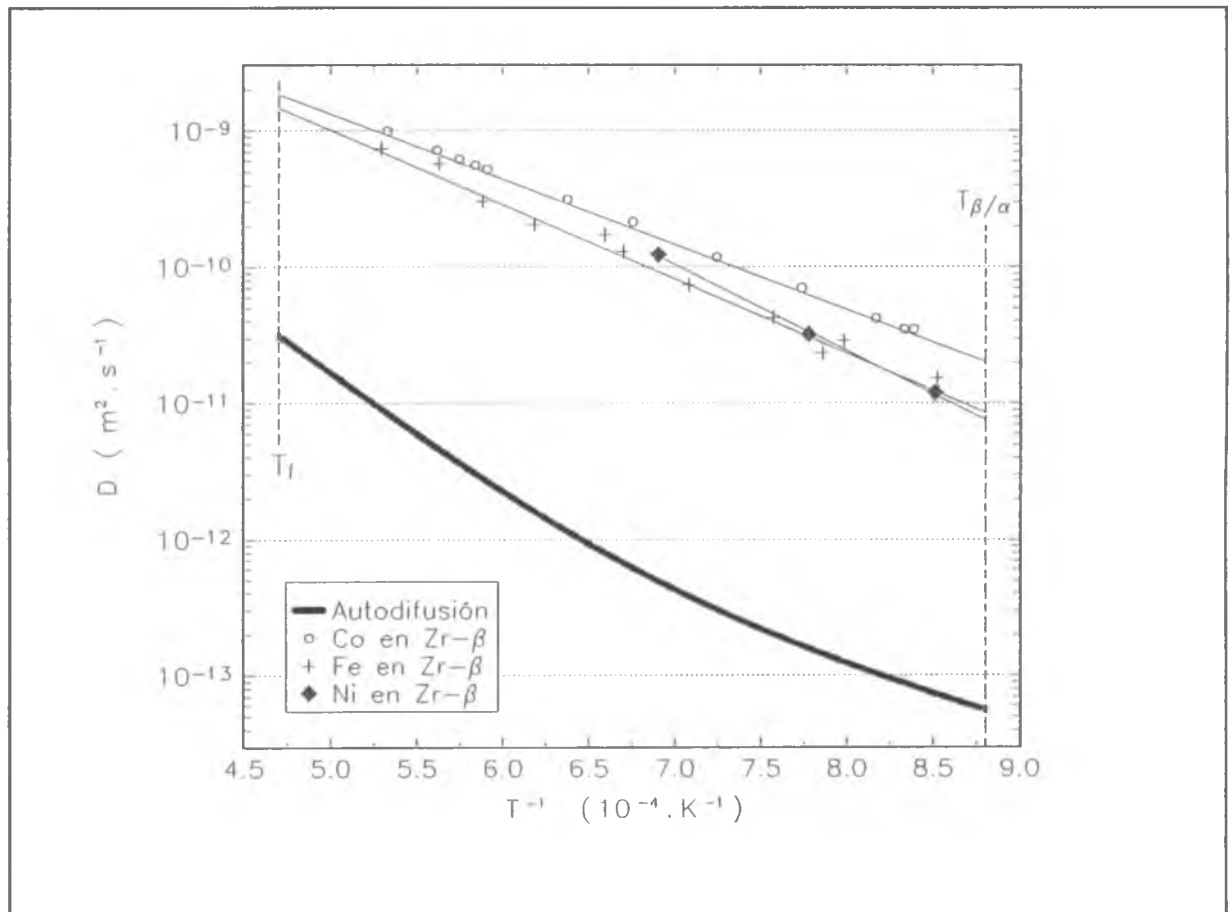


Figura 5.6: Difusión de Ni, Co, Fe y Zr en Zr-β.

Fe en la misma matriz (ver la figura 5.6). El agregado de Nb al Zr-β reveló una disminución en los coeficientes de difusión de Co y un aumento de los valores de la energía de activación del factor de frecuencia. Estas variaciones son del mismo signo que las comentadas en los casos de la difusión de Zr y Nb en aleaciones de Zr-Nb.

#### V.4 DIFUSION DE Ni EN LA FASE Zr-β Y ALEACIONES DE Zr

En la figura 5.7 se puede apreciar que, como resultado del presente trabajo, también se obtuvo una recta en el gráfico del  $\ln D$  en función de  $T^{-1}$  para la difusión de Ni en Zr-β.

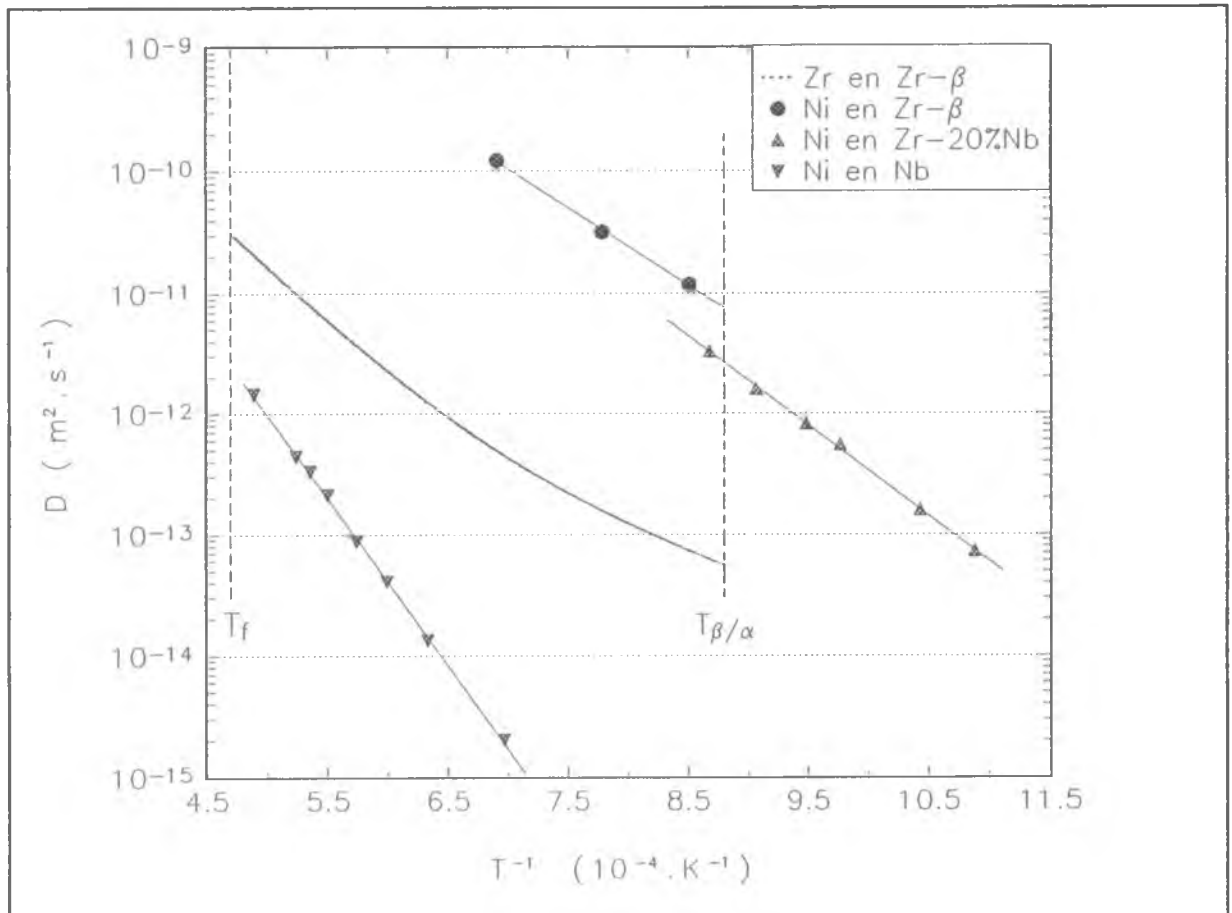


Figura 5.7: Difusión de Ni y Zr en Zr- $\beta$ . Difusión de Ni en Zr-20%Nb y en Nb.

