

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

*Estudio teórico/numérico de la difusión de hidrógeno en
aleaciones base Zr-Nb con interés en aplicaciones nucleares (*)*

por Ing. Guillermo Nicolás Beltramo

Directores

Dr. Roberto C. Pasianot
Dra. Viviana P. Ramunni

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

República Argentina

2021

RESUMEN

En el marco de los problemas de fisuración asistida por hidrógeno reportados en los tubos de presión de los reactores nucleares tipo CANDU, la presente tesis estudia, en primer lugar, la influencia de la fase continua Zr- β (~20% Nb - ~80% Zr) en el coeficiente de difusión del hidrógeno en las aleaciones bifásicas Zr- α - Zr- β utilizada en dichos tubos de presión. Se analizan los modelos fenomenológicos disponibles en la literatura y se propone un modelo alternativo.

En segundo lugar, se estudia la influencia del contenido de Nb sobre el coeficiente de difusión del hidrógeno en la fase cúbica Zr- β empleando la teoría del estado de transición, provista de parámetros calculados de primeros principios (DFT) mediante el código SIESTA. Particularmente se estudian 9 aleaciones ordenadas con composición diferente de Nb, y se determina una energía de activación efectiva mediante un ajuste de Arrhenius para cada valor de composición.

Finalmente se concluye, en base a la evidencia reunida a lo largo de la tesis, que:

- La pérdida de continuidad de las láminas de Zr- β presentes en la microestructura de los tubos de presión es consistente con la disminución del coeficiente de difusión del hidrógeno a medida que transcurre el tiempo a una dada temperatura.

- Los resultados de las simulaciones permitirían establecer que el contenido de Nb en las aleaciones Zr-Nb varía en forma no monótona el coeficiente de difusión del hidrógeno, alcanzando el valor mínimo en la composición 50%Nb.

- El comportamiento anisotrópico del coeficiente de difusión del hidrógeno en sentido longitudinal vs sentido radial es consistente con la microestructura texturizada del material obtenida tras el proceso de fabricación, en la cual se favorece la presencia de caminos rápidos de difusión para el H en el sentido longitudinal.

Palabras Clave: Zr-Nb, Difusión de H, Ab-Initio, Rotura diferida por hidruros.

ABSTRACT

Within the framework of the hydrogen-assisted cracking problems reported in the pressure tubes of CANDU-type nuclear reactors, this thesis studies, firstly, the influence of the continuous phase Zr- β (~ 20% Nb - ~ 80 % Zr) in the diffusion coefficient of hydrogen in the biphasic alloys Zr- α - Zr- β used in said pressure tubes. Phenomenological models available in the literature are analyzed and an alternative model is proposed.

Secondly, the influence of the Nb content on the diffusion coefficient of hydrogen in the cubic phase Zr- β is studied using the theory of the transition state, provided with calculated parameters of first principles (DFT) using the SIESTA code. In particular, 9 ordered alloys with different composition of Nb are studied, and an effective activation energy is determined by means of an Arrhenius adjustment for each composition value.

Finally, it is concluded, based on the evidence gathered throughout the thesis, that:

- The loss of continuity of the Zr- β sheets present in the microstructure of the pressure tubes is consistent with the decrease in the diffusion coefficient of hydrogen as time passes at a given temperature.

- The results of the simulations would allow to establish that the content of Nb in the Zr-Nb alloys varies in a non-monotonic way the diffusion coefficient of hydrogen, reaching the minimum value in the composition 50% Nb.

-- The anisotropic behavior of the diffusion coefficient of hydrogen in the longitudinal direction vs radial direction is consistent with the textured microstructure of the material obtained after the manufacturing process, in which the presence of rapid diffusion paths for hydrogen in the longitudinal direction is favored.

Keywords: Zr-Nb, H Diffusion, Ab-Initio, delayed hydride Cracking.

INDICE**CONTENIDO**

RESUMEN	2
ABSTRACT.....	3
INDICE.....	4
AGRADECIMIENTOS.....	5
1. INTRODUCCIÓN	6
2. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1. REACTORES TIPO “CANDU” Y EL PROBLEMA DE LA FISURACIÓN ASISTIDA POR HIDRÓGENO.....	7
2.2. INFLUENCIA DE LA DIFUSIÓN DEL HIDRÓGENO.....	8
2.3. CONSTRUCCIÓN Y MICROESTRUCTURA DE LOS TUBOS DE PRESIÓN.....	9
2.4. INFLUENCIA DE LOS TT Y LA MICROESTRUCTURA EN LA DIFUSIÓN DEL H.....	11
2.5. OTRAS OBSERVACIONES: DIFERENCIAS DE V_p EN SENTIDO RADIAL Y AXIAL.....	11
2.6. MODELOS TEORICOS PROPUESTOS POR OTROS AUTORES.....	13
3. MODELO FENOMENOLÓGICO PROPUESTO.....	18
4. SIMULACIONES AB-INITIO: CÓDIGO SIESTA.....	21
4.1. FUNDAMENTOS DE LA DFT.....	21
4.2. GENERALIDADES DE LOS CALCULOS DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN ASISTIDO POR SIESTA.....	24
4.3. ALECCIONES ESTUDIADAS.....	27
4.3.1. Composición 100% Nb BCC.....	33
4.3.2. Composición 100% Zr BCC.....	34
4.3.3. Composición 93.75%Zr – 6.25% Nb y composición espejo 93.75%Nb – 6.25% Zr.....	35
4.3.4. Composición 87.5%Zr – 12.5%Nb y composición espejo 87.5%Nb – 12.5%Zr.....	37
4.3.5. Composición 75%Zr – 25%Nb y composición espejo 75%Nb – 25%Zr.....	38
4.3.6. Composición 50%Nb – 50% Zr.....	40
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
5.1. RESULTADOS DEL MODELO PROPUESTO.....	42
5.2. RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES AB-INITIO.....	45
6. CONCLUSIONES.....	50
7. TRABAJO A FUTURO.....	51
8. BIBLIOGRAFÍA.....	52
9. ANEXO 1	55

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a mis directores, Viviana Ramunni y Roberto “Boby” Pasionot, por su ayuda y guía en todo este proceso. Muy especialmente a Boby, quien con su paciencia y dedicación me acompañó durante una impensada cuarentena.

Al personal y docentes del Instituto Sábato por su vocación en todos y cada uno de sus materias. A la CNEA.

A mi familia, por su apoyo incondicional a la distancia, ya sea en forma de visitas, llamadas o “cajas sorpresa”.

A aquellos que empezaron como compañeros de la Maestría, y terminaron como amigos: Seba, Alex, Paul, Sara y Juli. Todo este esfuerzo fue llevadero gracias a ustedes.

A Luli, por su apoyo y cariño en esta etapa de mi vida.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones base circonio son utilizadas en los reactores nucleares debido a su baja absorción de neutrones y buena respuesta a la corrosión a alta temperatura (1), en particular, la aleación Zr-2,5%Nb es utilizada en la fabricación de los tubos de presión (**TP**) de las centrales nucleares tipo CANDU (*CANadá Deuterio Uranio*) (2). En éstas, el hidrógeno altera la mayoría de las propiedades mecánicas del material y puede llevar a la rotura catastrófica del componente a través del proceso conocido como rotura diferida inducida por hidruros (**RDIH**). Teniendo en cuenta que el hidrógeno puede estar presente en las aleaciones como una impureza remanente del proceso de fabricación y además puede ingresar durante la vida en servicio del material, es de suma importancia evaluar la respuesta de las aleaciones frente al hidrógeno (3).

Es, por lo tanto, fundamental poder caracterizar la difusión del H dentro del material para evaluar el daño producido al componente y así poder pronosticar su vida útil en servicio. En estas condiciones, los tubos son sometidos a temperatura e irradiación, modificándose así sus propiedades mecánicas, microestructura, solubilidad y coeficiente de difusión del H, que afectan directamente la RDIH. Estos cambios están relacionados con el cambio morfológico y la composición de las fases. La aleación Zr-2.5Nb es bifásica con granos de fase Zr- α (HCP) rodeados de láminas de fase Zr- β (BCC) (4). Las láminas originales de fase Zr- β son metaestables en el rango de temperaturas de funcionamiento del reactor. Por esta razón se degradan con el tiempo perdiendo su continuidad, e interrumpiendo así los caminos (supuestamente) rápidos para la difusión del hidrógeno en la dirección longitudinal del tubo, al mismo tiempo que se modifica su porcentaje de Nb.

La presente tesis se centra en responder dos importantes interrogantes:

- 1) ¿La pérdida de continuidad de las láminas originales es efectivamente la responsable de la disminución observada en el coeficiente de difusión de H a medida que transcurre el tiempo a una dada temperatura?
- 2) La difusión y/o solubilidad de hidrógeno en la aleación ¿se ven afectadas por el contenido de Nb de la fase Zr- β ?

Para la resolución de estos planteos se construyó un modelo fenomenológico de difusión con el fin de evaluar la influencia de la fase continua Zr- β en el coeficiente de difusión del hidrógeno. Se empleó también el código de primeros principios SIESTA, basado en la teoría del funcional de la densidad (**DFT**), para conocer como varía dicho coeficiente de difusión conforme varía la concentración de Nb. Se calcularon las barreras energéticas de cada transición posible en un cierto número de composiciones ordenadas. Este conjunto de barreras energéticas se reducen mediante un arreglo tipo Arrhenius a un único valor de energía de activación resultante para dicha composición, que es empleado como valor representativo para el coeficiente de difusión respectivo.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. REACTORES TIPO "CANDU" Y EL PROBLEMA DE LA FISURACIÓN ASISTIDA POR HIDRÓGENO

Los reactores tipo CANDU utilizan agua pesada (D_2O) como moderador y medio refrigerante, y uranio natural como combustible. El núcleo del reactor consiste en un tanque cilíndrico horizontal denominado calandria, el cual contiene el moderador y los conjuntos de tubos de presión que lo atraviesan de un extremo hasta el otro. Dentro de los TP se aloja el combustible del reactor y a su vez circula el agua pesada a presión (a fin de evitar que se produzca la ebullición de la misma) (5). El rango de temperaturas a la que operan dichos tubos es de 520K en la entrada y aproximadamente 580K a la salida del mismo (2).

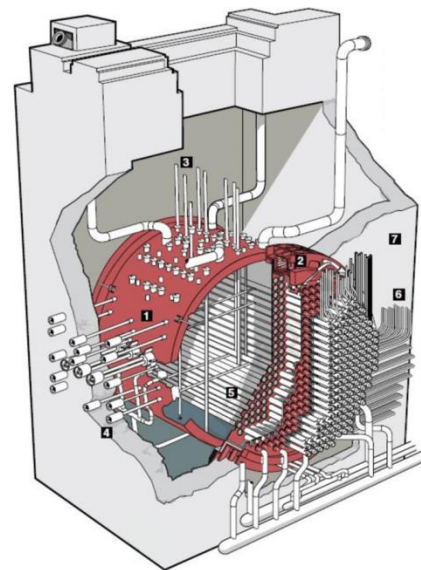
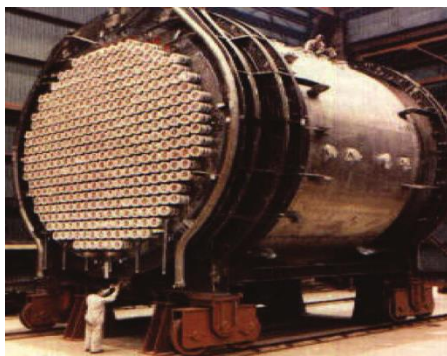


Figura 1: A la izquierda, Imagen de la calandria de un reactor y sus TPs. (fuente: www.nuclearfaq.ca). A la derecha, dibujo esquemático de la calandria y los TPs. Fuente: (6).

Los elementos combustibles almacenados en el interior de los TP poseen la forma de pastillas de óxido de uranio contenidas en vainas de Zircaloy 4. Los TPs están contruidos en una aleación de Zr-2,5%Wt Nb (Zr-2,5Nb) la cual es escogida debido a que posee una sección neta de absorción neutrónica baja, una alta resistencia a la corrosión en agua, alta resistencia mecánica y buena resistencia a termofluencia (7).

El contenido de hidrógeno (**H**) de los TPs es 5 a 20 ppm disuelto en su matriz, remanente de los procesos de fabricación (3) y a su vez, este valor de concentración se incrementa durante la operación del reactor debido a la absorción de deuterio y la posterior reacción con el Zr dando origen a una reacción de corrosión (2). Una vez que la solubilidad sólida terminal del H en el Zr es superada, los hidruros precipitados pueden iniciar y propagar grietas mediante un proceso llamado fisuración asistida por hidruros (**DHC** por sus siglas en inglés: *Delayed hydride cracking*) (2).

Este mecanismo de falla implica un crecimiento de grietas en régimen sub-crítico, es decir, cuando el factor de intensidad de tensiones K_I no alcanzó el valor crítico K_{IC} (ver Figura 2), las cuales se propagan en un proceso cíclico que implica (8):

- 1- Nucleación de un hidruro en un concentrador de tensiones.
- 2- Crecimiento del hidruro.

3- Fractura del hidruro, una vez que son alcanzadas las condiciones de falla del mismo (8).

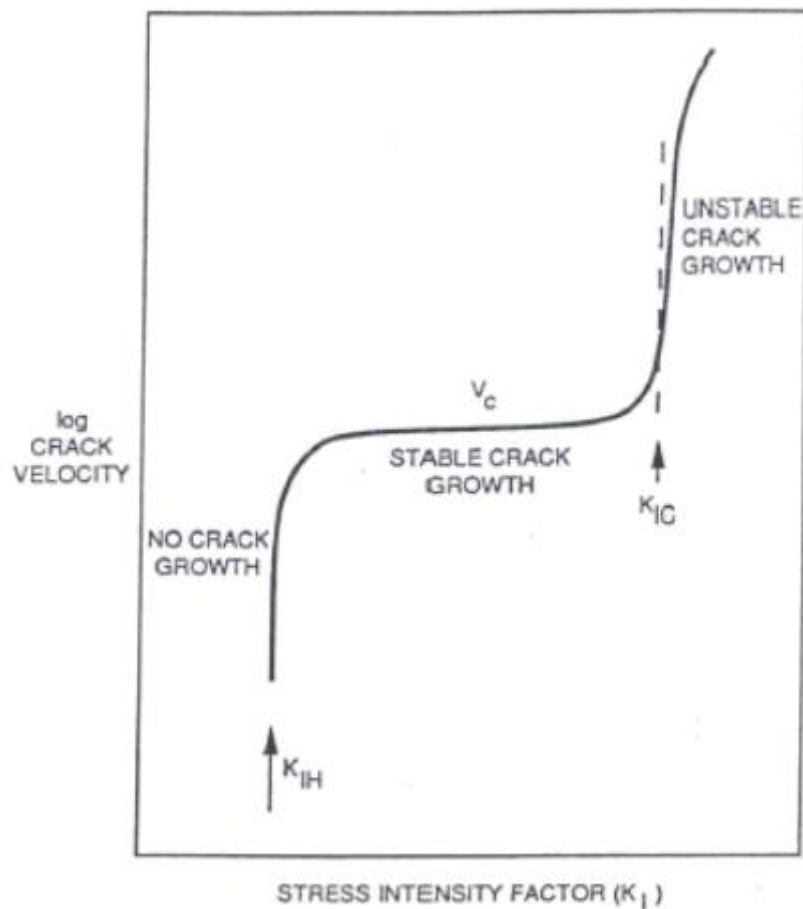


Figura 2: Dependencia de la velocidad de fisura con respecto al factor intensificador de tensiones K_I . Fuente: (9).

2.2. INFLUENCIA DE LA DIFUSIÓN DEL HIDRÓGENO

Según el modelo de Dutton-Puls (1), la propagación de la fisura es promovida por la difusión del H a las regiones con concentradores de tensiones, y la velocidad de propagación de la fisura (V_P) está dada por:

$$V_P = D_H C_H F$$

Donde D_H es el coeficiente de difusión del hidrógeno, C_H es la solubilidad sólida terminal del hidrógeno en la fase alfa, y F un factor que depende de la morfología de los hidruros y la geometría de la grieta (1). De esta forma, la V_P sigue un comportamiento del tipo Arrhenius con la temperatura, ya que está controlada por la difusión y solubilidad del H.

El coeficiente de difusión del hidrógeno (D_H) es, por lo tanto, uno de los factores predominantes en el comportamiento del material ante este tipo de falla. Dicho coeficiente depende de la morfología de la microestructura y el tipo de fase del material. Esto se refleja en las mediciones reportadas en la literatura, en las cuales se informa que la energía de activación asociada con el fenómeno de DHC es aproximadamente igual a la suma de la entalpía de formación de hidruros del H y la energía de activación para la difusión del H en la aleación Zr-2.5%Wt Nb (10).

2.3. CONSTRUCCIÓN Y MICROESTRUCTURA DE LOS TUBOS DE PRESIÓN

Los TP se obtienen a partir de un proceso de extrudido a una temperatura superior a los 1090 K y posteriormente reciben un trabajado en frío de 27% a fin de obtener un espesor final de 4.25 mm y un diámetro interior de 104 mm (11). Su microestructura (ver Figura 3) consiste en alargados granos de fase Zr- α (de composición aproximada 99.4%Wt Zr, 0.6%Wt Nb), con una estructura cristalina hexagonal compacta (**HCP**) separados por una fase continua de filamentos Zr- β (de composición \sim 80%Wt Zr, \sim 20%Wt Nb monotectoide) de estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (**BCC**). Dicha fase β es metaestable por debajo de los 900 K, y con suficiente tiempo y temperatura, finalmente se transforma en las fases estables Zr- α y Nb- β (de estructura cristalina BCC y una composición aproximada de 9%Wt Zr y 91%Wt Nb) (12).

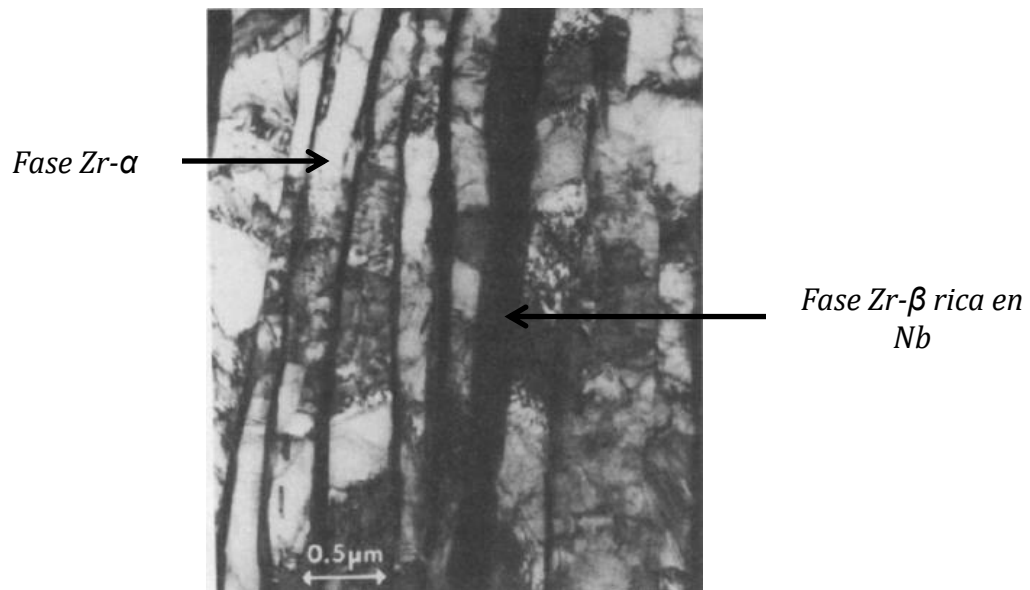


Figura 3: Micrografía obtenida a partir de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) de una muestra de material utilizado en la construcción de los TP. Fuente: (4).

