



**INSTITUTO DE  
TECNOLOGIA**

**PROF. JORGE A. SABATINI**

**UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL  
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN**

**CIENCIA Y**

**TECNOLOGIA**

**DE MATERIALES**

**ESTUDIO DE LA INTERDIFUSIÓN  
ENTRE ALEACIONES DE BASE Zr  
Y ACEROS INOXIDABLES  
MARTENSÍTICOS DE  
USO NUCLEAR**

**Carlos E. Ararat Ibarquen**

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

**Estudio por medio de LIBS de la interdifusión entre  
aleaciones en base Zr y aceros inoxidables martensíticos  
de uso nuclear**

**Por**

**Lic. Qca. Carlos Eduardo Ararat Ibarquen**

**Director: Dr. Manuel Iribarren  
Codirector: Dr. Eduardo Vicente**

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

**República Argentina  
2013**

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
CENTRO DE INFORMACION C A C

## **Agradecimientos**

Quería agradecer en especial al director y codirector de esta tesis los Drs. Manuel Iribarren y Eduardo Vicente, al Grupo Difusión, especialmente a los Drs. Nicolás Di Lalla, Rodolfo Pérez, Carolina Corvalán y al ing. Ernesto Previtali de la universidad tres de febrero por haberme ayudado, permitido trabajar cómodamente y aprender en todo este tiempo.

También quería agradecer al personal de la Unidad de Actividad Materiales, particularmente a los integrantes de Metalografía y Microscopia Electrónica.

Al personal del Instituto Sábato sobre todo a Ana María Monti y Ricardo Carranza por su dedicación, buena predisposición y comprensión.

A todos los profesores por haberme aguantado durante mi cursado, a mis compañeros y compañeras, por que con ellos tuve la oportunidad de crecer. A mi familia que desde la distancia siempre ha orado por mi bienestar.

**DEDICATORIA**

*A mi esposa y amiga incondicional Marcela Isabel que tanto amo*

*A mi máma Silvia y mi papa Luis Eduardo por dar gran parte de su vida para que sea una  
persona de bien*

## INDICE

	<i>Pag.</i>
Agradecimientos	
Dedicatoria	
I. RESUMEN	
II. ABSTRACT	
III. Glosario	
I. INTRODUCCION	1
1.1. Reactores nucleares tipo CANDU.	1
1.1.1. Materiales de los reactores CANDU.	4
1.1.2. El Zirconio (Zr) y sus Aleaciones	4
1.1.3. Los Aceros Inoxidables en la industria nuclear	5
1.2. Teoría de Difusión.	7
1.2.1. Primera y segunda Ley de Fick	8
1.2.2. Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura	10
1.2.3. Fuente Instantánea.	11
1.2.4. Fuente constante o concentración superficial constante	11
1.3. Fenómenos de difusión en el Zr	12
1.4. Fenómenos de difusión entre aleaciones de zirconio y aceros inoxidables.	16
1.5. Obtención de perfiles de concentración.	18
1.5.1. Métodos directos.	18
1.5.2. Métodos indirectos.	19
1.5.3. Métodos no destructivos	19
1.5.4. Valores medibles con cada método.	21
1.6. Espectroscopia de plasma inducida por láser ( <i>láser induced Breakdown Spectroscopy, LIBS</i> )	22
1.6.1. Esquema del equipo	24
1.6.2. Ventajas desventajas del LIBS.	25
1.6.3. Interacción de del pulso láser con la materia	26
1.6.4. Ablación láser.	28
1.6.5. Ablación con láseres de pulsos cortos	29
1.6.6. Equilibrio termodinámico local del plasma. ( <i>local thermodynamic equilibrium, LTE</i> )	31
1.6.7. Medición de la temperatura del plasma	33
1.6.8. LIBS y sus aplicaciones.	35
1.7. LIBS en estudio de Difusión.	36
1.8. Objetivo del trabajo.	36
2. METODOLOGIA	38
2.1 Características de las aleaciones	38
2.1.1. Aleación Zr 2,5%Nb en peso	38
2.1.2. Acero Inoxidable	39
2.2 Preparación de los pares de difusión	40
2.2.1. Preparación superficial de las aleaciones.	41
2.2.2 Tratamiento térmico de adhesión de las aleaciones.	42
2.3 Depósito químico sobre la aleación Zr2.5Nb	43
2.4 Encapsulado de los pares de difusión.	44
2.5. Técnicas metalográficas.	45
2.5.1. Revelado de las aleaciones de partida	45
2.5.2. Revelado del par de difusión	45

2.5.3.	Observación por microscopia de los pares de difusión.	45
2.4.3.1.	Microscopia óptica.	46
2.4.3.2.	Microscopia electrónica de barrido <i>MEB</i> .	46
2.6.	Obtención de los perfiles de concentración.	47
2.6.1.	Descripción del equipo <i>LIBS</i> .	47
2.6.2	Determinación de los perfiles y cálculo de coeficientes de difusión.	49
3.	RESULTADOS.	51
3.1.	Observación de las micrografías.	51
3.1.1.	Efecto del tratamiento térmico en las aleaciones.	51
3.1.2.	Microestructura de la zona de interdifusión del sistema Zr <sub>2</sub> ,5Nb / ASTM 410.	54
3.2.	Uso de la Técnica <i>LIBS</i> .	62
3.2.1.	Obtención e interpretación de los espectros.	65
3.3.	Obtención de los perfiles de difusión.	68
3.4.	Calculo del coeficientes de difusión a partir de los perfiles de interdifusión obtenidos por <i>LIBS</i> .	75
3.5.	Calculo del coeficientes de difusión de Fe y Cr a partir de los perfiles de difusión a dilución infinita obtenidos por <i>LIBS</i> .	81
4.	DISCUSION.	85
4.1.	Análisis global de los resultados de este trabajo.	85
4.2.	Breve análisis de la evolución de la morfología de las aleaciones involucradas.	85
4.3.	Optimización de los parámetros de medición del equipo de <i>LIBS</i> .	88
4.4.	Análisis de los perfiles de difusión.	92
5.	CONCLUSIONES	94
6.	PUBLICACIONES Y CONGRESOS	95
7.	ANEXOS	96
ANEXO A.	Partes principales de un reactor nuclear	96
ANEXO B.	Mecanismos de difusión.	97
ANEXO C.	Norma NE 10088 para aceros inoxidables.	99
ANEXO D.	Diagramas de fase.	102
ANEXO F.	Patrones de emisión de los elementos presentes en el sistema Zr <sub>2</sub> ,5Nb / ASTM 410 M.	109
8.	REFERENCIA BIBLIOGRAFICA	119

## I. RESUMEN.

En este trabajo se empleó la espectroscopia de ablación inducida por láser (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy LIBS*) para analizar pares de difusión del sistema Zr-2,5%Nb / acero inoxidable ASTM 410 M. A tal fin, se obtuvieron pares por difusión en alto vacío y posteriormente, se realizaron tratamientos térmicos a diferentes tiempos y temperaturas entre 600 y 900° C. Se puso en funcionamiento y se optimizaron los parámetros básicos de un equipo comercial de LIBS (Ocean Optics 2500+) para obtener la repetibilidad y reproducibilidad de los espectros de emisión con el fin de analizar los elementos presentes en distintos sectores de la muestra. Se trazaron perfiles de concentración de Zr, Fe, Nb, Cr principalmente, mostrando como avanzan estos elementos dentro de sus respectivas matrices y se aplicaron las soluciones de las ecuaciones de Fick a dichos perfiles para obtener valores cuantitativos de las velocidades de difusión de elementos rápidos como el Fe, Cr y Ni en la matriz de Zr-2,5%Nb; resultados que fueron similares a los obtenidos por trabajos similares utilizando otras técnicas de análisis. Adicionalmente se realizó el seguimiento de la evolución microestructural de los materiales base utilizados y del par de difusión. Como resultado final de este trabajo se aplicó por primera vez esta técnica a estudios de interdifusión en materiales nucleares, resultando una herramienta poderosa para futuros estudios en difusión.

## II. ABSTRACT.

In this work *Laser Induced Breakdown Spectroscopy LIBS* was used to analyze the diffusion in Zr-2, 5% Nb / stainless steel ASTM 410 M couples. These couples were obtained by means high vacuum annealing and then, different annealing diffusion were realized at temperatures between 600 and 900°C. A commercial *LIBS Ocean Optics 2500* was put into operation and basic parameters were optimized in order to improve the repeatability and reproducibility of the emission spectra of the elements involved in different sectors of the sample. Concentration profiles of Zr, Fe, Nb and Cr were obtained and an initial approach of the material movement in Zr-2.5%Nb and stainless steel was realized. Mathematical solutions for Fick's equations were applied to these profiles to obtain quantitative values of the velocities of fast diffusers such as Fe, Cr and Ni in Zr-2, 5% Nb matrix, these results were corroborated with literature values obtained by other techniques. Additionally, the evolution of the microstructure of the materials involved was analyzed. Finally, this work to point out the powerful tool of LIBS technique for future interdiffusion studies and it was applied for the first time in nuclear materials diffusion.

### III. GLOSARIO.

CANadá	Deuterio	Uranio	CANDU
Reactor de agua pesada presurizada			PHWR
Microscopia Electrónica de transmisión			MET
Microscopia Electrónica de Barrido			MEB
Ancho ala altura medio del pico ó <i>Full Width Half Maximum</i> ,			FWHM
Grados Celsius			°C
Grados Kelvin			K
Microsegundos			µs
Nanosegundo			ns
femtosegundo			fs
Minutos			min
Horas			h
Longitud e onda			λ
Mililitros			mL
Electrón voltios			eV
Gramos			g
Función trigonométrica Seno			sen
Angulo			θ
Distancia			d
Tiempo de retardo			t <sub>d</sub>
Neodymium-doped yttrium aluminium garnet			Nd-YAG
Dispositivo de carga acoplada ó <i>Charge-Coupled Device</i>			CCD
Micrómetros			µm
Nanómetros			nm
Centímetro			cm
Milímetro			mm
Metros cuadrados			m <sup>2</sup>
Centímetros cúbicos			cm <sup>3</sup>
Energía de dispersión de rayos X			EDS
Mega páscales			MPa
Julios			J
Kilojulios			kJ
Milijulios			mJ
Logaritmo natural			Ln
Alfa			α
Beta			β
Gamma			γ
Delta			δ

## I. INTRODUCCIÓN.

### I.1. Reactores nucleares tipo CANDU.

El reactor nuclear CANDU<sup>1</sup> es un tipo de reactor de agua pesada presurizada (PHWR sus siglas en inglés) diseñado a finales de los años 1950 y en los años 1960 por una asociación entre *Atomic Energy of Canada Limited (AECL)* y la *Hydro-Electric Power Commission of Ontario (conocida como Ontario Power Generation)*, así como varios participantes de la industria privada. El acrónimo CANDU es una marca registrada de *Atomic Energy of Canada Limited*, de la expresión *CANadá Deuterio Uranio*, en referencia a su moderador de neutrones de óxido de deuterio (agua pesada) y su utilización de uranio natural como combustible [1,2,3].

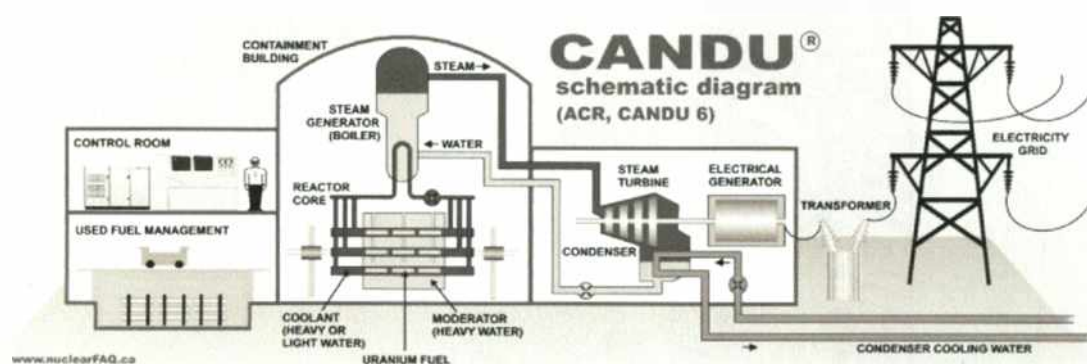


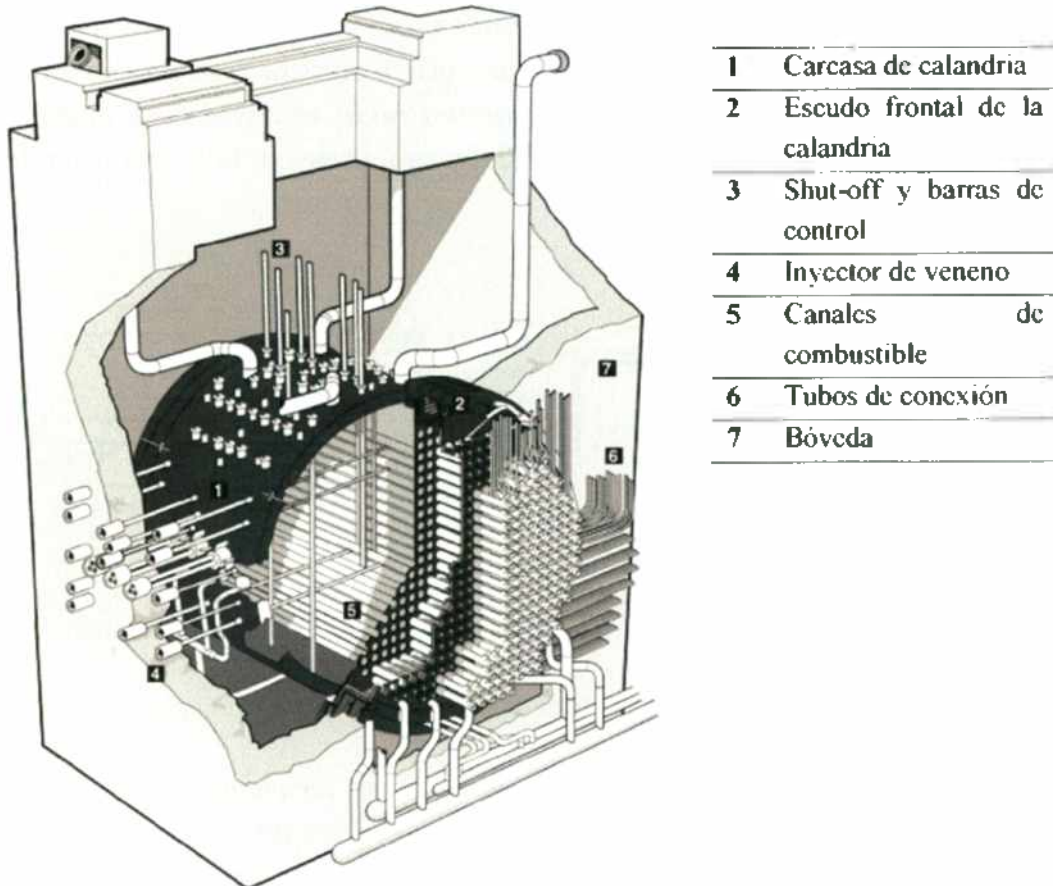
Figura I.1. Disposición de una central eléctrica de potencia con un reactor nuclear tipo CANDU

El reactor está diseñado de modo que no requiere grandes recipientes de presión, puesto que los utilizados habitualmente en los reactores de agua ligera son extremadamente caros, y requieren de una industria pesada de la que carecen muchos países. En su momento, Canadá tampoco disponía de ella, y diseñó el reactor para no necesitarla, la figura 1.2, se muestra de manera esquemática, las partes principales de este tipo de reactores.

Este tipo de reactor utiliza como combustible óxido de uranio natural no enriquecido (0,7% de U-235) que va en forma de pastillas en el interior de tubos de una aleación de zirconio, que es relativamente transparente a los neutrones. Estos tubos están dispuestos en un armazón de 37 tubos 50 cm de largo; a esta armazón se le conoce como elemento combustible. 12 de dichos elementos combustibles se introducen dentro de un tubo de

<sup>1</sup> Existen varios tipos de reactores nucleares. Los reactores utilizados en Centrales nucleares para la generación de energía eléctrica pueden ser: a) *Reactores de Agua en Ebullición (BWR, Boiling Water Reactor)*: utilizan agua natural purificada como moderador y refrigerante, y uranio enriquecido como (3-5% del isótopo fisible U-235 y el resto es el isótopo no-fisible U-238); b) los *Reactores de Agua a Presión (PWR, Pressurized Water Reactor)*, utilizan agua a gran presión como refrigerante y agua o grafito como moderador. El reactor CANDU está dentro de esta categoría, pero utiliza uranio natural como combustible (0,7% del isótopo fisible U-235 y el resto es el isótopo no-fisible U-238). Para lograr una reacción nuclear autosostenida se emplea agua pesada (D<sub>2</sub>O) como moderador y refrigerante.

presión, también de una aleación de zirconio (generalmente de una aleación de Zr-Nb) hasta un total de 380 tubos dispuestos de un tanque de acero (inoxidable) llamado calandria. El sistema de refrigeración se realiza por medio de un flujo de agua pesada ( $D_2O$ , óxido de deuterio). El circuito de refrigeración primario ubicado dentro del edificio de contención, consiste en dos, tres o cuatro circuitos (“loops”) conectados al reactor, cada uno conteniendo una bomba de circulación principal y un *Generador de Vapor*.



[http://www enterprisesaskatchewan.ca/AECL-love](http://www.enterprisesaskatchewan.ca/AECL-love)

Figura 1.2. Reactor Nuclear CANDU

El reactor calienta el agua que entra a aprox. 250 °C y atraviesa de abajo hacia arriba los elementos combustibles saliendo del reactor por las toberas principales a una temperatura aproximada de 300 °C (figura 1.3). En este tipo de reactor el agua no hierve pues trabaja a una presión interna de 2250 psi. Esta presión se mantiene mediante un dispositivo llamado *presurizador* conectado al circuito primario. El agua que sale del reactor se bombea a los generadores de vapor y pasa por unos tubos en forma de “U” en el interior de los mismos, volviendo luego a ingresar al reactor [1, 2].

Esto significa que puede funcionar sin necesidad de costosas instalaciones para el enriquecimiento de uranio, beneficioso para la mayoría de países menos desarrollados

debido a que no podían permitirse instalaciones de enriquecimiento, y por ello un acceso razonable al uranio enriquecido [2]

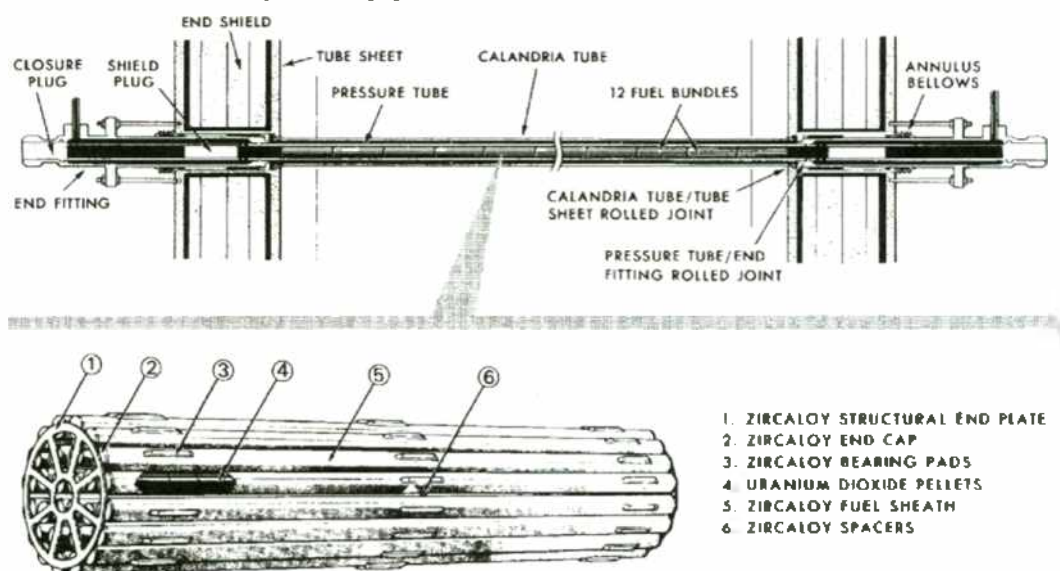


Figura 1.3. Canal y elemento combustible simple para un reactor tipo CANDU [3].