En este mismo laboratorio, había sido medida la difusión de Ni en volumen de Zr-20%wt.Nb [14] por Iribarren y Dyment. Los resultados, que están representados en la figura 5.7, muestran una recta muy bien determinada en el gráfico de Arrhenius. El rango de temperaturas medido fue (919; 1152) K con el objetivo de aplicarlo al estudio de la difusión en bordes de interfase. En ese intervalo la aleación tiene estructura bcc con el Zr y el Nb en solubilidad sólida total. En el marco de ese plan, se pudieron determinar valores estimados de difusividades de Ni en volumen de Zr-2,5%wt.Nb [15]. También Hood [16] ha publicado coeficientes de difusión de Ni en esta última matriz a dos temperaturas distintas. El rango cubierto abarca la región bifásica de Zr- $\alpha$  + (Zr- $\beta$ , Nb- $\beta$ ).

Por otra parte, hay dos trabajos que muestran resultados de difusión de Ni en volumen de Nb. En el año 1972, Agarwala y Hirano [17] publicaron mediciones desde 1261 K hasta 1519 K con muestras de un 99,82 % de pureza. Cinco años más tarde, Ablitzer [12] presentó coeficientes de difusión obtenidos en un rango más extendido, (1433; 2168) K, y en probetas de 99.9 % de pureza. La energía de activación de este trabajo resultó igual al 78% de la anterior mientras que el factor de frecuencia fue 120 veces más pequeño.

En coincidencia con lo que ocurre en la difusión de Zr, Nb y Co en aleaciones de Zr-Nb, con los coeficientes de difusión obtenidos en el presente trabajo y los de difusión de Ni en Nb [12] y en Zr-20%Nb [15] se puede concluir que la adición de Nb al Zr- $\beta$  también marcó una disminución en las difusividades de Ni y un aumento en los valores de los parámetros de difusión. En la tabla 5.1 aparecen los datos relevantes de la difusión de Ni en los volúmenes de Zr- $\beta$ , de Zr-20%Nb y de Nb- $\beta$ .

Matriz	Rango de Temperatura (K)	Energía de Activación (Kj/mol)	Factor de Frecuencia ( $10^{-6} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ )
Zr- $\beta$	1175 - 1448	121 $\pm$ 9	2,8 $\pm$ 0,7
Zr-20%Nb	919 - 1152	143 $\pm$ 19	9,9 $\pm$ 5,0
Nb- $\beta$	1433 - 2168	264 $\pm$ 3	7,7 $\pm$ 2,0

Tabla 5.1: Parámetros experimentales de la difusión de Ni en los volúmenes de Zr- $\beta$  (este trabajo), de Zr-20%Nb [15] y de Nb- $\beta$  [12].

#### V.5 SISTEMATIZACION DE LA DIFUSION DE DIFUSORES ULTRARRAPIDOS EN FASE $\beta$ DE Zr-Nb

Es una práctica relativamente común expresar la variación

del coeficiente de difusión a una temperatura fija para distintos contenidos de un aleante. Se suele verificar que para concentraciones muy diluidas (hasta el 2 ó 3 %) se obtienen rectas como ya fue mencionado acerca de la difusión de Zr en aleaciones de Zr-Fe. Pero para concentraciones superiores del aleante se necesitan expresiones polinómicas de órdenes mayores que 1. En nuestro caso, se plantea el problema desde una visión distinta. Los resultados experimentales de la difusión de Ni en aleaciones Zr-Nb de la tabla 5.1 fueron utilizados para graficar las energías de activación y los factores de frecuencia en función del porcentaje de Nb aleado (ver las figuras 5.8 y 5.9).

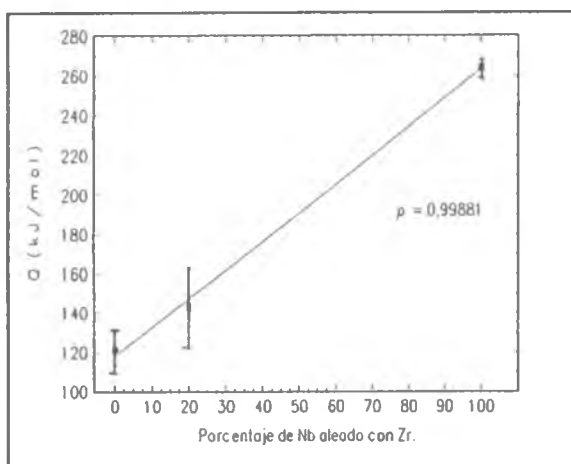


Figura 5.8: Energía de activación del Ni en función de la contenido de Nb en la aleación de B-Zr-Nb.

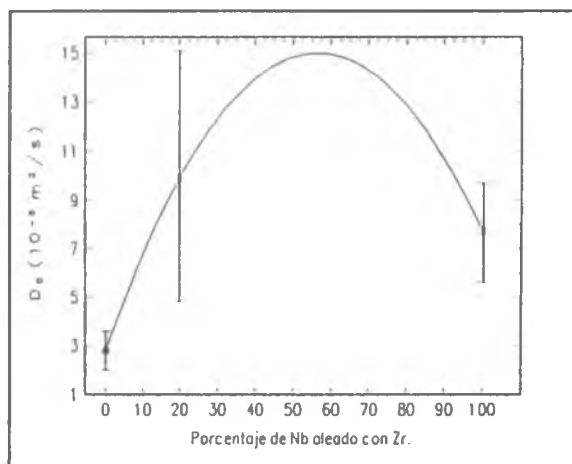


Figura 5.9: Factor de frecuencia del Ni en función de la contenido de Nb en la aleación de B-Zr-Nb.

En el caso de la energía de activación se observa con suma claridad que existe una relación lineal con el contenido de Nb ( $C_{Nb}$ ) desde 0 al 100%. El coeficiente de correlación de los datos es de 0,9988. La recta se parametriza de acuerdo con la siguiente expresión:

$$Q \left( \frac{kJ}{mol} \right) = 1,45 (\pm 0,14) \cdot C_{Nb} + 118 (\pm 4) \quad [V.2]$$

Viendo el gráfico de la figura 5.9, no se puede postular una

relación lineal para el factor de frecuencia. Además es sabido que este parámetro de difusión conlleva un error sumamente grande. Podrían considerarse, entonces, dos posibilidades:  $D_0$  constante (basada fuertemente en los grandes errores en su determinación) o  $D_0$  expresado a través de algún polinomio variable con la concentración de Nb de grado mayor que 1. Lo más sencillo en este último caso sería plantear una parábola (que se ve dibujada en la figura 5.9). La parametrización de esta expresión cuadrática es:

$$D_0 \left( \frac{m^2}{s} \right) = 2,8 \cdot 10^{-6} + 4,31 \cdot 10^{-7} \cdot C_{Nb} - 3,82 \cdot 10^{-9} \cdot C_{Nb}^2 \quad [V.3]$$

Esta parábola tiene el mínimo en el Zr- $\beta$  puro y un máximo en 56,4% de Nb con un valor de  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Con el objetivo de sistematizar la difusión del Ni en la fase bcc de la aleación Zr-Nb para cualquier contenido del aleante y a cualquier temperatura en la cual esta fase existe, se trabaja con la expresión general de Arrhenius (se usan símbolos para no perder generalidad):

$$D(C_{Nb}, T) = D_0(C_{Nb}) \cdot \exp\left(-\frac{Q(C_{Nb})}{RT}\right) \quad [V.4]$$