La relación de aspecto de estos granos alargados de fase Zr- α es de 1:5:50 en las direcciones radial, transversal y longitudinal (12). Están orientados preferencialmente con sus planos $\{11\bar{2}0\}$ perpendiculares a la dirección radial, planos $\{10\bar{1}0\}$ perpendiculares a la dirección longitudinal, y planos $\{0001\}$ perpendiculares a la dirección transversal (11), como se observa en la Figura 4.

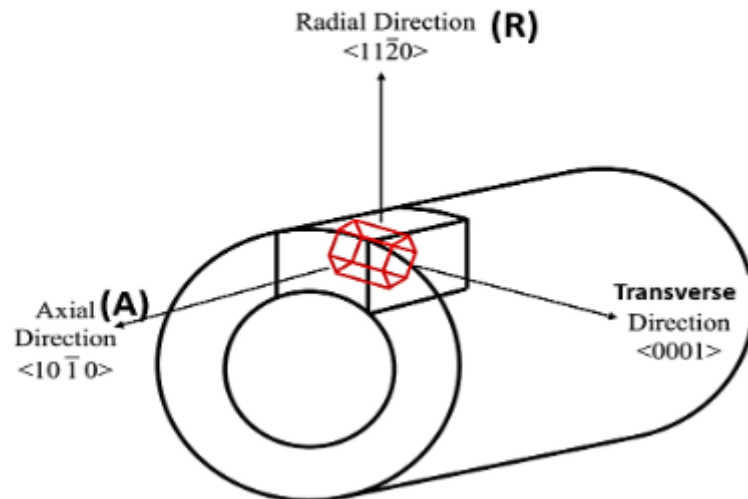
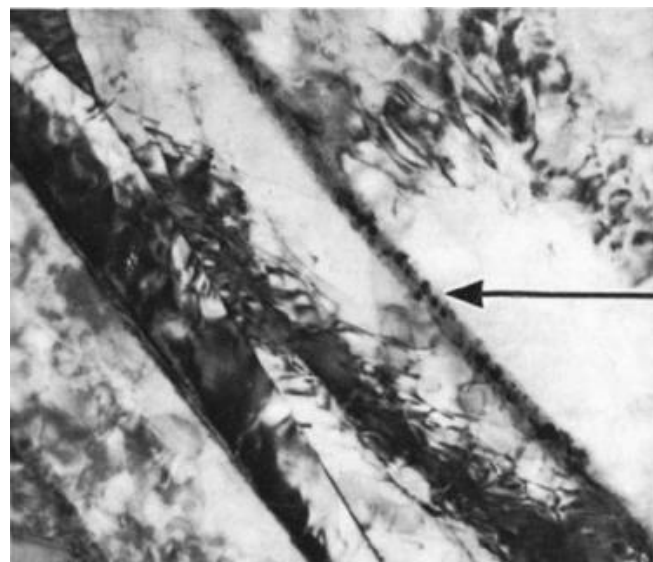


Figura 4: Dibujo esquemático de la orientación cristalográfica preferencial de la mayoría de los granos Zr- α . Fuente: (13)

Luego del proceso de extrudado se somete a los TPs a un tratamiento de autoclave final (24Hrs a 670 K) del cual resulta una descomposición parcial de la fase Zr- β , y la formación de precipitados de fase Zr- ω (estructura cristalina hexagonal simple) empobrecida en Nb dentro de una matriz de Zr- β enriquecida en Nb ($\sim 60\%$ Wt Zr, $\sim 40\%$ Wt Nb). El ancho de los granos la fase Zr- β en dirección radial es aproximadamente una décima parte de la fase Zr- α (11), la cual posee un espesor en el sentido radial de entre 0.3 a 0.5 μ m.

En la literatura se reporta que al calentar la aleación Zr- β (de composición Zr-20%Wt Nb) en un rango de temperaturas entre 573 K a 673 K por un tiempo de 2.000Hrs esta se transformó en las fases Zr- ω y Zr- β enriquecida (14). A 575 K, la reacción es muy lenta e incluso después de 10.000Hrs (más de un año) la estructura todavía consiste en pequeñas placas de Zr- ω en una matriz de fase Zr- β enriquecida (15), según muestra la Figura 5.



Pequeñas placas de Zr- ω (precipitados) en una matriz de fase Zr- β enriquecida

Figura 5: Micrografía de un tubo de presión de composición Zr-2.5%Wt Nb envejecido por 10.345Hrs a 575 K. Fuente: (15).

Cuando el tratamiento térmico (TT) es de 24Hrs a 673 K a la fase Zr- β aún se le detectan filamentos continuos, pero con tiempo de exposición de 1.000Hrs la fase β desaparece y los

ligamentos remanentes de Zr- α son más discontinuos (16). Con TT de 773 K, tras 1000Hrs la fase Zr- β rápidamente transforma su estructura dando lugar a la estructura de equilibrio Zr- α + Nb- β (14).

En conclusión, el tratamiento de autoclave de 24Hrs a 670K, sumado a la temperatura de servicio transformará la microestructura del material: Se comportará de manera similar a un material compuesto reforzado con fibras, es decir, con granos Zr- α dúctiles y una red de “fibras” duras y resistentes compuestas por las fases Zr- β enriquecida con niobio y Zr- ω (14).

2.4. INFLUENCIA DE LOS TT Y LA MICROESTRUCTURA EN LA DIFUSIÓN DEL H

La evidencia empírica muestra que la velocidad de propagación de fisuras V_P en aleaciones bifásicas Zr α - β (como la Zr-2.5%Wt Nb) es bastante mayor que la medible en las aleaciones de Zr α (1). Algunos autores atribuyen este fenómeno al hecho que el D_H en la fase Zr- α es mucho menor que en la fase Zr- β (pudiendo haber incluso hasta dos órdenes de magnitud de diferencia) (1), actuando esta última como una red rápida de difusión para el H. El grado de descomposición de la fase Zr- β depende de la temperatura y el tiempo, conforme los filamentos de Zr- β se fragmentan, son menos efectivos para la difusión, reduciendo así el D_H efectivo de la aleación (1) (4).

Otros autores encontraron relaciones entre la V_P y la tensión de fluencia del material, no obstante, dichos autores reconocen que los TT afectan la V_P a través de la modificación de la microestructura (17).

Del estudio de los casos experimentales antes mencionados se encuentra que tanto las propiedades mecánicas como la microestructura son alteradas por los TT y la radiación, resultando en modificaciones de la V_P , pero, de la comparación de los valores medidos de V_P después de someter muestras del material a distintos TT y del análisis de las variables que son consideradas en el modelo de Dutton-Puls, se encuentra que la difusión del hidrógeno es la variable de mayor influencia, incluso mucho más que la tensión de fluencia (17).

2.5. OTRAS OBSERVACIONES: DIFERENCIAS DE V_P EN SENTIDO RADIAL Y AXIAL

Diversos autores determinaron que existe una diferencia en los valores de V_P en sentido axial vs radial del TP, incluso la *Canadian Standards Association (CSA)* ofrece expresiones matemáticas que permiten determinar el cociente entre ambas velocidades para un determinado tipo y configuración de reactor (18).

En general se reporta que la V_P en el sentido longitudinal del tubo es mayor que la registrada en el sentido radial, es decir $V_{P \text{ Longitudinal}} / V_{P \text{ Radial}} > 1$, aunque no existe un consenso respecto al valor exacto de dicho cociente, algunos autores reportan que es aproximadamente 2 (1) (19), otros que dicho valor depende del tiempo y la temperatura a la cual fue expuesto el material, alcanzando valores máximos que van desde 1.9 (muestras envejecidas durante 1Hr a 673K) hasta cercanos a 1.2 (envejecimiento de 1000Hr a 673K) (16), ver Figura 6.

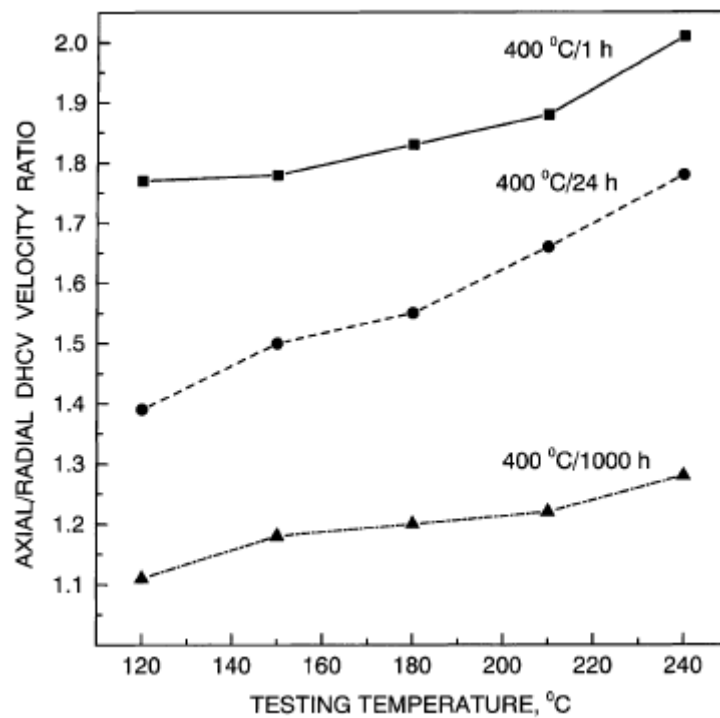


Figura 6: Cocientes de V_P en sentido longitudinal vs radial para un rango de temperaturas dado.
Fuente: (16)

Como se observa en la Figura 7, la norma canadiense CSA contempla una diferencia entre las V_P en sentido longitudinal y radial que varía con la temperatura, alcanzando valores máximos de aproximadamente 2.7 para 160°C hasta 1.1 para 280 °C.

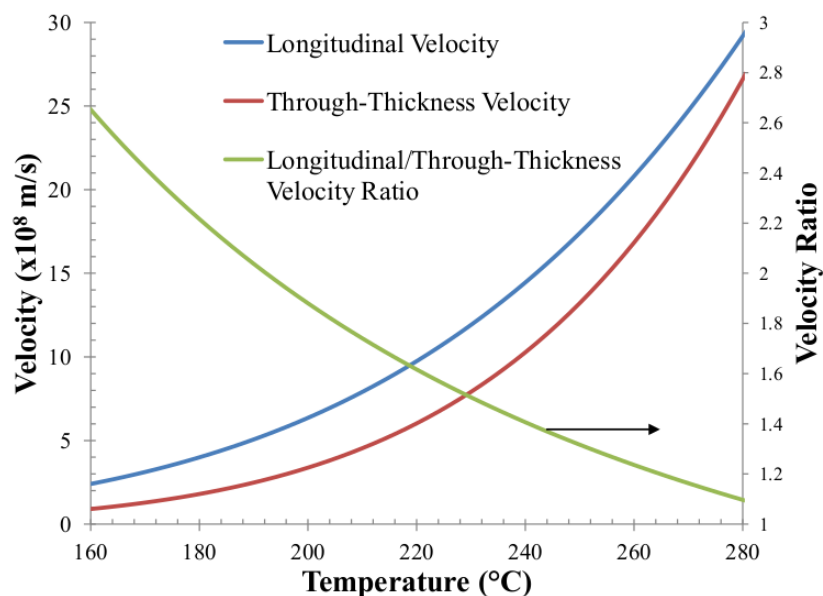


Figura 7: Gráfico de V_P Longitudinal, V_P Radial y su cociente, obtenidas de la aplicación de las expresiones dadas por la norma CSA, para un caso particular de características operativas de un reactor. Fuente: (20).

Khatamian (12) reportó que en sus mediciones realizadas sobre una placa de Zr-2,5Nb la cual fue sometida al mismo proceso de deformación en frío y posterior TT que el que se realiza a los TP de los reactores CANDU, el D_H en sentido radial era aproximadamente un 24%

menor que en sentido longitudinal. Esta información es coherente con el hecho que el D_H es el factor predominante en el comportamiento del material frente a la DHC, y las diferencias registradas entre $V_{P \text{ Longitudinal}}$ y $V_{P \text{ Radial}}$ por otros autores.

El resultado experimental básico que pone en evidencia el cociente $V_{P \text{ Longitudinal}} / V_{P \text{ Radial}} > 1$ es la forma ovalada de las fisuras en los TP, con su eje largo de la fisura alineado con la dirección longitudinal. Este resultado se muestra en la Figura 8.

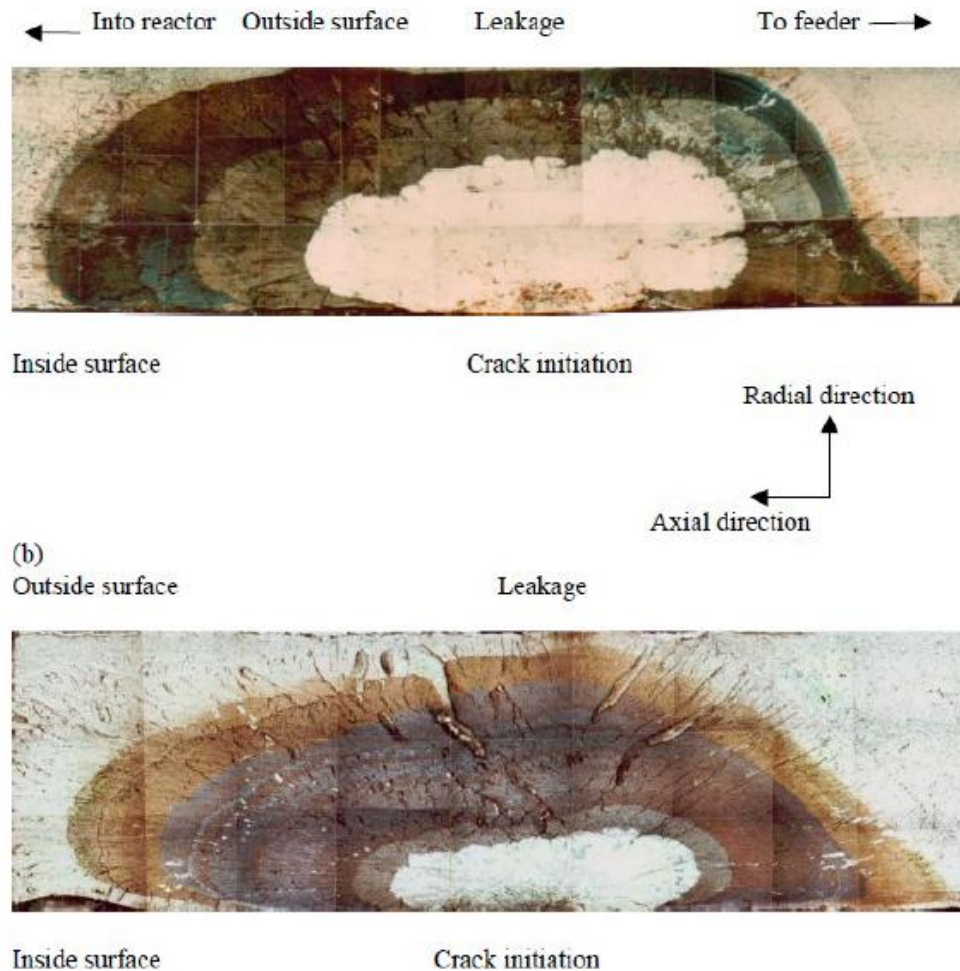


Figura 8: Una grieta a través de la pared en dos juntas laminadas en tubos de presión de Zr-2.5Nb en Pickering 3 (a) y Pickering 4 (b), dos centrales nucleares canadienses. Fuente: (20).

Por otra parte, otros autores (21) desestiman la conjetura de que la difusión anisotrópica se produzca debido a las diferentes orientaciones de los filamentos de la fase β , planteando que con un diferente abordaje teórico de los resultados experimentales, no existen diferencias estadísticas entre el coeficiente de difusión del deuterio en las tres direcciones principales de los tubos de presión.

2.6. MODELOS TEORICOS PROPUESTOS POR OTROS AUTORES

Sawatzky (4) propuso un modelo para predecir el D_H para la aleación de Zr-2,5%Wt Nb en sentido longitudinal del TP, para un rango dado de temperaturas. Dicho modelo consiste en suponer granos alargados y paralelos de fase Zr- α y Zr- β (20% Nb) tal y como se muestra en la Figura 9:

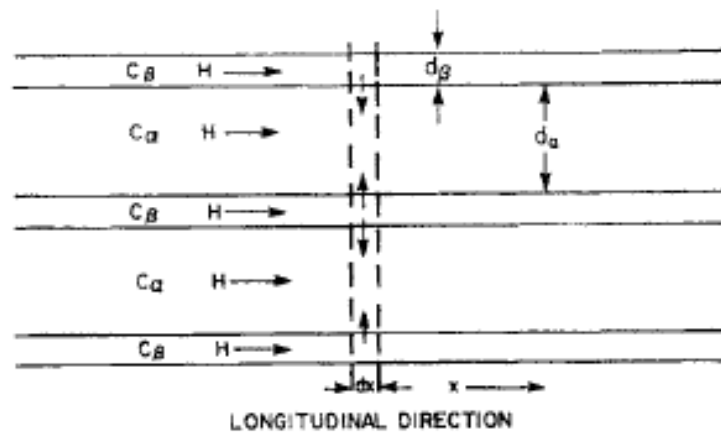


Figura 9: Modelo de difusión en sentido longitudinal propuesto por Sawatzky. Fuente: (4).

Estos autores lograron obtener un coeficiente de difusión efectivo para el material, contemplando la difusión en paralelo existente entre ambas fases y llegando a la siguiente expresión:

$$D_{H \text{ Efectivo}} = \frac{D_{H \text{ fase } \alpha} + \gamma \delta D_{H \text{ fase } \beta}}{1 + \gamma \delta}$$

Donde γ es el cociente de las secciones transversales en el sentido longitudinal de cada fase, d_{β}/d_{α} , y δ es el cociente de solubilidad de hidrógeno en cada fase C_{β}/C_{α} (4); Tanto δ , $D_{H \text{ fase } \alpha}$ y $D_{H \text{ fase } \beta}$ fueron determinados en base a mediciones realizadas por los autores, quienes obtuvieron que δ varía entre 1.4 y 2.6 en el rango de temperaturas comprendido entre 523 a 673 K. Para el modelo de difusión suponen un valor constante igual a 2. La variable γ toma un valor también constante de 0.08, el cual es coherente con las observaciones reportadas por Kumar (11).

En la Figura 10 se muestran los resultados experimentales del D_H , con sus respectivas líneas de tendencia, para las aleaciones Zr-20%Nb, Zr- α y para el material bifásico Zr-2.5%Nb, junto con el resultado teórico obtenido por el modelo de Sawatzky. Se evidencia que las predicciones difieren de las mediciones por al menos un factor de 3. La explicación propuesta por los autores es que el TT realizado a la muestra de material descompuso parcial o completamente los filamentos de fase Zr- β (4) interrumpiendo así su capacidad para actuar como camino rápido de difusión para el H. Otros autores brindan información que sustenta esta hipótesis, concretamente Khatamian (12) reporta que los valores de D_H para un material con la fase Zr- β totalmente descompuesta son muy cercanos a los valores de D_H en Zr puro.