Las barras de control penetran en la calandria verticalmente, y un sistema secundario de apagado consiste en inyectar una solución de nitrato de gadolinio en el moderador. El moderador de agua pesada, que circula a través del cuerpo de la calandria, también produce algún calor residual.

Puesto que el conjunto moderador del reactor se mantiene a temperatura y presión relativamente bajas, el equipo para controlar y actuar en el núcleo es bastante menos complejo. Sólo tiene que afrontar la alta radiación y el alto flujo de neutrones. En especial, las barras de control y el equipo de emergencia son más sencillos y más fiables que en otros tipos de reactores [1, 4]

Tabla 1.1. Materiales del reactor CANDU [5, 6]

Zircaloy-2, Zircaloy-4 y Zr-2,5%Nb	Vainas donde se aloja el combustible nuclear. Tubos de presión que se introducen dentro de la calandria
UO <sub>2</sub> (óxido de uranio)	Pastillas de combustible nuclear de uranio natural (no enriquecido): 99,3% U-238 y 0,7% U-235.
D <sub>2</sub> O (agua pesada)	Moderador y/o refrigerante del reactor.
Aceros inoxidables (martensítico y austenítico)	Componente de la carcasa interna del reactor.
Cadmio	Barras de control de la reacción nuclear.
Aceros al carbono	Componente principal de la carcasa de calandria externa. Blindaje de la radiación gamma.
Hormigón	Bóveda

### 1.1.1. Materiales de los reactores CANDU.

Los materiales con los que están contruidos los reactores de tipo CANDU son diversos y cada uno de ellos cumple con una o varias tares de acuerdo al diseño y especificaciones del fabricante. En la tabla 1.1, se mencionaran los materiales más representativos que conforman las partes principales de este tipo de reactores (*Anexo A*). Además, se hará énfasis en las aleaciones de zirconio y los aceros inoxidables martensíticos, materiales de interés del presente trabajo.

### 1.1.2. El Zirconio (Zr) y sus aleaciones.

El zirconio (Zr) es el material utilizado por excelencia en los reactores PWR (reactores de agua a presión) y PHWR (reactores de agua pesada a presión) debido a sus buenas propiedades mecánicas, baja sección eficaz de captura neutrónica (poco absorbente de neutrones lentos o térmicos), y su buena resistencia a la corrosión. Presenta dos fases cristalinas:  $\alpha$ , hexagonal compacta (hcp) estable a temperaturas menores a 863°C; y  $\beta$ , cúbica de cuerpo centrado (bcc) estable desde la temperatura mencionada hasta la temperatura de fusión: 1855°C.

Se desarrollaron varias aleaciones comerciales de base Zr siendo las más comunes (porcentajes en peso): Zircaloy-2 (1,5% Sn – 0,3% (Fe+Cr+Ni) – 0,1% O), Zircaloy-4 (1,5% Sn – 0,3% (Cr+Fe) – 0,1% O) y las aleaciones Zr-Nb. En particular, la aleación Zr-2,5%Nb se utiliza en los tubos de presión de los reactores CANDU [7].

En las aplicaciones tecnológicas y a las temperaturas de trabajo, encontramos en el caso del zircaloy, un material con una única fase, policristalino, con alta densidad de bordes de grano, y para el Zr-2.5%Nb, un material bifásico, con alta densidad de bordes de interfases (ambos constituyen caminos rápidos para la difusión) [8].

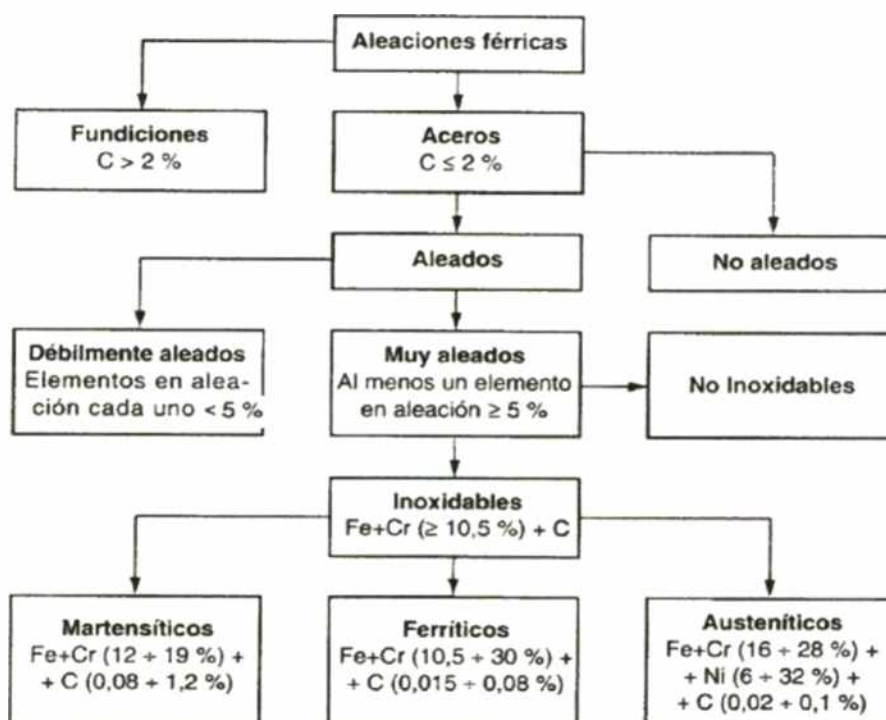
Las centrales nucleares argentinas, *Atucha I* y *Embalse* [8, 9], poseen elementos estructurales de zircaloy (vainas de elementos combustibles para ambos reactores) y Zr-2.5%Nb (tubos de presión para el reactor de Embalse) respectivamente, por lo cual estas aleaciones son de nuestro interés.

La mayoría de los cambios microestructurales que se producen en los materiales sólidos que determinarán sus propiedades en servicio, responden a procesos térmicamente activados y controlados por difusión. Bordes de grano (BG) y bordes de interfase (BI) son considerados cortocircuitos para la difusión, ya que por ellos el transporte de materia es mucho más rápido que en el volumen. A temperaturas en que esta última es prácticamente despreciable, una considerable cantidad de materia puede estar desplazándose por estos caminos rápidos, acelerando en forma asociada, fenómenos como: deformación plástica y corrosión a alta

temperatura, estabilidad de precipitados en una matriz, sinterizado, transformaciones en estado sólido en general, etc.

El estudio de crecimiento bajo irradiación y de termofluencia (*creep*) en aleaciones de base Zr es de gran importancia a fin de poder predecir la duración en servicio de componentes estructurales en instalaciones nucleares, tal como ocurre con los tubos de presión en los reactores tipo CANDU. La mayoría de los modelos desarrollados a tal fin están basados en la teoría de las velocidades absolutas de reacción. Dentro de esta aproximación los valores de las difusividades, tanto de vacancias como de intersticiales, determinan la magnitud del crecimiento y del *creep* a una dada temperatura. Al presente, la mayoría de los modelos utilizan valores de difusividades basados en estudios de autodifusión en volumen en Zr puro. Resulta entonces valioso señalar la importancia en la caracterización, desde el punto de vista de la difusión, de las distintas fases presentes y de los diferentes tipos de caminos rápidos: BG y BI en aleaciones de base Zr [7].

### 1.1.3. Los Aceros Inoxidables en la industria nuclear.



Otros tipos: Austeníticos al Cr, Mn, Ni  
Austeno-Ferríticos (Dúplex, Bifásicos o *Dual Phase*)  
Endurecidos por precipitación (PH, *Precipitation Hardening*)

Figura 1.4. Distribución de los Aceros [10].

Los aceros inoxidable, por su parte son aleaciones a base de hierro, cromo, carbono y otros elementos como níquel, molibdeno, manganeso, silicio y titanio, entre otros que les confieren una particular resistencia a algunos tipos de corrosión en determinadas aplicaciones industriales. En particular, la presencia de cada elemento en determinadas cantidades, produce diferentes variaciones en las características intrínsecas del material.

La norma *BS EN 10088-2 [11]* (norma internacional que define los aceros inoxidable por composición química, *Anexo C*), define los aceros inoxidable como aquellas aleaciones férricas que contienen cromo en una proporción mínima del 10,5%. La proporción de dichos elementos cambia de manera considerable las fases presentes, lo cual da lugar a la obtención de diferentes tipos de aceros. Existen cuatro grandes grupos para clasificar estas aleaciones: aceros austeníticos, ferríticos, martensíticos y duplex [12].

El desarrollo de los aceros al cromo 9-12% se originó en 1912 con la fabricación de un acero 12% Cr , 2-5% Mo para alabes de turbinas de vapor por Krupp y Mannesmann en Alemania. Sin embargo, en 1912-13 Brearley en el Reino Unido, al tratar de desarrollar aceros para altas temperaturas para cañones, descubrió accidentalmente que aceros martensíticos que contienen 13% Cr y 0,2% C no se oxidaban; la características de los aceros de alto cromo fueron también reconocido por Haynes en los EE.UU. y por Strauss y Maurer en Alemania aproximadamente al mismo tiempo. Los aceros martensíticos de alto cromo y alto carbono, eran duros y muy aptos para la cuchillería y vajilla en competencia con los aceros inoxidable austeníticos, así como para maquinillas de afeitarse, hojas de bisturí y herramientas y cojinetes resistentes al calor [13, 14].

Posteriormente se desarrollaron aceros al cromo con poco contenido de carbono (0,1% max) con la adición de cantidades pequeñas de otros elementos, que poseen mayores tensiones a la rotura combinada con buena resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas. Estos aceros serían considerados para su uso en plantas petroquímicas y químicas, turbina de aviones, industria del gas, industrias aeroespaciales y en centrales eléctricas de vapor las calderas y turbinas.

El estudio de los aceros inoxidable dentro de la industria nuclear partieron sobre la información que se tenía de los aceros inoxidable austeníticos y ferríticos/martensíticos de Cr-Mo de uso comercial, con composiciones principalmente 9-12% Cr, 1-2% Mo, 0,1-0,2% C y con pequeñas cantidades de V, Nb, W, Ni, etc. Desde 1930 los aceros inoxidable auténticos del tipo 9Cr-1Mo (T9) fueron los primeros materiales desarrollados para tal fin. Estos poseían una elevada tensión de fluencia a la rotura, lo cuales servían como materia prima para las estructuras de reactor y revestimiento de combustible. A partir de la década de 1970 se empezaron a considerar los aceros ferríticos para los reactores reproductores rápidos de fisión y después de los 70's, para aplicaciones en reactores de fusión. En general este tipo de aceros presentaron interés en comparación a los aceros inoxidable austeníticos debido a sus mayores conductividades térmicas y menores coeficientes de expansión; además presentaban excelente resistencia a la hinchazón anular generada por irradiación. Estas propiedades los convertían en principales candidatos para ambas aplicaciones hasta ese momento. Por ejemplo, los aceros inoxidable del tipo AISI 403 (12% Cr) como asimismo los aceros forjados con 9% Cr-1% Mo son utilizados para los accesorios de los extremos de tubos de presión de los reactores CANDU canadienses como también en los evaporadores y partes de los recalentadores de los reactores

Avanzados Refrigerados por Gas (AGR). Además, los aceros martensíticos de alto cromo han encontrado algunas otras aplicaciones en otros reactores térmicos y en los denominados reactores rápidos.

Desde mediados de 1980, países como Japón, EE.UU y también la Unión Europea han estado desarrollando aceros ferríticos/martensíticos que puedan reducir el impacto ambiental del acero irradiado y activado después de la vida útil de un reactor, en especial en un reactor de fusión. Estos nuevos aceros ferríticos/martensíticos de "baja activación" muestran comportamientos similares a los aceros convencionales y que al día de hoy ya están en servicio [10].

## 1.2. Teoría de la Difusión.

La difusión en estado sólido puede definirse como el mecanismo de desplazamiento o migración de átomos a través de la red cristalina, por acción de fuerzas de tipo físico o químico. Es decir, es un fenómeno de transporte que tiene lugar por el movimiento de los átomos en la red, bien por el mecanismo de migración de vacantes, que no producen distorsión en la estructura cristalina, o bien por un mecanismo intersticial que induce un movimiento de naturaleza aleatoria en la migración atómica.

Para poder oscilar, los átomos necesitan tener energía. En los materiales la energía requerida para causar la oscilación es proporcional a la temperatura absoluta del material. Cuando la temperatura es 0 K, no existe ninguna vibración y por tanto los átomos están en reposo en su posición de equilibrio. A medida la temperatura aumenta, la vibración de los átomos aumenta. La temperatura de un material es entonces un reflejo de la energía vibratoria promedio que poseen sus átomos. Algunos átomos pueden llegar a vibrar más energía que otros, dando lugar a temperaturas no uniformes en partes localizadas del mismo.

Cuando en un material existen vacancias, por efecto de la vibración no homogénea de los átomos que se encuentran cerca a ellas, puede suceder que un átomo se mueva un punto de red vacante. Si el material se interpreta como un modelo de esferas, esto es equivalente a que una de las esferas se mueva bruscamente y se pase a la posición contigua. A este movimiento de los átomos en la estructura del material se le llama difusión. La difusión depende de la vibración de los átomos alrededor de su posición de equilibrio y de la existencia de defectos. Como esa vibración depende de la temperatura del material, se concluye que la difusión es controlada por la temperatura. El movimiento (salto) de los átomos en un material puede describirse por medio de la ecuación de Arrhenius:

$$\text{Razón de movimiento (saltos / seg)} = C_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.1)$$

donde:

$C_0$  = Constante que depende de la naturaleza de los átomos que se mueven.

T = Temperatura absoluta (K).

R = Constante universal de los gases (1,987 cal/mol K).

Q = Energía de activación (cal/mol).

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

### 1.2.1. Primera y segunda Ley de Fick [15, 16].

Se dice que cuando átomos de un material difunden en una matriz, en dirección x, figura 1.5, el flujo de este componente en esa dirección estará dado por la ecuación:

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

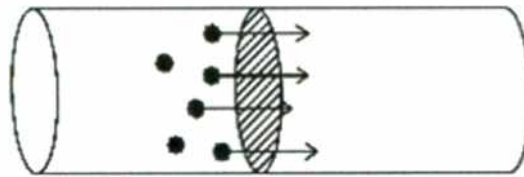


Figura 1.5. Esquema de flujo de los átomos (representado por puntos negros) en un material.

donde al factor de proporcionalidad  $D_i$ , se lo denomina coeficiente de difusión del componente  $i$ . Esta ecuación se llama **primera Ley de Fick** y muestra el hecho empírico de que el flujo se hace cero cuando la muestra se homogeniza. El signo menos indica que el flujo está dirigido de la zona de mayor concentración a la de menor concentración. Esta ley es formalmente idéntica a la de Fourier, de conducción del calor, que para el caso unidimensional de transferencia en la dirección x se expresa:

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

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

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

Si quisiéramos calcular coeficientes de difusión  $D$  disponiendo de la 1ª Ley de Fick, deberíamos encontrar un arreglo experimental en el cual tanto  $J$  como  $\nabla C$  sean accesibles a la medición experimental. Esto sólo es posible en casos muy especiales. La 1ª Ley es la expresión adecuada para tratar problemas en régimen estacionario, es típicamente empleada para problemas de difusión de gases a través de paredes metálicas.

Si la situación es tal que la concentración varía con el tiempo, que es el tipo de experiencia usual en el estado sólido, donde el gradiente, por débil que sea, disminuye con el tiempo, necesitamos una expresión que relacione el gradiente de concentración y la velocidad con que éste varía. Esto se logra combinando la 1ª Ley de Fick con una ecuación de balance de materia.

Consideremos una barra de sección transversal  $A$  y dentro de ella un elemento de volumen de espesor  $\Delta x$ , (Figura 1.6). Por simplicidad consideraremos en este desarrollo que la concentración varía solamente en la dirección  $x$ .

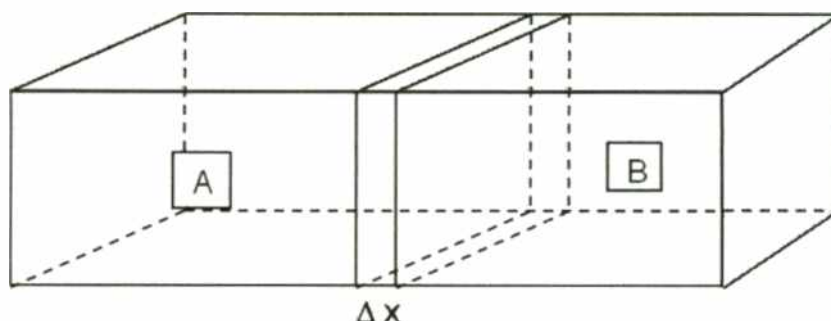


Figura 1.6. Dos materiales en contacto

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

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

ó expresada en función de la concentración:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La ecuación general de la difusión es una ecuación diferencial parcial de segundo orden. No puede ser resuelta analíticamente si  $D$  y  $\bar{v}$  (donde  $\bar{v}$  es la velocidad de arrastre) dependen de la concentración, por lo tanto de  $x$  y  $t$ . La solución se simplifica si  $D$  y  $\bar{v}$  son independientes de la concentración, lo que ocurre en los sistemas que permanecen químicamente homogéneos (por ej. autodifusión). En ese caso la ec.(1.10) resulta:

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

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

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

llamada **segunda Ley de Fick**. Esta es una ecuación homogénea que tiene diferentes soluciones analíticas correspondientes a las distintas condiciones iniciales y de contorno. Las soluciones expresan la forma del perfil de concentración o perfil de penetración  $C(x,t)$  y permiten el cálculo del coeficiente de difusión  $D$  a partir del perfil de concentración obtenido experimentalmente [16].

### 1.2.2. Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura.

La dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura obedece, en general, una relación de tipo Arrhenius:

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right) \quad (1.13)$$

donde  $R$  es la constante de los gases,  $T$  la temperatura absoluta,  $D_0$  el factor pre-exponencial o factor de frecuencia y  $Q$  la energía de activación del proceso. Los factores  $D_0$  y  $Q$  son los llamados parámetros de difusión o parámetros de Arrhenius y contienen la información de los factores físicos intervinientes en el proceso. El significado físico está dado por la teoría atómica de la difusión:

$$D_0 = \alpha \cdot a^2 \nu_D f_0 \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right) \quad (1.14)$$

$$Q = \Delta H_f + \Delta H_m \quad (1.15)$$

donde  $\alpha$  es un factor geométrico,  $a$  es el parámetro de red de la matriz,  $\nu_D$  es la frecuencia de Debye y  $f_n$  es un factor de correlación que aparece cuando hay correlación entre los saltos sucesivos del átomo que difunde.  $\Delta S_f$  y  $\Delta S_m$  son las entropías de formación de defectos y de migración de los mismos respectivamente.  $\Delta H_f$  y  $\Delta H_m$  son las entalpías de formación y migración de defectos. Un análisis más detallado de las ecuaciones de la difusión y sus condiciones de contorno e iniciales más frecuentes, puede ser consultado en [16].