Se introducen las ecuaciones 2 y 3. Entonces:

$$D(C_{Nb}, T) = (a_0 + a_1 \cdot C_{Nb} + a_2 \cdot C_{Nb}^2) \cdot \exp\left(-\frac{Q(C_{Nb}=0) + q \cdot C_{Nb}}{RT}\right) \quad [V.5]$$

donde  $a_i$  son los coeficientes de la ecuación cuadrática 3,  $Q(C_{Nb}=0)$  y  $q$  son respectivamente la ordenada al origen y la pendiente de la expresión 2. Dado que estos valores provienen de una correlación lineal,  $Q(C_{Nb}=0)$  no tiene por qué coincidir

exactamente con la energía de activación medida experimentalmente a concentración 0 de Nb, es decir, Zr puro. Al parametrizar el factor de frecuencia,  $a_0$  coincide con  $D_0(C_{Nb}=0)$ . Por lo tanto, se puede multiplicar y dividir por  $D_0(C_{Nb}=0)$  resultando:

$$D(C_{Nb}, T) = D_0(0) \left( 1 + \frac{a_1}{D_0(0)} \cdot C_{Nb} + \frac{a_2}{D_0(0)} \cdot C_{Nb}^2 \right) \cdot \exp\left(-\frac{Q(0) + q \cdot C_{Nb}}{RT}\right) \quad [\text{V.6}]$$

donde se simplificó la notación colocando entre paréntesis la concentración nula de Nb en lugar de  $C_{Nb}=0$ . La exponencial se puede reemplazar por la multiplicación de dos exponenciales:

$$D(C_{Nb}, T) = D_0(0) \exp\left(-\frac{Q(0)}{RT}\right) \left( 1 + \frac{a_1}{D_0(0)} C_{Nb} + \frac{a_2}{D_0(0)} C_{Nb}^2 \right) \exp\left(-\frac{q C_{Nb}}{RT}\right) \quad [\text{V.7}]$$

Los dos primeros factores del segundo miembro forman el coeficiente de difusión a concentración nula del aleante con los parámetros de difusión parametrizados en las ecuaciones 2 y 3.

Si en lugar de reemplazar en la expresión de Arrhenius el factor de frecuencia por una función parabólica, el reemplazo se realiza por una constante, tal como había sido propuesto anteriormente como una posible opción, habría que decidir el valor de la misma. El polinomio que se encuentra entre paréntesis toma valores entre 1 y 6, dependiendo del contenido de Nb considerado en el caso de la difusión de Ni. Por lo tanto, una posibilidad sería tomar  $3 \cdot D_0(0)$  intentando una suerte de promedio.

La fórmula V.7 expresa el coeficiente de difusión de Ni en volumen de Zr-Nb en función de dos parámetros: la temperatura y el contenido de Nb en la aleación. Entonces, el gráfico de esta ecuación es una superficie en el espacio tridimensional como la que se aprecia en la figura 5.10. Un corte a cualquier concentración de Nb en la aleación permite reproducir gráficos de Arrhenius rectos (figura 5.11) mientras que un corte a cualquier

temperatura genera gráficos curvos en el plano de D en función del contenido de Nb (figura 5.12).

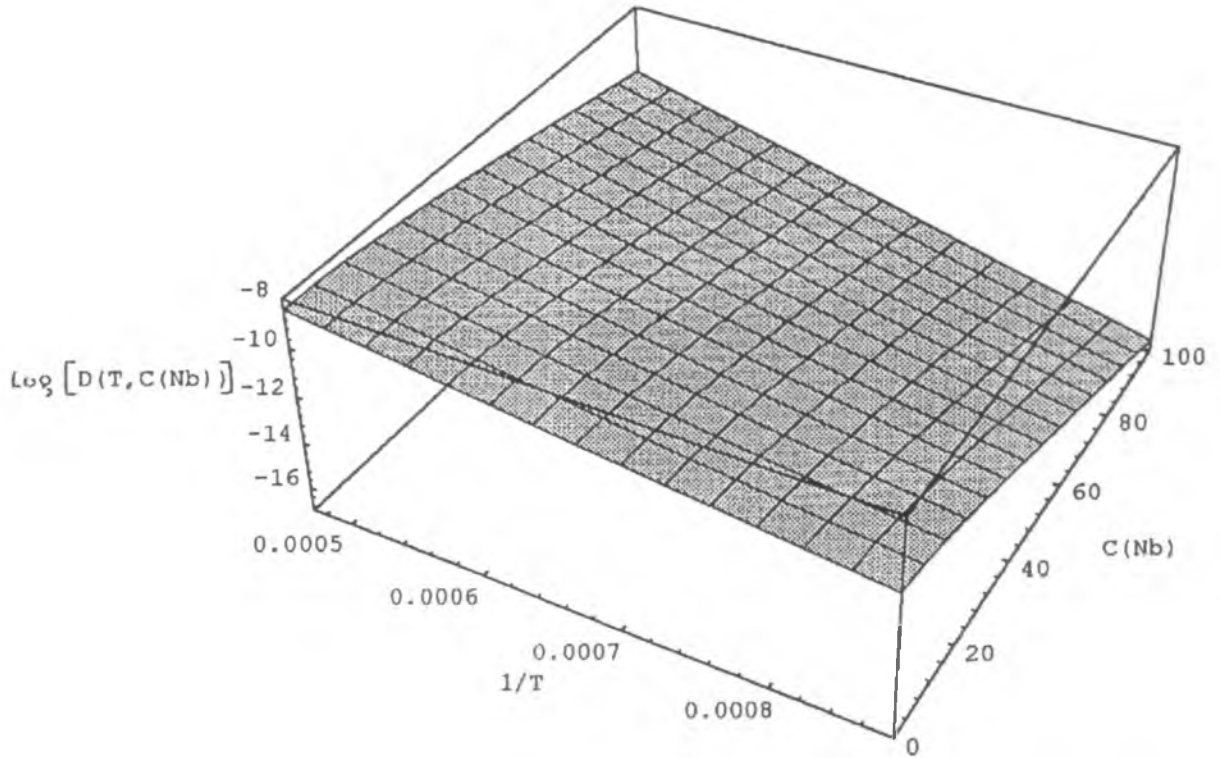


Figura 5.10: Coeficiente de difusión de Ni en aleaciones Zr-Nb.  $D(C_{Nb}, T)$  graficado con la ecuación 7: decrece con el agregado de Nb en la aleación y con la disminución de la temperatura.

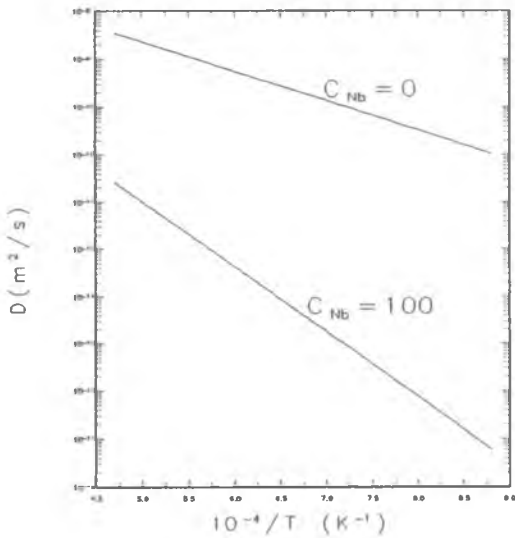


Figura 5.11: Gráficos de Arrhenius del Ni en Zr-B puro ( $C_{Nb} = 0$ ) y Nb puro generados con la ecuación [V.7].

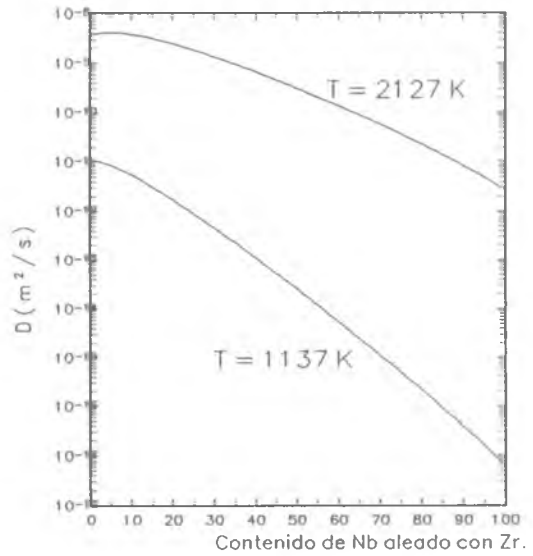


Figura 5.12: Coeficientes de difusión del Ni en una aleación fija de Zr-Nb a 2 T distintas generados con la ecuación [V.7].