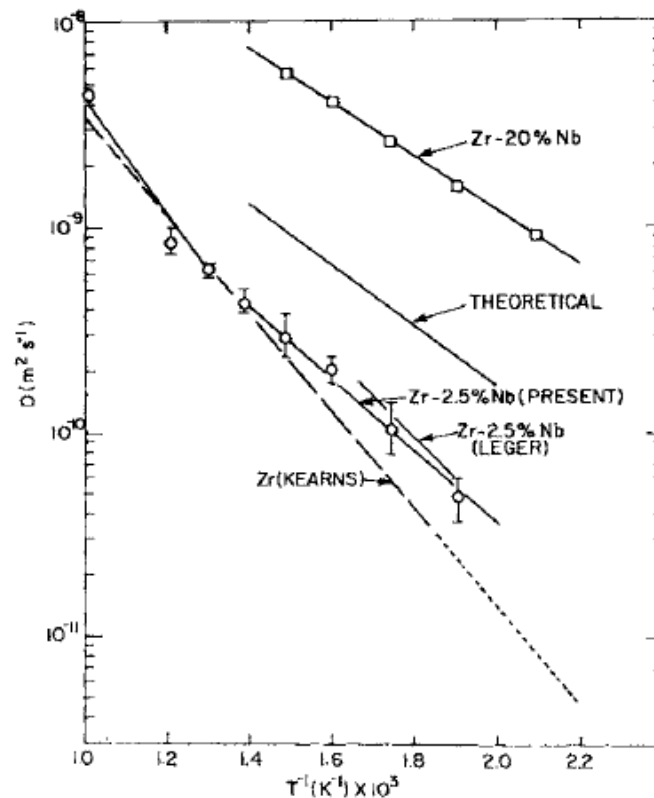


Figura 10: Mediciones experimentales de D_H en Zr- α , Zr-20%Wt Nb y Zr-2.5%Wt Nb vs resultados teóricos obtenidos por el modelo de Sawatsky (4).

Skinner y Dutton (1) plantearon un modelo para predecir el D_H en la aleación bifásica Zr-2.5%Nb similar al de Sawatsky, solo que consideraron que la fase Zr- β no permanecerá como tal tras el TT realizado al material, sino que se modificará en una fase compuesta por Zr- β enriquecido en Nb y pequeños precipitados de fase Zr- ω , afectándose así su capacidad para difundir H. Entre otras cosas, midieron el D_H para distintas muestras de Zr- β con diferentes tratamientos térmicos, con el fin de evaluar la influencia de los cambios microestructurales y de composición de Nb sobre el D_H en la fase Zr- β , y dicha información fue reemplazada por el D_H Fase β del modelo de Sawatsky. Así, por ejemplo, determinaron que la microestructura de la fase Zr- β de los TP, previos a los TT en autoclave, consistía en fase 100% Zr- β , mientras que tras los TT en autoclave la fase Zr- β se descomponía en las fases 31% Zr- β Enriquecido + 69% Zr- ω . Los parámetros geométricos utilizados por estos autores son los mismos que los empleados por Sawatsky en su modelo.

Como se muestra en la Figura 11, existe un buen ajuste entre los resultados del modelo y las mediciones experimentales, tanto para predecir el D_H en el material previo al TT de autoclave (fase Zr- β 100%, identificado con rombos \blacklozenge en la figura), como posterior a dicho tratamiento (fase Zr- β enriquecida y precipitados de Zr- ω , identificados como cruces \times).

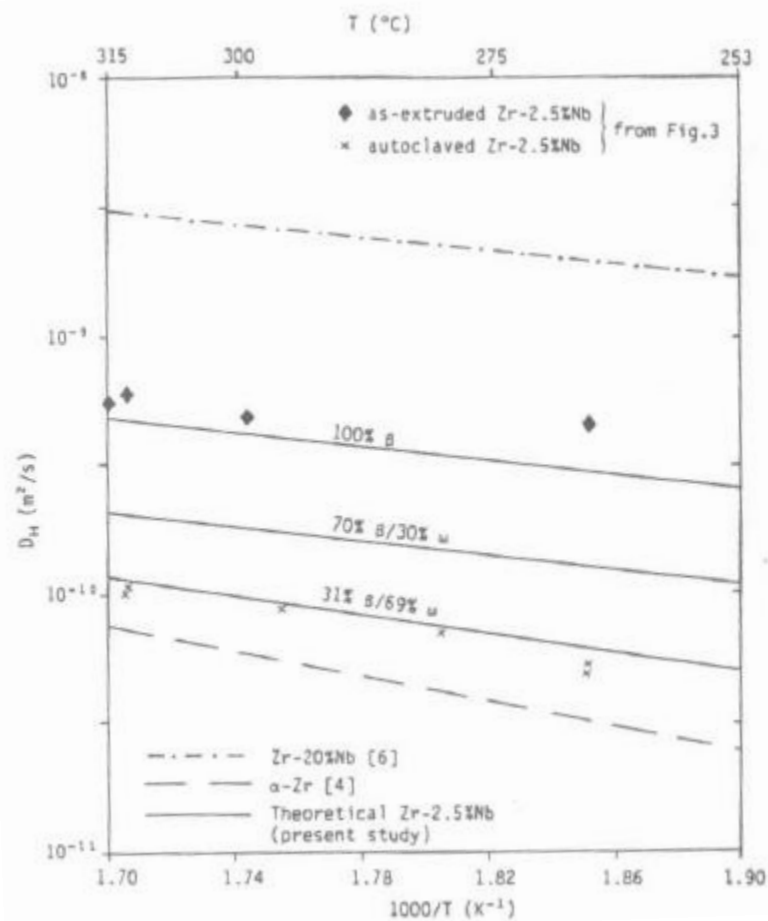


Figura 11: Predicciones teóricas y mediciones experimentales obtenidas por Skinner y Dutton.
Fuente: (1).

Este modelo predice que el D_H en sentido radial es menor que en sentido longitudinal, pero por un factor de 1.4. Las mediciones realizadas por los mismo autores indican que dicho cociente es de aproximadamente 2 (1).

Este resultado exhibe una limitación de este modelo, ya que si bien puede predecir correctamente el D_H en el sentido longitudinal de los TP, no logra predecir con suficiente precisión el D_H en el sentido radial. Esto puede atribuirse a que cuando el H difunde en el sentido radial, en este modelo solo puede hacerlo a través de una sucesión de láminas en serie, compuestas por capas de Zr- α intercaladas por láminas de Zr- β , tal y como se muestra en la Figura 12. En la literatura se reporta que la microestructura de los TP consta de granos de Zr- α rodeados de fase Zr- β (1), por lo que es posible suponer que también existirán caminos de difusión continuos compuestos por fase Zr- β (de menor espesor) que facilitarían la difusión en el sentido radial (en forma análoga a lo planteado para la difusión en el sentido longitudinal), actuando en paralelo al camino compuesto por la sucesión alternada de láminas de Zr- α y Zr- β , esta idea se visualiza en la Figura 13.

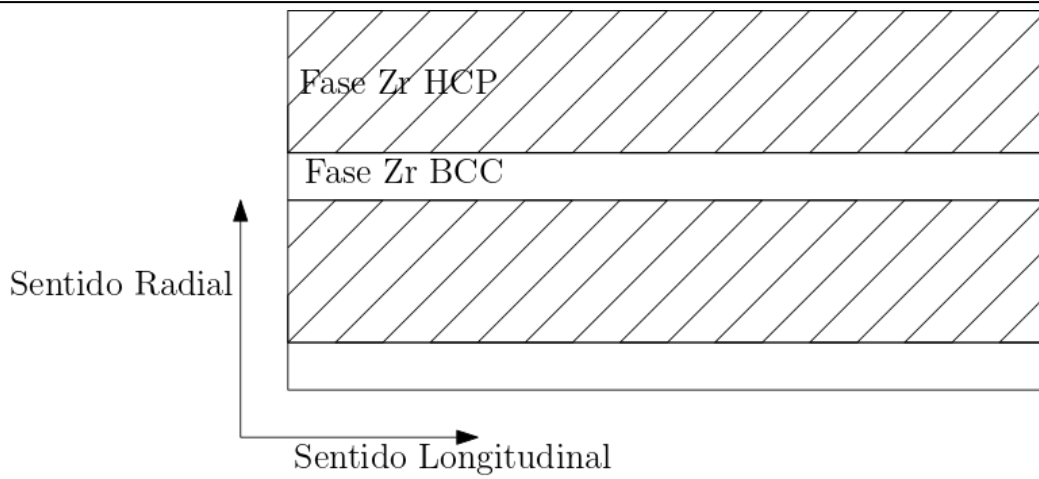


Figura 12: Representación esquemática de los diferentes caminos de difusión en el modelo de Skinner y Dutton.

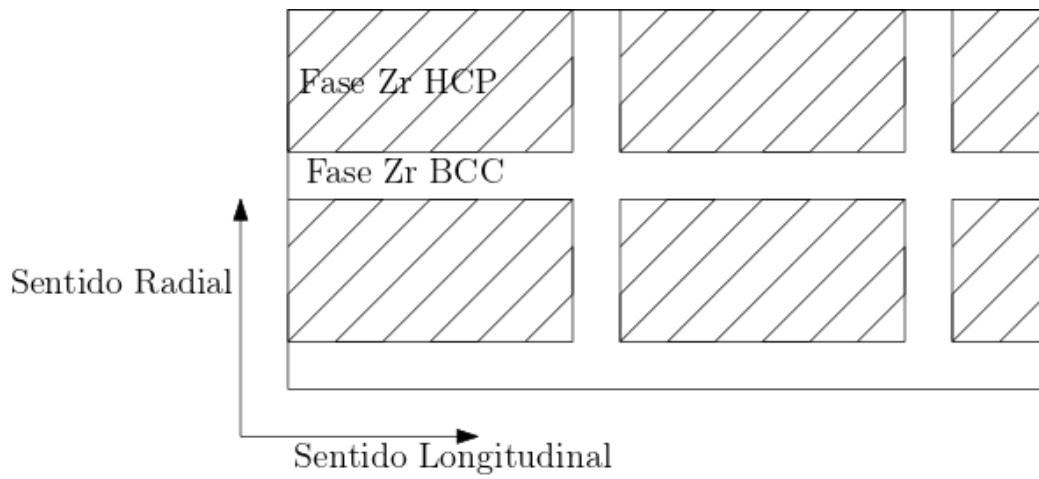


Figura 13: Representación esquemática de los caminos de difusión disponibles para ambos sentidos de difusión, basado en la información disponible en la literatura.

3. MODELO FENOMENOLÓGICO PROPUESTO

De acuerdo a lo comentado en las últimas líneas de la sección anterior, se propone el siguiente modelo de difusión unidimensional, basado en el modelo de Skinner y Dutton (1), el cual consiste en un arreglo tridimensional conformado por un paralelepípedo (denominado “Elemento 1”) con las características de la fase Zr- α , rodeado en 3 de sus 6 caras por un conjunto de 3 paralelepípedos más pequeños (que conforman los denominados “Elemento 2” y “Elemento 3”), ver Figura 14.

Los Elementos 2 y 3 cumplen la misma función que las láminas de Zr- β propuestas originalmente por Sawatsky en el sentido que los espesores D_R y D_T actúan como camino de difusión rápido para el H en el sentido longitudinal, y los espesores D_T y D_L permiten la difusión por caminos rápidos para el H en el sentido radial. En ambas direcciones de difusión se encuentra que el camino efectivo por el cual difunde el H consta de una sucesión de capas de Zr- α seguidas de finas capas de Zr- β , en paralelo con un camino de difusión continuo compuestos por fase Zr- β . Así por ejemplo, en el sentido longitudinal se encuentra que el elemento 1 se encuentra en serie con el espesor D_L , y este conjunto está en paralelo con los espesores D_R y D_T . En el sentido radial, el elemento 1 se encuentra en serie con el espesor D_R , y este conjunto está en paralelo con los espesores D_L y D_T .

Las dimensiones del “Elemento 1” respetan la relación de proporción de los granos de Zr- α , ver Figura 15.

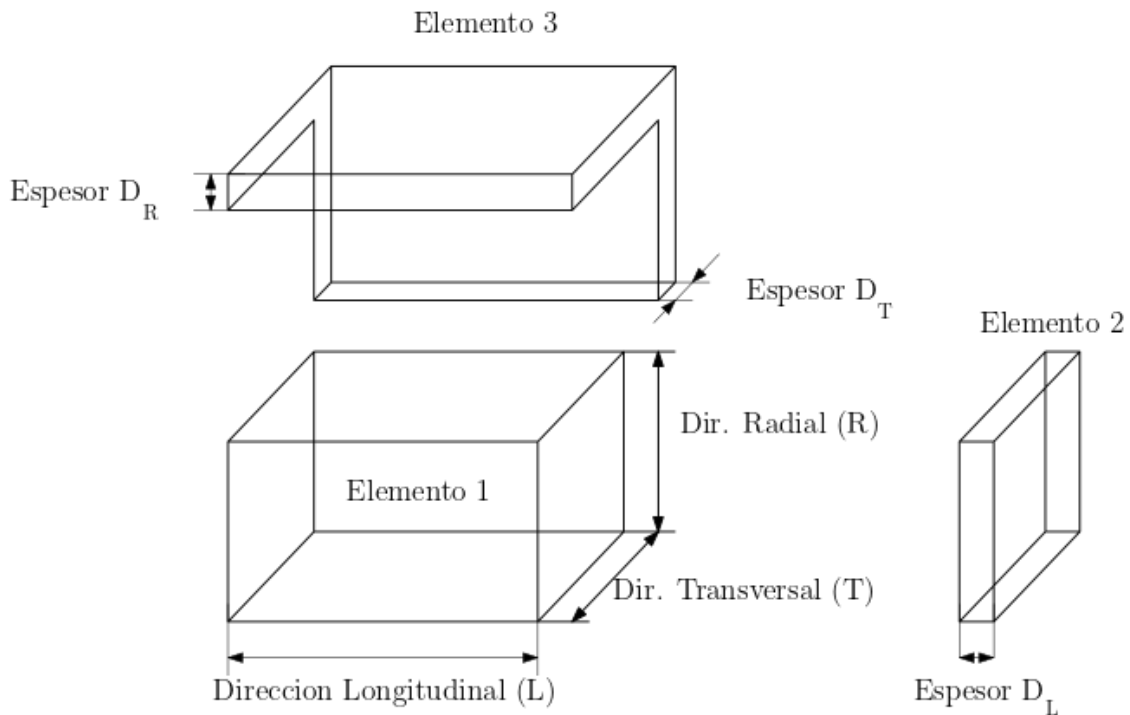


Figura 14: Descripción y despliegue del arreglo geométrico propuesto.

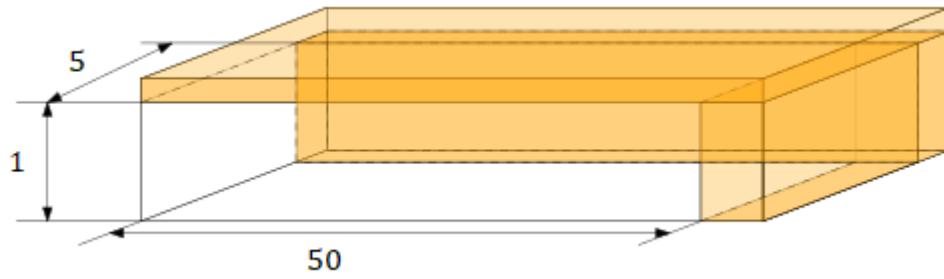


Figura 15: Arreglo geométrico con dimensiones acordes a la relación de proporción de los granos de Zr- α .

Dicho arreglo geométrico se utilizó para determinar el $D_{H \text{ Efectivo}}$ en la dirección longitudinal a partir de resolver un circuito de difusión, donde el “Elemento 1” se encuentra en serie con el espesor D_L , y este conjunto está en paralelo con los espesores D_R y D_T

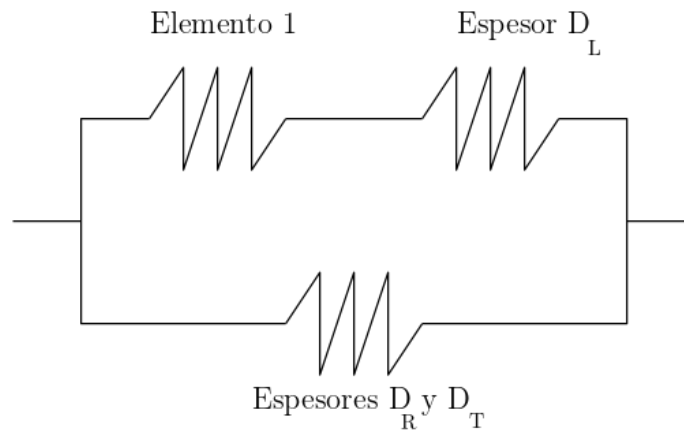


Figura 16: Esquema eléctrico del circuito a resolver.

Finalmente se llega a la siguiente expresión para el $D_{H \text{ Efectivo Longitudinal}}$:

$$D_{H \text{ Efectivo Longitudinal}} = \frac{\varphi_{1L} D_{H1L} + \varphi_{RT} D_{HRT} K_{RT/1L}}{\varphi_{1L} + \varphi_{RT} K_{RT/1L}}$$

Donde

$$\frac{1}{D_{H1L}} = (\varphi_1 + \varphi_L K_{L/1}) \left(\frac{\varphi_1}{D_{H1}} + \frac{\varphi_L}{D_{HL} K_{L/1}} \right)$$

Siendo D_{Hi} el D_H en el elemento i o conjunto de elementos, φ_i es la fracción volumétrica ocupada por la fase i o conjunto de fases, y $K_{i/j}$ es el factor de partición asociado al cociente de concentraciones de H entre las fases i y j .

Los datos empleados en dicho modelo son:

- D_{H1} (Coeficiente de difusión del H en la fase Zr- α): $7.73 \times 10^{-7} e^{\frac{-45,348 \text{ KJ/mol}}{RT}} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ (19)
- $D_{H R, L y T}$ (Coeficiente de difusión del H en la fase formada por 31% de fase Zr- β enriquecida + 69% fase Zr- ω): $1.096 \times 10^{-7} e^{\frac{-27,139 \text{ KJ/mol}}{RT}} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ (1)

- K: 2 (Igual que Sawatsky (4))
- φ_i : Se determina en cada caso en función de los volúmenes de cada elemento, y por lo tanto, está influenciado por los valores de los espesores escogidos.

En la Tabla 1 se resumen los valores que asumen las distintas variables geométricas del modelo, en el caso particular de análisis de difusión en el sentido longitudinal.

Parámetro geométrico	Sentido de análisis longitudinal
Dir. Longitudinal L [-]	50
Dir. Radial R [-]	1
Dir. Transversal T [-]	5
Espesor D_L [-]	Variable 1
Espesor D_T [-]	Variable 2
Espesor D_R [-]	8% de la dirección radial

Tabla 1: Medidas geométricas del elemento tridimensional para cada caso de análisis.

Dada la expresión de $D_{H \text{ Efectivo Longitudinal}}$ en términos de estas variables, la de $D_{H \text{ Efectivo Radial}}$ se obtiene intercambiando R con L.

Los valores de Espesor fijados como un 8% de la dimensión del grano alfa tomada como 1 están basados en los valores utilizados por Sawatsky (4).

Las variables "Variable 1" y "Variable 2" se fijan respetando la observación realizada por Hanlon (20), respecto de que el volumen de las láminas que rodean al grano de Zr- α no debe exceder el 10% del volumen total, y buscando el mejor ajuste con las mediciones de cociente de V_P en sentido longitudinal vs radial. De esta forma se fijó que tanto "Variable 1" como "Variable 2" tendrían un valor de 0.08, obteniéndose así una fracción volumétrica de fase Zr- β enriquecido de Nb + Zr- ω es de 9%.

4. SIMULACIONES AB-INITIO: CÓDIGO SIESTA

Con el fin de poder determinar el D_H en las aleaciones de Zr y su variación conforme varía la concentración de Nb se utilizó el software basado en DFT SIESTA, ya que las mediciones experimentales disponibles en la literatura son escasas.