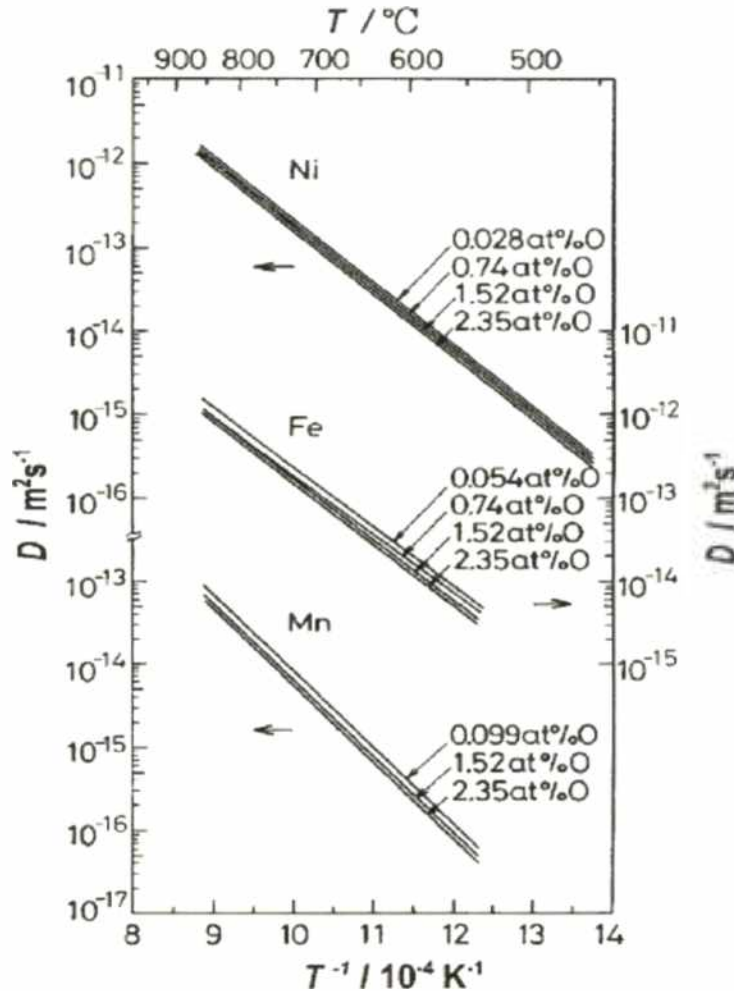


Figura 1.7. Grafico de Arrhenius para la dependencia del coeficiente de difusión de Fe, Mn y Ni para  $\alpha$ -Ti y Ti dopado con oxígeno [17].

En el gráfico de la figura 1.7 [17], muestra la representación lineal de la ecuación (1.13) donde relaciona la dependencia del coeficiente de difusión con respecto al inverso de la temperatura, en este caso de varios elementos (Ni, Fe, Mn) en la matriz de  $\alpha$ -Ti y Ti dopado con oxígeno. La pendiente de cada una de las rectas se puede determinar el valor de la energía de activación  $Q$  para cada sistema.

### 1.2.3. Fuente instantánea [16].

Una condición experimental que se debe satisfacer es la conocida como depósito delgado en muestra semi-infinita. El depósito delgado es la fuente constituida por una delgada capa del material a difundir, ubicado sobre la superficie de la muestra ( $x=0$ ) que inicialmente se encontraba libre de difundente,  $C(x,0) = 0$  para  $x>0$ . El espesor de la penetración por difusión debe ser en este caso mucho menor que el espesor de la muestra. La solución de la ecuación (1.13), conocida como "gaussiana", resulta:

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right) \quad (1.16)$$

donde:  $M$  es la cantidad de difundente depositado por unidad de área, y  $t$  es el tiempo medido a partir de  $t=0$ , durante el cual ocurrió el proceso de difusión a una temperatura fija  $T$ . Esta ecuación muestra que para un proceso de difusión en volumen, unidireccional en  $x$ , los perfiles de isoconcentración corresponden a planos paralelos a la superficie de la muestra,  $x = 0$ . Por lo cual la concentración medida a una profundidad  $x$  a partir de la superficie de la muestra es:

$$\langle C(x,t) \rangle = A \cdot C(x,t) \quad (1.17)$$

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

$$\frac{d\langle \ln(C) \rangle}{d(x^2)} = -\frac{1}{4 \cdot D \cdot t} \quad (1.18)$$

permite obtener finalmente  $D$ :

$$D = -\frac{1}{4 \cdot t \cdot \frac{d\langle \ln(C) \rangle}{d(x^2)}} \quad (1.19)$$

#### 1.2.4. Fuente constante o concentración superficial constante [16].

Si durante todo el tiempo que dura el experimento de difusión existe material a difundir en la superficie de la muestra, se considera que se tiene en  $x=0$  una fuente constante, donde  $C(0,t) = C_0$  para todo  $t$ . En esta situación, la solución de la ecuación es la llamada función error complementaria:

$$C(x,t) = C_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \quad (1.20)$$

El coeficiente de difusión  $D$  puede ser obtenido comparando la expresión de la concentración media con las mediciones experimentales de la distribución del difundente. Puede verse que para ambos tipos de soluciones (fuente instantánea y constante) el

argumento contiene la misma relación  $x^2/4Dt$ , característico de un proceso de movimiento aleatorio.

### 1.3. Fenómenos de difusión en el Zr

La difusión rápida de un soluto metálico en una matriz también metálica fue observada por primera vez para la difusión de Au en Pb por **Roberts-Austen [18]**. Esa medición constituye la primera experiencia cuantitativa en el campo de la difusión en sólidos y pudo realizarse gracias a la elevada velocidad de difusión del Au en Pb. En la década del 60 del siglo pasado, se encontró que algunos sistemas exhiben difusión muy rápida de ciertos elementos (*Anexo B*). El fenómeno de disolución y difusión intersticial térmicamente activado en los sistemas metálicos fue, por ese entonces, objeto de numerosos trabajos de investigación, utilizando particularmente Pb como solvente [19, 20]. En un intento de clasificar los sistemas que presentaban este fenómeno, se sugirió que una condición necesaria, pero insuficiente para la disolución y difusión intersticial, es que no exista superposición de núcleos iónicos [21]. **Hood [22]** sugiere otras condiciones importantes para ser tenidas en cuenta, como ser: la solubilidad del soluto en la matriz considerada, la electronegatividad y su valencia. Elementos de transición tales como Fe, Co y Ni, mostraron ser difusores muy rápidos en Ti, Zr, y Hf. Una revisión más reciente de este tema para  $\alpha$ -Zr se puede ver en [17].

A continuación se presenta el gráfico de Arrhenius de difusores rápidos en Zr (fases  $\alpha$  y  $\beta$ ) y para su comparación los correspondientes valores de autodifusión en cada una de las fases (figura 1.7). Si bien se muestran gráficos de Arrhenius rectos para la difusión de Co, Ni e Fe en el volumen de la fase  $\alpha$ , estos tres elementos presentan desviaciones de la linealidad. Sin embargo, el rango de temperaturas representado es lo suficientemente corto, limitado a uno cercano a la temperatura de transformación, siendo válido considerar un comportamiento lineal.

Aunque no están representados en la figura 1.9 [23], la velocidad de difusión en la fase  $\alpha$  de los elementos sólidos Fe, Co y Ni, que es relativamente similar a la velocidad de difusión de hidrógeno. El Cr, si bien muestra velocidades de difusión de alrededor de cuatro órdenes de magnitud inferiores que las velocidades correspondientes al hidrógeno, difunde en la matriz  $\alpha$  un orden de magnitud más rápido que el oxígeno.

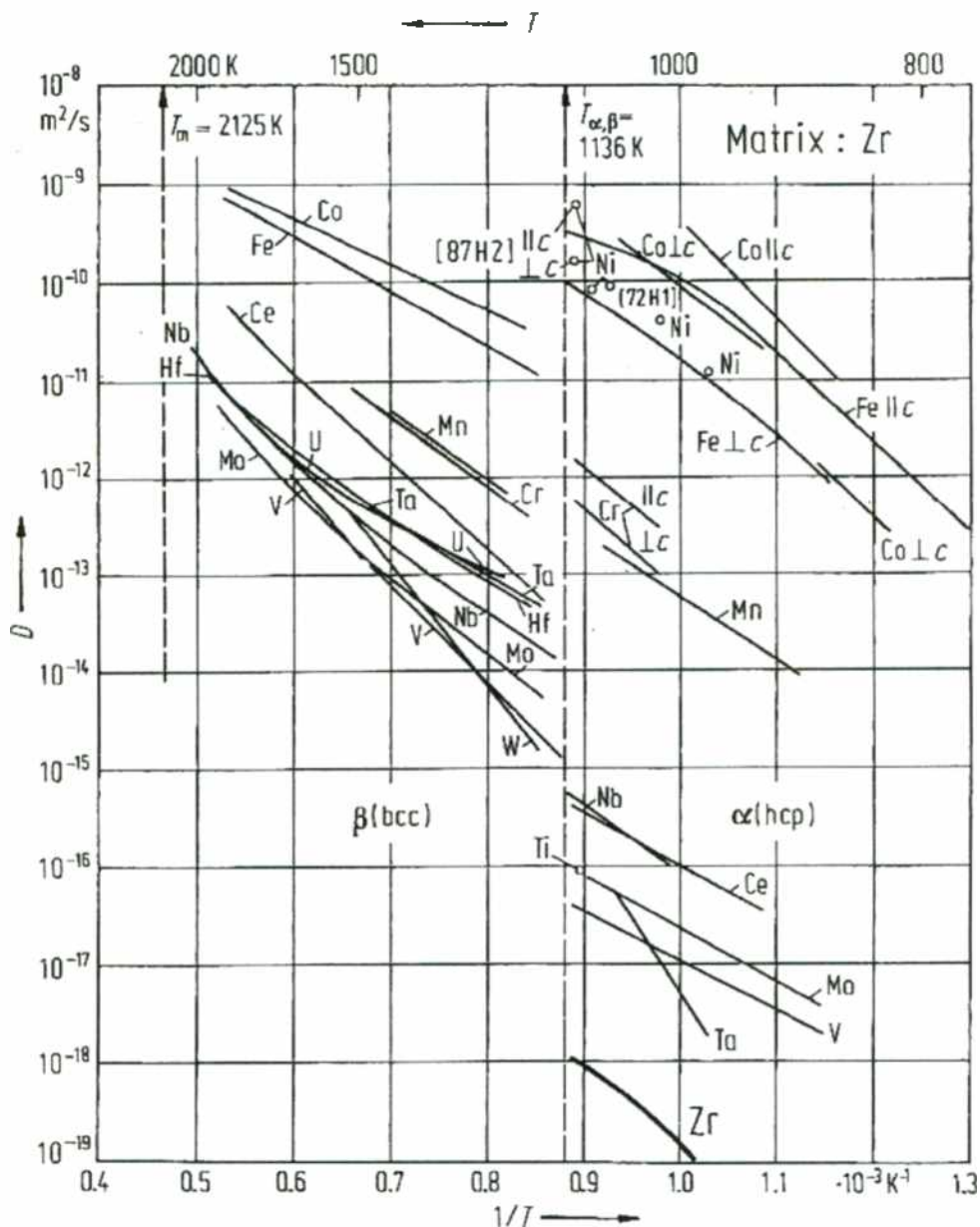


Figura 1.8. Auto y heterodifusión rápida en Zr puro y otros elementos como Co, U, V, Mn, Ni, Fe y Cr en las fases  $\alpha$  y  $\beta$  [23].

En la fase  $\beta$ , los elementos Co, Ni y Cr muestran valores de difusión entre dos y cuatro órdenes de magnitud superiores a los correspondientes a la autodifusión. A diferencia de la fase  $\alpha$ , todos estos elementos presentan un comportamiento lineal en los gráficos de Arrhenius, o sea, con una única energía de activación. Sin embargo se debe tener presente que para el caso del Ni, las mediciones realizadas en la fase  $\beta$  son escasas.

Queda evidenciado que la matriz de  $\alpha$ -Zr admite difusión rápida de determinados solutos. La velocidad de difusión de elementos como: Co, Ni, Fe y Cr [24] muestra valores entre cinco y ocho órdenes de magnitud superiores que los correspondientes a la autodifusión en volumen. Esto implica aceptar que dichos solutos pueden estar presentes en posiciones

parcialmente sustitucionales e intersticiales, lo que fue corroborado experimentalmente (para otros sistemas que muestran la misma característica de difusión ultrarrápida) en dos trabajos que involucraron técnicas distintas como la de difusión asistida por centrifugación y la técnica de TDPAC (*Time Differential Perturbed Angular Correlation*) [24]. Cabe acotar que estas investigaciones involucraron matrices y difusores que cumplen las mismas reglas de tamaño atómico, iónico, solubilidad y electronegatividad que los considerados en este trabajo.

Para el análisis de la relación velocidad de difusión-tamaño atómico, se presenta a continuación un gráfico de la variación de la velocidad de difusión en volumen de  $\alpha$ -Zr en función del radio atómico (figura 1.9). Los datos en monocristales se encuentran indicados mediante barras, siendo el valor límite superior indicativo de la difusión paralela al eje  $c$  ( $D_{||}$ ) de la estructura hcp de la fase  $\alpha$ , y el valor inferior perpendicular a dicho eje ( $D_{\perp}$ ). Asimismo queda evidenciada la característica anisotrópica de la difusión, siendo  $D_{||} > D_{\perp}$ .

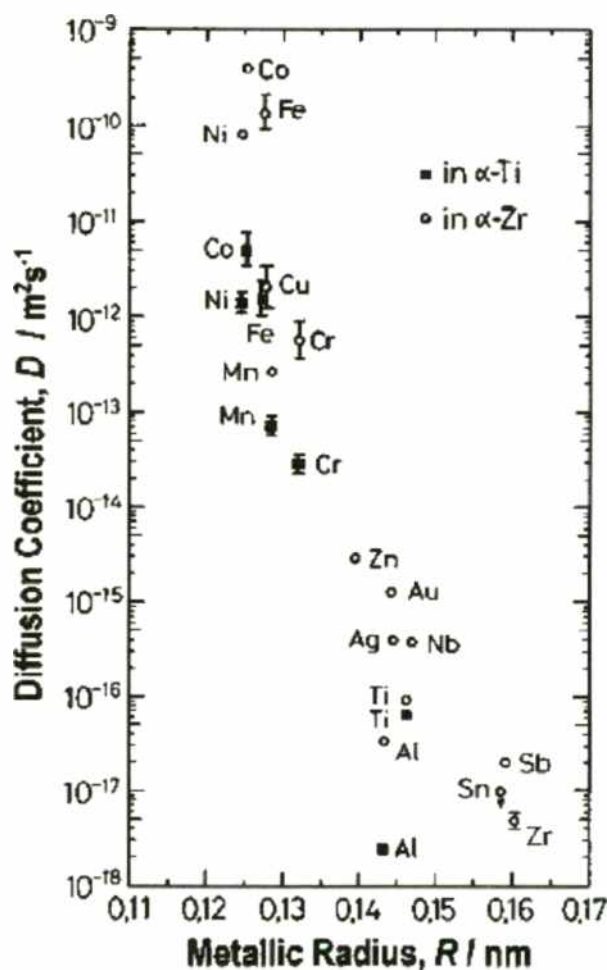


Figura 1.9. Difusividad vs. radio atómico a 1100 K en  $\alpha$ -Zr [17, 24].

En la figura 1.9 se puede apreciar la fuerte tendencia a disminuir la velocidad de difusión a medida que el radio atómico del soluto aumenta. Esto se verifica estrictamente al comparar los valores del conjunto Fe, Co, y Ni (con sus respectivos valores de radios atómicos muy próximos) con los valores de Cr; teniendo este último un radio atómico claramente superior posee una velocidad de difusión inferior.

Para el análisis de la relación difusión-solubilidad se presenta a continuación un gráfico de la variación de la velocidad de difusión en volumen de  $\alpha$ -Zr en función de la solubilidad, figura 1.10. Los datos en monocristales se encuentran indicados mediante barras, siendo el valor límite superior indicativo de la difusión paralela al eje c y el valor inferior perpendicular a dicho eje.

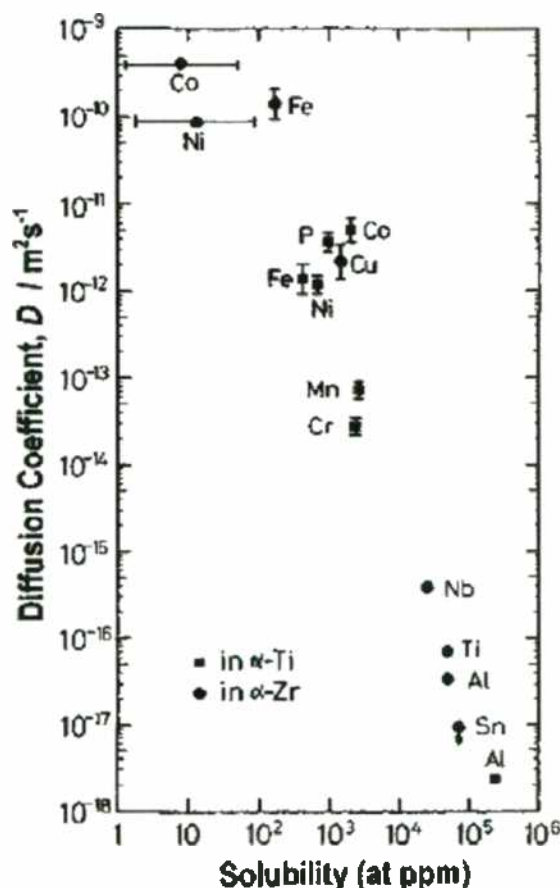


Figura 1.10. Difusividad vs. solubilidad a 1100K en  $\alpha$ -Zr [17, 24]

La figura 1.10 muestra una fuerte tendencia a disminuir la velocidad de difusión a medida que la solubilidad del difundente aumenta. Sin embargo, para elementos con valores de solubilidad en principio similares, como por ejemplo Fe, Co y Ni, esta relación no se verifica. De todos modos el análisis de los datos en conjunto permite aseverar que cuanto menor es la solubilidad del soluto en la matriz, mayor será su velocidad de difusión. De lo presentado anteriormente se puede inferir que la difusión de impurezas en  $\alpha$ -Zr de átomos de tamaño pequeño y baja solubilidad, se caracteriza por ser rápida, operando un mecanismo con una fuerte componente intersticial.

A continuación se presentan en las tablas I.II y I.III los parámetros de difusión para los elementos anteriormente analizados en las fases  $\alpha$  y  $\beta$ .