Este desarrollo se realizó ex-profeso con símbolos ya que se encontró una interesante similitud en la difusión del Co en volumen de aleaciones Zr-Nb (ver las figuras 5.13 y 5.14). Esto nos lleva a pensar que lo encontrado podría ser de cierto carácter general.

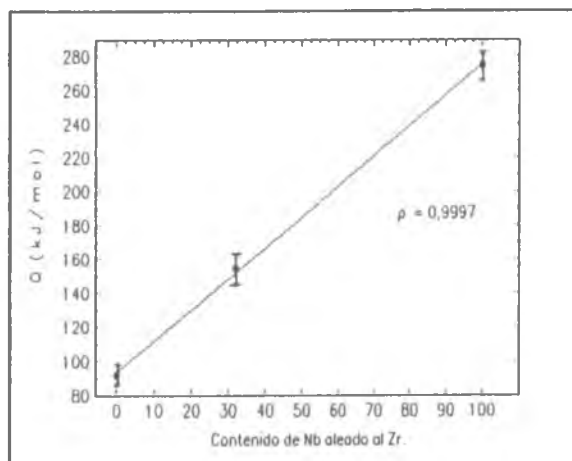


Figura 5.13: Energía de activación del Co en función de la contenido de Nb en la aleación de B-Zr-Nb.

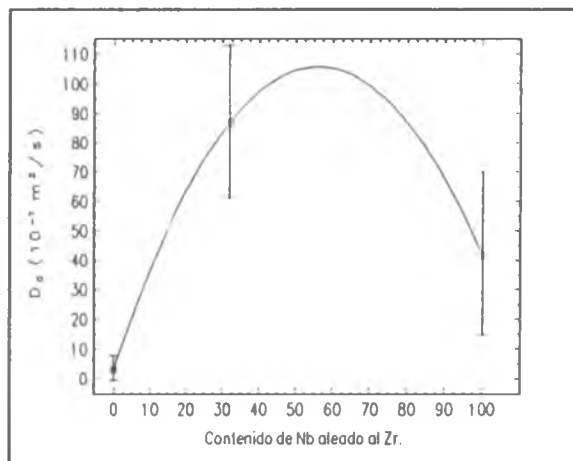


Figura 5.14: Factor de frecuencia del Co en función de la contenido de Nb en la aleación de B-Zr-Nb.

Dado que hay estudios de difusión de Fe en volumen de Zr- $\beta$  y de Nb- $\beta$  pero no en aleación de ambos, no se puede comprobar si estas parametrizaciones son también aptas para la difusión de Fe en aleaciones Zr-Nb. Sin embargo, como difusor ultrarrápido en Zr y en Nb, se puede suponer que de la extrapolación de los parámetros de Arrhenius existentes se podrían hallar unas primeras estimaciones.

En la tabla 5.2 se pueden apreciar los parámetros  $D_0(C_{\text{Nb}}=0)$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $Q(C_{\text{Nb}}=0)$  y  $q$  para las difusiones de Fe, Co y Ni en volumen de aleaciones Zr-Nb en base a los datos experimentales existentes hasta la fecha.

En principio, estas parametrizaciones tienen validez sólo para las temperaturas cercanas a los rangos en los cuales fueron

medidas las difusividades. Sin embargo, con ellas se obtienen estimaciones de los coeficientes de difusión de Ni en volumen de la aleación Zr-2,5%Nb sorprendentemente parecidos a los obtenidos experimentalmente. En la tabla 5.3 se muestran las comparaciones realizadas.

DIFUNDENTE	Ni	Co	Fe
$Q(0)$ Kj/mol	$118 \pm 4$	$93,5 \pm 2,8$	111
$q$ J/(mol·%Nb)	$1450 \pm 140$	$1820 \pm 90$	1830
$D_0(0)$ m <sup>2</sup> /s	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6*}$
$a_1$ m <sup>2</sup> /(s·%Nb)	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	*
$a_2$ m <sup>2</sup> /(s·%Nb <sup>2</sup> )	$-3,8 \cdot 10^{-9}$	$-3,3 \cdot 10^{-9}$	*

Tabla 5.2: Parámetros de la difusión de Ni, Co y Fe en volumen de Zr-Nb (este trabajo) para ser introducidos en la ecuación [V.7]. (\* Se consideró sólo una constante por falta de datos experimentales. Por esta misma causa no se pusieron errores en toda la columna del Fe).

T (K)	D calculado con la ecuación V.7 (m <sup>2</sup> /s)	D Experimental (m <sup>2</sup> /s)	Autores del trabajo experimental
893.6	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$	Hood y Schultz [17]
979	$(12 \pm 8) \cdot 10^{-13}$	$3,8 \cdot 10^{-13}$	Iribarren [16]
1111	$(7 \pm 5) \cdot 10^{-12}$	$5,4 \cdot 10^{-12}$	Iribarren [16]
1120.8	$(82 \pm 57) \cdot 10^{-12}$	$8,9 \cdot 10^{-12}$	Hood y Schultz [17]

Tabla 5.3: Comparación de coeficientes de difusión experimentales y calculados (en base a la ecuación V.7) de Ni en volumen de Zr-2,5%Nb. Si en la expresión [V.7] se usan  $a_1$  y  $a_2$  nulos, entonces las difusividades dan valores aún más cercanos a los experimentales.

Herzig et al. estudiaron la autodifusión en Zr-β y la

difusión de Co en volumen de Zr- $\beta$  y aleaciones con Nb. La aleación utilizada en la difusión de Co contenía un 32% atómico de Nb. El porcentaje máximo de Nb aleado al Zr investigado como matriz en la autodifusión fue de 28,1% atómico. La difusión de Ni se realizó en las aleaciones de 2,5%, 20% y 100% en peso de Nb. Por lo tanto, no se puede hacer una comparación directa de datos experimentales de los tres difundentes pero, para tal fin, se puede utilizar la ecuación V.7 con los parámetros correspondientes para realizar extrapolaciones de los coeficientes de la difusión de Ni y Co en Zr-28%Nb. La comparación se presenta en la tabla 5.4. Allí se ve que el cociente de los coeficientes de difusión de Zr en la temperatura de transición  $\alpha/\beta$  es mucho mayor que la de los difusores Ni y Co. Esto podría ser un indicio de que los mecanismos que rigen para la autodifusión son diferentes de la heterodifusión de los ultrarrápidos mencionados.

DIFUNDENTE	Zr	Ni	Co
$D(0)/D(28,1) - T = 1136 \text{ K}$	70	17	9
$D(0)/D(28,1) - T = 2128 \text{ K}$	2	2	0,7

Tabla 5.4: Cociente (rate) de las difusividades de Zr, Ni y Co en volumen de Zr y de Zr-28,1%Nb. Zr: datos experimentales. Ni y Co: ecuación [V.7]. Si en esta expresión se usan  $a_1$  y  $a_2$  nulos, entonces tanto 17 como 9 bajan a 5 aproximadamente.

#### V.6 DIFUSION DE Ni EN Zr- $\alpha$

El zirconio presenta un cambio de fase en el estado sólido a  $0,68 T_{m\alpha}$ , siendo  $T_{m\alpha}$  la temperatura de fusión hipotética de la fase  $\alpha$  calculada a partir de datos termodinámicos [18].

La autodifusión en ambas fases muestra comportamientos "anómalos" (figura 5.15). Para la fase  $\beta$ , como ya fue citado en el párrafo V.1, la explicación de la anomalía de la difusión que fue propuesta por Herzig y Köler [6] es la más aceptada actualmente: se basa en el ablandamiento fonónico observado, asociado a la dirección LA  $2/3 \langle 111 \rangle$ . En

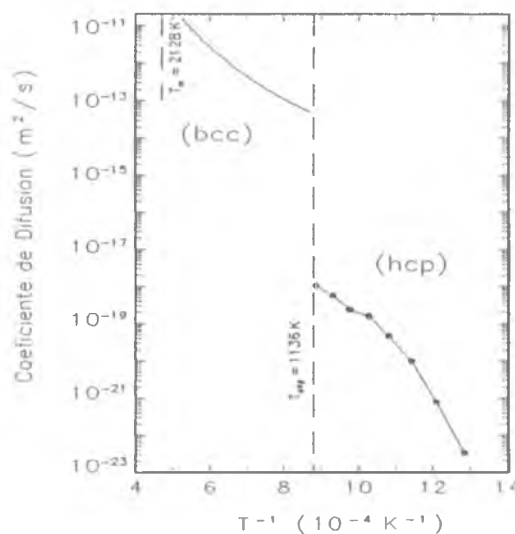


Figura 5.15: Autodifusión "anómala" de Zr en ambas fases.

cambio, para la autodifusión en la fase  $\alpha$  todavía no se ha hallado una interpretación concluyente que permita discernir entre los varios modelos propuestos: interacción con impurezas [19,20] o características intrínsecas de la red de Zr- $\alpha$  [21]. Dado que el estudio de la difusión en la fase hcp del Zr se extiende más allá del objetivo de este trabajo, no se ahondará en los distintos modelos propuestos como sí se hizo en la fase bcc.