4.1. FUNDAMENTOS DE LA DFT

Dado un arreglo de átomos que componen un sistema de interés, pueden plantearse dos interrogantes: ¿Cuál es la energía del sistema? y ¿Cómo varía dicha energía al variar la posición de los átomos? Es posible responder a estas preguntas resolviendo la ecuación de Schrödinger asociada a los electrones de dichos átomos. Este proceso implica, por ejemplo, resolver la siguiente ecuación –independiente del tiempo y no relativista–:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi = E \Psi \quad \text{Ecuación (1)}$$

Siendo N el número de electrones, el primer término del corchete representa la energía cinética de los electrones, el segundo la energía de interacción entre cada electrón y la colección de núcleos atómicos, y el tercero la energía de interacción entre diferentes electrones. Ψ es la función de onda, la cual depende de las coordenadas espaciales de los N electrones, y E es la energía asociada al sistema en estado fundamental.

La resolución por esta vía tiene como inconvenientes que implica un cálculo muy complejo, pues Ψ depende de la posición de cada electrón, o sea el número total de variables es elevado (22). Para ilustrar esta situación, si el sistema de interés consiste de una única molécula de dióxido de carbono CO_2 , implica resolver un sistema de 66 variables ya que (6 electrones del C + 2 x 8 electrones del O) x 3 = 22 x 3 = 66.

Además, el tercer término del corchete, que es el más crítico, implica que la función de onda de un dado electrón no puede hallarse sin considerar simultáneamente las demás de los otros electrones (22). Es decir, la ecuación no es separable en ecuaciones independiente para cada electrón.

Como alternativa para resolver los dos interrogantes planteados, puede utilizarse la denominada Teoría del Funcional Densidad (DFT, por sus siglas en inglés *Density Functional Theory*). Esta emplea el concepto de densidad de electrones $n(\vec{r})$, definido para una posición en el espacio \vec{r} como:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i \Psi_i^*(\vec{r}) \cdot \Psi_i(\vec{r}) \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde ψ_i son funciones a determinar. Hohenberg y Kohn establecieron una serie de teoremas (22) que permiten encontrar la configuración de mínima energía de un sistema, sin recurrir a la solución completa de la ecuación de Schrödinger: En su “Primer teorema” definen que la configuración de menor energía de un dado conjunto de electrones moviéndose en presencia de un potencial externo (núcleos atómicos), es un funcional de la densidad electrónica. Es decir:

$$\text{Energía del estado fundamental} = E[n(\vec{r})]$$

En el “Segundo teorema de Hohenberg y Kohn” establecen que la densidad electrónica que minimice la energía del funcional es la que corresponde a la solución de ese problema de Schrödinger. Así, si se conociera la forma de este funcional, se podría variar la densidad electrónica hasta que la energía sea mínima (22). El inconveniente con esta metodología radica en que la forma exacta de ese funcional se desconoce.

A pesar de esta dificultad, se puede plantear que el funcional de la energía puede escribirse como:

$$E[n(\vec{r})] = E_{Conocido}[n(\vec{r})] + E_{Desconocido}[n(\vec{r})]$$

Donde el sumando $E_{Conocido}$ agrupa los términos relacionados a la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes, la energía de origen Coulombiano debido a interacciones entre electrones y núcleos, interacción entre pares de electrones e interacción entre pares de núcleos. En el término $E_{Desconocido}$ se incluyen todos los demás efectos cuánticos (energías de intercambio y energías de correlación). Entre las distintas expresiones que existen para aproximar este término se distinguen la Aproximación de la densidad “local” (**LDA**, por sus siglas en inglés *local density approximation*), en la cual el término $E_{Desconocido}$ es un funcional de la densidad de electrones. Esta aproximación ha demostrado ser suficientemente buena cuando es empleada en sólidos (3). Otra opción, que en general es más exacta que la anterior, es la Aproximación del gradiente generalizado (**GGA** por sus siglas en inglés *generalized gradient approximation*), donde el término $E_{Desconocido}$ también incluye al gradiente de la densidad electrónica (22).

Partiendo de la Ecuación (2) , Kohn y Sham (22) mostraron que se puede encontrar la densidad electrónica resolviendo un conjunto de ecuaciones, en donde cada ecuación involucra un único electrón (y por lo tanto involucra solo 3 variables en comparación con las 3N de la ecuación de Schrödinger), reemplazando así el complejo sistema de múltiples electrones que interactúan por un sistema equivalente más simple, que resuelve la función de onda de un único electrón que interactúa con los otros electrones a través de un potencial efectivo.

Kohn y Sham obtuvieron una ecuación similar a la de Schrödinger para la función de onda de un electrón:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde el primer término representa la energía cinética del electrón, el segundo la energía de interacción entre el electrón y la colección de núcleos atómicos, el tercero es el potencial Coulombiano del electrón con el resto de los electrones, denominado Potencial de Hartree, y el último término es otra interacción entre electrones, denominada potencial de intercambio y correlación.

Debido a que para conocer V_H y V_{XC} , es necesario conocer la densidad electrónica, esto se transforma en un problema de autoconsistencia que implica un proceso de iteración ilustrado de manera simplificada en la Figura 17.

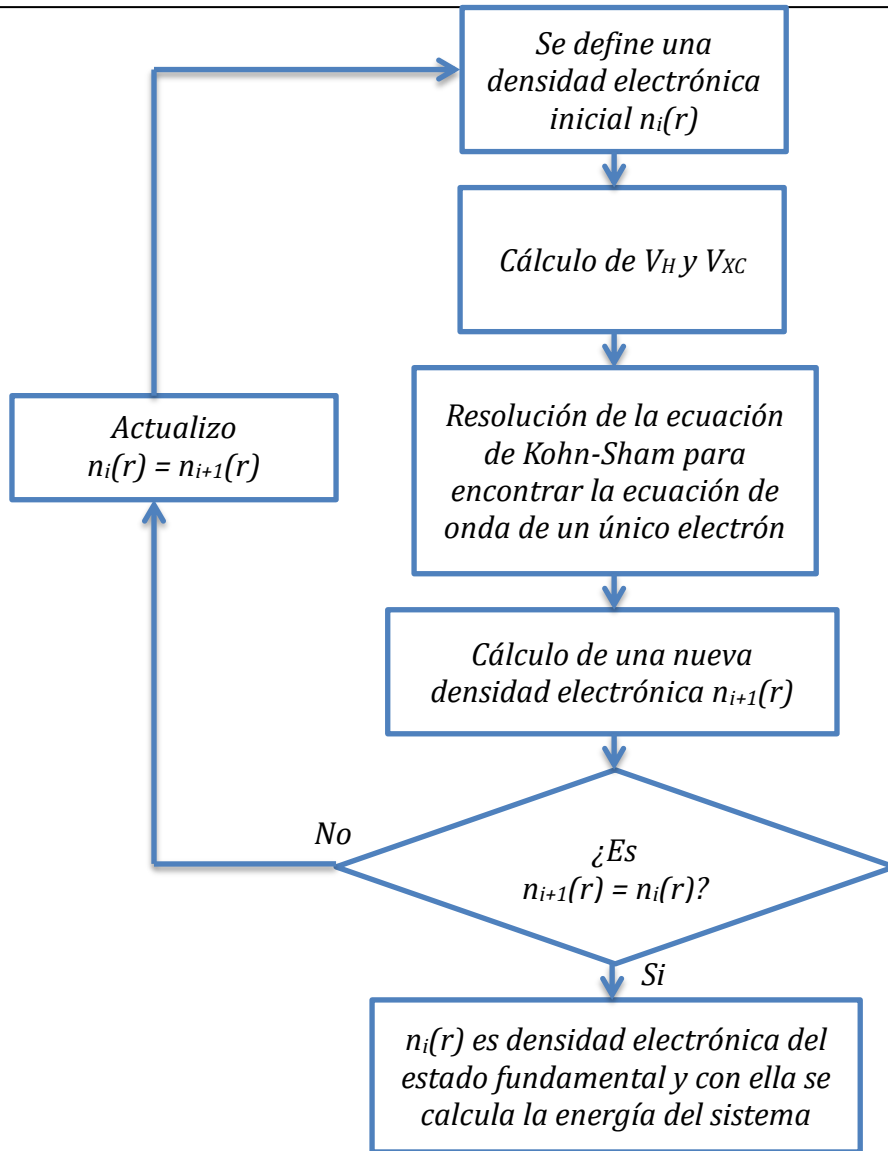


Figura 17: Diagrama de flujo del proceso iterativo para la solución de la ecuación de Kohn-Sham

Una vez que el ciclo de iteración converge, se obtiene la densidad electrónica para una determinada configuración atómica y con dicha densidad es posible calcular la energía del sistema.

Respecto de las metodologías disponibles para la resolución de la Ecuación (3) existen diferentes abordajes, donde por ejemplo $V(r)$ puede representarse mediante las metodologías de “Pseudopotenciales”, “All electron full potential” o “Projector augmented wave method” (PAW) entre otros (23). Además la Ecuación (3) tiene asociado un problema de autovalores ε y autovectores Ψ . Para resolver estos últimos se emplean bases de funciones de distinto tipo como por ejemplo orbitales atómicos (que pueden ser gaussianos, de tipo Slater o numérico) u ondas planas (23). Desde esta perspectiva, SIESTA (24) es un código que utiliza pseudopotenciales y base de funciones numéricas localizadas de tipo atómico.

4.2. GENERALIDADES DE LOS CALCULOS DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN ASISTIDO POR SIESTA

Debido a la poca cantidad de datos experimentales disponibles en la literatura respecto a la variación del D_H con el porcentaje de Nb de la aleación Zr-Nb, se utilizó el software basado en DFT SIESTA para calcular cuales son los sitios estables para el átomo de H, las energías de activación para los procesos difusivos y las frecuencias naturales de vibración.

A partir de una celda cúbica BCC de dimensiones $2 \times 2 \times 2$ parámetros de red, se construye la red cristalina perfecta del material base (aleación Zr_x-Nb_{1-x}) y en el interior de la misma se agregan en ciertas posiciones el átomo impureza de H, y mediante condiciones de borde periódicas se simula un medio efectivamente infinito.

Partiendo en primera instancia de una red sin defectos de un material de composición dado (por ejemplo, Zr puro, Nb puro, o Zr50%-Nb50%), es posible minimizar la energía del sistema variando las posiciones atómicas y las dimensiones de la celda. De esta forma es posible determinar el parámetro de red que minimiza la energía para el material base-utilizado.

A continuación, se fija el volumen de la súper-celda de acuerdo al parámetro de red (A_0) calculado, y se coloca el átomo impureza en diferentes posiciones de acuerdo a la regularidad y disponibilidad de espacios libres dentro de la celda cristalina. En este caso particular, la celda en estudio es del tipo cúbica centrada en el cuerpo, por lo que existen dos tipos de sitios donde se puede alojar el átomo de H: Sitios tetraédricos (T) o sitios octaédricos (O). Ver Figura 18.

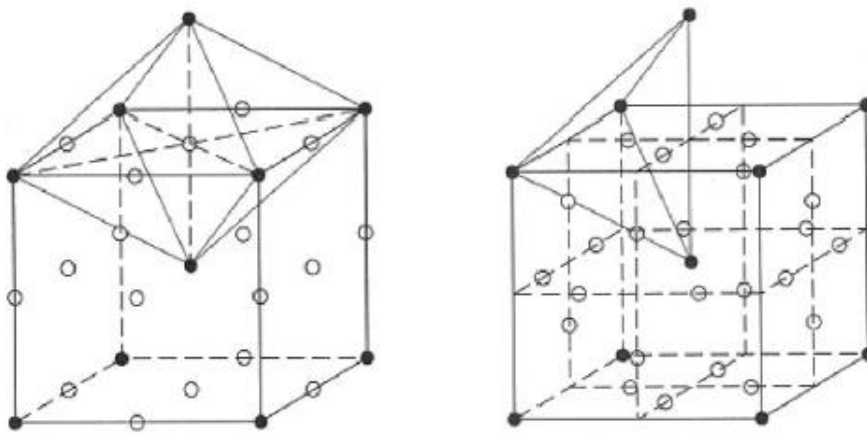


Figura 18: Representación de los sitios octaédricos (imagen de la izquierda) y tetraédricos (imagen de la derecha) en una celda BCC. En color negro se visualizan los átomos del metal base, y en color blanco los sitios intersticiales Fuente: (25).

SIESTA minimiza la energía del sistema mediante el método de gradientes conjugados, el cual consta de una serie de ciclos iterativos donde desplaza los átomos desde la configuración de partida impuesta por el usuario hasta una configuración "relajada", cumpliendo además una serie de criterios de convergencia debidamente ajustados, como por ejemplo, respetar un desplazamiento máximo de los átomos en cada iteración, asegurar que la fuerza en cada átomo sea menor a cierto valor prefijado, entre otros. De esta forma es posible calcular la energía del sistema con un átomo impureza de H en las posiciones permitidas para el mismo. A modo de ejemplo, en la Tabla 2 se muestran las energías de un sistema conformado por una celda de $2 \times 2 \times 2$, que contiene 16 átomos de Zr.

	Energía (celda perfecta + H) – Energía (celda perfecta) [eV]
H en sitio T	-16.411
H en punto de silla entre sitios T	-16.278
H en sitio O	-16.190

Tabla 2: Ejemplo representativo de las energías que adopta un sistema de acuerdo a la posición del átomo de H.

Una vez determinado los sitios “estables” para el átomo de H dentro de la red cristalina, es posible calcular la mínima barrera energética entre dos de estos sitios, es decir el punto de ensilladura (punto B en la Figura 19).

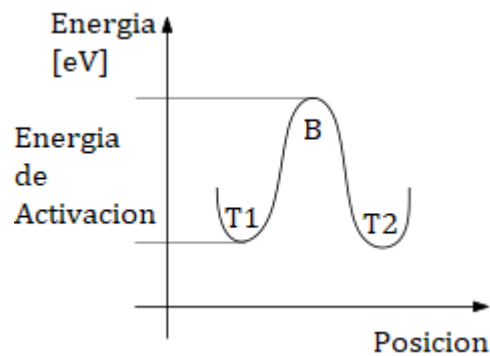


Figura 19: Barrera energética para la difusión atómica

En el caso de estructuras cristalinas que presentan simetría, se solicita a SIESTA que minimice la energía de un sistema cumpliendo con la restricción adicional de que el átomo de H no sea desplazado en cierta dirección, de forma de forzarlo a minimizar su energía sin caer a un sitio estable, sino al punto de ensilladura. Por ejemplo, en la Figura 20, la dirección prohibida se presenta con la línea roja, y la dirección en la cual es posible minimizar la energía es la representada por la línea verde.

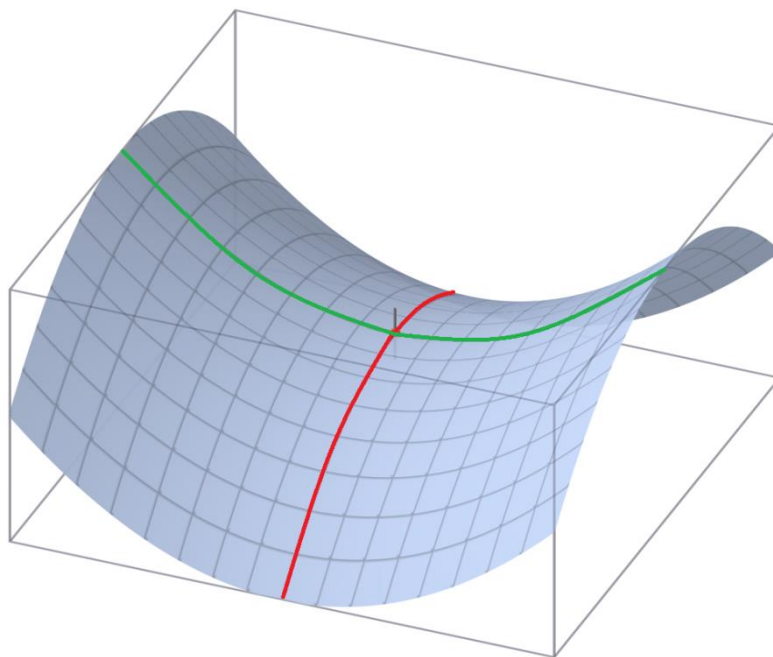


Figura 20: Representación esquemática de las direcciones permitidas y no permitidas para encontrar el punto de ensilladura.

En el caso de estructuras que no posean simetría se emplea la técnica de “Drag”, la cual implica quitar la proyección de la fuerzas sobre una dirección 3N-dimensional definida por las configuraciones estables final e inicial, para posiciones interpoladas en ese camino (38).

Finalmente empleando otra de las herramientas incluidas dentro del paquete SIESTA, es posible calcular las frecuencias de vibración ν_i del átomo de H en cada uno de los sitios encontrados anteriormente, a partir de la resolución de un modelo armónico simple donde la matriz de constantes de fuerza es calculada numéricamente a partir de las fuerzas sobre el H que resultan ante pequeños desplazamientos del mismo sobre los 3 ejes coordenados, tanto en sentido positivo como negativo.

La diferencia de energía entre sistemas con el átomo de H en los sitios estables y sistemas con el átomo de H en puntos de ensilladura representa la barrera de migración o energía de activación (Q_A) para el proceso de difusión intersticial.

En forma resumida y en orden cronológico se determinó:

- El parámetro de red de la aleación de Zr con un porcentaje dado de Nb.
- La energía de una red de átomos en posiciones correspondientes a una red BCC, con un átomo de H en sitios intersticiales, tanto tetraédrico como octaédrico.
- La energía mínima del punto de ensilladura (referencia B en la Figura 19), a fin de poder calcular cual es la diferencia de energía entre el punto de ensilladura y el estado fundamental que corresponde al átomo de H en el sitio intersticial estable (T1 o T2 en la Figura 19). Mediante este procedimiento se obtiene la energía de activación para la migración entre sitios estables.
- Cálculo de frecuencias de vibración (ν_i) asociadas al átomo de H dentro de la red cristalina, tanto para sitios T y O como para los puntos de ensilladura encontrados.

Con los datos obtenidos es posible calcular el D_H a partir de la teoría armónica de estado de transición (26). Para el caso de una matriz BCC pura se llega a la siguiente expresión para el D_H :

$$D_H = \frac{2}{3} x^2 K$$

Con:

$$K = \frac{\nu_1 \times \nu_2 \times \dots \times \nu_N}{\nu_1^{\tau} \times \nu_2^{\tau} \times \dots \times \nu_{N-1}^{\tau}} \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right) \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde x es la distancia de salto, ν_i son las frecuencias de vibración asociadas con el mínimo de energía estable, ν_i^{τ} son las frecuencias de vibración reales asociadas con el punto de transición, ΔE es la energía de activación Q_A , K_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta (27).

Con el fin de tener en cuenta efectos cuánticos, en particular el túnel, se adopta el procedimiento descrito por Fermann y Auerbach (27), donde la constante K es reemplazada por:

$$K = \frac{\prod_{i=1}^N f(hv_i/2K_B T)}{\prod_{i=1}^{N-1} f(hv_i^\tau/2K_B T)} \frac{v_1 \times v_2 \times \dots \times v_N}{v_1^\tau \times v_2^\tau \times \dots \times v_{N-1}^\tau} \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right) \Gamma(T) \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde $f(x) = \sinh(x)/x$

y

$$\Gamma(T) = \frac{h|v_N^\tau|/2K_B T}{\sin(h|v_N^\tau|/2K_B T)}$$

Siendo v_N^τ es la frecuencia de vibración imaginaria asociada al punto de silla.

A altas temperaturas $f(x) \rightarrow 1$, por lo que se vuelve a obtener la expresión de la Ecuación (4) sin efectos cuánticos. La Ecuación (5) se empleó a modo de prueba únicamente para la composición Nb puro BCC, ya que se disponen de datos experimentales de alta calidad del D_H en este material.