**Tabla I.II.** Parámetros de auto y heterodifusión de Co, Ni y Cr en  $\beta$ -Zr

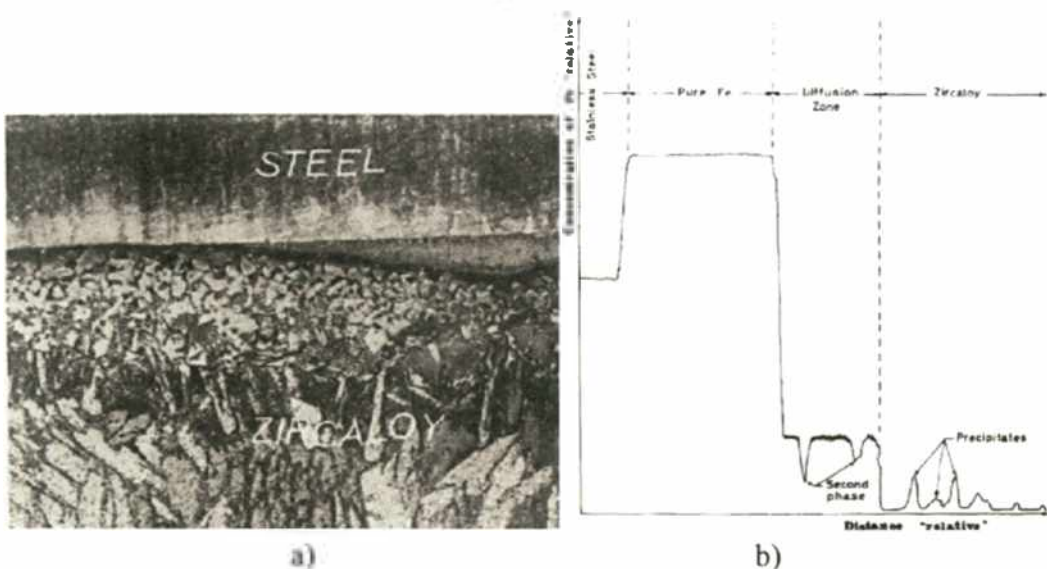
Elemento	Q [kJ/mol]	$D_0$ [ $m^2/s$ ]	Temperaturas [K]	Ref.
Co	218	$3,2 \cdot 10^{-7}$	1193-1973	[25]
Ni	121	$2,8 \cdot 10^{-6}$	1175-1448	[26]
Cr	142	$7,0 \cdot 10^{-7}$	1187-1513	[27]

**Tabla I.III.** Parámetros de auto y heterodifusión de Fe, Co, Ni y Cr en  $\alpha$ -Zr.

Elemento	Q [kJ/mol]	$D_0$ [ $m^2/s$ ]	Temperaturas [K]	Ref.
Fe	165	$3,9 \cdot 10^{-2}$	765-1193	[28]
Co	214	$3,8 \cdot 10^1$	825-1103	[29]
Ni	177	$3,7 \cdot 10^{-2}$	673-1123	[30]
Cr	126	$4,9 \cdot 10^{-7}$	838-623	[31]

#### 1.4. Fenómenos de difusión entre aleaciones de zirconio y aceros inoxidables.

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

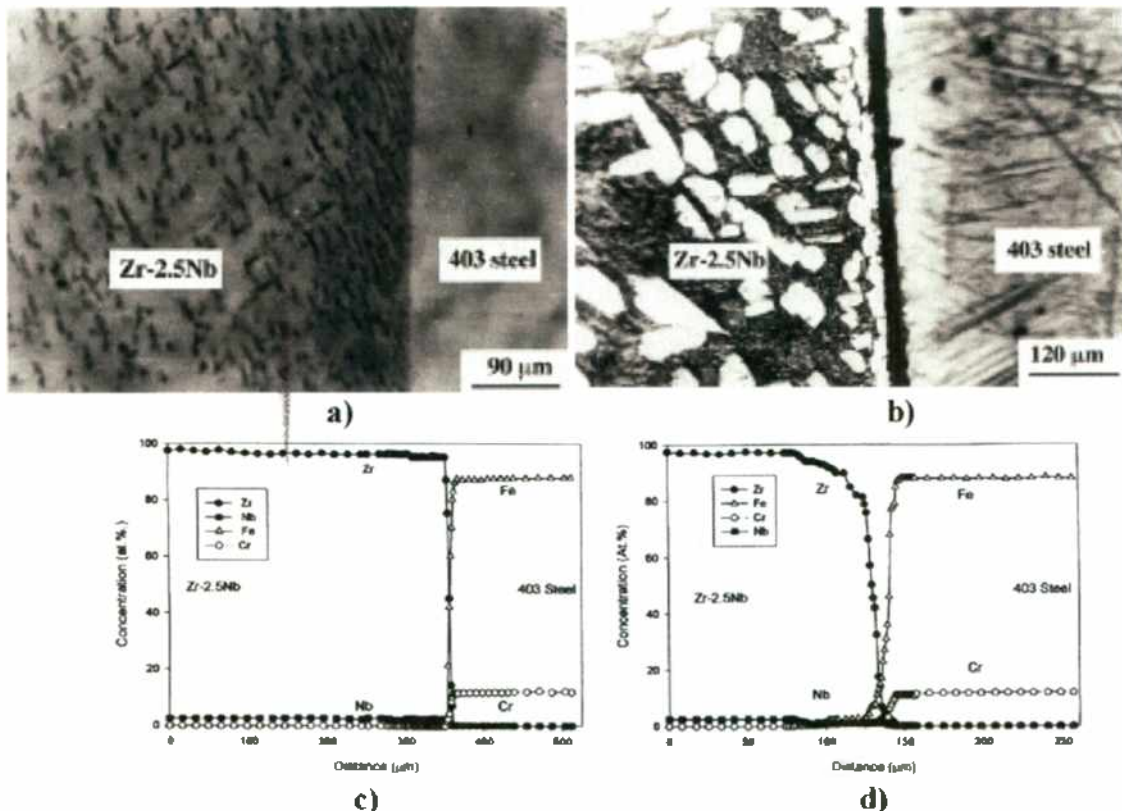


**Figura 1.11.** Micrografías del sistema Zircaloy-4 y acero inoxidable austenítico 304:

a) micrografía; b) perfil de Fe [32]

En vista de estas circunstancias, se han realizado estudios para intentar unir estos materiales en estado sólido. Esto implica uniones entre 50 y 70 % de la temperatura del material de mayor punto de fusión, con tiempos y presiones de contacto determinadas. **Shaaban et al.** [32, 33] y **Lucuta et al.** [34] ha llevado a cabo la unión por difusión directa entre Zircaloy-4 y Zircaloy-2 con el acero austenítico 304, observando por técnicas metalográficas la formación de compuestos intermetálicos frágiles en la zona de difusión, figura 1.11. Posteriormente, **Taouinet et al.** [35] han presentado un análisis de este sistema utilizando DRX como técnica complementaria para la identificación de las fases presentes.

Varios trabajos utilizan diferentes barreras de difusión para minimizar o prevenir la formación de compuestos frágiles y facilitar una buena unión estado sólido. **Bhanumurthy et al.** [36] han utilizado multicapas de Nb, Cu y Ni para la unión de Zircaloy-2 y aceros inoxidables austeníticos. **Waymen et al.** [37] han unido la aleación Zr-2,5%Nb con acero al carbono ASTM A106 B empleando una capa intermedia de Pt en el rango de temperaturas entre 1000 y 1250°C y un rango de presiones neumáticas de 9 a 35 MPa. Aunque estos estudios presentaron una unión satisfactoria, se confirmó la formación de los compuestos intermetálicos  $Pt_3Zr$  y  $Pt_{11}Zr_9$  en la zona de reacción.



**Figura 1.12.** Micrografías del par de difusión Zr-2,5% Nb / acero inoxidable ASTM 403:

a) y b) micrografías; c) y d) perfiles de interdifusión [7].

**Cooper et al.** [38] han realizado uniones directas de Zr-2,5%Nb con acero al carbono ASTM A 106B, sin el empleo de materiales intermedios. Sin embargo, en este trabajo no

se realizó una caracterización detallada de la microestructura en la interfase. **Bhanumurthy et al.**[7] también han logrado uniones directas entre Zr-2,5%Nb y acero inoxidable martensítico ASTM 403 en el rango de temperaturas 750-900°C, describiendo detalladamente los cambios microestructurales en los dos materiales y el crecimiento de  $\alpha$ -Zr en la zona de interdifusión (figura 1.12)

### 1.5. Obtención de perfiles de concentración.

Existen métodos que permiten obtener, en forma directa o indirecta, la variación de la concentración del difundente en función de la profundidad alcanzada en la matriz, luego de recocidos de difusión a temperaturas y tiempos fijos.

#### 1.5.1. Métodos directos.

Los métodos directos de análisis son destructivos y están basados en el análisis de la cantidad de material difundente que se encuentra en una capa de muestra difundida. Estas capas son seccionadas del par difusivo en forma sucesiva y en dirección perpendicular a la dirección de difusión. Después del seccionamiento, las muestras son analizadas químicamente.

Se basan en **técnicas de seccionamiento** normalmente mecánicos (torno de precisión, micrótopo o algún tipo de abrasión mecánica por frotamiento, figura 1.13).

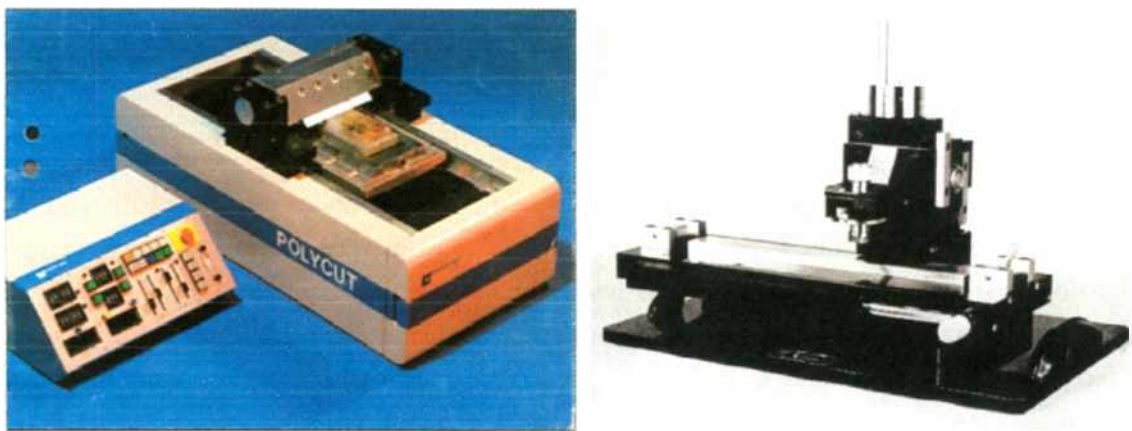


Figura 1.13. Equipos de seccionamiento mecánico.

Se utiliza además el **Peeling químico o electroquímico**. Ciertos metales son sensibles a la oxidación anódica. Secciones de unas pocas decenas de Angstroms pueden ser removidas aprovechando esta propiedad. El **Ion Beam Sputtering (IBS)** es otra técnica de desbaste donde la esencia consiste en bombardear la muestra con iones de un gas inerte, generalmente argón. El número de átomos ionizados de la muestra que son arrancados por cada ion primario incidente es lo que se conoce como tasa de erosión (o tasa de sputtering). Los iones eyectados son incididos en una hoja, generalmente de maylar (material que no se degrada en vacío). En su superficie se acumula el material eyectado en el ángulo sólido subtendido por

dicha hoja. Luego de un período de acumulación, la porción de la hoja que estuvo expuesta es enrollada en un rodillo móvil y una nueva porción virgen es colocada para un nuevo período de acumulación. La cantidad de material recogido en cada sección de la folia es directamente proporcional al material presente en la capa erosionada durante el período de acumulación. Luego de obtener el seccionamiento, se realizan los análisis de composición correspondientes. Los más importantes son: **Análisis químico**, que se utiliza cuando se dispone de una gran cantidad de material para obtener resultados fiables, lo que los hace muy poco utilizados en la actualidad; o también, por la utilización de **radiotrazadores**. Si el difundente es un material radiactivo, la actividad del radiotrazador utilizado es proporcional a la cantidad total de difundente que hay en cada capa seccionada. Este método es el que brinda los resultados más fiables, aunque presenta los inconvenientes que el elemento cuya difusividad quiere determinarse debe tener un trazador de razonable vida media y baja actividad para favorecer su manipulación. Existen distintas variantes conocidas como métodos directos o de actividad residual (Gruzin). Este último método puede aplicarse además cuando la radiación a ser detectada cumple con la ley de absorción exponencial y el coeficiente de absorción lineal  $\mu$  es una cantidad definida y conocida.

### **1.5.2. Métodos indirectos.**

#### **1. Metalográficos.**

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

#### **2. Autorradiografías.**

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

#### **3. Decrecimiento de la actividad superficial o de un radiotrazador.**

Existen distintas variantes de los procedimientos de absorción, basados en que la intensidad de la radiación disminuye a medida que aumenta la profundidad a que va penetrando el radioisótopo, debido a la intensificación de la absorción de la muestra.

### **1.5.3. Métodos no destructivos.**

Entre los métodos de determinación no destructivos están la **Espectroscopía de fotoelectrones y de electrones Auger**, poco usada dado que las profundidades desde las cuales los electrones detectados pueden escapar son de algunas pocas decenas de Å, y la **Retrodispersión de iones (RBS)**, aplicable para la difusión de un elemento más pesado que la matriz, sin necesidad de ser un isótopo radioactivo. Aquí el par difusivo es irradiado con un haz de iones monoenergéticos colimado. Los iones son retrodispersados en forma elástica, quedando luego de la colisión con una energía que depende de la masa del átomo blanco (mayor energía para colisiones con átomos del difundente que es más pesado) y de la profundidad a la que ocurrió la colisión. Con un detector de estado sólido, colocado en ángulo trasero, se obtienen los espectros de energías de los iones retrodispersados por el par difusivo. Pueden usarse además **reacciones nucleares**, empleadas para medir la difusión de elementos de masa atómica pequeña (H, Li, C, N, O, F, Al, Si, P), dado que se usan iones livianos de aproximadamente 2 MeV para los cuales la sección eficaz de reacción es muy pequeña para blancos de  $M > 40$ , debido a la repulsión coulombiana. Se produce, entonces, la reacción, formándose un núcleo compuesto en un estado excitado, que decae emitiendo una partícula característica cuya energía disminuye al ir atravesando el material, de forma tal que al llegar a la superficie tendrá una energía menor cuanto mayor sea la profundidad a la cual el núcleo compuesto (ión + difundente) del cual fue emitida, se encuentre. La resolución en profundidad es del orden de 0.1  $\mu\text{m}$ , pero puede ser mejorada hasta 200-500 Å cuando la reacción nuclear es una resonancia, es decir, cuando la sección eficaz de reacción tiene un pico estrecho centrado en una energía de la partícula incidente determinada.

**Microanálisis sobre una sección transversal.** El perfil de difusión se obtiene de la sección transversal a la dirección de difusión, disponiendo de un método que permita analizar pequeñas porciones (spots) de dicha sección, como por ejemplo los equipos en base al

**Microanálisis de Electrones Castaing.** Una óptica electrónica de 2 o 3 lentes, enfoca un haz de electrones, acelerados a  $\approx 5\text{-}40$  KeV, sobre la superficie. El tamaño del spot está determinado por la aberración de última lente, pero la resolución lateral está limitado por la dispersión de electrones en la muestra y la resolución en profundidad de sus penetraciones. La resolución típica es de 1  $\mu\text{m}$  pero puede ser mejorada hasta 100 Å en muestras muy finas (STEM: *Scanning Transmission Electron Microscope*). Los rayos X característicos de los elementos químicos presentes son emitidos (siguiendo la ley de Moseley) debido a la ionización de niveles atómicos profundos por los electrones incidentes. Se analizan las longitudes de onda de los rayos X (WDS: *Wave-length Dispersive Spectrometer*) o sus energías, con un detector proporcional de estado sólido (EDX: *Energy Dispersive X-ray Spectrometer*). La intensidad de los rayos X da un valor absoluto de concentración del difundente por comparación con standards de material puro, después de hacer ciertas correcciones, que deben ser verificadas experimentalmente.

**SIMS (*Secondary Ions Mass Spectrometry*).** Es posible aplicar el método de SIMS al análisis de una sección transversal. En la actualidad estos equipos vienen provistos con un

cañón de iones capaz de proveer un haz submicrónico. En esta modalidad el haz arranca átomos de la superficie de la muestra solamente, sin desbastarla a través del proceso de *sputtering*, esto evita los problemas mencionados al describir el método de IBS, pero la resolución, (que era de 50 a 100 Ångströms en IBS combinado con SIMS), es ahora del orden del micrón (para SIMS aplicado en la modalidad análisis de una sección transversal).

#### 1.5.4. Valores de coeficientes de difusión en sólidos medibles con cada método.

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

**Tabla 1.IV.** Valores de los coeficientes de difusión accesibles con los diferentes métodos.

Método	$\Delta x$	$D(m^2/s)$
Seccionamiento con torno	10 - 250 $\mu m$	$10^{-15} - 10^{-10}$
Pulidora	1 - 100 $\mu m$	$10^{-17} - 10^{-11}$
Micrótopo	1 - 10 $\mu m$	$10^{-17} - 10^{-12}$
Peeling electroquímico	50 nm	$10^{-20} - 10^{-17}$
IBS	5 - 100 nm	$10^{-22} - 10^{-17}$
SIMS	1 - 100 nm	$10^{-23} - 10^{-17}$
Análisis de electrones Castaing	> 2 $\mu m$	$10^{-16} - 10^{-12}$
RBS	50 - 300 nm	$10^{-22} - 10^{-19}$
HIRBS	0.5 - 5 $\mu m$	$10^{-21} - 10^{-16}$
Reacciones nucleares	20 - 100 nm	$5 \times 10^{-21} - 10^{-16}$

Para cumplir esos requisitos, se deben medir entre 10 y 15 secciones de ancho  $\Delta x$ , ( $\Delta x$  será el espesor de cada capa en los métodos de seccionamiento, la resolución en profundidad en la detección de electrones secundarios para SIMS, etc.). Considerando un tiempo de recocido mínimo de  $10^3$  s (del orden del tiempo requerido para que una muestra macroscópica alcance la temperatura de difusión desde la temperatura ambiente) y un tiempo máximo de  $10^6$  seg, aproximadamente 3 meses (en el caso de usar radiotrazadores se usará 2 o 3 vidas medias como  $t_{máx}$ ), el rango de valores medibles por una técnica en particular estará dado por:

$$D_{máx-mín} = \frac{(10 - 15 \Delta x)}{8 t_{mín-máx}} \quad (1.21)$$

1966	Se emplea LIBS para análisis de Ni y Cr en sustratos metálicos de Fe	1999	Estudio con LIBS en la acumulación de metales traza en los dientes
1970	Se comparan regimenes de Q-Switch para su empleo en LIBS	2000	Primer reporte analítico que utiliza un láser de pulsos en femtosegundos para realizar LIBS
1972	Análisis de aceros empleando LIBS con Nd-YAG en modo Q-switch	2000	Demostración de LIBS en un rover de Marte de la NASA
1983	Aplicación de LIBS al análisis de aerosoles de materiales contaminados	2004	Utilización de filamentación en aire para realizar estudios a distancia en LIBS
1984	Se demuestra la aplicabilidad del LIBS en análisis de líquidos	2006	Aplicación de femto LIBS para el estudio de bacterias
1987	Se emplea LIBS como herramienta de diagnóstico en la industria nuclear	2008	Adaptación de LIBS para uso con detector en aplicaciones lab-On-a-Chip
1992	Se demuestra la aplicabilidad del LIBS para análisis a distancia	2009	Utilización de LIBS para detección de explosivos
1996	Se desarrolla el primer equipo portátil de LIBS para el análisis de contaminantes		

Se han realizado tres conferencias internacionales sobre los avances en el desarrollo de la técnica LIBS: Pisa, Italia (2000), Orlando, EEUU (2002), y Málaga, España (2004). El equipo de monitoreo autónomo (*Curiosity*) creado por la NASA (figura 1.14) y que llegó a Marte en 2012, dispone de varios equipos de análisis incluyendo un espectrómetro LIBS. Con este equipamiento se ha recolectado información acerca de la composición química de suelo del planeta.

Por otro lado, la utilización de pulsos láser de femtosegundos de duración con energías de cientos de milijoules, alcanzables actualmente, produce un efecto de autoenfoque del haz. Este hecho permite que el haz láser pueda viajar cientos de metros con muy poca divergencia, lo cual ha posibilitado desarrollar aplicaciones de análisis remoto de objetos que se encuentran a más de 100 m de distancia [44].

A continuación mencionaremos algunas generalidades de esta técnica. Se resaltarán sus ventajas y desventajas. Se hará referencia de las potenciales aplicaciones que tiene esta técnica en diferentes campos tanto de la ciencia como de la industria y, finalmente, se mencionarán algunos trabajos científicos realizados en el área de la difusión donde esta técnica es utilizada.

En el caso de análisis con iones retrodispersados, se debe cambiar 10-15  $\Delta x$  (la zona total de difusión estudiada) por la separación energética de las masas del difundente y la matriz divide el poder de frenado de acuerdo al ión utilizado. De acuerdo a esto los valores consignados como  $\Delta x$  en la Tabla IV para estos métodos, no corresponden al de una sección como en los casos anteriores, sino a todo el rango de penetración que puede ser medido, de allí el asterisco en esas cantidades.