La difusión de Ni en volumen de Zr y aleaciones con Nb había sido estudiada previamente: en la fase hcp del Zr [22,16,23], en la bcc de Zr-20%Nb [14], en bordes de interfase de Zr-2,5%Nb [15] y en bordes de grano de Zr- $\alpha$  [24]. En este último caso, se trabajó en un rango de temperaturas que incluía las de funcionamiento del reactor: de 500 a 858 K. Para esta investigación de Ni en bordes de grano de Zr- $\alpha$  es necesario destacar dos hechos. Por un lado, para todo el intervalo de temperaturas estudiado, fue necesario extrapolar

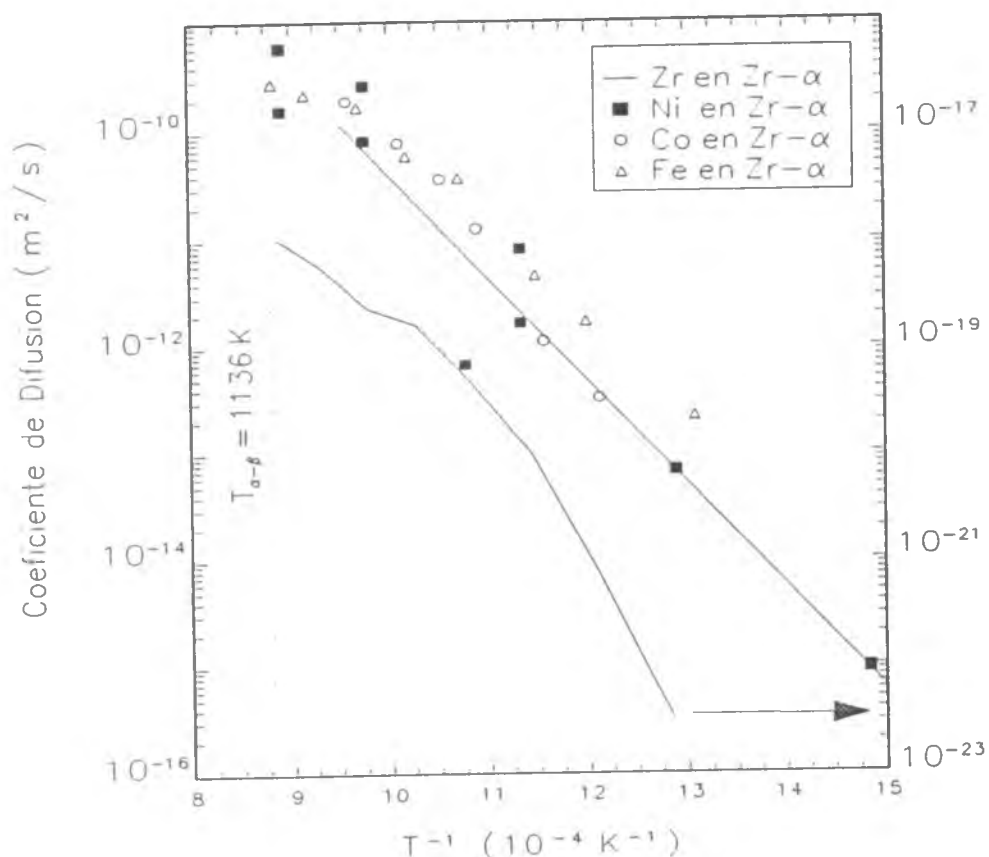


Figura 5.16: Difusión de Zr (Horvát, Dymant y Mehrer), Ni (Hood y Schultz; este trabajo), Fe (Nakajima, Hood y Schultz) y Co (Kidson) en Zr- $\alpha$ .

datos del coeficiente de difusión de Ni en volumen de Zr- $\alpha$  a partir de los datos existentes de temperaturas cercanas a la de transición de fase, para lo cual se propuso un comportamiento difusivo normal. Por otro lado, en [24], un gráfico de Arrhenius recto fue obtenido con los datos correspondientes a la difusión de Ni en borde de grano a temperaturas mayores que 550 K. Sin embargo, por debajo de esta temperatura, los valores de difusividades se apartaron de la recta con una curvatura positiva. Sólo se obtendría la prolongación de la recta si el coeficiente de heterodifusión de Ni en volumen de Zr- $\alpha$  presentara a bajas temperaturas una curvatura negativa muy marcada. La posibilidad de este comportamiento no puede ser descartada ya que sucede en la autodifusión del Zr y en la difusión de Fe [25]

y Co [26] en el volumen de Zr- $\alpha$ .

Los datos previos a este trabajo de la difusión de Ni en volumen de Zr- $\alpha$  fueron presentados por Hood y Schultz en distintas publicaciones. Un gráfico de Arrhenius curvo no se percibía. En la figura 5.16 se trazó una recta con los coeficientes de difusión de muestras difundidas perpendicularmente a su eje c (ver también la figura 4.12). Entre las muestras difundidas en esta dirección, sólo se apartaba de esa recta el punto medido a temperaturas sumamente próximas a la de transición de fase  $\alpha$ - $\beta$ .

Para poder utilizar con mayor seguridad en el trabajo [24] la extrapolación de los coeficientes de difusión de Ni en volumen de Zr- $\alpha$  a partir de una recta o bien para saber si el gráfico de Arrhenius correspondiente era curvo, era necesario extender el rango de mediciones. Dado que el Ni es un difusor ultrarrápido en las matrices de los elementos del grupo IV-B, este intento fue factible. En esta Tesis, se inició dicha extensión hasta 633 K. Hasta el presente se han realizado tres recocidos de difusión de Ni en volumen de Zr- $\alpha$  con dos muestras a cada temperatura y se ha llegado a obtener dos coeficientes de difusión. Debe tenerse en cuenta que aún no pudieron ser analizados los perfiles de penetración de las muestras recocidas a 633 K por falta de tiempo. El recocido de difusión fue de 3 meses (y esto, obviamente, se realizó después de haber efectuado los Laues y practicado los cortes de las probetas originales). Los resultados de los coeficientes de difusión a esta temperatura (633 K) son de suma importancia ya que ésta se halla fuera del intervalo de mediciones existentes hasta el momento y serán objeto de un próximo trabajo.

### V.7 MECANISMO DE DIFUSION DEL Ni EN Zr

Los difusores Fe [25], Co [26] y Ni [16,22,23] son entre 7 y 9 órdenes de magnitud más rápidos que la autodifusión de Zr en su fase  $\alpha$ . Este hecho hace pensar que el mecanismo que gobierna ambos procesos (autodifusión y heterodifusión de ultrarrápidos) no puede ser el mismo. Dado que para la primera se asume un mecanismo de difusión por vacancias, para la difusión de Fe, Co y Ni en Zr- $\alpha$  se ha sugerido [26] que el mecanismo sería de algún tipo intersticial.

La medición experimental de los coeficientes de difusión de Ni en Zr- $\beta$  realizada en este trabajo permitió comprobar que el Ni también verifica lo sucedido con Fe y Co: 1) todos ellos difunden en Zr- $\beta$  entre 2 y 3 órdenes de magnitud más rápido que el Zr en la misma fase; 2) existe una discontinuidad no superior a un orden de magnitud en los coeficientes de difusión de Fe, Co y Ni en la transición de fase  $\alpha$ - $\beta$  del Zr (en contraposición a lo que sucede con la autodifusión que salta cinco órdenes de magnitud). Estos hechos refuerzan aún más la idea de que la difusión de los ultrarrápidos en Zr se produce a través de algún mecanismo de intersticiales.