4.3. ALEACIONES ESTUDIADAS

En pos de estudiar la variación del D_H en aleaciones Zr-Nb, conforme variaba la composición de Nb, se planteó en primera instancia un modelo de “mezcla homogénea” basado en “*Virtual Crystal Approximation*” (VCA) en donde los potenciales atómicos que representan átomos de dos o más elementos (en este caso Nb y Zr) se ponderan y promedian en un potencial atómico compuesto (28), buscando así representar aleaciones puramente aleatorias, simulando lo más fielmente posible a las condiciones experimentales. Estas aleaciones fueron estudiadas en composiciones de 20, 25, 50, 75 y 80 % at. Nb, además de los casos Nb BCC puro y Zr BCC Puro. Esta aproximación permitía también la aplicación directa de las expresiones matemáticas mencionadas en la sección anterior.

Este análisis arrojó como resultado que el parámetro de red A_0 y la energía de activación Q_A variaban linealmente con el porcentaje de Nb de la aleación, tal y como se muestra en las Figura 21 y Figura 22 respectivamente.

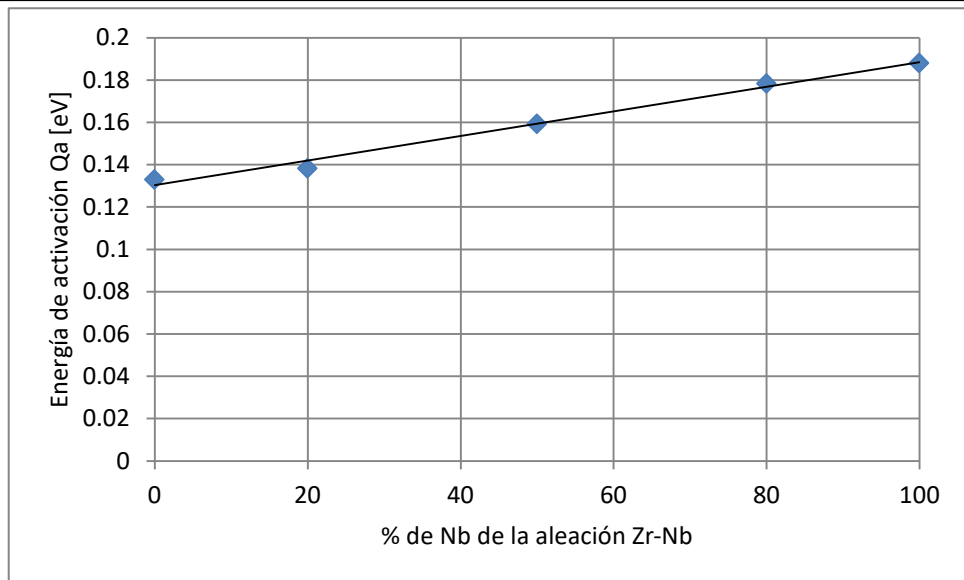


Figura 21: Variación de la energía de activación Q_A con el porcentaje de Nb de la aleación Zr-Nb, en el modelo basado en VCA.

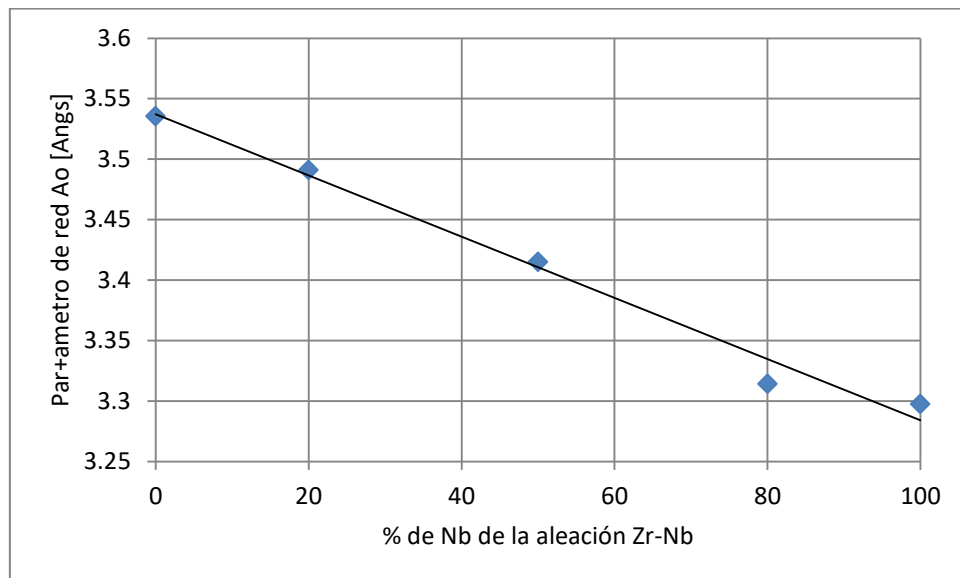


Figura 22: Variación del parámetro de red A_0 con el porcentaje de Nb de la aleación Zr-Nb, en el modelo basado en VCA.

La variación lineal del parámetro de red con el porcentaje de Nb estaba reportada en la literatura (29), ver Figura 23:

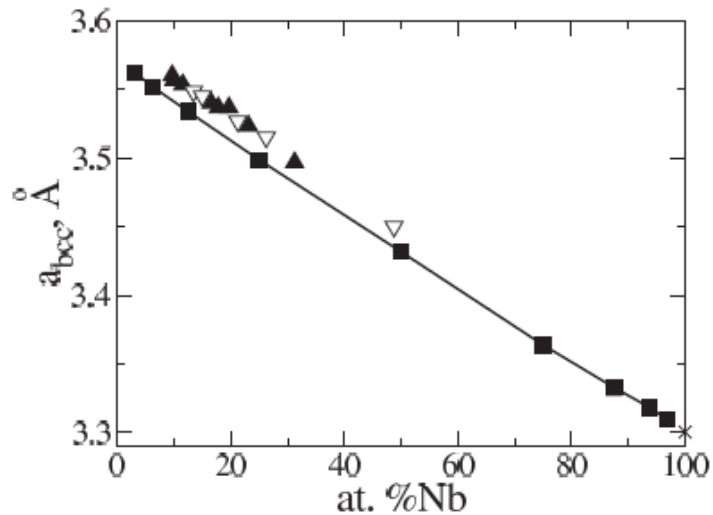


Figura 23: Dependencia del parámetro de red a_0 con la concentración de Nb en la aleación Zr-Nb obtenidas por Kharchenko. Fuente: (29).

Lamentablemente tras calcular la Q_A en un arreglo atómico conformado por una red del tipo cúbica simple, con motivo de un átomo de Zr en posición $(0, 0, 0)$ y un átomo de Nb en posición $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, que genera una aleación heterogénea ordenada de composición 50%Zr-50%Nb, se obtuvo que esta difería de los resultados obtenidos por el modelo VCA-homogéneo para el mismo porcentaje de Nb por un factor de aproximadamente 2. Este resultado puso en evidencia que las barreras energéticas toman valores muy distintos de acuerdo al entorno local del átomo de H, y este fenómeno no puede ser capturado por el modelo VCA-homogéneo.

Además, el comportamiento de la Q_A teórica obtenida del modelo VCA-homogéneo versus el porcentaje de Nb no se correspondía con los valores experimentales reportados en la literatura (ver Tabla 3), donde la tendencia es contraria a la obtenida de las simulaciones:

Material	Q_A reportados en literatura [eV]	Referencia	Q_A teóricos [eV]
Nb BCC	0.106	(30)	0.188
Aleación 20%Nb-80%Zr	0.262	(1)	0.138
Zr BCC	0.370	(31)	0.133

Tabla 3: Valores de Q_A reportados en la literatura para Nb BCC, Zr Beta y aleaciones Zr-Nb, comparados con los valores obtenidos en las simulaciones.

En base a estos resultados se modificó la metodología, abandonando los modelos producidos mediante VCA, y se comenzó a estudiar aleaciones heterogéneas ordenadas, las cuales constaban de una celda pequeña ($2 \times 2 \times 2$) en las que se introducían ciertas variaciones de la concentración de Nb. El empleo de una celda de dimensiones $2 \times 2 \times 2$ (16 átomos en total) se debe a que este tamaño estaba al alcance de la capacidad de cálculo disponible, y por consistencia con los resultados obtenidos al evaluar el material Zr BCC, donde celdas más grandes resultaban inestables, deformándose excesivamente, al introducir el átomo de H.

Suponiendo que es posible definir la energía de activación Q_A para cierto salto teniendo en cuenta únicamente la configuración del entorno cercano al mismo, es decir el entorno de los átomos "primeros vecinos", todo salto queda entonces definido en el interior de un octaedro (centrado en sitios O), con lo cual sería suficiente calcular barreras energéticas para un dado

número de saltos que ocurren en ciertas aleaciones ordenadas, y así se obtendrían las barreras de una aleación aleatoria cualquiera. Teniendo en cuenta el tipo de entornos posibles que se pueden formar en las aleaciones ordenadas estudiadas, el total de octaedros a considerar es 5, donde además es posible definir en total 8 clases de saltos dentro de estos:

En las siguientes figuras se aprecia la vista en planta de los octaedros, donde con color celeste se identifican los sitios T dentro del octaedro, los círculos blancos representan los átomos de cierta clase y círculos rayados representan los átomos de clase distinta, finalmente mediante un número se señala el tipo de salto, donde por ejemplo el número "1" representa el salto J_1 . Debido a que las barreras energéticas asociadas a un salto no son necesariamente simétricas respecto del sentido del salto, la barrera energética indicada más adelante para esos casos corresponde al promedio de la barrera de ida y vuelta. Por ejemplo, un salto desde el sitio estable A hasta el sitio estable B, superando la barrera AB, tiene una energía dada por Energía (AB) - Energía (A), mientras que el salto BA, tiene una energía de Energía (AB) - Energía (B). El valor de energía reportado corresponde al promedio de ambas diferencias.

1. Octaedro formado por 6 átomos del mismo tipo

Donde 4 átomos forman la sección cuadrada del octaedro y los dos restantes se ubican sobre la normal. Dentro de este octaedro es posible identificar un único tipo de salto, definido como J_1 .

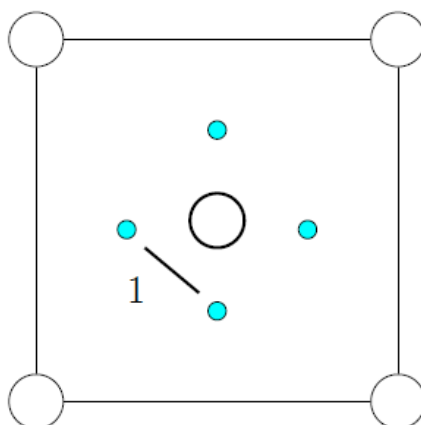


Figura 24: Vista en planta del octaedro que posee el salto J_1 .

2. Octaedro formado por 5 átomos del mismo tipo y uno distinto

En este caso, el elemento distinto se encuentra en una de las posiciones normales al plano formado por los 4 átomos iguales. Dentro de esta configuración también se identifica un único tipo de salto, denominado J_2 .

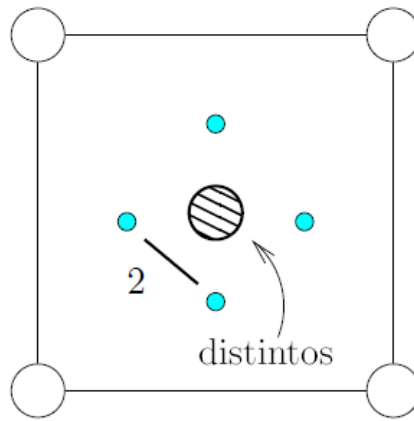


Figura 25: Vista en planta del octaedro que posee el salto J_2 .

3. Otro octaedro formado por 5 átomos del mismo tipo y uno distinto

En esta configuración el átomo distinto se ocupa una de las 4 posiciones que forman la sección cuadrada del octaedro, mientras que el resto de los elementos son de la misma clase. En esta configuración se identifican 3 tipos de saltos: J_3 , J_4 y J_5 .

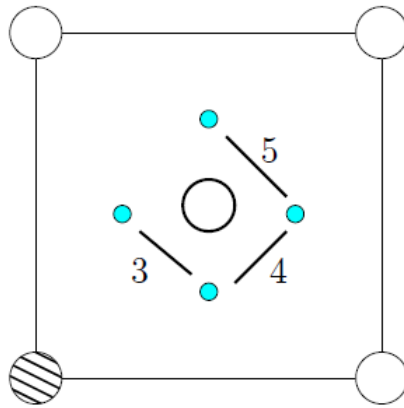


Figura 26: Vista en planta del octaedro que posee el salto J_3 , J_4 y J_5 .

4. Octaedro formado por 4 átomos del mismo tipo y 2 de distinto tipo

En este caso, los 4 átomos que forman la sección cuadrada del octaedro son de la misma clase, mientras que el par de átomos que se ubican a ambos lados de dicho plano, sobre la normal al mismo, son de una clase distinta. En esta configuración se identifica un único tipo de salto denominado J_6 .

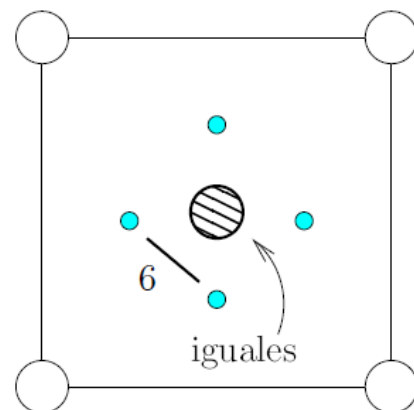


Figura 27: Vista en planta del octaedro que posee el salto J_6 .

5. Otro octaedro formado por 4 átomos del mismo tipo y 2 de distinto tipo

Finalmente, esta configuración consta de 2 átomos por clase formando la sección cuadrada del octaedro, ubicados en posiciones opuestas entre sí, y dos átomos de misma clase en posiciones normal al plano. Dentro de este octaedro se identifican dos tipos de saltos: J_7 y J_8 .

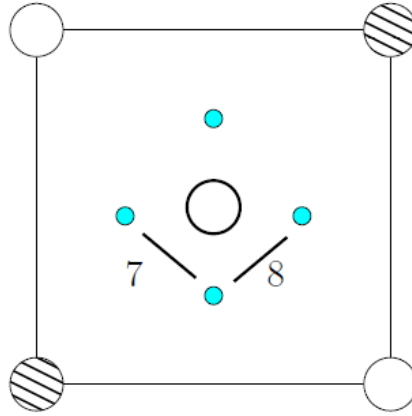


Figura 28: Vista en planta del octaedro que posee el salto J_7 .

Las barreras de energía Q_A correspondientes se introdujeron en un modelo Montecarlo cinético (**KMC**, por sus siglas en inglés “*Kinetic Monte Carlo*”), existente en el grupo de investigación, con el fin de calcular un coeficiente de difusión para la composición en cuestión, y su correspondiente variación con la temperatura, con la salvedad que los valores de Q_A empleados no son los valores simetrizados, ya que con este tipo de modelos es posible contemplar las diferencias energéticas que existen entre saltos en un sentido y en sentido contrario, sin necesidad de promediarlos.

Este modelo consta de, además de un generador de números pseudo-aleatorio, de rutinas donde se determina el sitio de partida de cada cadena de saltos y la secuencia de saltos a realizar por el átomo de H.

El sitio de partida se determina a partir de la probabilidad asociada a cada posición posible R_i para el átomo de H:

$$p_i = \frac{W_i}{\sum_j W_j}$$

Donde p_i representa la probabilidad de ocurrencia y W_i los pesos de Boltzmann, los cuales son función de la energía del sistema cuando el átomo de H ocupa una dada posición R_i y de la temperatura.

La secuencia de saltos a realizar por el átomo de H se determina a partir de las frecuencias de saltos salientes de cada sitio i , K_{ij} .

$$p_k(i) = \frac{K_{ik}}{\sum_j K_{ij}}$$

Donde K_{ij} se calcula empleando una ecuación similar a la ecuación 4, presentada a continuación:

$$K_{ij} = A \exp\left(\frac{-\Delta E_{ij}}{K_B T}\right)$$

Donde la constante A, que representa la influencia de las frecuencias de vibración del átomo de H se calcula como el promedio del producto de las frecuencias de vibración en pozo de equilibrio dividido el producto de las frecuencias de vibración en el punto de ensilladura, para cada salto posible en la composición:

$$A = \left\langle \frac{\nu_1 \times \nu_2 \times \dots \times \nu_N}{\nu_1^\tau \times \nu_2^\tau \times \dots \times \nu_{N-1}^\tau} \right\rangle$$

Donde $\langle \rangle$ indica el promedio sobre el total de transiciones posibles en la composición.

Simultáneamente se produce el incremento del tiempo de la cadena en ΔT_i a partir de la frecuencia total de salida Γ_i , dada por:

$$\Gamma_i = \sum_j K_{ij} \rightarrow \Delta t_i = \frac{1}{\Gamma_i}$$

Luego de N saltos, la cadena $k^{\text{ésima}}$ tiene un tiempo total de $t_k = \sum_1^N \Delta t_i(k)$ y la partícula se encontrará en \vec{R}_k respecto del sitio de partida.

Este procedimiento se repite para M cadenas de saltos y se calcula el D_H como:

$$D_H = \frac{\langle R_k^2 \rangle_M}{6 \langle t_k \rangle_M}$$

Donde $\langle \rangle_M$ indica el promedio sobre las cadenas.

El rango de temperaturas en el cual se calculó el D_H está comprendido entre 300 y 1000 K.

Las composiciones que se estudiaron de esta forma fueron: 93.75%Nb-6.25%Zr (15 átomos de Nb, 1 átomo de Zr), 87.5%Nb-12.5%Zr (14 átomos de Nb, 2 átomos de Zr), 75%Nb-25%Zr (12 átomos de Nb, 4 átomos de Zr), 50%Nb-50%Zr (8 átomos de Nb, 8 átomos de Zr), 25%Nb-75%Zr (4 átomos de Nb, 12 átomos de Zr), 12.5%Nb-87.5%Zr (2 átomos de Nb, 14 átomos de Zr) y 6.25%Nb-93.75%Zr (1 átomo de Nb, 15 átomos de Zr). Además de las composiciones puras 100% Zr (BCC) y 100% Nb.

Se detallan a continuación las características de las celdas construidas y las barreras de energías Q_A que se obtuvieron mediante un ajuste basado en una expresión del tipo Arrhenius de los resultados obtenidos de $\text{Log}(D_H)$ versus $1/T$, junto con los valores de desviación estándar obtenidos. Debido a cuestiones de simetría entre las composiciones y su correspondiente composición espejo, cada par es explicado en forma conjunta.

4.3.1. Composición 100% Nb BCC

Esta fue la primer composición estudiada, y para ello se construyó inicialmente una celda de dimensiones 2x2x2 (dando un total de 16 átomos de Nb) y luego una celda de 3x3x3 (54 átomos). En ambas configuraciones todos los sitios T son equivalentes y los saltos que ocurren son del tipo J_1 según los octaedros mencionados anteriormente.

Debido a que en la literatura existen mediciones experimentales de alta calidad de Q_A para el proceso de difusión del H en Nb BCC (30), además de resultados teóricos obtenidos de

simulaciones realizadas con el código VASP (32) (33) (“*Vienna Ab initio Simulation Package*”), se calculó una Q_A teórica empleando la Ecuación (5), que contempla correcciones por túnel cuántico y además se aplicaron correcciones elásticas a los valores de energía obtenidos, con el fin de eliminar el efecto de las interacciones del átomo de H con sus imágenes periódicas. Esto último se logra modelando al defecto puntual como un dipolo elástico rodeado por un medio continuo, y mediante la teoría elástica se calcula la energía de interacción del átomo de hidrógeno con sus imágenes, para posteriormente restarla. Estos cálculos se realizaron empleando las herramientas desarrolladas en la referencia (34), incluyendo las mejoras incluidas por (35).