### 1.6. Espectroscopia de ablación inducida por láser (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS*)

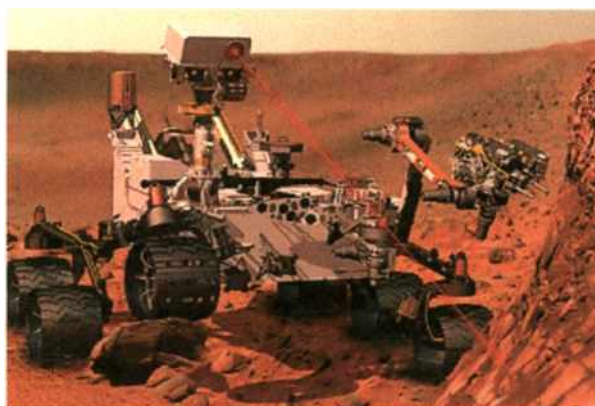
La técnica LIBS, que en sus siglas en ingles se dice *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, es una técnica que utiliza la emisión de átomos, moléculas y iones para identifica los elementos presentes en una sustancia. Esta técnica también es conocida con otros nombres como varios nombres:

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

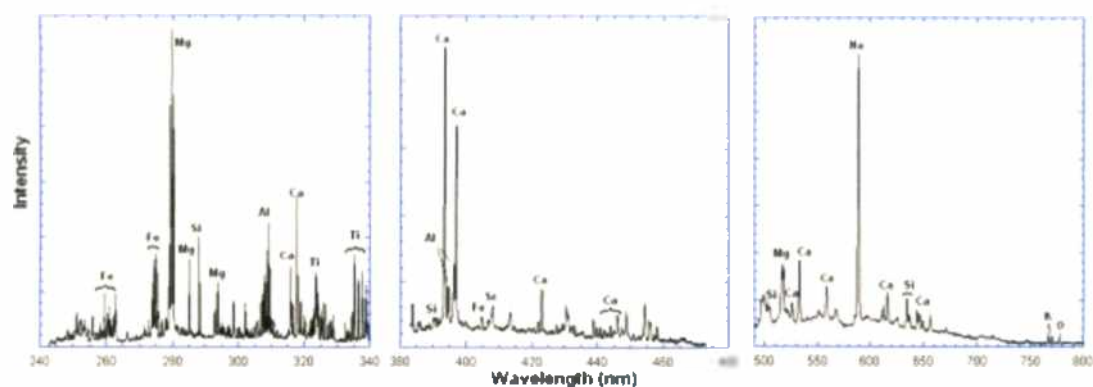
En este trabajo denominaremos esta técnica por las siglas *LIBS* como se mencionó al comienzo de esta sección ya que actualmente es la más conocida. Como se ha dicho anteriormente, esta técnica es un tipo de espectroscopia de emisión que emplea como fuente de excitación láseres de alta energía. Como el análisis lo realiza sobre la emisión en el plasma, la técnica tiene la capacidad de analizar cualquier sustancia independientemente del estado de agregación, ya sean sólidos, líquidos o gases, incluso en coloides como aerosoles, geles y otros. Debido a que todos los elementos de la tabla periódica emiten luz cuando son excitados convenientemente, la técnica LIBS puede potencialmente resolver la composición elemental de cualquier muestra [39, 40, 41]

Tabla 1.V. Reseña histórica del LIBS [42, 43].

Año	Suceso	Año	Suceso
1960	Primer láser en funcionamiento	1995	Múltiple-pulso LIBS reportado para el uso en muestras de acero
1962	Se emplea plasma generado por laser para analizar la composición de la superficie de un material sólido	1996	Se reporta el uso de LIBS empleado fibra óptica para conducir el haz láser
1964	Primer reporte de un plasma generado de un gas	1997	Aplicación del LIBS para identificar pigmentos en obras de arte
1964	Se inventa el láser de estado sólido Nd:YAG, láser mas empleado para realizar LIBS	1998	análisis de suelo subsuperficial por penetrómetros basados en LIBS



a)



<http://lukor.com/blogs/revistadeciencia/page/49/21012013>

b)

Figura 1.14. a) Imagen del *Curiosity*; b) espectro LIBS de diferentes muestras del suelo de Marte.

### 1.6.1. Esquema del equipo [41, 43].

En la figura 1.15 se presenta de manera esquemática el equipo LIBS. Consta de los siguientes dispositivos: una fuente de potencia que entrega energía a un láser de estado sólido (Nd:YAG *Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet*;  $Nd:Y_3Al_5O_{12}$ ) el cual genera pulsos láser de potencia (5 a 250 mJ) y duración variables (femto, nano o micro segundos); un lente colector para enfocar el haz de luz generada por el láser a una distancia determinada de la muestra. La muestra se coloca en un portamuestras que puede ser fijo o móvil, y que puede estar dentro de una cámara bajo vacío estático o dinámico, o bajo una atmosfera inerte. La radiación continua y discreta emitida por los electrones de las especies ablacionadas por el pulso láser, pasa a través de un lente recolector y luego es conducida a un espectrómetro por medio de una fibra óptica. Este espectrómetro consta de varios detectores los cuales cubren un rango de longitudes de onda y que, en conjunto, define el rango de detección espectral del equipo. La radiación receptada por el espectrómetro es transformada en señales eléctricas que son transportadas y almacenadas en un ordenador. El ordenador dispone de un algoritmo (*software*) que permite procesar estas señales y representarlas en un grafico espectral o espectro de emisión.

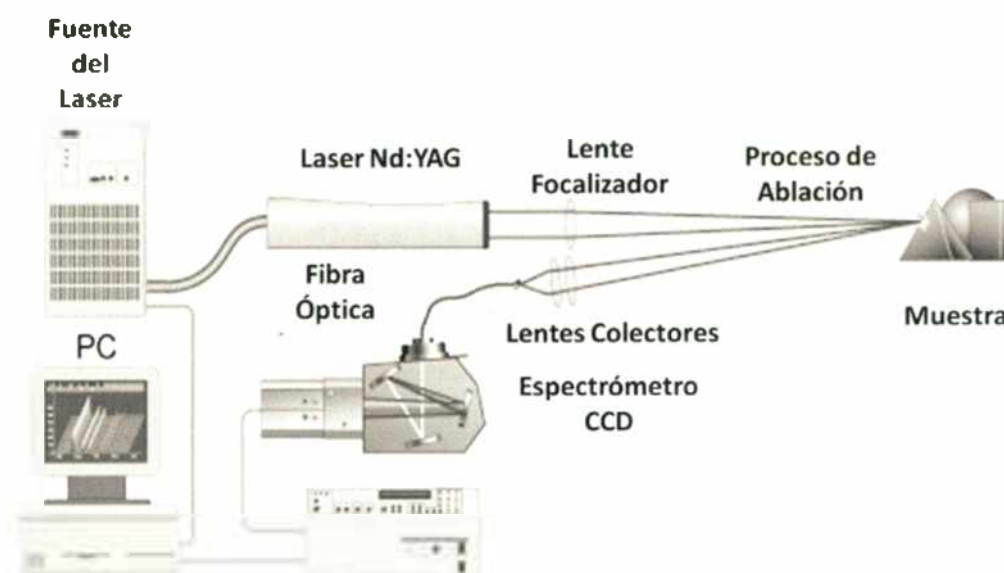


Figura 1.15. Esquema del equipo LIBS (*laser Induced Breakdown Spectroscopy*) [41]

### 1.6.2. Ventajas y desventajas de la técnica LIBS.

La técnica LIBS presenta varias ventajas en comparación con otras técnicas de determinación de composición elemental. Las más importantes son [41, 43]

1. Es un procedimiento rápido, no invasivo, ni destructivo (dependiendo del tamaño de la muestra y la zona de análisis).
2. Las muestras pueden estar en estado sólido, líquido o gaseoso.
3. No requiere de preparación previa de la muestra y ésta puede tener cualquier geometría.
4. Puede tener configuraciones portátiles, para eventuales utilizaciones en trabajos de campo.
5. Permite el análisis de materiales extremadamente duros, difíciles de digerir, disolver o físicamente inaccesibles (análisis remoto).
6. Permite el análisis en tiempos sumamente breves, prácticamente en tiempo real.

La técnica LIBS, como toda técnica analítica, presenta ciertas desventajas. Las más importantes son:

1. Los límites de detección están limitados por la intensidad del láser o por el rango de longitudes de onda del espectrómetro.
2. El análisis cuantitativo en LIBS normalmente está afectado por fenómenos de interferencia (incluyendo el efecto matriz).

Sin embargo, la técnica LIBS actualmente es un buen candidato en un amplio rango de aplicaciones industriales y medioambientales, tal como en detección de metales en aleaciones y en suelos, en caracterización de materiales en muestras arqueológicas y obras de arte, y en muchas otras aplicaciones.

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

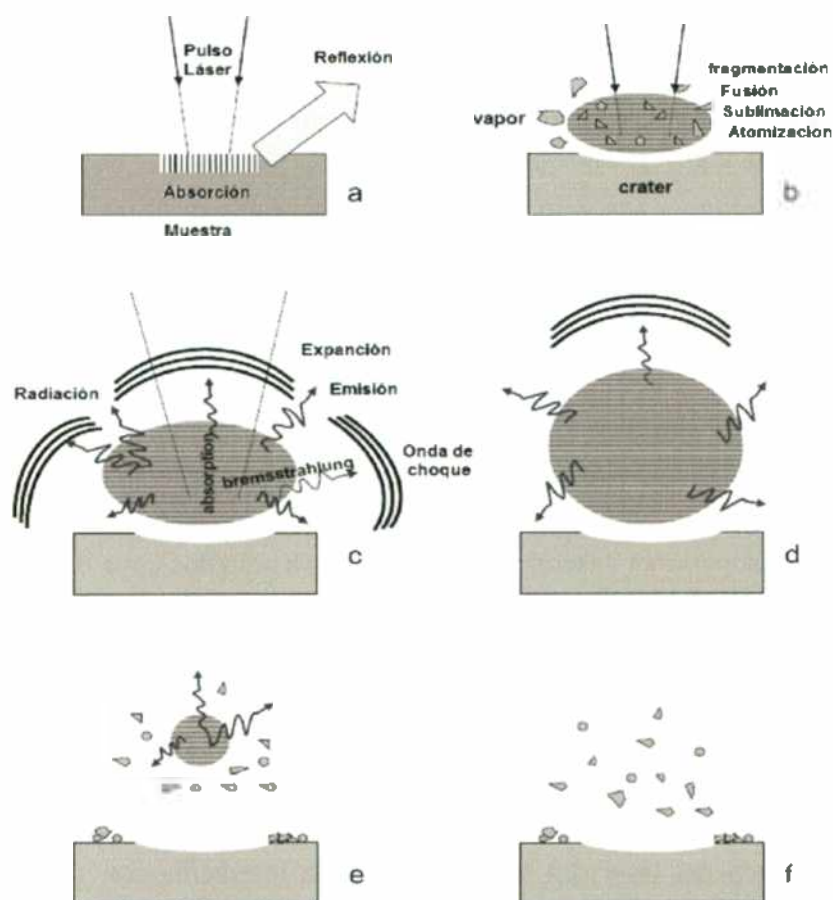
### 1.6.3. Interacción del pulso láser con la materia.

Cuando la radiación electromagnética emitida por un láser pulsado incide sobre la superficie de un material se producen diversos fenómenos: reflexión, transmisión, dispersión o *scattering*, y absorción. La energía absorbida por el material puede, a su vez, dar lugar a: emisión de luz (fluorescencia y/o fosforescencia), calentamiento, fusión y/o vaporización del material, generación de reacciones químicas, y/o generación de plasma. La presencia y eficiencia de uno u otro fenómeno dependerá de las propiedades del material, de la irradiancia del láser (definida como la potencia por unidad de área, medida en  $W/cm^2$ ) y de su longitud de onda. La duración del pulso láser puede variar típicamente entre unas decenas de microsegundos ( $10^{-6}$  s) a unos pocos femtosegundos ( $10^{-15}$  s). En general, se denominan láseres de pulsos largos a aquellos cuya duración es del orden de los microsegundos o superiores, láseres de pulsos cortos a aquellos cuya duración es del orden de los nanosegundos, y láseres de pulsos ultracortos a aquellos cuya duración es del orden de los picosegundos o femtosegundos.

En el caso de materiales sólidos no transparentes si la irradiancia es menor a  $10^4 W/cm^2$  la superficie del material absorberá parte de la luz (el resto será reflejada o dispersada por la superficie) en una región que puede variar entre 1 a 100  $\mu m$  dependiendo del material y de la longitud de onda del láser. La energía absorbida interactúa con los electrones de las especies que constituyen el material (átomos, moléculas), excitándolos, por ejemplo aumentando la energía cinética de los electrones libres en metales, o generando vibraciones en dieléctricos. La desactivación de estas especies puede dar lugar a la emisión de luz (fluorescencia o fosforescencia) o generar calor. Con estos valores de irradiancia cualquier cambio a nivel molecular o atómico que pueda presentarse en la muestra será reversible, siempre y cuando no se produzca algún tipo de reacción química irreversible. Si la irradiancia es superior a los  $10^9 W/cm^2$  el material se vaporiza violentamente y se produce el fenómeno de ablación el cual se describe en detalle a continuación [39, 41].

#### 1.6.4. Ablación láser.

El término ablación láser se refiere al proceso de remoción de material desde una superficie sólida cuando la misma es irradiada con un haz láser de adecuada irradiancia. En general el proceso de ablación esta acompañado por otros dos fenómenos: la generación de luz y de sonido. La emisión de luz se produce porque el material que interactúa con el láser es vaporizado violentamente, se rompen los enlaces de las estructuras que ligan a los átomos y estos se excitan e ionizan formando un plasma, Figura 1.16.



**Figura 1.16.** Secuencia de eventos en el fenómeno de ablación inducida por láser:

- a) interacción láser-materia, b) calentamiento, c) expansión y formación de la onda de choque, d) emisión y enfriamiento, e) y f) formación del cráter [42, 45].

Este plasma es extremadamente caliente (se ponen en juego temperaturas del orden de los 15.000 K). El incremento violento de la temperatura (a razón 750 K/ $\mu$ s) produce un incremento igualmente violento de la presión, del orden de  $10^8$  Pa, generándose así una diferencia de presiones entre la zona del plasma y la atmósfera que rodea a este. Este proceso genera una onda de choque que se percibe como un chasquido. El registro de la onda sonora que se produce durante la ablación láser ha dado lugar a la técnica

*Photoacoustic Induced by Laser Ablation*, LAIP, que puede ser aplicada por ejemplo para el control de calidad de limpieza de superficies o como método para determinar umbrales de ablación láser.

El umbral de ablación es un parámetro que se define como la mínima potencia por unidad de área necesaria para producir ablación. Este parámetro depende de las propiedades del material y de las características de la emisión del láser, particularmente la duración del pulso y la longitud de onda de irradiación. Las propiedades del material que determinan los valores de irradiancia umbral son básicamente su absorción a la longitud de onda de irradiación, el tipo de enlace químico que lo caracteriza, su tensión de evaporación y la rugosidad de la superficie de la muestras que afecta de manera considerable el umbral de ablación. En la figura 1.17, se observa la evolución del espectro obtenido para un acero tomado a distintas instancias de tiempo

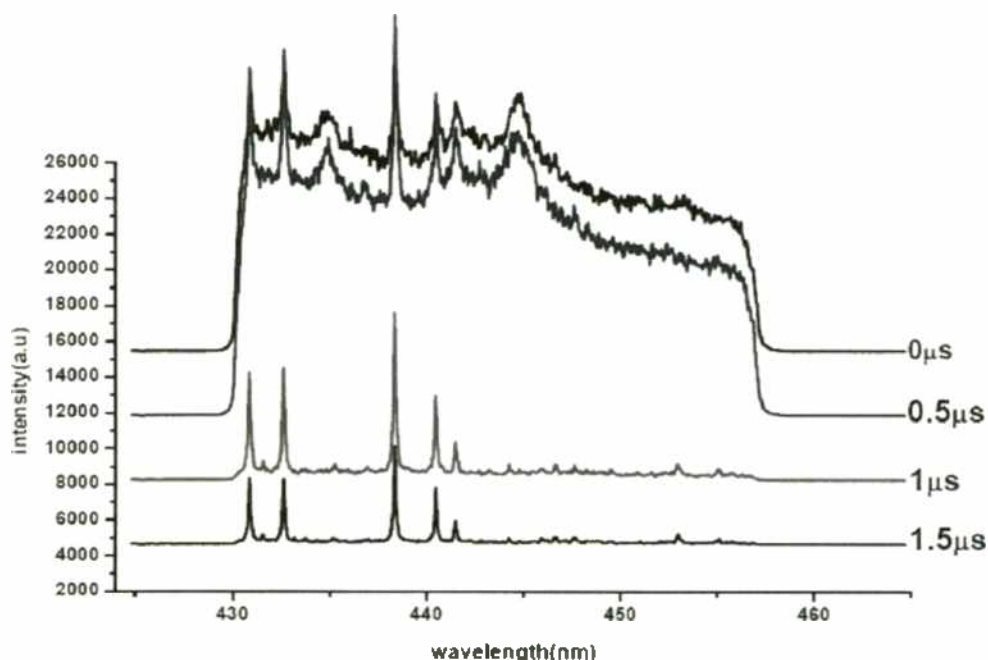


Figura 1.17. Espectros de emisión adquiridos en una muestra de acero a diferentes tiempos desde el impacto láser [46].

#### 1.6.5. Ablación con láseres de pulsos cortos.

La ablación con láseres de pulsos cortos genera cráteres que suelen no tener límites perfectamente definidos, con crestas y con material redepositado en los bordes y el fondo proveniente de resolidificación. La Figura 1.17 [41,46,47], muestra un ejemplo de esta situación, dependiendo el tipo de pulso del láser. Además, la forma y duración del plasma generado también son afectados. Ahora, dado que la región de ablación suele ser de mayor superficie que de volumen en el cráter formado, se define una zona afectada por el calentamiento (ZAC), que no solo se manifiesta superficialmente, si no también volumétricamente hacia el interior del material

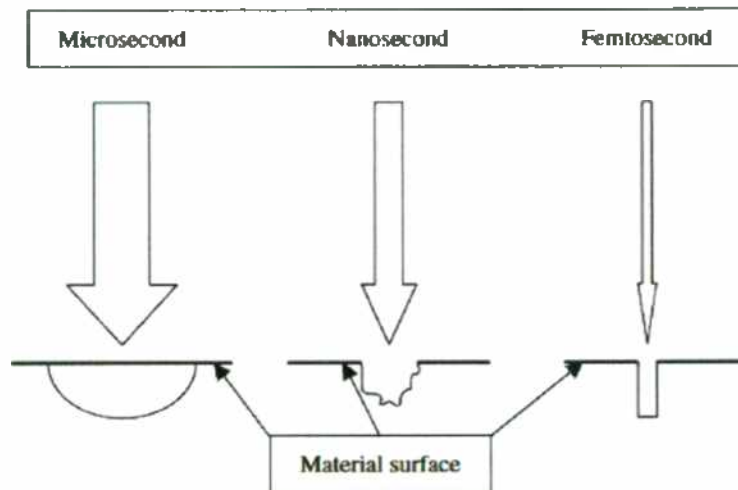


Figura. 1.18. Cráteres formados en la superficie para diferentes tipos de pulsos láser [45].

Este fenómeno ocurre debido a que el pulso láser incidente tiene una duración temporal mayor que el tiempo de difusión térmica del calor en el material. En lo que respecta al plasma generado por láseres de pulsos cortos se ha demostrado que durante los primeros nanosegundos de vida del mismo hay interacción con la zona final del pulso láser que lo generó. Esta interacción se denomina apantallamiento y provoca una disminución en la eficiencia de la energía depositada sobre la muestra. En otras palabras disminuye la eficiencia de ablación. Como se mencionó en la introducción durante el proceso de absorción la radiación electromagnética del pulso láser interactúa con los electrones de los átomos[41].

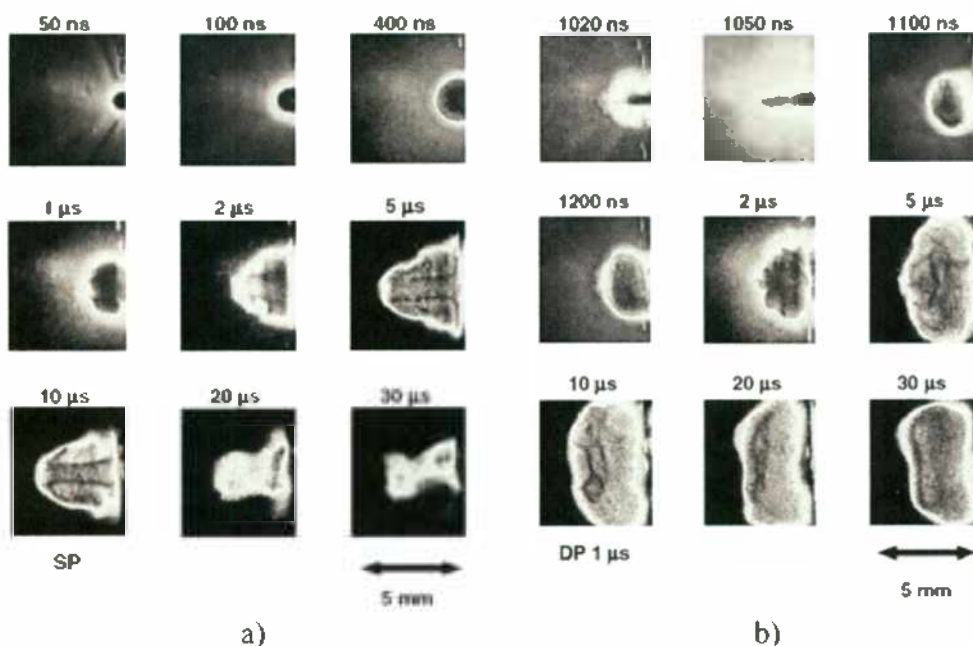


Figura 1.19. Evolución del plasma después del impacto de un pulso láser ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ , 170 mJ): a) 20 ns. b) 1  $\mu\text{s}$  [48].