## REFERENCIAS

- [1] J. L. Federer and T. S. Lundy. *Trans. AIME*, 277 (1963) 592.
- [2] J. Murdok, T. S. Lundy and E. E. Stansbury. *Acta Metall*, 12 (1964) 1033.  
U. Köler and Chr. Herzig. *Phys. Stat. Sol. (B)* (1987).
- [3] H. I. Aaronson and P. G. Shewmon. *Acta Metall.*, 15 (1967) 385.
- [4] H. M. Gilder and D. Lazarus. *Phys. Rev. B*, 11 (1975) 4916.
- [5] J. M. Sánchez and D. De Fontaine. *Phys. Rev. Lett.* 35 (1975) 227.  
J. M. Sánchez and D. De Fontaine. *Acta Metall.* 26 (1978) 1083.
- [6] Chr. Herzig and U. Köler. *Mater. Sci. Forum*, 11-18 (1979) 301.  
U. Köler and Chr. Herzig. *Phil. Mag. A*, 58 (1988) 769.
- [7] Ch. Herzig, J. Neuhaus, K. Vieregge and L. Manke. *Mater. Sci. Forum*, 15-18 (1987) 481.
- [8] K. M. Ho, C. L. Fu and B. N. Harmon. *Phys. Rev. B*, 29 (1984) 1575.
- [9] J. Trampenau and Ch. Herzig. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2 (1990) 9345.
- [10] R. F. Peart, D. Graham and D. H. Tomlin. *Acta Metall.*, 10 (1962) 519.
- [11] J. Pelleg. *Phil. Mag.*, 33 (1976) 165.
- [12] D. Ablitzer. *Phil. Mag.* 35 (1977) 1239.
- [13] G. V. Kidson and G. J. Young. *Phil. Mag.*, 20 (1969) 1047.
- [14] M. J. Iribarren and F. Dymont. *Defect and Diff. Forum*, 66-69 (1989) 515.
- [15] M. J. Iribarren. *Tesis de Doctorado*. FCEN, UBA, Buenos Aires, 1994.
- [16] G. M. Hood and R. J. Schultz. *Mater. Sci. Forum*, 15-18 (1987) 475.
- [17] R. P. Agarwala and K. Hirano. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 13 (1972) 425.
- [18] A. Ardel. *Acta Met.* 11 (1963) 591.
- [19] G. M. Hood. *J. Nucl. Mat.* 135 (1985) 292.
- [20] W. Frank. *J. Nucl. Mat.* 159 (1988) 122.

- 
- [21] C. Rodríguez and E. F. de Svarch. *J. Nucl. Mat.* 187 (1992) 97.
- [22] G. M. Hood and R. J. Schultz. *Philos. Mag.*, 26 (1972) 329.
- [23] G. M. Hood and R. J. Schultz. *Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, Philadelphia, 1989*, 435.
- [24] J. L. Azar, M. J. Iribarren and F. Dymont. *J. Nuc. Mat.* Enviado para su publicación.
- [25] H. Nakajima, G. M. Hood and R. J. Schultz. *Phil. Mag. B* 58 (1988) 319.
- [26] G. V. Kidson. *Phil. Mag. A*, 44 (1981) 341.

## CONCLUSIONES

Las conclusiones de esta Tesis se pueden dividir en tres:

- i) Difusión en Zr- $\beta$  y en Zr-Nb.
- ii) Difusión en Zr- $\alpha$ .
- iii) Mecanismo de difusión de Ni en Zr..

- i) Difusión en Zr- $\beta$  y en Zr-Nb.

\* Se determinaron por primera vez coeficientes de difusión de Ni en volumen de Zr- $\beta$ . Dentro del rango de temperaturas medido se deduce que, en coincidencia con la difusión de Fe y Co en Zr- $\beta$ , los coeficientes de difusión de Ni se alinean perfectamente en una recta al ser graficados en función de la inversa de la temperatura absoluta. Esto marca una gran diferencia con la autodifusión de Zr en Zr- $\beta$  que da una curva.

\* En el volumen de Zr- $\beta$ , a igualdad de temperatura, dentro del rango medido, hallamos que:

$$D_{Co} > D_{Ni} \geq D_{Fe} \gg D_{autodif}$$

\* La difusividad del Ni en Zr- $\beta$  es aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que la autodifusión de Zr en esa fase y tiene valores muy parecidos a los de la difusión de Fe. A medida que se agrega Nb en aleación al Zr- $\beta$ , la difusividad del Ni disminuye. Esto coincide con lo que sucede para otros difundentes estudiados previamente: Zr y Co.

\* Dependiendo de la temperatura, los cocientes (rates) entre las difusividades de los difundentes en Zr- $\beta$  y Zr-28%Nb varían, siendo menor a temperaturas más altas, cercanas a la de fusión. Si se confrontan los valores máximos de esos cocientes (R) resulta:

$$R_{Zr} \gg R_{Ni} > R_{Co}$$

Esta comparación permitiría inferir que los mecanismos operantes en la autodifusión y en la heterodifusión de los ultrarrápidos no pueden ser los mismos.

\* La difusión de Ni y Co (y presumiblemente Fe) en cualquier composición de la aleación Zr $_{\beta}$ -Nb y en un amplio rango de temperaturas se puede predecir mediante el ajuste de algunos parámetros obtenidos a partir de unos pocos datos experimentales.

\* En el caso de la energía de activación de la difusión de impurezas ultrarrápidas en la fase bcc de Zr-Nb se observa con suma claridad que existe una relación lineal con el contenido de Nb ( $C_{Nb}$ ) desde 0 al 100% (hay evidencias en la difusión de Ni y Co; se postula para Fe). Para el factor de frecuencia no se puede postular una relación lineal. Se obtuvo una ecuación paramétrica para la descripción de la difusividad de esas impurezas en aleaciones Zr $_{\beta}$ -Nb:

$$D(C_{Nb}, T) = D_0(0) \exp\left(-\frac{Q(0)}{RT}\right) \left(1 + \frac{a_1}{D_0(0)} C_{Nb} + \frac{a_2}{D_0(0)} C_{Nb}^2\right) \exp\left(-\frac{qC_{Nb}}{RT}\right)$$

donde  $a_i$  son los coeficientes de la ecuación cuadrática [V.3],  $Q(C_{Nb}=0)$  y  $q$  son respectivamente la ordenada al origen y la pendiente de la expresión [V.2]. Dado que estos valores provienen de una correlación lineal,  $Q(C_{Nb}=0)$  no tiene porqué coincidir

*exactamente* con la energía de activación medida experimentalmente a concentración 0 de Nb, es decir, Zr puro. Los dos primeros factores del segundo miembro forman el coeficiente de difusión a concentración nula del aleante con los parámetros de difusión parametrizados en las ecuaciones [V.2] y [V.3].

ii) Difusión en Zr- $\alpha$ .

\* Se empezó a trabajar para obtener coeficientes de difusión de Ni en volumen de Zr- $\alpha$  teniendo en cuenta las orientaciones de los cristales de la matriz para poder extender el rango de valores de difusividades preexistentes con el fin de determinar si el gráfico de Arrhenius de este proceso es recto o no. Hasta el momento se obtuvieron dos coeficientes de difusión de Ni en Zr- $\alpha$  orientado perpendicularmente al eje c. Para poder aportar más elementos de juicio al problema de la curvatura o no será fundamental tener terminado el análisis del perfil de difusión de un par de muestras que fueron recocidas a una temperatura sumamente baja, que está afuera del intervalo de mediciones preexistentes.

\* Por otro lado, mediante una observación conjunta de las difusividades de Fe, Co y Ni en el volumen de Zr- $\alpha$ , se pudo ver un sistemático apartamiento de las rectas correspondientes a temperaturas menores que 1050 K. Es decir que entre este valor y la transición de fase  $\alpha$ - $\beta$  hay una desviación que justamente coincide con un descenso en autodifusión de Zr.

iii) Mecanismo de difusión de Ni en Zr.