Con este procedimiento se obtuvo que con la celda de 16 átomos, tras aplicar las correcciones elásticas, la Q_A se modificó hasta un valor de 0.154 eV, siendo el valor original obtenido de SIESTA de 0.187 eV. Esta barrera energética fue calculada nuevamente en la celda de 54 átomos, donde la barrera sin correcciones fue de 0.166 eV, y tras las correcciones la Q_A coincidió nuevamente en 0.154 eV. Respecto de los valores experimentales reportados en la literatura existe una diferencia del orden de 50%, ver Tabla 4.

Tamaño de celda	Q_A sin correcciones elásticas [eV]	Q_A con correcciones elásticas [eV]	Q_A reportados en literatura [eV]	Referencia
2x2x2	0.187	0.154	0.106	(30)
3x3x3	0.166	0.154		

Tabla 4: Valores de Q_A en la composición 100% Nb.

Por otra parte Lu (33), empleando el código VASP y una celda de 128 átomos, obtuvo un Q_A de ~ 0.12 eV, valor mucho más cercano a los reportados experimentalmente.

Teniendo en cuenta lo anterior, se determinó que no es posible obtener con SIESTA predicciones de carácter cuantitativo, pero si es posible revelar tendencias cualitativas con la proporción de Nb.

Además, las correcciones elásticas resultaron funcionar correctamente para el Nb BCC puro, mientras que en el resto de las composiciones no funcionó correctamente, probando incluso en celdas de mayores dimensiones. Por esta razón, y sumado al elevado costo computacional que implica usar celdas de mayores dimensiones, para el resto de los casos se empleó celdas de 16 átomos sin ningún tipo de corrección.

Los valores de Q_A obtenidos para la composición 100% Nb BCC y 100% Zr BCC poseen desviación estándar nula, ya que ambas composiciones poseen una única barrera energética y el comportamiento de D_H vs T está dado por una expresión del tipo Arrhenius.

4.3.2. Composición 100% Zr BCC

Esta composición se construyó mediante una celda cúbica del tipo BCC, compuesta por 16 átomos de Zr. Se identifican dentro del arreglo atómico un único tipo de sitio T y el tipo de salto J_1 según la clasificación anteriormente mencionada. El valor de Q_A obtenido es de 0.133 eV.

4.3.3. Composición 93.75%Zr – 6.25% Nb y composición espejo 93.75%Nb – 6.25% Zr

Estas composiciones fueron estudiadas construyendo una celda cúbica del tipo BCC, donde 15 de los 16 sitios de red están ocupados por átomos de una especie y el sitio restante por un átomo de otra especie, de esta forma se obtiene una composición de 93.75%-6.25% Atómico.

En la representación simplificada de esta composición que se muestra a continuación (ver Figura 29), donde se analizan particularmente los saltos de la aleación 93.75%Zr-6.25%Nb, se identificaron 4 tipos de sitios T, en función de su distancia al átomo sustitucional de Nb, a saber los sitios A, B, C y D, y se identificaron también un conjunto de saltos no equivalentes, representados mediante flechas curvas. Para el caso de la aleación espejo 93.75%Nb-6.25%Zr, el análisis es análogo, salvo porque se reemplazan los átomos de Zr por átomos de Nb y recíprocamente.

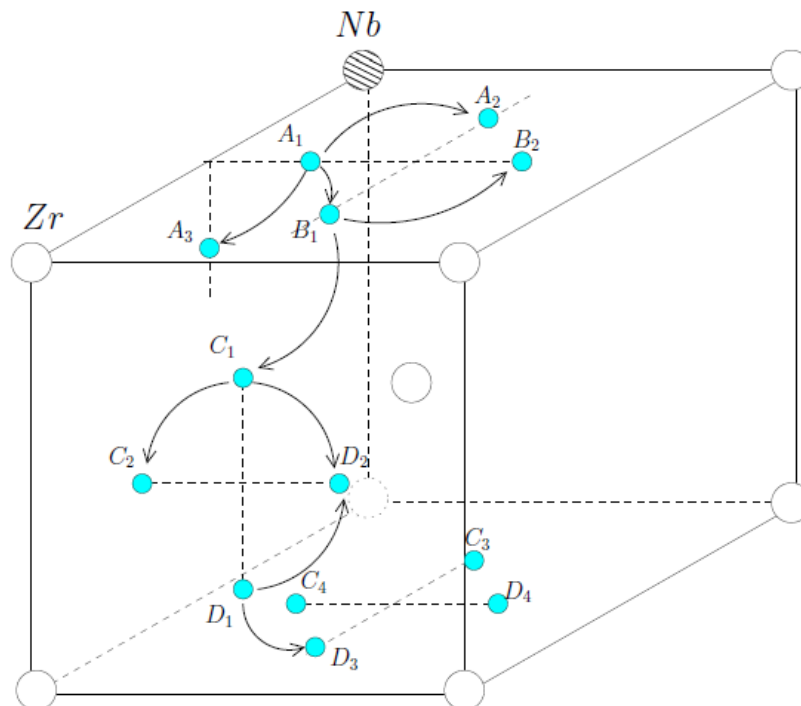


Figura 29: Representación de las posiciones atómicas y saltos estudiados en la composición 93.75%Zr – 6.25% Nb.

Teniendo en cuenta la clasificación de tipos de saltos según los octaedros mencionados, se encuentra que las barreras energéticas presentes en estas composiciones se corresponden con los siguientes saltos (ver: Tabla 5 y Tabla 6)

Salto en la composición 93.75% Nb-6.25% Zr	Tipo de salto según el octaedro donde se encuentra	Q_A [eV]
A1 – A2	J ₃	0.177
A1 – A3	J ₂	0.252
A1 – B1	J ₄	0.110
B1 – B2	J ₅	0.173
B1 – C1	J ₁	0.190
C1 – C2	J ₁	0.180
C1 – D2	J ₁	0.197
D1 – D2	J ₁	0.208

D1 – D3	J ₁	0.178
---------	----------------	-------

Tabla 5: Barreras energéticas en la composición 93.75% Nb-6.25% Zr.

Es interesante destacar que las barreras energéticas de los tipos de salto J₁ presentes en la composición 93.75%Nb-6.25%Zr tienen poca dispersión, con un valor medio de 0.191 eV y una desviación estándar de 0.012 eV.

Salto en la composición 93.75% Zr-6.25% Nb	Tipo de salto según el octaedro donde se encuentra	Q _A [eV]
A1 – A2	J ₃	0.136
A1 – A3	J ₂	0.082
A1 – B1	J ₄	0.186
B1 – B2	J ₅	0.106
B1 – C1	J ₁	0.124
C1 – C2	J ₁	0.187
C1 – D2	J ₁	0.166
D1 – D2	J ₁	0.141
D1 – D3	J ₁	0.148

Tabla 6: Barreras energéticas en la composición 93.75% Zr-6.25% Nb.

Al analizar nuevamente las barreras energéticas del tipo J₁ en la composición 97.75%Zr-6.25%Nb, se advierte que existe mayor dispersión de resultados. El valor medio es de 0.153 eV, mientras que la desviación estándar es de 0.024 eV, el doble que el registrado en su composición espejo.

Los valores de barreras energéticas no simetrizadas se emplearon en el modelo KMC con el fin de obtener el valor de Q_A de esta composición. A modo de ejemplo se muestra a continuación los valores empleados para la composición 93.75%Nb-6.25%Zr, (15 átomos de Nb y 1 átomo de Zr):

- Parámetro de red: 3.312 Angs.
- Frecuencia de ataque: 2.396×10^{13} Hz.
- Temperatura: Entre 300 y 1000 K, con saltos de 25 K.
- Semilla para el generador de números aleatorios: 42513
- Matriz de barreras energéticas de los saltos disponibles en la aleación (valores en eV):

$$\begin{bmatrix} A_1A_2 & AB & 0 & 0 & A_1A_3 \\ 0 & BB & BC & 0 & 0 \\ 0 & 0 & CC & CD & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D_1D_2 & D_1D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.1774 & 0.1022 & 0 & 0 & 0.2524 \\ 0 & 0.1726 & 0.1963 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.1804 & 0.2430 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.2077 & 0.1776 \end{bmatrix}$$

De esta forma, se obtiene que los valores de Q_A son los indicados en la Tabla 7:

Composición	Q _A resultantes [eV]	Desviación estándar [eV]
93.75% Zr-6.25% Nb	0.212	0.044
93.75% Nb-6.25% Zr	0.204	0.015

Tabla 7: Q_A resultantes para las composiciones 93.75% Nb y 6.25% Nb, para temperaturas entre 300 y 1000 K.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, los valores de Q_A presentados poseen una leve desviación respecto de un comportamiento del tipo Arrhenius debido a que existe un estado de competencia entre las barreras energéticas presentes en esta composición, en el cual ciertas barreras son dominantes en cierto rango de temperatura y otras dominan en otro rango.

4.3.4. Composición 87.5%Zr - 12.5%Nb y composición espejo 87.5%Nb - 12.5%Zr

Estas composiciones se construyeron en base a una celda cúbica del tipo BCC de 16 átomos, donde 14 de los mismos corresponden a una especie y los dos restantes corresponden a la otra, alcanzando así las composiciones de 87.5%-12.5% at. Concretamente los dos átomos de distinta especie ocupan posiciones (0,0,0) y (1,1,1), con el fin de disminuir la distorsión de la red y favorecer la aparición de simetrías en la celda, de forma que el número de saltos total a analizar se reduce a 5.

En la Figura 30 se representa de forma simplificada una de estas composiciones, señalando en color rojo saltos no equivalentes, junto a los dos posibles tipos de sitios T, A y B, en función de la distancia al átomo minoritario.

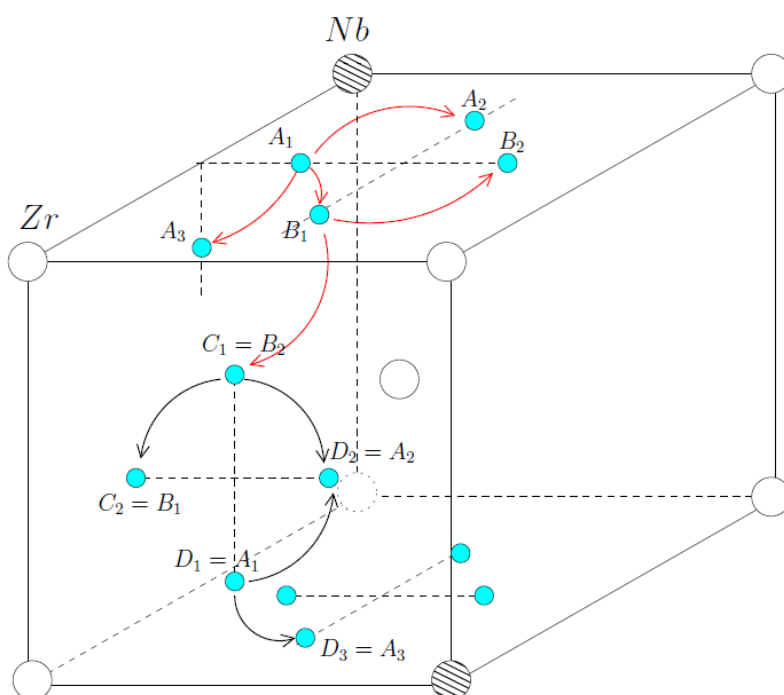


Figura 30: Representación de las posiciones atómicas y saltos estudiados en la composición 87.5%Zr - 12.5% Nb.

Las barreras energéticas en estas composiciones se clasifican según el tipo de salto que ocurre en cada octaedro de la siguiente manera (ver Tabla 8 y Tabla 9):

Salto en la composición 87.5%Zr-12.5%Nb	Tipo de salto según el octaedro donde se encuentra	Q_A [eV]
A1 - A2	J ₃	0.192
A1 - A3	J ₂	0.243
A1 - B1	J ₄	0.118
B1 - B2	J ₅	0.165
B1 - C1	J ₁	0.191

Tabla 8: Barreras energéticas en la composición 87.5% Nb-12.5% Zr.

Salto en la composición 87.5%Nb-12.5%Zr	Tipo de salto según el octaedro donde se encuentra	Q_A [eV]
A1 - A2	J ₃	0.113
A1 - A3	J ₂	0.078
A1 - B1	J ₄	0.216
B1 - B2	J ₅	0.170
B1 - C1	J ₁	0.123

Tabla 9: Barreras energéticas en la composición 87.5% Zr-12.5% Nb.

Los valores Q_A efectivos obtenidos del modelo KMC se resumen en la Tabla 10:

Composición	Q_A resultantes [eV]	Desviación estándar [eV]
87.5% Zr-12.5% Nb	0.241	0.040
87.5% Nb-12.5% Zr	0.192	0.036

Tabla 10: Q_A resultantes para las composiciones 87.5% Nb y 12.5% Nb, para temperaturas entre 300 y 1000 K.

4.3.5. Composición 75%Zr - 25%Nb y composición espejo 75%Nb - 25%Zr

Estas composiciones se lograron al construir una celda cúbica del tipo BCC donde 12 de los 16 sitios de red son ocupados por átomos de una especie y los 4 sitios restantes por átomos de la segunda especie. La ubicación de los átomos minoritarios se escogió de manera que se favorezcan las condiciones de simetría en la red cristalina, de forma tal que cada cubo con un Nb en el centro está rodeado de 6 cubos con Zr en el centro y viceversa. De esta forma todos los sitios T son equivalentes (a diferencia de las composiciones anteriores donde existían 4 o 2 tipos de sitios T, respectivamente).

En la Figura 31 se representa una porción de la súper-celda donde se identifican con círculos blancos los átomos de la especie mayoritaria, mediante círculos rayados los átomos de la especie minoritaria, y mediante flechas de colores los 3 tipos de saltos posibles, denominados ω_1 , ω_2 y ω_3 , donde ω_3 son los saltos que ocurren sobre las caras del cubo BCC (representado en color verde), ω_2 son los saltos que ocurren dentro de los cubos con Nb en el centro (representado en color rojo) y ω_1 los saltos que ocurren dentro de los cubos con Zr en el centro (representado en color azul).

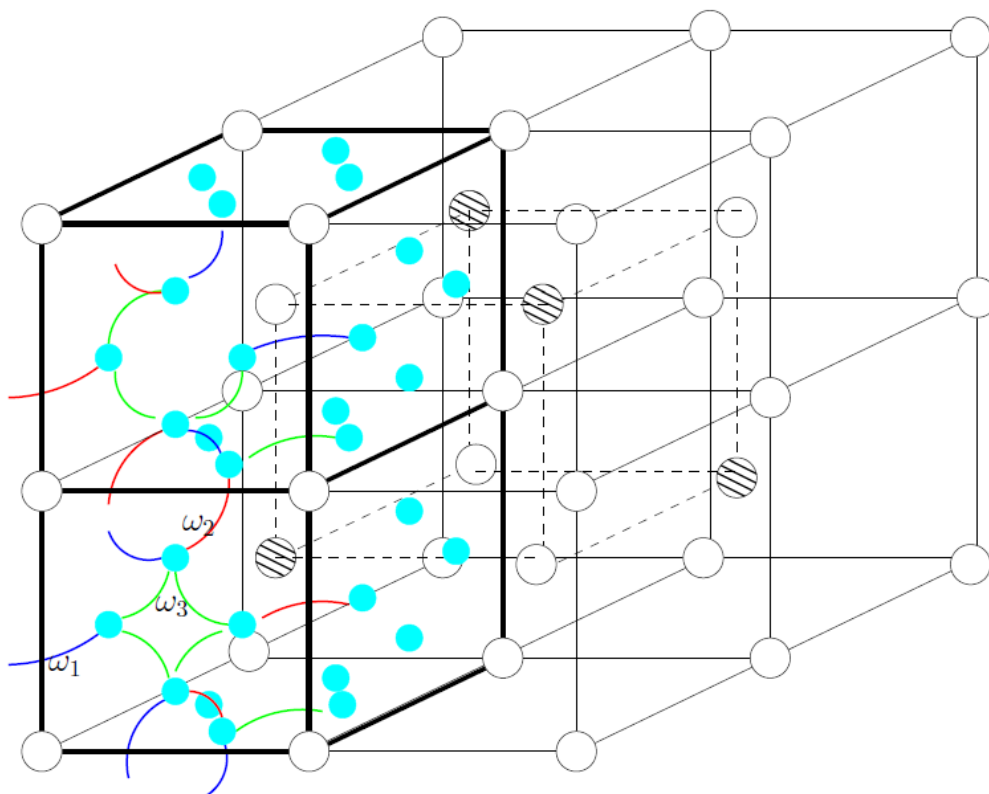


Figura 31: Representación de las posiciones atómicas y saltos estudiados en la composición 75%Zr - 25% Nb.

Teniendo en cuenta que todos los sitios T son equivalentes, que los saltos son simétricos y que todo camino de migración puede interpretarse como una sucesión de dos saltos ω_3 en serie con un circuito en paralelo entre ω_1 y ω_2 como se señala en la Figura 32:

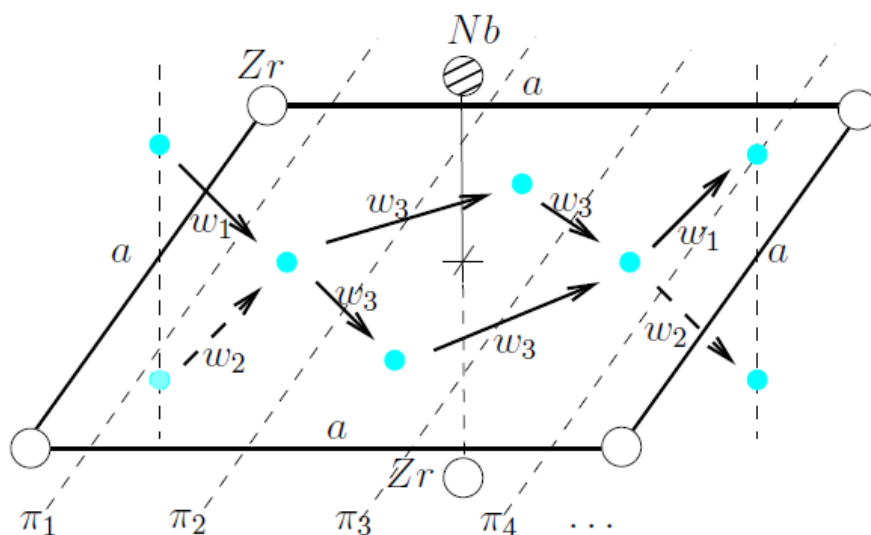


Figura 32: Representación de los caminos de difusión presentes en las composiciones 75%-25%.

Es posible obtener una solución analítica sencilla para el coeficiente de difusión dada por (la deducción de esta expresión está disponible en el Anexo 1):

$$\frac{1}{D_H} = \frac{12}{A_0^2} \left(\frac{1}{2K_3} + \frac{1}{K_1 + K_2} \right) \quad \text{Ecuación (6)}$$

Donde A_0 es el parámetro de red de la aleación y K_i son las frecuencias de salto. De esta forma, se evitó el uso del modelo KMC para estas aleaciones.

Las barreras energéticas en estas composiciones se clasifican según el tipo de salto que ocurre en cada octaedro de la siguiente manera (ver Tabla 11 y Tabla 12):

Salto en la composición 75%Zr-25%Nb	Tipo de salto según el octaedro donde se encuentra	Q_A [eV]
ω_1	J ₇	0.309
ω_2	J ₈	0.167
ω_3	J ₂	0.062

Tabla 11: Barreras energéticas en la composición 75% Zr-25% Nb.

Salto en la composición 75%Nb-25%Zr	Tipo de salto según el octaedro donde se encuentra	Q_A [eV]
ω_1	J ₇	0.172
ω_2	J ₈	0.049
ω_3	J ₂	0.253

Tabla 12: Barreras energéticas en la composición 75% Nb-25% Zr.