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

$$w_2 \approx 2.44\lambda \frac{f}{w_1} \quad (1.22)$$

donde  $w_1$  es el diámetro del haz de láser antes de focalización,  $f$  es la longitud focal de la lente y  $\lambda$  la longitud de onda del láser. La cantidad de material ablacionado así como el tamaño del plasma formado depende de la potencia del láser, la fluencia, la longitud de onda del mismo y la duración del pulso. Por ende el tamaño y forma del cráter también se ven influenciados [42].

Como se ha mencionado anteriormente, la duración del pulso láser afecta de manera considerable la forma y duración del plasma, además, el volumen de muestra evaporado. La figura 1.19 [41, 48] muestra como varía el plasma a dos pulsos de láser diferentes. Esto trae como consecuencia que el espectro de emisión obtenido sea diferente. En la figura 1.20 puede verse el espectro de emisión de una lámina de titanio con láser en nano y en femtosegundos [49]. A pulsos cortos (femtosegundos), la intensidad de los picos es menor aunque presentan menor ruido de fondo, a diferencia del espectro obtenido a un pulso de láser en nano segundos donde se muestran una mayor intensidad de las líneas de emisión.

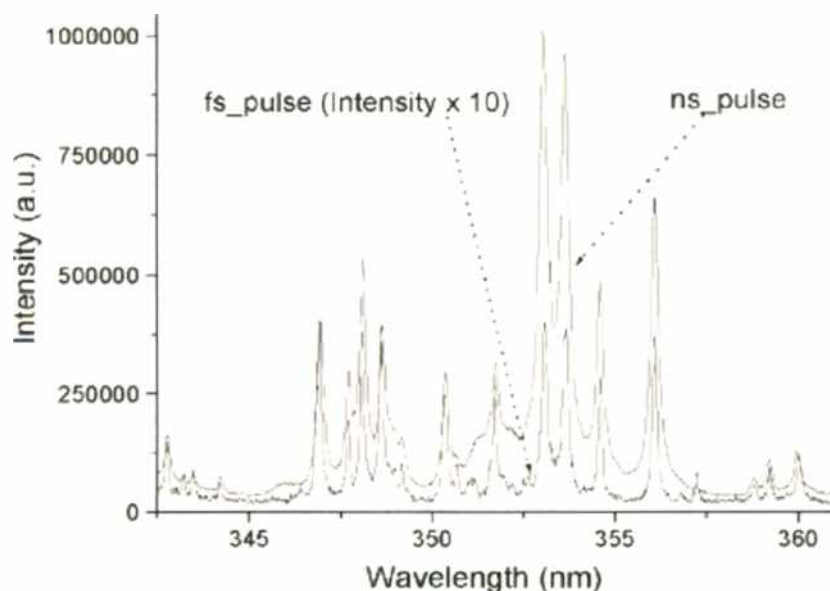


Figura 1.20. Espectros de emisión de Ti con pulsos láser de diferente duración (en ns y fs).

#### 1.6.6. Equilibrio termodinámico local del plasma. (*Local Thermodynamic Equilibrium, LTE*) [41, 43].

En el proceso LIBS, la evolución del plasma es un proceso largo comparado con los con los tiempos de vida media del pulso láser y de la emisión de radiación de las especies

presentes del material. Por lo tanto, la emisión de plasma no es una consecuencia directa del mecanismo de foto-excitación. Por lo tanto para explicar este fenómeno, se ha involucrado el proceso de excitación térmica de los electrones, que es un proceso secundario generado por la formación del plasma. Debido a la naturaleza de las partículas que componen el plasma, se esperaría que la excitación, evolución de la cinética, ionización y la distribución correspondiente a las energías emitidas por dichas especies sirvan para contribuir a la descripción total del estado del sistema. Estos fenómenos pueden ser descritos por las funciones de Planck, Maxwell, Boltzmann y Saha

La distribución de los diferentes estados energéticos de las especies presentes en equilibrio están definidas por la temperatura. El equilibrio termodinámico completo existe, cuando todas las distribuciones de dichas formas de energía son descritas a una misma temperatura. Este estado de equilibrio se conoce como equilibrio termodinámico local (o en inglés, *Local Thermodynamic Equilibrium LTE*). En este caso los procesos de colisión electrónica son más importantes que los procesos de emisión de radiación, de manera que la energía radiante de no-equilibrio se puede despreciar. Para cada punto, es posible encontrar un parámetro que satisface la temperatura de Boltzmann, y las distribuciones Saha y Maxwell. En consecuencia, la temperatura de excitación electrónica en el plasma,  $T$  y la densidad electrónica, son los datos que se utilizan para describir las características del plasma.

Con respecto a los constituyentes del plasma, es necesario distinguir entre los elementos químicos (cuya concentración se quiere medir en la muestra) y las especies que corresponden a diferentes etapas de ionización de un mismo elemento presente en el plasma. Por convención, la notación espectroscópica indica las especies ionizadas neutras y el primer estado de ionización. Por ejemplo, para el Pb, se designa como Pb (I) y Pb (II), respectivamente. Si es necesario, pueden incluirse los datos de estados de ionización más altos. En condiciones de LTE, la población de los niveles excitados para cada especie sigue una distribución de Boltzmann de la forma

$$n_i^s = \frac{g_i}{U^s(T)} n^s e^{-E_i/kT}, \quad (1.22)$$

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

$$U^s(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} \quad (1.23)$$

La condición de que los estados atómicos e iónicos deberían ser poblados y des poblados predominantemente por colisiones electrónicas en lugar de la radiación, requiere una

densidad de electrones que garantice una tasa de colisión a alta. El límite inferior de densidad electrónica correspondiente,  $n_e$ , está dada ( en  $\text{cm}^{-3}$ ) por el criterio McWhirter:

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} (\Delta E)^3 \quad (1.24)$$

donde  $\Delta E$  (en eV) es la energía de transición más alta para que la condición se cumpla y  $T$  (K) es la temperatura del plasma. Este criterio es una condición necesaria, aunque no suficiente para LTE y suele cumplirse durante las primeras etapas de vida de plasma. Sin embargo, es difícil de satisfacer para los estados donde  $E$  es grande. Para cualquier  $n_e$ , es posible encontrar altos niveles de excitación, donde los estados son lo suficientemente cercanos como para satisfacer la ecuación (1.23). En este caso, el plasma se dice que es parcial en LTE.

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

$$n_e \frac{n^{\text{II}}}{n^{\text{I}}} = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2} 2U^{\text{II}}(T)}{h^3 U^{\text{I}}(T)} e^{-\frac{E_{\text{II}}}{kT}} \quad (1.25)$$

### 1.6.7. Medición de la temperatura del plasma.

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

$$e_{ij} = \left( \frac{hc}{4\pi} \right) \frac{A_{ij} g_i}{\lambda_{ij} U^s(T)} n^s e^{-E_i/kT} \quad (1.26)$$

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

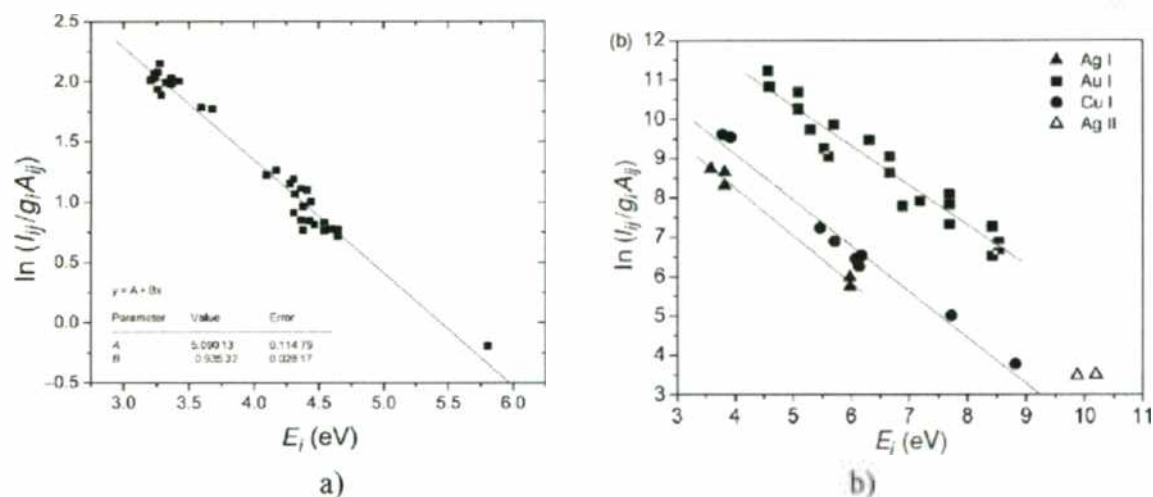
$$I_{ij} = n_i^s A_{ij} = \frac{A_{ij} g_i}{U^s(T)} n^s e^{-E_i/kT} \quad (1.27)$$

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

$$T = \frac{E_i - E_m}{k \ln \left( \frac{I_{ms} g_i A_{ij}}{I_{ij} g_m A_{ms}} \right)} \quad (1.28)$$

Una vez más, se utiliza la ecuación de Boltzmann (ecuación (1.21)) para relacionar la población de un nivel excitado  $i$ , la densidad  $n^s$  total de  $s$  especies en el plasma y la ecuación (1.26) para representar la intensidad de la transición de partida con el nivel  $i$ . Después de la linealización de la expresión (1.26), se obtiene:

$$\ln \frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}} = \ln \left( \frac{n^s}{U^s(T)} \right) - \frac{E_i}{kT} \quad (1.29)$$



**Figura 1.20.** Gráfico de Boltzmann para las líneas de emisión de:  
a) Fe en una aleación de Al, b) constituyentes de una muestra de joyería [40]

El trazado de la ecuación 1.29 de varias combinaciones de líneas de emisión atómica y iónica de un determinado elemento resulta en una línea cuya pendiente es inversamente proporcional a la temperatura de los electrones (cuando la fuente está en LTE), figura 1.20. Además, a partir de este dato puede obtenerse la densidad electrónica [40].

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

Teniendo en cuenta el plasma en equilibrio termodinámico local (LTE) descrito anteriormente (con una ventana temporal de la adquisición de la señal dada), la intensidad de dicha señal corresponde a la transición electrónica entre dos niveles energéticos  $E_f$  a  $E_i$ . Teniendo en cuenta las ecuaciones mencionadas en sección anterior, se puede relacionar la intensidad de la señal con la concentración por medio de la siguiente expresión:

$$\bar{I}_{ij} = FC^s A_{ij} \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{U^s(T)} \quad (1.30)$$

Donde  $C^s$  y  $F$  son la concentración de la especie y un factor constante, resultado de la normalización de las concentraciones de todas las especies presentes en la muestra respectivamente. Dicho factor  $F$  está asociado a la eficiencia del sistema colector del equipo. Al sacar logaritmos a ambos lados de la ecuación (1.31), y reemplazando los terminos de la ecuación general de la recta,

$$y = mx + q^s. \quad (1.32)$$

$$y = \ln \frac{\bar{I}_{ij}}{g_i A_{ij}}, \quad x = E_i, \quad m = -\frac{1}{k_B T}, \quad q^s = \ln \frac{C^s F}{U^s(T)}$$

Se obtiene entonces

$$\ln \frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}} = -\frac{E_i}{K_B T} + \ln \frac{FC^s}{U^s(T)} \quad (1.33)$$

Que es la forma lineal de la ecuación (1.30).  $I_{ij}$  es el área del pico de emisión, los valores de  $A_{ij}$ ,  $g_i$  y  $E_i$  son valores que obtienen por medio de bases de dato;  $U^s(T)$  es la función de partición obtenida experimentalmente dada por la ecuación (1.23) y  $T$  es la temperatura del plasma, que es obtenida de la ordenada al origen en el grafico de Boltzmann. Por tanto  $F$ ,  $C^s$  son los valores que se pueden determinar a partir de los datos anteriores.

Esta densidad electrónica esta intimamente relacionada con la concentración de las especies presentes en el plasma y por ende, con el volumen de muestra vaporizado. Por eso los parámetros de la LTE antes mencionados, así como las condiciones experimentales, se pueden determinar cualitativa, semi-cuantitativa y en algunos casos cualitativamente la cantidad de una determinada especie (relacionado a un elemento en particular) que compone una muestra. De manera cualitativa se emplea el LIBS para determinar la presencia o no de algún elemento de interés, en la industria automotriz, por ejemplo la técnica es utilizada para examinar de manera cualitativa la presencia de Sn, Ni, Pb y Cu en recubrimientos en cojinetes de autos y la relación Sr/Ca, Mg/Ca en muestras arqueológicas de dientes de *Homo Sapiens* [421]. En análisis cuantitativo, es muy común la utilización de curvas de calibración por medio de un estándar interno, el cual presenta una señal de emisión fija y de concertación conocida. En este caso se utiliza la relación entre la línea de emisión de la especie de interés y la línea de un estándar interno de concentración conocida. El trabajo de Sarkar [50], muestra curvas de calibración para la determinación de B y Li en suelo (figura 1.21). De la misma forma, se han realizado curvas de calibración para determinar composición de algunos elementos traza en aleaciones de Cu [51] y Cr en suelo [52]. También se reportan resultados para algunos aceros que son similares a otras técnicas de análisis como ICP o absorción atómica (AA)

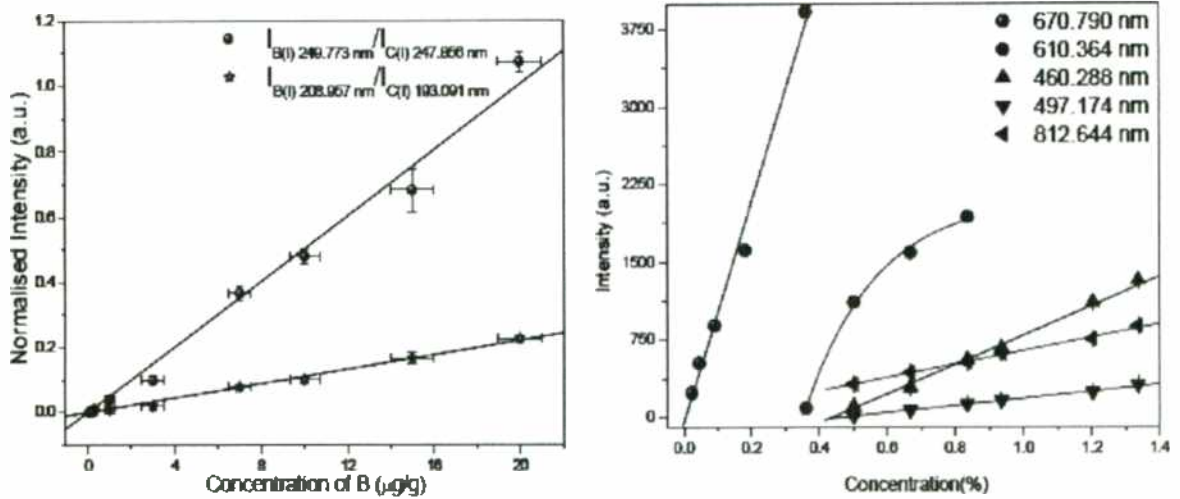


Figura 1.21. Curvas de calibración para la determinación de B y Li en muestra de suelo [50].

#### 1.6.8. LIBS y sus aplicaciones.

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

Entre los distintos materiales de impacto industrial que se han analizado con LIBS sobresalen los metales y aleaciones. Particularmente el acero es el que más atención ha acaparado, debido a su amplia utilización en las más diversas áreas y procesos productivos. Por ejemplo se ha empleado la técnica LIBS en una configuración doble pulso para realizar la detección de C, P, S, Mn, Ni, Cr y Si en acero [53, 54], habiéndose obtenido límites de detección que van desde los 7 a los 11  $\mu\text{g/g}$ . También se ha empleado LIBS para cuantificar el contenido de C en aceros en la región del ultravioleta en vacío (se detectaron líneas de emisión del C en la región de 97 nm) [55]

También el bronce y el oro han sido ampliamente estudiados por LIBS. Por ejemplo empleando una configuración doble pulso se realizó la caracterización de muestras de bronce sumergido en agua de mar [56], también Au, Ag, Cu y Pd en piezas de orfebrería [57], Pb en pinturas [58], análisis elemental de suelos [59] y se han caracterizado aleaciones líquidas, mediante la utilización de sondas que soportan altas temperaturas y aplicadas directamente en el área de producción [60, 61]. No hay que dejar de lado el empleo de esta técnica en la determinación de espesores en pinturas automotrices, así como

Al y Zn sobre chapas en procesos de galvanizado etc. [62, 63], Además de perfil de sulfato en concreto haciendo el seguimiento de las líneas de emisión del S[64].

### **1.7. LIBS en estudio de Difusión.**

El uso del LIBS ha aumentado significativamente en los últimos años fundamentalmente por su versatilidad, al punto que se está comenzando a usar en el área de difusión en sólidos como herramienta de análisis. Inicialmente, la técnica fue utilizada para medir espesores en recubrimientos. Trabajos realizados por **Hrdlicka et al.** [65] y **Novotny et al.** [66], presentan perfiles de profundidad Zn y Fe en acero galvanizado. Además, **Ardakani et al.** [67], realizaron análisis numérico de perfiles de profundidad en diferentes espesores de láminas de cobre unidos a sustratos de acero y aluminio. **Abdelhamid et al.** [68] realizaron trabajos en muestras arqueológicas donde se evalúan recubrimientos de Au y de Cu. **Das et al.** [69] reportan perfiles de concertación en la zona de interdifusión de una súper aleación a base de Ni la cual ha sido recubierta con una barrera térmica utilizando láser en femtosegundos. Donde lo que hay que resaltar es el gran trabajo experimental para obtener los perfiles y su comparación con perfiles obtenidos con la técnica EPMA. Hay que notar que no se reportan valores concretos de coeficientes de difusión de ninguno de los elementos presentes en el sistema. Mas en concreto, **Chan Gyu Lee et al.** [70, 71] han realizado perfiles de Al en Ni y Al en  $\beta$ -Ti a disolución infinita a temperaturas entre 100 y 1300°C, reportando valores de coeficiente de difusión y energías de activación similares a los reportados por otros autores utilizando técnicas convencionales.

### **1.8. Objetivo del trabajo.**

Los fenómenos de transporte se manifiestan particularmente cuando 2 materiales diferentes están en contacto dentro de un dispositivo. Esto puede ser deseado y diseñado de antemano en la construcción de un dispositivo con el objetivo de obtener un rendimiento determinado para que cumpla una función determinada, como ejemplo, las soldaduras en intercambiadores de calor. También son accionadas de manera involuntaria cuando entran en contacto accidentalmente con otros dispositivos durante el servicio y/o durante picos de potencia (llamando así a la elevación indiscriminada de la temperatura fuera de la condición de servicio durante un tiempo dado). Estos fenómenos de transporte pueden producir precipitación de fases indeseables, compuestos intermetálicos frágiles e inclusive generar transformaciones de fase. Esos factores pueden variar las propiedades iniciales del material y poner en riesgo la integridad del dispositivo en operación.

En centrales nucleares la difusión es un fenómeno de estudio. Muchos de los materiales presentan problemas de este tipo. Ejemplos de ello, son la interacción pastilla – vaina, hidridización, densificación del óxido de uranio, todos ellos generados de alguna manera con procesos de difusión [72]. En la Comisión Nacional de Energía Atómica, se estudia la interacción entre aleaciones de U con contenidos entre 7 y 10 % en peso de Mo y pequeñas

cantidades de Pt y en matriz de Al o Al-Si utilizados como matriz [73, 74] en el desarrollo de *combustibles dispersos*, candidatas apropiadas para la reconversión de los reactores de investigación y de producción de radioisótopos.