La medición de las difusividades de Ni en Zr- $\beta$  realizada en esta Tesis permitió comprobar que, al igual que lo sucedido con Fe y Co, hay un pequeño salto en los valores de los coeficientes de difusión de Ni a la temperatura de transición de fase  $\alpha$ - $\beta$ . Esto está ratificando, una vez más, la naturaleza intersticial del mecanismo propuesto para el Ni en Zr. Esto contrasta con lo medido para la autodifusión en cuyo caso se admite un mecanismo de difusión por vacancias.

# APENDICE 1

## MECANISMOS DE DIFUSION

En este apéndice se describen los distintos tipos de mecanismos por medio de los cuales un átomo puede llegar a migrar en una red cristalina y la correlación o independendencia de los sucesivos saltos. En la figura A1.1 se esquematizan los mecanismos principales.

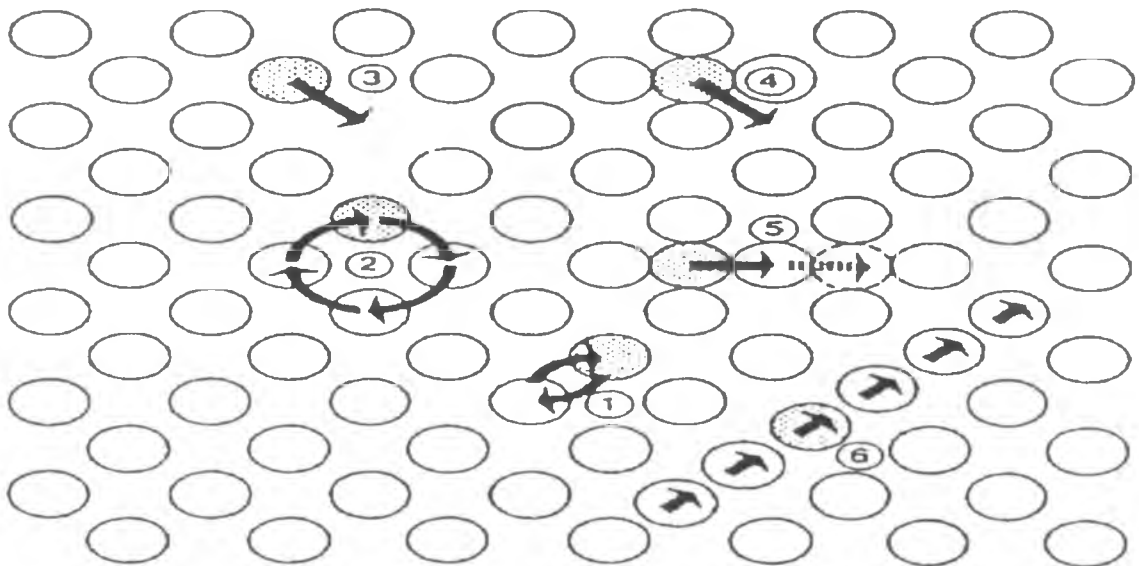


Figura A1.1: Esquema de los principales mecanismos de difusión: Intercambio directo (1). Mecanismos de anillo (2), por vacancias (3), por intersticial (4), por intersticialidad (5). Crowdion (6).

Una primera idea nos lleva a pensar en un simple intercambio entre átomos cercanos. Esto puede suceder a través de un *intercambio directo* entre dos átomos vecinos (figura A1.1:1) o bien por un *mecanismo de anillo* (figura A1.1:2). Sin embargo, ambos sistemas son poco probables especialmente en estructuras compactas. El primer mecanismo sufre la dificultad de tener que vencer la gran repulsión de corto alcance de los átomos, la cual prohíbe la ocupación de la posición intermedia por donde los dos

átomos deberían pasar. En la segunda forma de migración, en cambio, el potencial repulsivo actúa con un rol positivo "empujando" a los distintos átomos generando un movimiento de permutación circular. El escollo que aparece en este caso es que se necesita la coordinación de muchos saltos atómicos.

Estos mecanismos provocan sólo una migración local sin poder originar un transporte neto de masa. Se producen por movimientos de átomos (sin la participación de defectos) y, por lo tanto, son totalmente independientes.

La mayoría de los mecanismos de difusión requieren de la presencia de defectos puntuales para producir un intercambio con el átomo difundente.

El mecanismo de *migración por vacancias* (figura A1.1:3) es uno de los más importantes. Cuando un sitio de la red está vacío, un átomo vecino puede migrar hacia aquel dejando vacante su lugar original: así un átomo se intercambia con una vacancia. Este proceso, entonces, puede considerarse como la migración de las vacancias o bien de los átomos. Sin embargo, no pueden analizarse de la misma forma. En general la cantidad de vacancias es infinitamente inferior a la de los átomos, luego una vacancia tiene la posibilidad de intercambiarse con una cantidad de átomos igual al número de coordinación de la red. Por el contrario, una partícula sólo puede migrar por este mecanismo si una vacancia arriba a una posición vecina.

Este proceso es no correlacionado mientras se desarrolla en un cristal totalmente puro. Cuando aparecen átomos marcados la vacancia puede intercambiar su posición con dos clases de partículas distintas. En este caso el mecanismo está correlacionado.

Otro proceso de difusión importante, y muy especialmente en

este trabajo, es el de *migración por intersticiales* (figura A1.1:4). En soluciones infinitamente diluidas, este mecanismo se caracteriza por la aleatoriedad total de los saltos ya que, un átomo ubicado en un intersticio de la red puede saltar indistintamente a cualquier otra posición intersticial vecina. Una variante de este proceso es el *mecanismo de intersticial indirecto o intersticialidad* (figura A1.1:5). Este se produce cuando el átomo difundente es capaz de migrar en la sucesión "intersticial → sustitucional → intersticial". Una modificación del último tratamiento se encuentra en el *crowdion* que es un intersticial "extendido" a lo largo de una dirección densa (figura A1.1:6).

## APENDICE 2

### DESCRIPCION DE LOS INSTRUMENTOS

#### A2.1. DEPOSITO RADIOACTIVO

ELECTROLITO: Dimetilsulfóxido (DMSO).

- i) Contenido máximo de agua: 0,03% .
- ii) pH > 2,5.
- iii) Temperatura de cristalización: 18,5 °C.
- iv) Proveedor: Merck.

El baño electrolítico "envejece" con el tiempo y el uso, pasando de incoloro a amarillento. El DMSO se descompone al calentarse durante la electrólisis, lo cual se pone en evidencia por un olor fuerte y desagradable que desprende. Es por ello necesario refrigerar la celda, aunque cuidando que la temperatura se mantenga por encima de los 291,5 K (18,5 °C). La temperatura del baño se fija usualmente en 295 K aproximadamente. [17]

RADIOTRAZADOR: Ni<sup>63</sup>.

- i) Método de producción: Ni<sup>62</sup>(n,  $\gamma$ )Ni<sup>63</sup>.
- ii) Presentación química: NiCl<sub>2</sub> en solución 0,1 M de HCl.
- iii) Vida media: 125 años.
- iv) Proveedor: New England.

## A2.2. RECOCIDO DE DIFUSION

**HORNO:** Adamel con controlador electrónico.

Este tipo de horno tiene una resistencia de alambre de Khantal arrollado sobre un tubo cerámico en cuyo interior se colocan las muestras a recocer. La temperatura máxima que alcanza es del orden de 1500 K, con un intervalo de regulación de 1 K. Su potencia es de 2200 W. El tubo cerámico, de 6 cm de diámetro, dispuesto en posición horizontal posibilita la introducción de distintos elementos por cada uno de sus dos extremos.

**TERMOCUPLA:** Pt-Pt10%Rh.

i) Rango de operación: (0; 1720) K.

ii) Precisión: 7  $\mu$ V/K.

Las dos juntas de referencia permiten usar alambres de cobre a partir de las uniones conectadas a un "cero electrónico" de referencia. Los cables de cobre se usan como polos positivo y negativo del registrador.