Los valores Q_A efectivos obtenidos del modelo simplificado se resumen en la Tabla 13:

Composición	Q_A resultantes [eV]	Desviación estándar [eV]
75% Zr-25% Nb	0.169	0.020
75% Nb-25% Zr	0.248	0.020

Tabla 13: Q_A resultantes para las composiciones 75% Nb y 25% Nb, para temperaturas entre 300 y 1000 K.

4.3.6. Composición 50%Nb - 50% Zr

Esta composición se logró mediante una red cúbica de tipo B2, o sea un átomo de Zr en las coordenadas (0, 0, 0) y un átomo de Nb en las coordenadas (0.5, 0.5, 0.5).

Esta configuración espacial permite identificar que todos los sitios T son equivalentes, y que existen solo dos tipos de saltos: Un salto análogo al salto ω_3 especificado en la composición anterior y otro que reúne los saltos ω_1 y ω_2 . Razón por la cual se empleó la misma ecuación de coeficiente de difusión efectivo desarrollada en la composición anterior.

Las barreras energéticas en esta composición se clasifican según el tipo de salto que ocurre en cada octaedro de la siguiente manera (ver Tabla 14):

Salto en la composición 50%Zr-50%Nb	Tipo de salto según el octaedro donde se encuentra	Q_A [eV]
ω_1/ω_2	J ₆	0.358
ω_3	J ₆	0.015

Tabla 14: Barreras energéticas en la composición 50% Nb-50% Zr

El valor de Q_A efectivo obtenido del modelo simplificado se presenta en la Tabla 15:

Composición	Q_A resultantes [eV]	Desviación estándar [eV]
50% Zr-50% Nb	0.375	0.00

Tabla 15: Q_A resultantes para las composiciones 50% Nb y 50% Nb, para temperaturas entre 300 y 1000 K.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan y analizan los resultados de D_H obtenidos del modelo fenomenológico propuesto en la sección 3 y se analizan los resultados de las simulaciones realizadas con el código de primeros principios Siesta.

5.1. RESULTADOS DEL MODELO FENOMENOLÓGICO PROPUESTO

En la Figura 33 se muestra en color negro el D_H en sentido longitudinal en la fase Zr- α medido por Kearns (19), en color azul la medición de D_H en sentido longitudinal determinado en una muestra de material de Zr-2,5%Wt Nb realizada por Sawatsky (4), con colores verde claro y celeste se muestra el D_H medido en sentido longitudinal por Skinner y Dutton (1) correspondiente a dos TT diferentes, con líneas de trazo se representan los resultados obtenidos con los modelos fenomenológicos propuestos por distintos autores para el D_H en la aleación bifásica Zr-2,5%Wt Nb: la curva roja representa los resultados del modelo propuesto por Sawatsky (4), la curva rosada representa los resultados del modelo propuesto por Skinner y Dutton (1), y finalmente la curva azul representa los resultados obtenidos por el modelo fenomenológico propuesto en este trabajo para la aleación Zr-2,5%Wt Nb, para un rango de temperaturas de 453 a 543 K correspondiente al rango en el cual se realizan los ensayos de DHC (20), empleando el ajuste de parámetros geométricos según lo especificado en la Tabla 16.

Parámetro geométrico	Sentido de análisis longitudinal
Dir. Longitudinal L [-]	50
Dir. Radial R [-]	1
Dir. Transversal T [-]	5
Espesor D_L [-]	0.08
Espesor D_T [-]	0.08
Espesor D_R [-]	8% de la dirección radial (=0.08)

Tabla 16: Medidas geométricas del elemento tridimensional usadas.

Los valores de Espesor fijados como un 8% de la variable geométrica de valor adimensional 1 están basados en los valores utilizados por Sawatsky (4).

Las variables “Variable 1” y “Variable 2” se fijaron respetando la observación realizada por Hanlon (20), respecto de que el volumen de las láminas que rodean al grano de Zr- α no debe exceder el 10% del volumen. Con estas dimensiones se alcanza una fracción volumétrica de 9%.

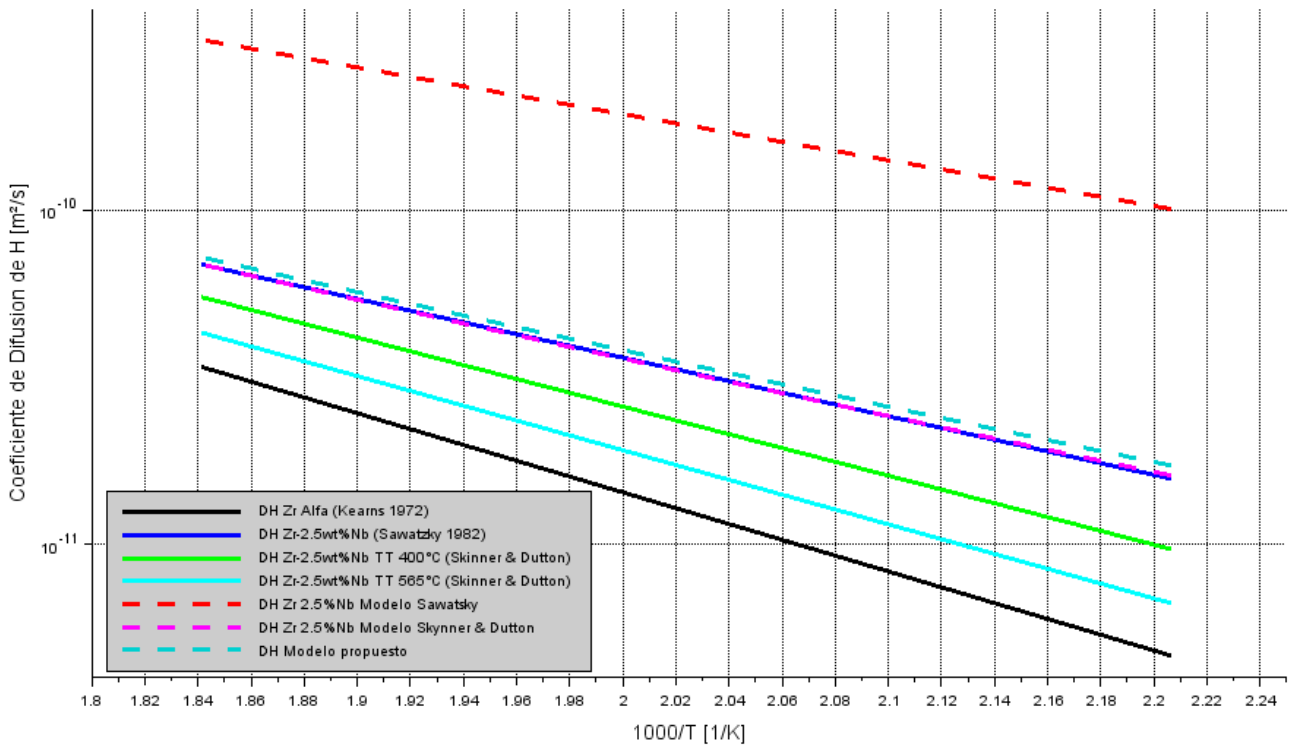


Figura 33: D_H en sentido longitudinal medidos para Zr- α y Zr-2,5%Wt Nb con distinto grado de descomposición de la fase β , junto a tres estimaciones, la propuesta originalmente por Sawatzky, la propuesta por Skinner y Dutton, y la propuesta en este trabajo.

Se observa que existe un muy buen ajuste entre las predicciones realizadas con el modelo fenomenológico propuesto y los datos experimentales de Sawatzky.

Al analizar el cociente entre D_H en sentido longitudinal y radial predichos por el modelo fenomenológico de la sección 3 se obtiene la siguiente curva (ver Figura 34):

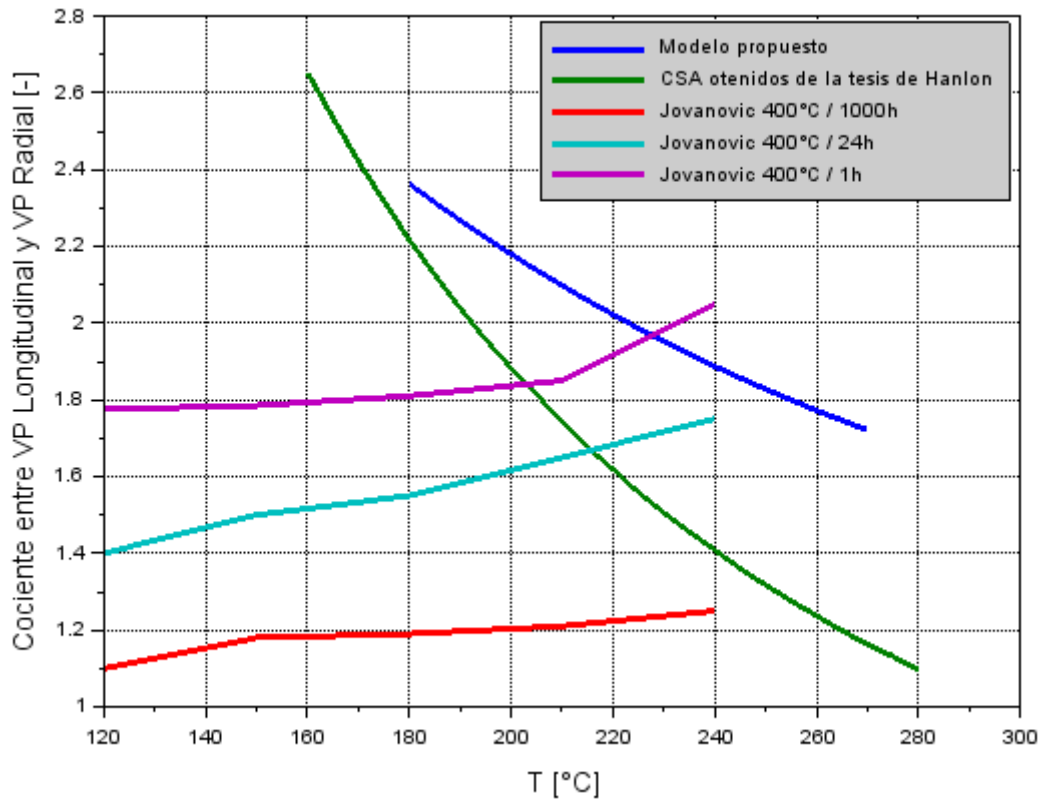


Figura 34: Cociente entre D_H Longitudinal y radial en un rango de temperaturas dado

Teniendo en cuenta que el D_H es el término predominante en los fenómenos de DHC, y por lo tanto es posible establecer una analogía uno a uno entre el cociente de D_H en ambos sentidos y el V_P en ambos sentidos, se destaca el parecido del comportamiento de la curva con lo indicado en la norma CSA 285.15 (18), y además, el rango de valores obtenidos está dentro de lo reportado en la literatura respecto del cociente entre V_P longitudinal y radial.

Respetando las limitaciones mencionadas respecto de la fracción volumétrica de las fases presentes, es posible ajustar los espesores D_L , D_R , y D_T del modelo fenomenológico con el fin de alcanzar otros valores máximos y mínimos de cociente entre D_H Longitudinal y Radial. Este rango de valores se muestra en forma esquemática en la Figura 35. Los valores máximos (referencia A) se alcanzaron con $D_L=0$, $D_R=0.08$, y $D_T=0$, obteniendo así un volumen de las láminas que rodean al grano de $Zr-\alpha$ de 7.4%, los valores mínimos (referencia B) se logran con $D_L=0.3$, $D_R=0.08$, y $D_T=0.1$, logrando una fracción volumétrica de fase beta de aproximadamente 10%.

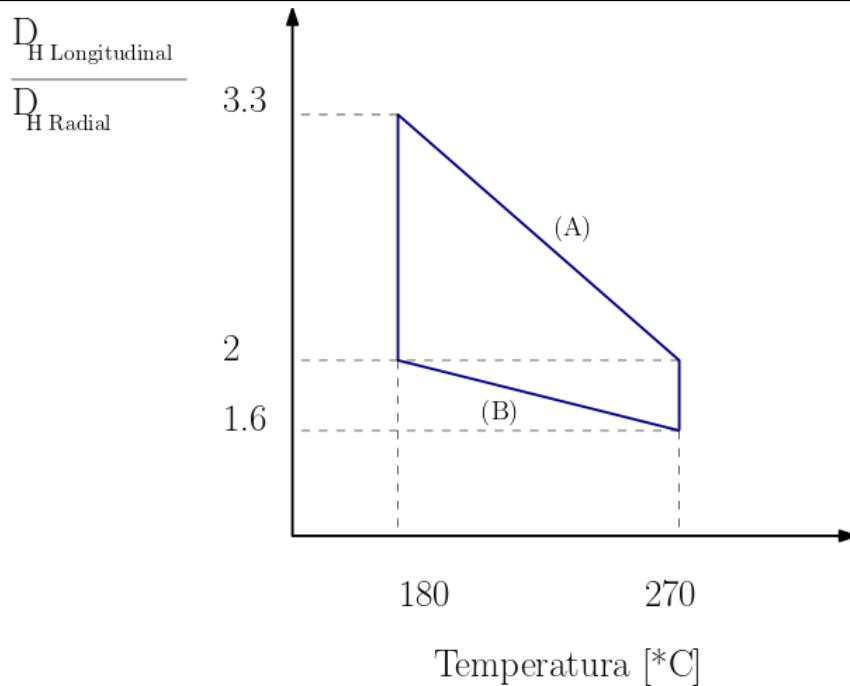


Figura 35: Representación esquemática de valores alcanzables.

5.2. RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES AB-INITIO

- El análisis de frecuencias naturales de vibración del átomo de H en los sitios T, permite determinar que estos sitios son estables para el mismo en todos los casos estudiados, mientras que los sitios O son sillars de segundo orden. Este resultado es coherente con las publicaciones de otros autores, como por ejemplo Lu et. al. (33), quienes estudiaron los procesos de difusión del H en Nb utilizando técnicas basadas en Ab-Initio, con el código VASP.
- A partir de los resultados obtenidos de aplicar las técnicas de correcciones elásticas y modelos de difusión que contemplan efectos cuánticos, es posible determinar un límite práctico para analizar cuantitativamente los resultados que ofrece SIESTA: En el caso del material Nb puro BCC, los valores reportados en la literatura de Q_A para la difusión vía intersticial del H, son cercanos a 0.106 eV (30). Mientras que SIESTA arroja valores de 0.154 eV, representando un error de aproximadamente 45%.
- En base a los resultados obtenidos de los cálculos realizados sobre las aleaciones heterogéneas detalladas en la sección 4.3, se reprodujo nuevamente el comportamiento de variación con tendencia lineal del parámetro de red con el % de Nb de la aleación. Nuevamente este resultado coincide con el comportamiento reportado en la literatura (ver Figura 36). El error entre las predicciones y los resultados experimentales es menor al 1% en todos los casos.

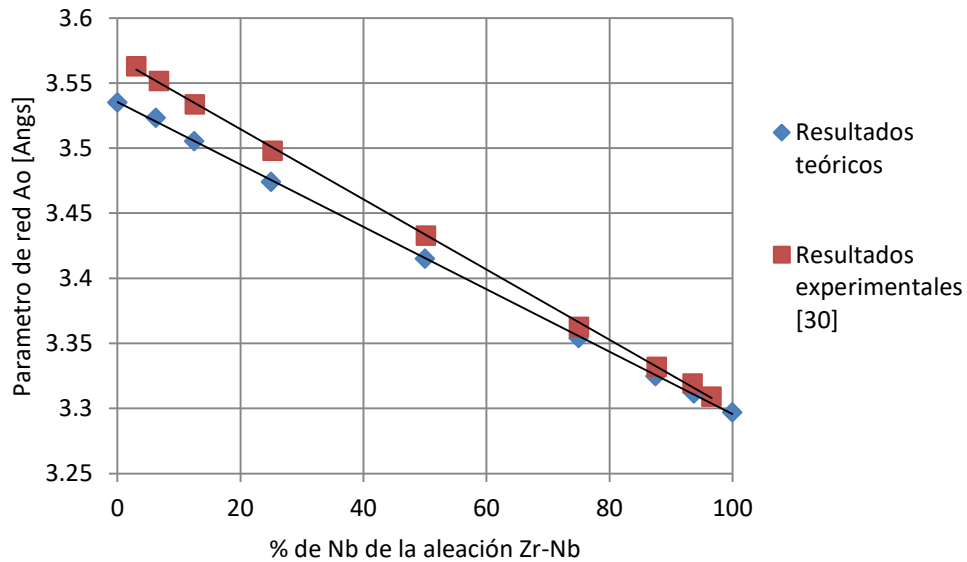


Figura 36: Variación del parámetro de red A_0 con el porcentaje de Nb de la aleación Zr-Nb.

- La variación de la energía de activación con el % de Nb presenta el siguiente comportamiento (ver Figura 37, en la cual los valores de Q_A se representan mediante cuadrados de color azul ■). Los valores definitivos de Q_A obtenidos se resumen en la Tabla 17:

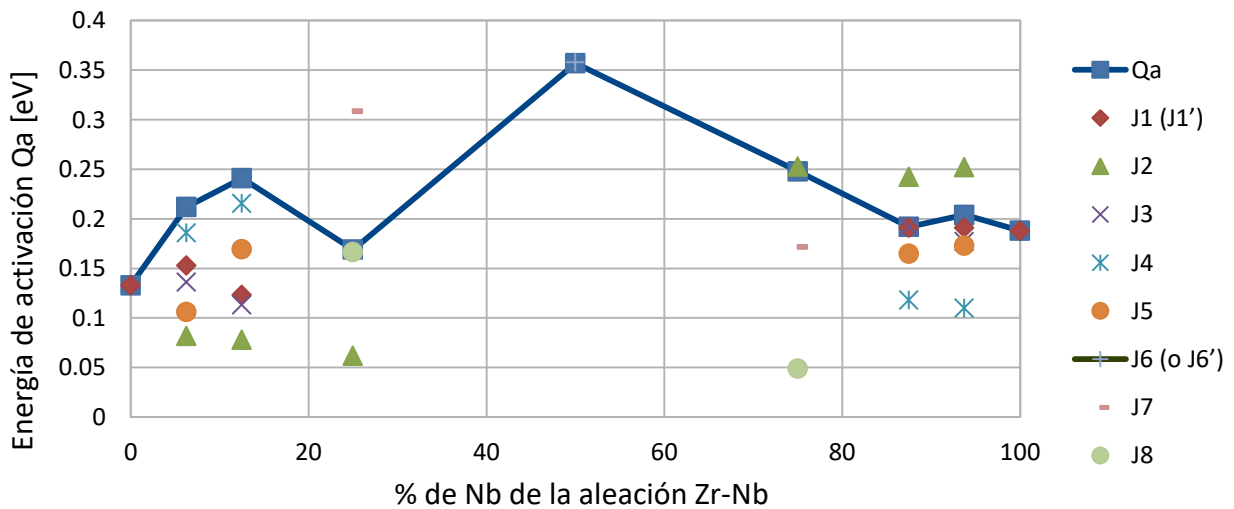


Figura 37: Variación de la energía de activación Q_A con el porcentaje de Nb de la aleación Zr-Nb

Composición	Q_A resultantes [eV]	Desviación estándar [eV]	Método de cálculo
100 % Nb	0.187	0.00	(A)
93.75 % Nb – 6.25% Zr	0.204	0.02	(B)
87.5 % Nb – 12.5% Zr	0.192	0.04	(B)
75% Nb – 25% Zr	0.248	0.02	(C)
50% Nb – 50% Zr	0.357	0.00	(C)
25% Nb – 75% Zr	0.169	0.02	(C)
12.5% Nb – 87.5 % Zr	0.241	0.04	(B)
6.25% Nb – 93.75% Zr	0.212	0.04	(B)
100 % Zr (BCC)	0.133	0.00	(A)

Tabla 17: Resumen de Q_A resultantes para las aleaciones Zr-Nb estudiadas.