Como se ha mencionado anteriormente, los materiales que componen el reactor en especial la aleación 2,5% Nb y los aceros inoxidable pueden estar en contacto o no dependiendo de la funcionalidad de la pieza con la que esta realizado el material. Los tubos de presión donde alojan los elementos combustibles no entra en contacto aparente con la calandria del reactor, pero en servicio existen picos de potencia ya sea de manera voluntario o por algún accidente, causando interacción entre estos materiales y por consiguiente generar procesos de difusión. Como consecuencia cambios en la microestructura, aparición de fases indeseables, precipitadas, que en conjunto pueden afectar de manera considerable el rendimiento de los dispositivos dentro del reactor. Además, resulta inmediato relacionar una técnica versátil de análisis como LIBS, anteriormente descripta, con la necesidad de perfeccionar métodos de estudios de difusión en materiales.

En este orden de ideas, el presente trabajo tiene como finalidad evaluar el par de difusión del sistema Zr2,5%Nb en peso / acero ASTM 410 grado martensítico aplicando la técnica LIBS. Para lograr este objetivo es necesario:

1. Realizar el par de difusión entre la aleación Zr2,5%Nb en peso y el acero inoxidable ASTM 410.
2. Caracterizar el par de difusión por técnicas metalográficas, observando su respectiva evolución morfológica frente a los tratamientos térmicos.
3. Determinar los diferentes parámetros necesarios para la correcta obtención de los espectros de emisión del par de difusión.
4. Identificar las líneas de emisión de los espectros obtenidos.
5. Identificados las líneas de emisión característica de las especies presentes en la muestra, obtener los perfiles de concentración de dichas especies en el sistema.
6. A partir de los perfiles realizados y las ecuaciones de difusión, calcular los coeficientes de difusión de los elementos presentes en el sistema.
7. Determinar por medio de experimentos de difusión a dilución infinita, coeficientes de difusividad de algunos elementos como Cr y Fe como elementos representativos del acero inoxidable en la matriz de Zr-2,5%Nb.

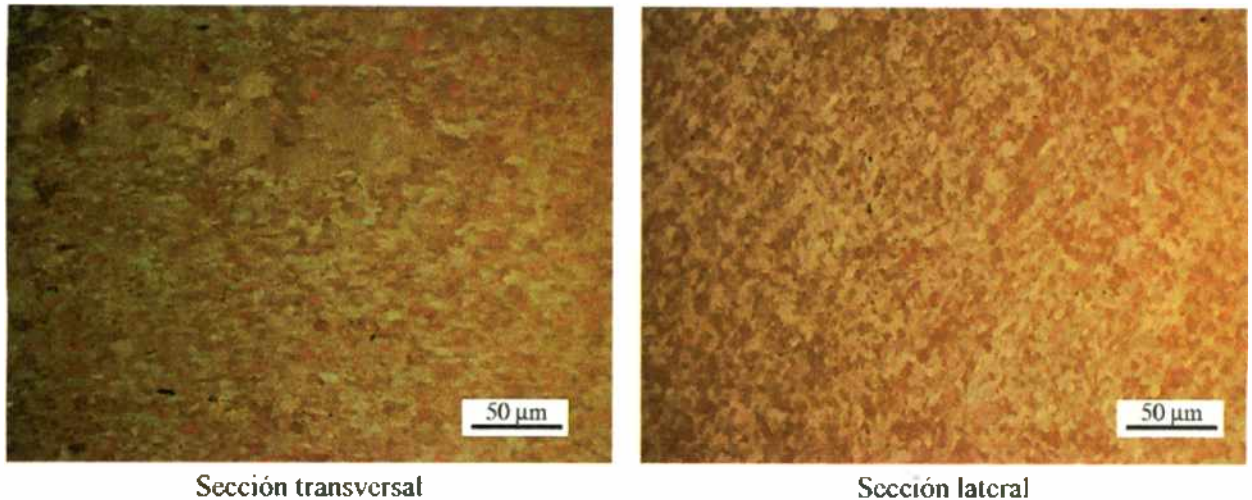
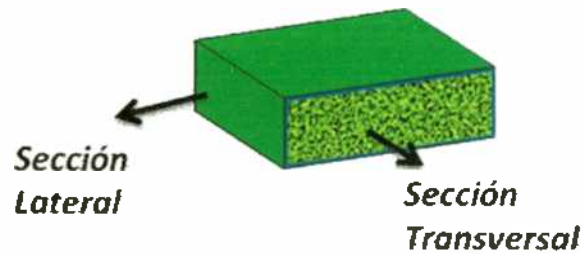


Figura 2.2. Micrografía de aleación Zr<sub>2,5</sub>Nb

### 2.1.2. Acero Inoxidable.

Con el fin de simular el acero del cual está construida la calandria del reactor de la *Central Nuclear Embalse*, por disponibilidad se utilizó un acero inoxidable comercial ASTM 410 grado martensítico (en este trabajo se llamará ASTM 410), cuya microestructura, figura 2.3b, es acorde con la presentada en *Metal Handbook* [76] (figura 2.3a). En la Tabla 2.11, se encuentra su composición química.

La micrografía de la aleación, figura 2.4, presenta la microestructura típica del material mostrando granos muy finos (tipo agujas) de martensita y ferrita que pudo ser atribuido a la transformación incompleta del material.

Tabla 2.11. Composición química del acero inoxidable martensítico ASTM-410M

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

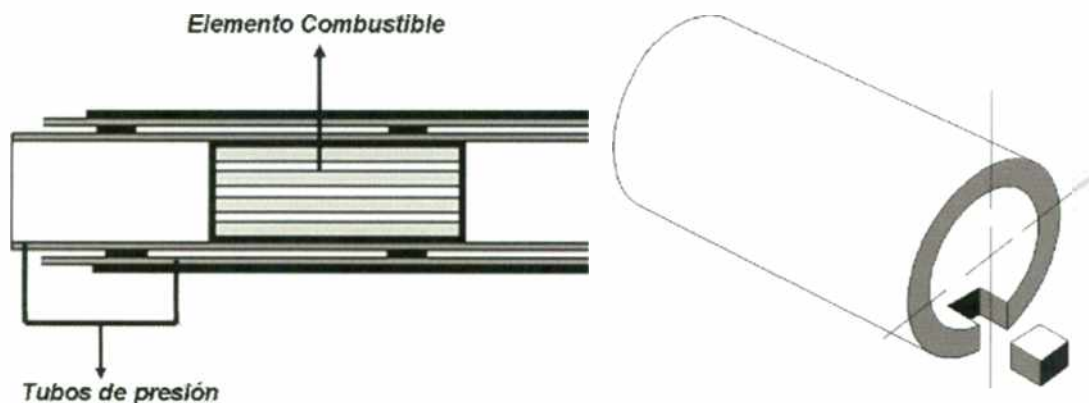
## 2. METODOLOGIA.

El desarrollo de este trabajo consistió de distintas etapas: caracterizar las aleaciones de partida, preparación de los pares de difusión, realización de los tratamientos térmicos de difusión, puesta a punto y aplicación de la técnica de LIBS y por último obtención de los perfiles de concentración química y cálculo de coeficientes de difusión cuando correspondiere. A continuación se describirán cada una de estas etapas.

### 2.1. Características de las aleaciones.

#### 2.1.1. Aleación Zr 2,5%Nb en peso.

A la izquierda de la figura 2.1 muestra un esquema del corte lateral de un tubo de calandria, en ella se encuentra ubicado el tubo de presión y los elementos combustibles. En el lado derecho de la misma figura, se muestra el seccionamiento del tubo de presión para realizar los pares de difusión. El material del tubo es la aleación Zr -2,5% Nb en peso (de ahora en adelante se abreviará como Zr2,5Nb) proveniente de la empresa *ATI Wah Chang* (<http://www.atimetals.com>) la cual cumple con la norma ASTM B 353 – 02 - R60901[75]. En la tabla 2.1, se presenta la composición química del material.



**Figura 2.1.** Esquema del tubo de calandria, mostrando el tubo de presión de Zr2,5Nb y seccionamiento para la obtención de muestras

Tabla 2.1. Composición química de la aleación Zr2,5Nb en peso

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

En la figura 2.2 se muestra una micrografía óptica con luz polarizada de la sección tanto transversal como lateral del tubo de presión. La microestructura presenta granos muy finos, orientados en sentido longitudinal del tubo.

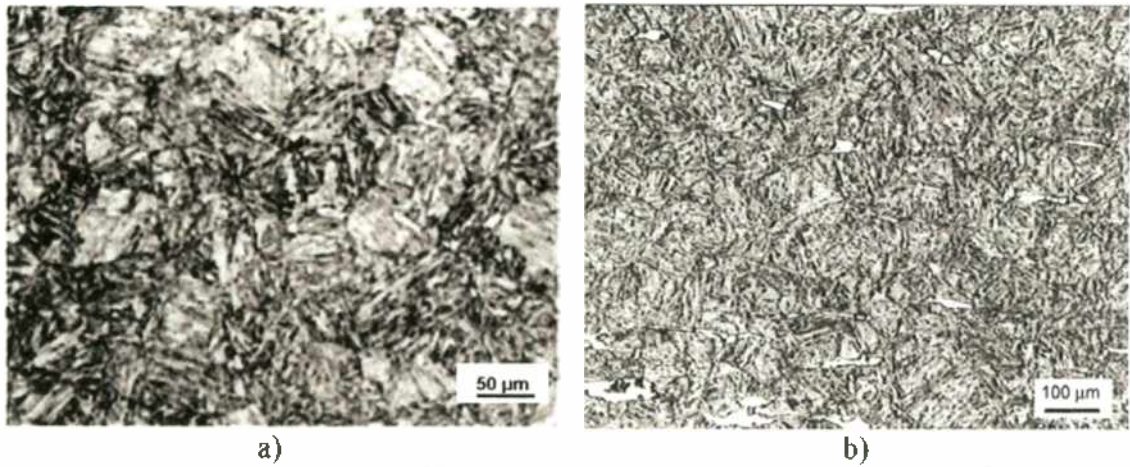


Figura 2.3. Micrografía óptica del acero ASTM 410 grado martensítico: a) Reproducida de *Metal Handbook* (Figura 51 de [76]) b) Material de partida empleado en el presente trabajo.

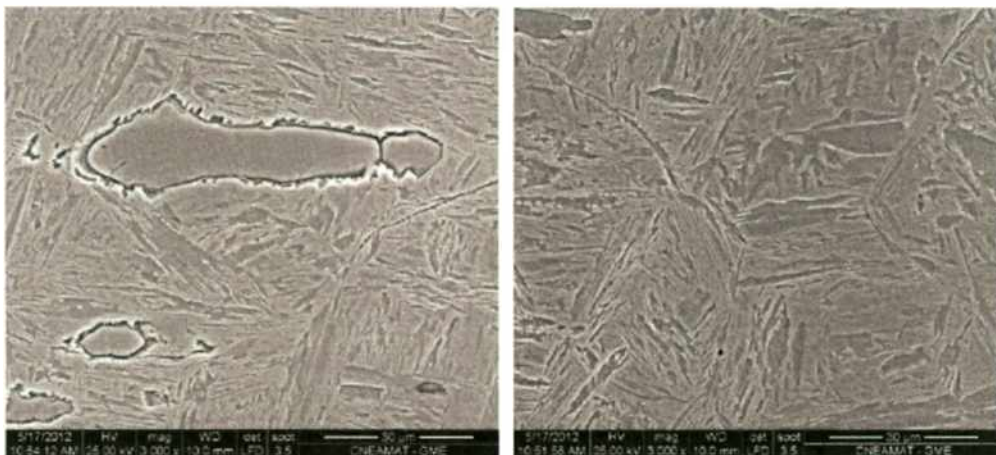


Figura 2.4. Micrografía electrónica (MEB) del acero inoxidable martensítico ASTM 410.

## 2.2. Preparación de los pares de difusión.

Esta etapa consiste en la preparación superficial de las aleaciones y el posterior tratamiento térmico en vacío para la obtención de los pares de difusión.

### 2.2.1. Preparación superficial de las aleaciones.

Después de caracterizar las aleaciones, se prepararon los pares de difusión a partir de placas con caras paralelas de dimensiones aproximadas: (0.5 x 1.0 x 0.3) cm. Las placas fueron desbastadas con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) al agua hasta granulometría N° 600. Luego fueron pulidas mecánicamente a espejo con pasta de diamante hasta granulometría de 1  $\mu\text{m}$ . Para la aleación de Zr<sub>2</sub>5Nb, se realizó adicionalmente un pulido químico utilizando una solución acuosa de 0,05% de ácido fluorhídrico (HF) y una pequeña cantidad (500 mg~aprox) de dicromato de potasio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). En la figura 2.5 se muestra de manera esquemática la preparación superficial.

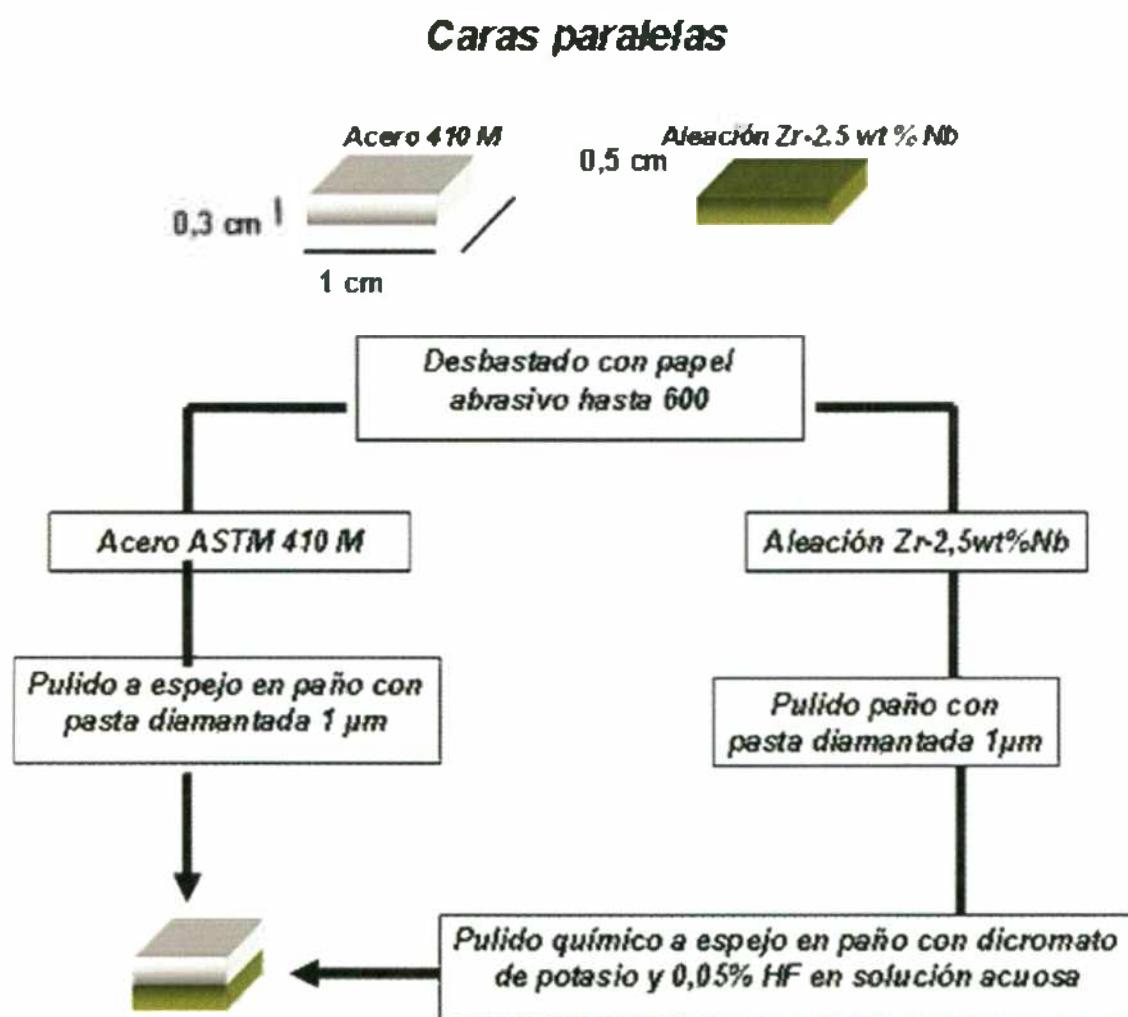
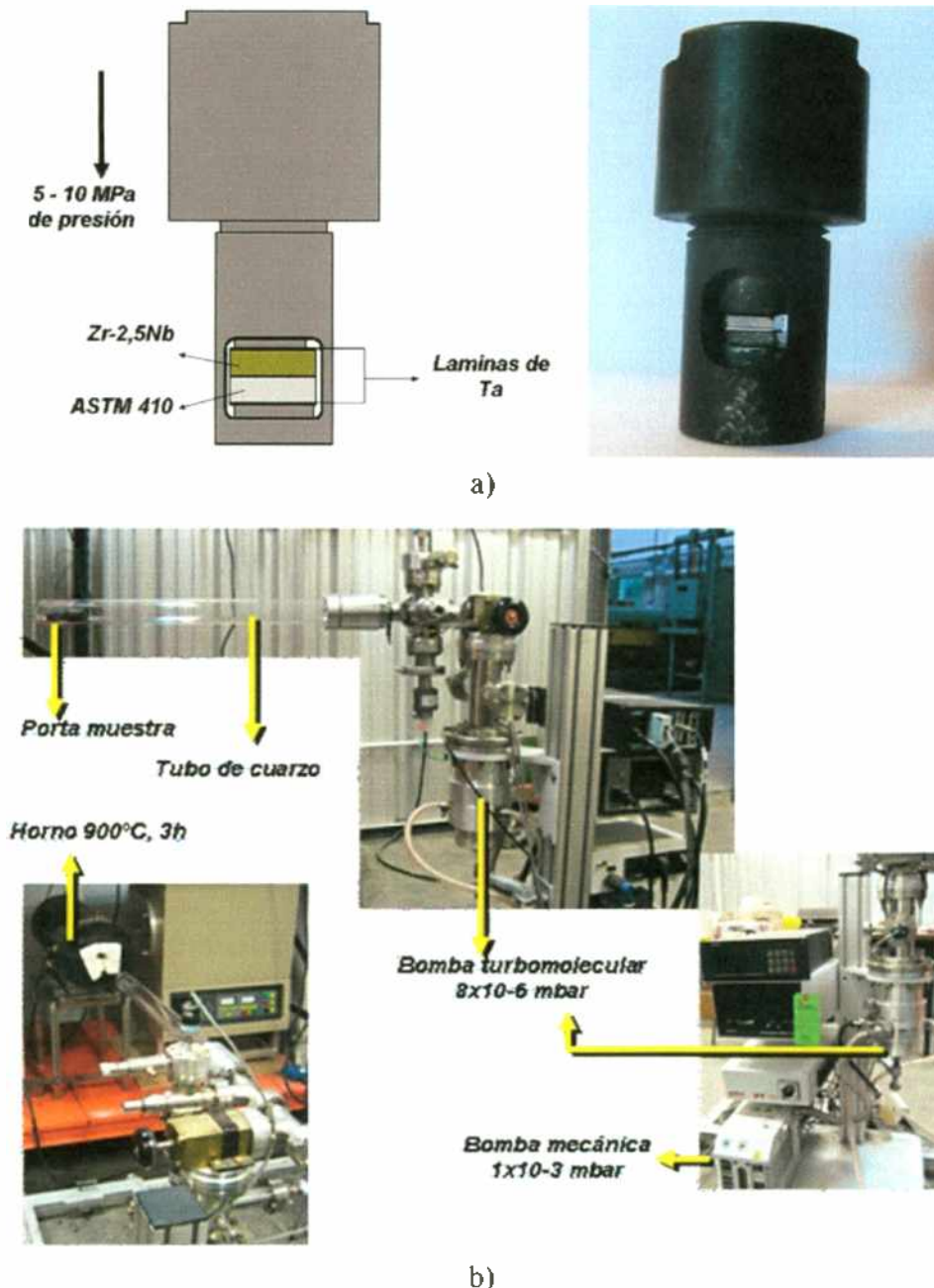


Figura 2.5. Esquema de la preparación superficial de las aleaciones para la obtención de los pares de difusión.

### 2.2.2. Tratamiento térmico de adhesión de las aleaciones.

Para lograr una adecuada adhesión de las láminas de ambas aleaciones y constituir el par de difusión que consideraremos base, las láminas fueron colocadas en una prensa tornillo de acero inoxidable de alta temperatura diseñada *ad-hoc* [77] (figura 2.6a) que permite generar una presión constante en el rango de 5 a 10 MPa.