## A2.3. DETERMINACION DEL PESO DE LAS PROBETAS

**BALANZA:** Mettler Type H-16.

i) Capacidad máxima: 80 g.

ii) Precisión:  $10^{-5}$  g.

**A2.4. SISTEMA DE ADQUISICION DE LA ACTIVIDAD DE LAS PROBETAS**

i) Ecuación del decaimiento  $\beta^-$  del radiotrazador:



ii) Energía:  $E_{\beta^-} = 67 \text{ keV}$ .

La figura A2.1 esquematiza el sistema utilizado en la adquisición de las actividades de las muestras.

**DETECTOR:**

i) De barrera de estado sólido de silicio. ORTEC.

**FUENTE DE POLARIZACION:**

La fuente se utiliza para polarizar al detector en 50 V.

i) Salida posterior del módulo ORTEC, modelo 570.

ii) Rango 0 a 500 V.

iii) Precisión: 1 V.

**SISTEMA AMPLIFICADOR:**

i) Preamplificador: ORTEC.

ii) Amplificador: ORTEC. Modelo: 570.

**DETECTOR MULTICANAL:**

i) ORTEC-NORLAND. Modelo: 5600 Multichannel Analyzer.

BOMBA DE VACIO:

Bomba mecánica rotativa: Speedivac. Edwards.

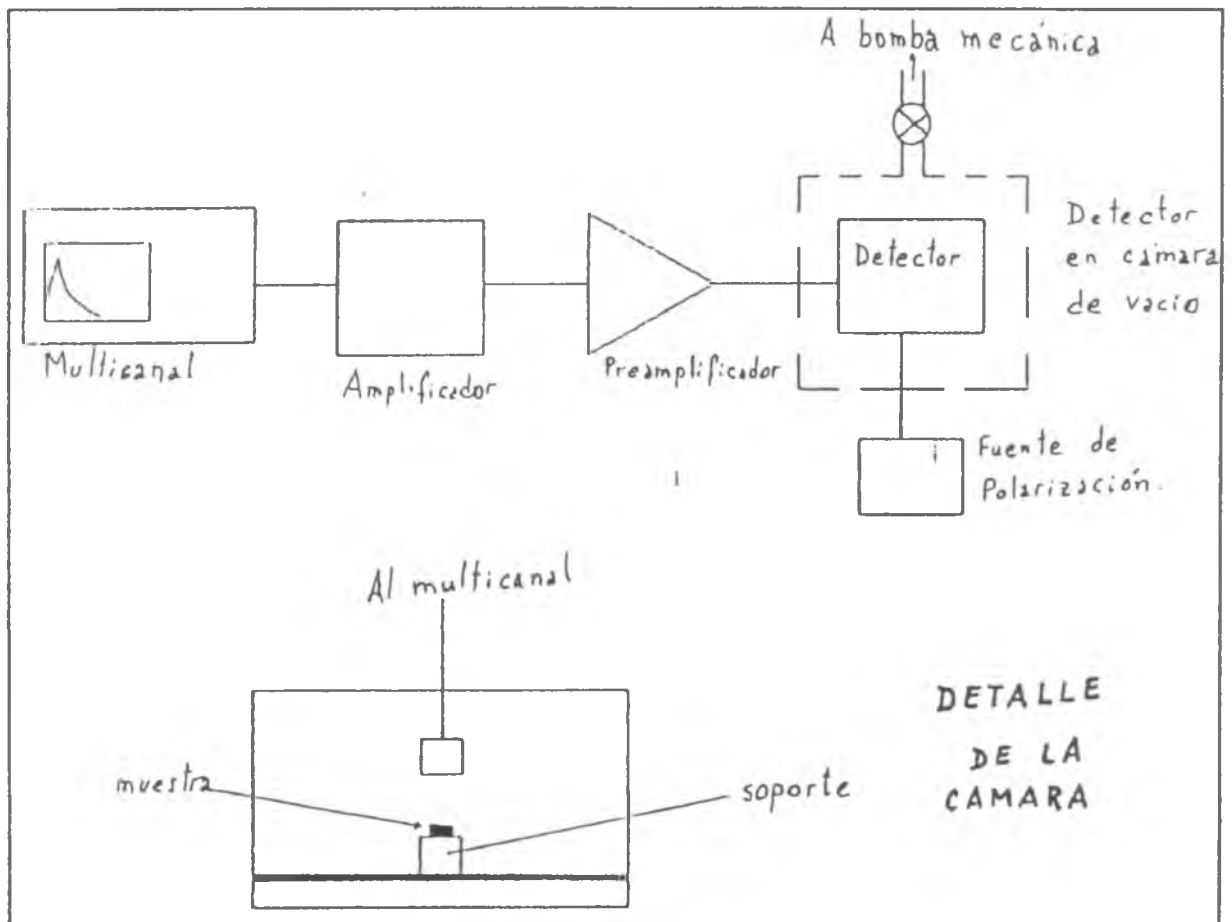


Figura A2.1: Sistema de adquisición de la radioactividad de las probetas.

## APENDICE 3

### CALCULOS DE ERRORES

En este apéndice se realizará un análisis cualitativo de las fuentes de errores de los coeficientes de difusión en volumen,  $D$ , y los parámetros del fenómeno de difusión (factor de frecuencia y energía de activación). Una versión con detalles matemáticos puede verse en el trabajo [1].

En la determinación de los errores asociados a cada coeficiente  $D$  aparecen dos posibles fuentes que provienen de las distintas determinaciones de:

- a) los tiempos de recocido de difusión;
- b) la pendiente en los perfiles de penetración.

El primero (ítem a) es despreciable ya sea porque los recocidos realizados son de tiempos muy prolongados o porque, siendo cortos, se realiza la corrección correspondiente comentada en el capítulo Resultados. La fuente principal de errores se encuentra en la determinación de los perfiles de difusión, lo que puede resumirse sucintamente como aquellos errores en la determinación de:

- i) la masa residual de las probetas,
- ii) el área perpendicular a la dirección de difusión,
- iii) la densidad.
- iv) error en la determinación de la actividad.

Las tres primeras magnitudes constituyen las fuentes principales de errores en la determinación de la profundidad alcanzada al seccionar cada capa.

Con todo esto, y por medio de las expresiones de propagación de errores, se obtiene el error en la pendiente debido al proceso de medición experimental. A esto debe sumarse un error de tipo estadístico inherente al proceso de cuadrados mínimos, por lo que el error total surge de la combinación de ambos.

Los errores para el cálculo de  $Q$  y  $D_0$  provienen de los correspondientes a los de cuadrados mínimos considerando para ello sólo errores en la determinación de los  $D$ , despreciándose el error en la temperatura.

#### REFERENCIA

- [1] J. L. AZAR. *Trabajos de Laboratorio II*, FCEN, UBA, 1992.

## BIBLIOGRAFIA

J. PHILIBERT. *Atom movements. Diffusion and mass transport in solids*, LES EDITIONS DE PHISIQUE, Francia, 1991.

B.S. BOKSHTEIN. *Difusión en metales*, MIR, Moscú, 1980.

F. DYMENT, M. IRIBARREN, S. BALART. *Notas preliminares sobre: Difusión en sólidos*, XII Curso de Metalurgia y Tecnología de Materiales, Buenos Aires, 1992.

F. DYMENT, R.H. TENDLER, A. MARAJOFSKY. *Defectos y difusión en metales, compuestos iónicos y óxidos*, CNEA (Informe interno, reimpresión), Buenos Aires, 1987.

G. MARTIN, J. LEVY, J. OUDAR, G. SAADA, G. SAINTFORT. *Interfaces et Surfaces en Métallurgie*, Ecole d' Eté de Métallurgie Physique, Gassin, 1973.

B. L. COHEN. *Concepts of Nuclear Physics*, Cap. 9, Mc Graw-Hill, New York (1971).

M. J. IRIBARREN. *Tesis de Doctorado*. FCEN, UBA, Buenos Aires, 1994.

R. A. PEREZ. *Tesis de Doctorado*. FCEN, UBA, Buenos Aires, 1994.