Referencias:

- (A) Teoría armónica de estado de transición.
- (B) Resultados obtenidos mediante modelo KMC.
- (C) Teoría armónica de estado de transición + Simplificación matemática.

Se aprecia que existen ciertas barreras de energía en cada aleación que actúan como barrera dominante, o barrera crítica, que prácticamente definen el valor de la Q_A . Así se identifica a las barreras J_1 (♦) como barrera dominante de las composiciones Nb puro, 97.75%Nb, 87.5%Nb y Zr BCC puro; La barrera J_4 (✕) es la barrera dominante de los procesos difusivos en las aleaciones 6.25%Nb y 12.5%Nb; J_6 es dominante para la composición 50%Nb-50%Zr; J_2 (▲) para la aleación 75%Nb y finalmente J_8 (●) para la aleación 25%Nb.

Lamentablemente los datos experimentales disponibles no alcanzan para contrastar las simulaciones, dejando de lado el hecho de que los pocos datos disponibles corresponden a aleaciones desordenadas (ver Tabla 18).

Material	Q_A reportados en literatura [eV]	Referencia
Nb BCC	0.106	(30)
Aleación 20%Nb-80%Zr	0.262	(4)
Aleación 31% Zr-β Enriquecido + 69% Zr-ω	0.281	(1)
Zr BCC	0.370	(31)

Tabla 18: Valores de Q_A reportados en la literatura para Nb BCC, Zr Beta y aleaciones en Zr-Nb.

Por otra parte, al graficar como varía el coeficiente de difusión del H en función del porcentaje de Nb de la aleación, para diferentes valores de temperatura se obtiene el siguiente resultado:

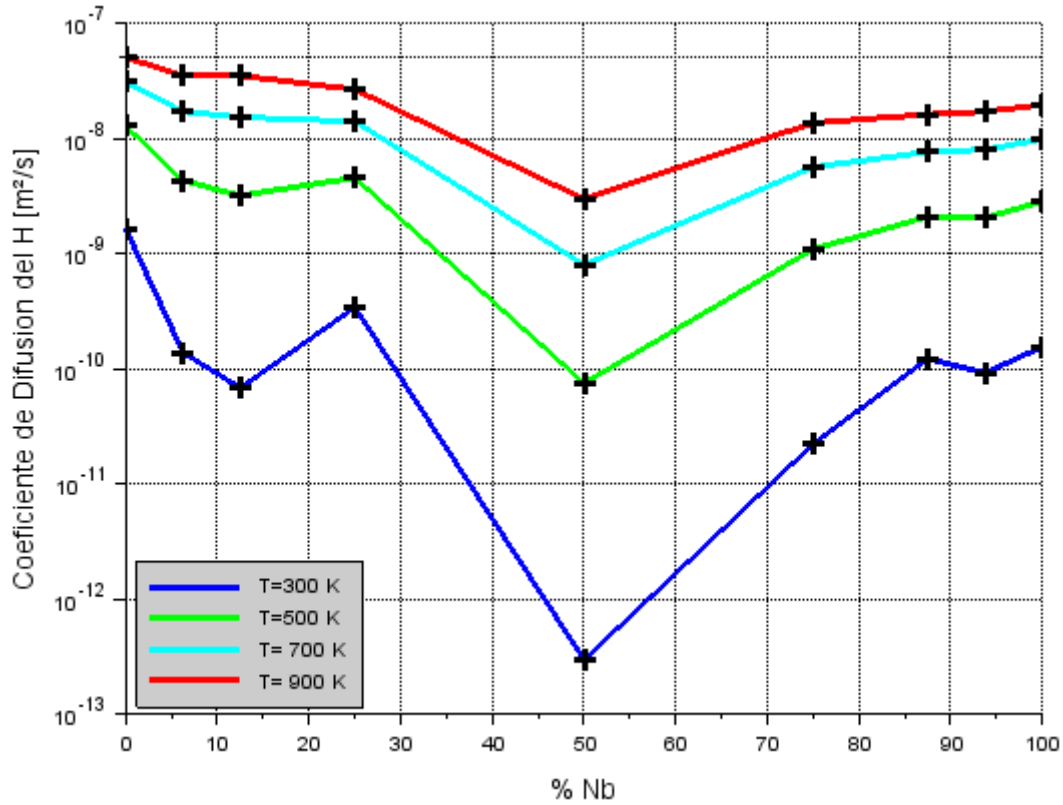


Figura 38: Variación del D_H en función del % de Nb de la fase β , para distintas temperaturas.

El cual presenta semejanzas con el comportamiento reportado por otros autores respecto de la difusión del H en aleaciones desordenadas Fe-Cr usando técnicas Ab-initio y métodos KMC, las cuales también poseen una estructura cristalina del tipo BCC (36), ver Figura 39.

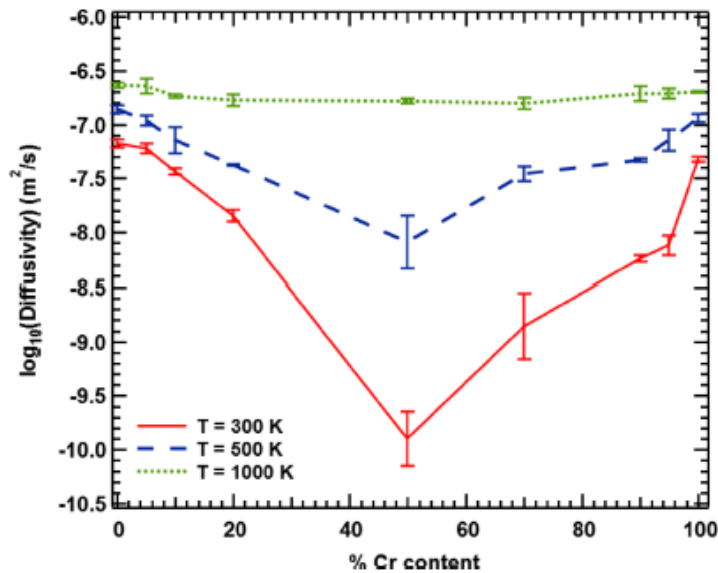


Figura 39: Variación del D_H según el % de Cr en aleaciones Fe-Cr obtenido por Samin et al.

Es interesante analizar el quiebre abrupto que presentan las curvas de las Figura 37 y Figura 38, cuando el porcentaje de Nb es de 25%. Recordando que el modelo empleado para encontrar el D_H efectivo en esta aleación contempla la construcción de un circuito de difusión compuesto por dos saltos ω_3 , en serie con dos saltos $\omega_1 + \omega_2$ en paralelo (ver Figura 32)

Como el valor de la barrera del salto ω_3 es muy bajo, la difusión queda entonces definida por el circuito en paralelo de los saltos $\omega_1 + \omega_2$, y además, como la barrera de ω_1 es bastante mayor que la de ω_2 , el H difundirá preferentemente por ω_2 . Resultando así que la Q_A queda determinada por la barrera del salto ω_2 .

- Otro resultado interesante para destacar se relaciona con el grado de dispersión que existe entre los valores calculados de las barreras tipo J_1 en las aleaciones 93.75%Nb-6.25%Zr (desviación estándar de 0.012 eV) y 97.75%Zr-6.25%Nb (desviación estándar de 0.024 eV). Este factor dos de diferencia entre ambas composiciones pone en relieve que el modelo simplificado que consiste en considerar únicamente a los átomos primeros vecinos como los únicos relevantes para caracterizar un salto energético presenta algunas limitaciones, sobre todo para las aleaciones donde el Zr es el elemento predominante.
- Se ha notado que a medida que la fase beta se enriquece en Nb, disminuye el volumen de la misma y eventualmente pierde continuidad, lo cual implicaría un descenso en D_H . En este sentido, la Figura 37 sugiere que dicho descenso también ocurriría de modo intrínseco, por lo menos hasta alcanzar 50% de Nb.

6. CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los resultados presentados en la sección 5 y el análisis detallado a lo largo del presente trabajo, se puede concluir:

- 1) En respuesta a la pregunta 1 definida en la sección 1, la información reunida pareciera indicar que efectivamente la pérdida de continuidad de las láminas de fase β originales es la responsable de la disminución en el D_H a medida que transcurre el tiempo a una dada temperatura.
- 2) En respuesta a la pregunta 2 definida en la sección 1, los resultados de las simulaciones permitirían establecer una relación entre el D_H y el % de Nb de la aleación Zr-Nb. Dicho comportamiento, descrito en la sección 5.2, sería no monótono, presentando un mínimo para la composición 50% Nb.
- 3) Los resultados descritos en la sección 5.2 respecto al comportamiento de D_H vs concentración de Nb, referidos a que el contenido de Nb en las aleaciones Zr-Nb disminuye el D_H para los procesos de difusión del H conforme aumenta el contenido de Nb hasta alcanzar el valor mínimo en la composición 50%Nb, apoyan la hipótesis utilizada en el modelo fenomenológico de la sección 3 en el sentido que la fase Zr-20%Nb actuaría como un camino rápido para la difusión del H y que conforme este se sobre envejece, su capacidad para difundir H disminuye en forma intrínseca.
- 4) El comportamiento anisotrópico del D_H en sentido longitudinal y radial puede ser explicado en base al modelo fenomenológico propuesto en la sección 3. La evidencia reunida permite concluir que el comportamiento anisotrópico es consistente con la microestructura texturizada del material, obtenida tras el proceso de fabricación, en la cual se favorece la presencia de caminos rápidos de difusión para el H en el sentido longitudinal.

7. **TRABAJO A FUTURO**

- Sería conveniente simular celdas más grandes para probar otros entornos Zr-Nb para el H y de ese modo estimar en forma más correcta los saltos en las mezclas desordenadas.
- Elaborar un modelo para efectivamente calcular los D_H en aleaciones desordenadas

Estudiar la difusión de Hidrógeno en el sistema Zr-H, en presencia de bordes de grano, en función tanto de la temperatura como del tamaño promedio. Para ello, se empleará el modelo microscópico eficaz desarrollado en [37].

- Estudiar los motivos por los cuales las correcciones elásticas detalladas en la sección 4.3 no funcionan correctamente en aleaciones heterogéneas.

8. BIBLIOGRAFÍA

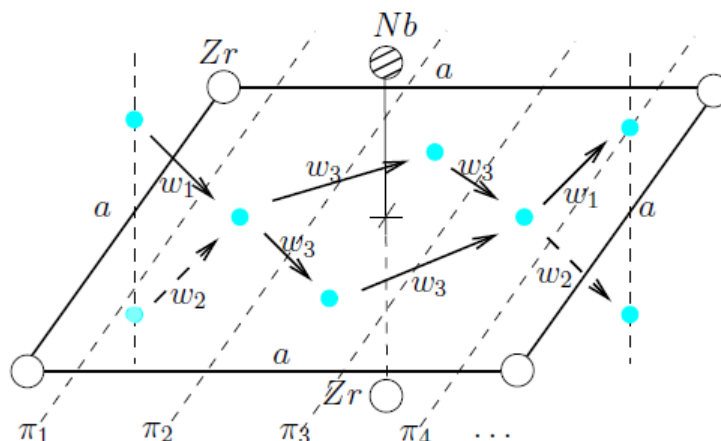
1. Skinner, B.C., y R.Dutton. Hydrogen Diffusivity in Alfa-Beta Zirconium Alloys and Its Role in Delayed Hydride Cracking. The Minerals, Metals and Materials Society 1990: 73-83.
2. D. Khatamian, A. Shaddick, V.F. Urbanic. Influence of neutron irradiation on H diffusion in Zr-2.5Nb alloy. Journal of Alloys and Compounds, 1999: 293-295.
3. García, Carla. Solubilidad de hidrógeno en aleaciones base Zr-Nb para aplicaciones nucleares. Tesis para optar por el título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales. 2019.
4. Sawatzky, A., G. A. Ledoux, R. L. Tough, y C. D. Cann. Hydrogen Diffuion in Zirconium-Niobium Alloys. Metal-Hydrogen Systems 1982: 109-120.
5. Zavala, Gianfranco Huaccho. Modelado detallado de una central nuclear CANDU con CITVAP. Proyecto Integrador Carrera de Ingeniería Nuclear. 2016.
6. Bromley, Blair Patrick, Ashlea V. Colton, y Owen Collins. Performance improvements for thorium-based fuels in pressure tube heavy-water reactors. CNL Nuclear Review 2017.
7. M. Griffiths, J.E. Winegar, A. Buyers. The transformation behaviour of the b-phase in Zr-2.5Nb pressure tubes. Journal of Nuclear Materials Journal of Nuclear Materials, 2008: 28-33.
8. G.A. McRae, C.E. Coleman, B.W. Leitch. The first step for delayed hydride cracking in zirconium alloys. Journal of Nuclear Materials, n° 396 2010: 130-146.
9. IAEA-TECDOC-141. Delayed hydride cracking in zirconium alloys in pressure tube nuclear reactors. IAEA, 2004.
10. Singh, R.N., Niraj Kumar, R. Kishore, y S. Roychaudhury. Delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb pressure tube material. Journal of Nuclear Materials, n° 304 2002: 189-203.
11. A.E., Kumar, y Nanstad R.K., Little T.A. Gelles D.S. Effects of Radiation on Materials: 16th International Symposium. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1994.
12. Khatamian, D. Deuterium diffusion along the three principal directions in anisotropic Zr-2.5Nb. Journal of Alloys and Compounds, n° 580 2013: 558-562.
13. Ahmmed, Kazi Foyez. Microstructural Evaluation and Thermal Creep Behavior of Zr-Excel. 2015.
14. Aldridge, S.A., y B.A. Cheadle. Age hardening of Zr-2.5 wt % Nb slowly cooled from the Alfa+Beta phase field. Journal Of Nuclear Materials, n° 42 1971: 32-42.
15. Cheadle, B.A., y S.A. Aldridge. The Transformation and age hardening behaviour of Zr-19 WT% Nb. Journal of Nuclear Materials, n° 47 1973: 255-258.
16. Jovanovic, M.T., R.L. Eadiea, Y. Maa, M. Andersona, S. Sagatb, y V. Perovic. The effect of annealing on hardness, microstructure and delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb pressure tube material. Materials Characterization, n° 47 2001: 259-268.

17. Mieza, J.I., G.L. Vigna, y G. Domizzi. Evaluation of variables affecting crack propagation by Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5Nb with different heat treatments. *Journal of Nuclear Materials*, nº 411 2011: 150-159.
18. CSA-N285.15 Technical requirements for in-service evaluation of zirconium alloys pressure tubes in CANDU reactors. 2015.
19. Kearns, J.J. Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, Zircaloy-2 y Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, nº 43 1971: 330-338.
20. Hanlon, Sean. The effect of testing direction on DHC growth rate using Zr-2.5Nb plate. 2013.
21. G.A. McRae, C.E. Coleman, H.M. Nordin, B.W. Leitch, S.M. Hanlon. Diffusivity of hydrogen isotopes in the alpha phase of zirconium alloys interpreted with the Einstein flux equation. *Journal of Nuclear Materials*, nº 510 2018: 337-347.
22. Sholl, David S., y Janice A. Steckel. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Wiley, 2009.
23. Ortega, Verónica Villa. Pseudopotenciales transferibles para elementos de transición en la teoría del funcional de la densidad. 2017.
24. The Siesta Group. User's Guide SIESTA 4.1-b4. 2018.
25. D. E. Jiang, Emily A. Carter. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles. *Physical Review B* 70 2004.
26. Vineyard, George H. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Phys. Chem. Solids* 1957.
27. Bruzzoni, P., y R.C. Pasianot. A DFT study of H solubility and diffusion in the Fe-Cr system. *Computational Materials Science*, nº 154 2018.
28. Shen Wang, Jun Xiong Da Li, Qiang Zeng, Min Xiong, Xiaosong Chai. Comparison of two calculation models for high entropy alloys: Virtual crystal approximation and special quasi-random structure. *Materials Letters Elsevier* 282 2021.
29. V.O. Kharchenko, D.O. Kharchenko. Ab-initio calculations for structural properties of Zr-Nb alloys. *Condensed Matter Physics* 16, nº 1-8 2013.
30. G. Schaumann, J Volkl, G. Alefeld. The Diffusion Coefficients of Hydrogen and Deuterium in Vanadium, Niobium, and Tantalum by Gorsky-Effect Measurements. *Physica Status Solidi* 42, nº 401 1970.
31. V.L. Gelezunas, P. K. Conn, R. H. Price. The Diffusion Coefficients for Hydrogen in B-Zirconium. *Journal of The Electrochemical Society* 1963.
32. Pasianot, V.P. Ramunni y R.C. No publicado.
33. Lu Wei, Gao AnYuan, Liu YueLin, Dai ZhenHong. Diffusion behaviors of hydrogen isotopes in niobium from first-principles. *Physics, Mechanics & Astronomy* 55, nº 12 2012: 2378-2382.

34. Varvenne, Céline, Fabien Bruneval, Mihai-Cosmin Marinica, y Emmanuel Clouet. Point defect modeling in materials: Coupling ab initio and elasticity approaches. *Physical Review*, nº 88 2013.
35. Pasianot, Roberto C. On the determination of defect dipoles from atomistic simulations using periodic boundary conditions. *Philosophical Magazine Letters* 2016.
36. Adib J. Samin, David A. Andersson, Edward F. Holby, Blas P. Uberuaga. First-principles localized cluster expansion study of the kinetics of hydrogen diffusion in homogeneous and heterogeneous Fe-Cr alloys. *Physical Review B* 9 2019.
37. V.P. Ramunni, M.I. Pascuet, N. Castín, A.M.F. Rivas, *Computational Materials Science*, 110146 2020
38. G. Simonelli, "Simulación por computadora de defectos puntuales en Fe, Mo y Cr", tesis doctoral UBA, Dic. 1998.

9. ANEXO 1

Teniendo en cuenta lo especificado en la sección 4.3.5, respecto a que las láminas son paralelas a las caras de los cubos, además de que contienen la misma cantidad de sitios T (que además estos son equivalentes), y que hay pares de láminas (contiguas) unidas por saltos $\omega_1 + \omega_2$, y otros pares por ω_3 , el flujo puede analizarse como una superposición de líneas de corriente, donde el plano π_1 es atravesado por $(\omega_1 + \omega_2)$, el plano π_2 es atravesado por $2\omega_3$, el plano π_3 por $2\omega_3$, y el plano π_4 por $(\omega_1 + \omega_2)$, y después se repite la secuencia.



Es decir, se da la siguiente secuencia: D_1 - D_2 - D_2 - D_1 donde D_1 representa la difusión por los caminos ω_1 y ω_2 en paralelo, y D_2 representa la difusión por los dos caminos en paralelo ω_3 . Sin alterar el resultado final, esto también puede entenderse como D_1 - D_1 - D_2 - D_2 , o bien, D_1 - D_2 pero con láminas del doble de ancho.

A su vez, el coeficiente de difusión efectivo perpendicular para una sucesión de láminas apiladas es:

$$\frac{1}{D} \approx \sum \frac{1}{D_i}$$

Esto resulta en que:

$$\frac{1}{D_H} = \alpha \left(\frac{1}{2K_3} + \frac{1}{K_1 + K_2} \right)$$

Siendo K_i la frecuencia de saltos asociada a cada posición, y el valor de α se deduce al pedir que la expresión reproduzca el resultado conocido de difusión en un medio homogéneo detallado en la sección 4.2 cuando los saltos son todos equivalentes, es decir $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$:

$$D = \frac{2}{3} x^2 K = \frac{2}{3} \left(\frac{A_0^2}{8} \right) K$$

De esta forma se despeja que α vale:

$$\alpha = \frac{12}{A_0^2}$$

Reemplazando se obtiene:

$$\frac{1}{D_H} = \frac{12}{A_0^2} \left(\frac{1}{2K_3} + \frac{1}{K_1 + K_2} \right)$$