**Figura 2.6.** Sistema de tratamiento térmico para la elaboración de los pares de difusión:

a) Prensa portamuestras, b) Sistema de tratamiento térmico en alto vacío.

Se cortaron láminas de tantalio, las que previamente fueron limpiadas con agua destilada hirviente, y se colocaron en los extremos del par de difusión para evitar el contacto del par de difusión con las paredes del porta muestras. Este conjunto se introducía luego en un horno de resistencia eléctrica a 900°C con un controlador de temperaturas (de rango:  $\pm$

1°C) en vacío dinámico de hasta  $8 \cdot 10^{-6}$  mbar durante 3 h. El montaje del sistema para el tratamiento térmico se encuentra en la figura 2.6b.

**2.3. Elaboración de muestras por depósito químico sobre la aleación Zr2.5Nb para experimentos de difusión a dilución infinita.**

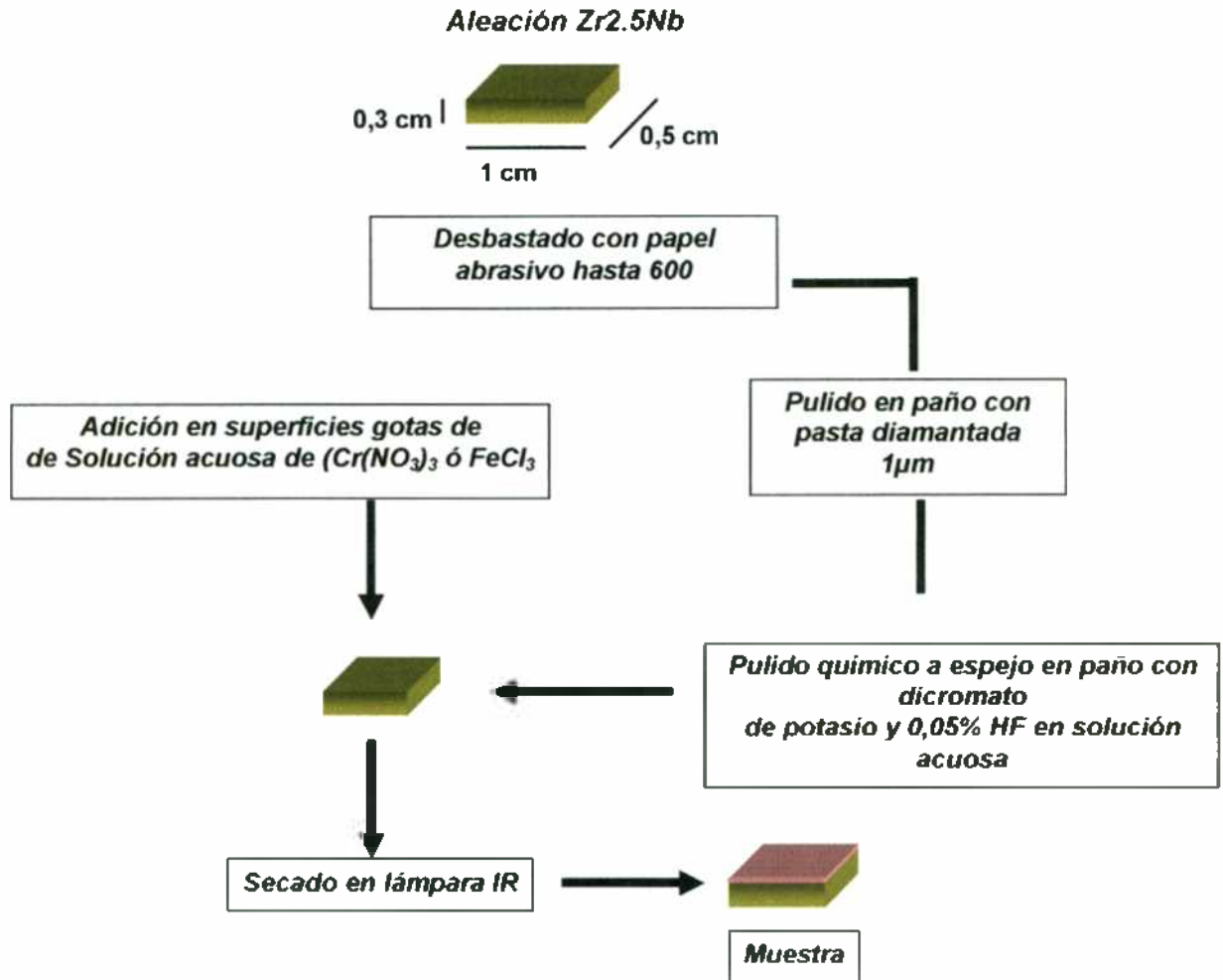


Figura 2.7. Esquema de elaboración de los recubrimientos por método químico.

Se prepararon soluciones acuosas de 0.1M de FeCl<sub>3</sub> y Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, y las muestras Zr<sub>2,5</sub>Nb como esta descrito en la figura 2.7. Luego se adicionaron cuidadosamente gotas de las soluciones de las sales de Fe y de Cr en la superficie superior previamente pulida de dos probetas. Se aseguro que la solución cubriera de manera homogénea la superficie de la chapa y por ultimo se puso en presencia de una lámpara IR para la evaporación del solvente. Las muestras se guardaron en un recipiente desecador para evitar la hidratación y posterior despegue del recubrimiento antes del proceso de encapsulado.

**2.4. Encapsulado de las muestras elaboradas.**

Una vez obtenido el par de difusión y las láminas recubiertas, se sellaron las muestras para realizar los tratamientos térmicos. Para ello, se envolvieron las probetas con tantalio laminado, necesario para evitar que el material de base Zr (muy ávido de oxígeno) pudiera contaminarse con oxígeno al estar en contacto con el tubo de cuarzo transparente. Inicialmente se cortaron secciones de tantalio laminado de aproximadamente  $15\text{cm}^2$ , que luego fueron limpiadas con agua destilada hirviente. De forma similar, los tubos de cuarzo fueron sumergidos en una solución alcohólica de hidróxido de potasio (KOH) y posteriormente se lavaron con agua destilada hirviente y secados con aire caliente.

Una vez limpios los tubos, se introducían en ellos los pares de difusión y las muestras con los recubrimientos envueltas previamente en tantalio. Se evacuaron los tubos hasta una presión mejor que  $10^{-6}$  torr, y posteriormente fueron sellados en argón de alta pureza con una presión tal que a la temperatura de recocido existiera una ligera sobre-presión respecto de la exterior. Se tomó la precaución de realizar el mismo tratamiento térmico de cada par junto con una muestra tanto de la aleación de Zr como del acero en el mismo tubo de cuarzo como muestras testigo a fin de poder analizar la evolución simultánea de las aleaciones por separado y el par de difusión. Así los pares de difusión fueron sometidos a tratamientos térmicos a distintas temperaturas y tiempos en un horno de resistencia eléctrica con un controlador de temperaturas (de rango:  $\pm 1^\circ\text{C}$ ).

**Tabla 2.III.** Muestras preparadas.

	Tipo de muestra	Temperatura( $^\circ\text{C}$ )	Tiempo (h)
<b>M1</b>	Zr2,5Nb/ASTM 410	900	3
<b>M2</b>	Zr2,5Nb/ASTM 410	900	19
<b>M3</b>	Zr2,5Nb/ASTM 410	900	123
<b>M4</b>	Zr2,5Nb/ASTM 410	900	483
<b>M5</b>	Zr2,5Nb/ASTM 410	800	483
<b>M6</b>	Zr2,5Nb/ASTM 410	700	483
<b>M7</b>	Zr2,5Nb/ASTM 410	600	483
<b>M8</b>	Fe depositado en Zr2,5Nb	900	1
<b>M9</b>	Cr depositado en Zr2,5Nb	900	1

En la Tabla 2.III se muestran las temperaturas y los tiempos de tratamientos térmicos llevados a cabo. En los pares de difusión, el enfriamiento se realizó lentamente dentro del horno (en un tiempo entre 5 y 6 horas), debido a que en experiencias preliminares mostraron que los pares de difusión enfriados al aire o sometidos a temple para retener estructura, presentaban fragilización en la zona de interdifusión, generando la incorrecta adhesión de los mismos. Por tal motivo se decidió optar por este tipo de enfriamiento que,

aunque produce una ligera incerteza en la determinación exacta del tiempo de recocido, evita la fragilización de la muestra en la zona de interdifusión. Para el experimento de difusión a dilución infinita, las muestras realizadas por depósito químico fueron enfriadas en una mezcla de agua-hielo después del tratamiento térmico.

Se seleccionó la temperatura de 900°C debido a que la aleación Zr-2.5%Nb presenta una estructura de fase beta (según el diagrama de fases Zr-Nb, *Anexo D.1*) lo que facilita la interpretación de los resultados. Además facilitó la comparación con las difusividades medidas en trabajos previos.

## **2.5. Técnicas metalográficas.**

Las técnicas de caracterización fueron utilizadas en todas las etapas que constituyeron este trabajo, ya sea para la verificación de los materiales de partida, así como la elaboración y el seguimiento de los pares de difusión. A continuación se describirá el procedimiento para realizar el ataque químico para el revelado de la microestructura y su posterior observación por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido y obtener las correspondientes micrografías.

### **2.5.1. Revelado de la microestructura de las aleaciones de partida.**

La determinación de la microestructura del acero ASTM 410 se realizó utilizando el reactivo de *Villela* (1g de ácido picrico, 5 ml de ácido clorhídrico y 100 ml de etanol) [76,78]. La lámina, previamente pulida a espejo y lavada se sumergió en reactivo durante 30 s. Luego se lavó con abundante agua y posteriormente con etanol 96 % en ultrasonido por espacio de 1 min. Por último se lavó con abundante agua y etanol dejándolo secar por medio de un secador de aire caliente.

La aleación Zr<sub>2,5</sub>Nb, previamente pulida como se describe en la sección 2.2.1, se sumergió en un espacio de 3 s en una solución etélica de 40% ácido nítrico, 5% de HF (inicialmente se utilizó una solución acuosa pero el material presentaba picado, por lo tanto se decidió cambiar el solvente y disminuir el tiempo de exposición para hacer el ataque menos severo) [79]. Por último se lavó en ultrasonido, por 2 a 3 minutos, primero en agua, después en etanol y se secó al aire.

### **2.5.2. Revelado de la microestructura del par de difusión.**

El par de difusión obtenido luego del tratamiento térmico de adhesión, se seccionó transversalmente a la zona de contacto. Se pulió a espejo en la zona de interés hasta pasta de diamante de 1 μm hasta que la zona del acero inoxidable quedó a espejo. Luego se realizó pulido químico con  $K_2Cr_2O_7$  en presencia de la solución acuosa de HF 0,05% hasta que la superficie de la zona de Zr<sub>2,5</sub>Nb quedaba especular. Inmediatamente se lavaba con

agua en ultrasonido y posteriormente se sumergió en el reactivo de *Villela* por espacio de 1 min. Este ataque revela la zona del acero inoxidable y la zona de interdifusión. Por último se lavaba en ultrasonido, por un tiempo de 2 a 3 minutos, primero en agua, después en etanol y luego se secaba al aire.

### 2.5.3. Observación con microscopía de los pares de difusión.

La inspección metalográfica de las muestras, se realizó mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB).

#### 2.5.3.1. Microscopía óptica.

Las observaciones preliminares de la microestructura del sistema, se realizó utilizando un microscopio *OLYMPUS BX 60M* de la división de metalografía, de la Gerencia de Materiales. Se utilizó luz normal para observar el acero ASTM 410 M y luz polarizada para observar la aleación Zr<sub>2</sub>,5Nb. Para determinar la profundidad del cráter generado por cada pulso láser, se utilizó un microscopio óptico marca *OLYMPUS Confocal* modelo *LEX OLS 3000* (figura 2.9). Este microscopio está equipado con un sistema óptimamente desarrollado por un láser de 408 nm para tener una resolución planar de 0,12 μm. Además, el microscopio puede efectuar diversos tipos de observaciones, tales como: campo claro, campo oscuro e interferometría, permitiendo la recopilación de datos a un nivel muy alto de fiabilidad. Dispone de un software que permite obtener imágenes a color en 3D, pegar imágenes campo claro y campo oscuro en las imágenes 3D y tener de forma simultánea las observaciones de campo oscuro o de contraste diferencial de interferencia y observaciones láser en la misma pantalla, pudiendo así realizar mediciones finas con mayor rapidez y fiabilidad.

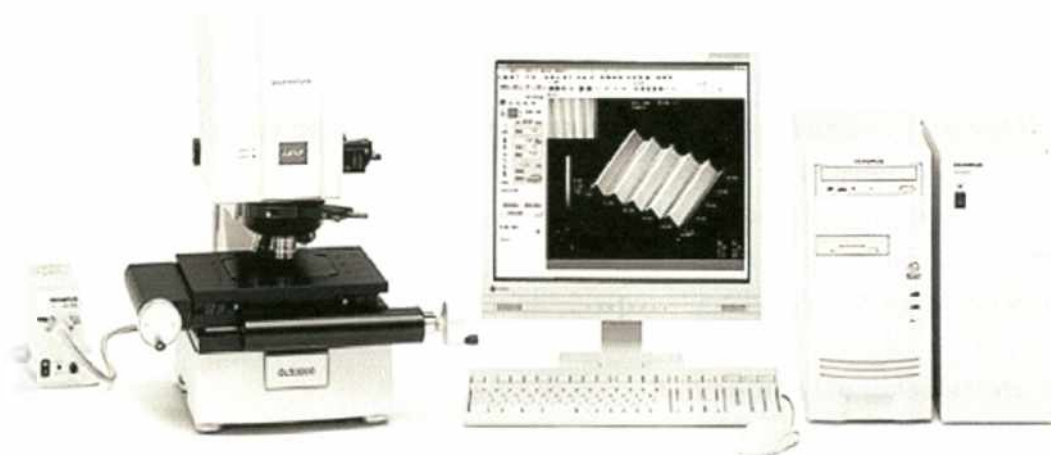


Figura 2.8. *OLYMPUS Confocal LEX OLS 3000*

#### 2.5.3.2. Microscopía electrónica de barrido *MEB*.

Para la observación en detalle de la morfología, tamaño y distribución de tamaño de los granos correspondientes a las distintas fases presentes tanto de las aleaciones base como la zona de interdifusión, se utilizó un microscopio de barrido marca FEI Quanta 200. este equipo tiene una fuente de haz de electrones de tungsteno, puede ser utilizado para ver muestras en alto y bajo vacío y ambiental. Está equipado con detectores de *electrones secundarios*, (*SE*) y *retrodispersados* (*BSE*), además, posee un *cámara de televisión interno* (*CCD*). Otras características del mismo incluyen:

- Resolución de 3,0 nm a 30 kV
- Resolución de 10 nm a 3 kV
- Voltaje de aceleración entre 200 V y 30 kV

Para la determinación de composición química elemental y *Mapping* electrónico de la muestra se utilizó un MEB marca *FEI INSPECT F50* con un detector de energía dispersiva *EDS* (*Energy Dispersive Spectrometer*) marca *EDAX*, que permite recoger los rayos X característicos de los elementos de la muestra.



Figura 2.9. Microscopio electrónico de barrido (MEB) *FEI INSPECT F50*.

## 2.6. Obtención de los perfiles de concentración.

Para realizar los estudios de difusión, obtención de perfiles de concentración y cálculo de coeficientes de difusión, se utilizó la técnica LIBS explicada en la sección 1.6, para obtener los espectros de emisión atómica de cada uno de los elementos presentes en el sistema y por medio del software se realizó un algoritmo con las ecuaciones de difusión adecuadas que nos permitan calcular el coeficiente de difusión de cada elemento.

### 2.6.1. Descripción del equipo *LIBS*

La parte fundamental del trabajo se realizó con un equipo de LIBS perteneciente a la *División Difusión del Departamento de Propiedades y Transformaciones* de la *Gerencia de Materiales* de la *Comisión Nacional de Energía Atómica - Centro Atómico Constituyentes*. El mismo es un modelo comercial *Ocean Optics LIBS2500*, (figura 2.11) que presenta un láser de Nd:YAG de longitud de onda de 1064 nm con un pulso de 50 mJ

de energía a una frecuencia de 20 Hz. Cuenta con un espectrómetro de tres canales con detectores CCD que cubren un rango de longitud de onda de 200 a 500 nm. Se tuvieron en cuenta diversos parámetros con el fin de obtener buena calidad de los espectros y buena estadística en la precisión de la medición. Dichos parámetros obedecen en cierta manera al proceso ablación de la muestra por medio del pulso del láser y la adquisición de datos del espectrómetro.

Estos parámetros son:

1. La energía o potencia de la fuente del láser: es la potencia que la fuente le entrega al láser la cual determina la cantidad de material ablacionado y, por ende, la intensidad de señal espectral.
2. El tiempo de retardo  $t_d$  es el intervalo de tiempo que transcurre desde el instante en que el pulso del láser finaliza su impacto sobre la muestra y el instante en que el espectrómetro comienza a detectar la radiación emitida, Figura 2.10. Este parámetro puede variarse dependiendo de la generación de las emisiones discretas durante la formación del plasma y su posterior enfriamiento.

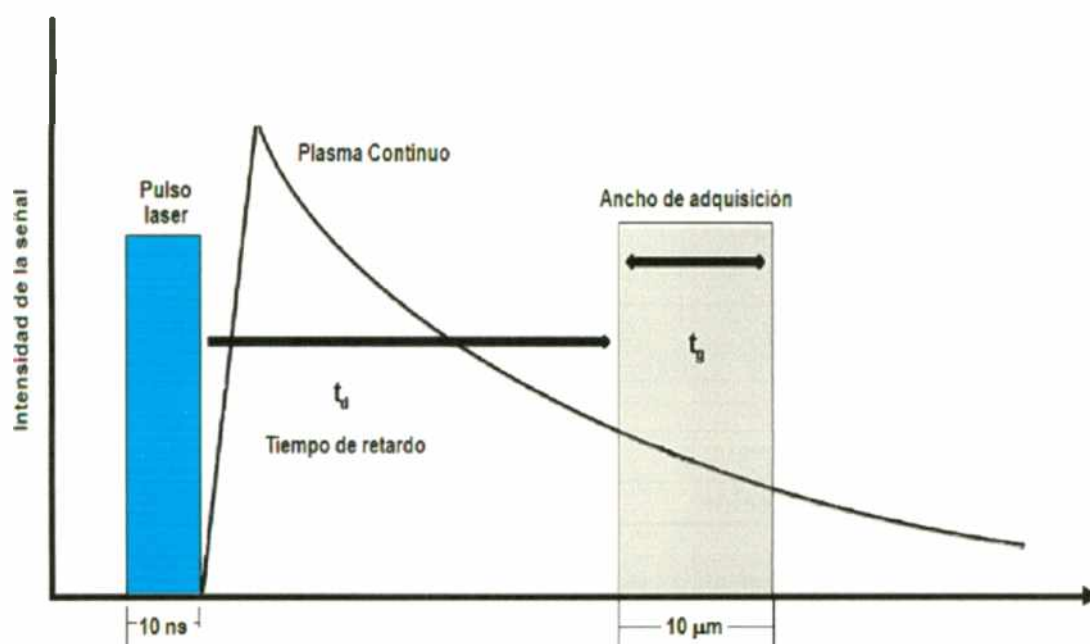


Figura 2.10. Diagrama de eventos en función del tiempo entre la generación del pulso láser y la adquisición de datos.

3. El número de disparos: sirve para obtener una mayor precisión del espectro final. Cada disparo produce un espectro de emisión, y el espectro definitivo resulta del promedio de un número determinado de disparos. Este parámetro nos define la repetitividad y reproducibilidad de la medición.

4. La profundidad de los disparos: permite determinar la profundidad en unidades de longitud en función del número de disparos ya que es importante saber cómo varía la cantidad un determinado elemento dentro de una matriz. Este parámetro es importante para este trabajo en la determinación de los perfiles de difusión a dilución infinita.

5. El ambiente de medición. Aunque algunos autores trabajan en atmósferas controladas (atmósferas inertes con Ar y He, también a varias presiones). En nuestro caso, las mediciones se realizaron a presión atmosférica en presencia de aire seco.

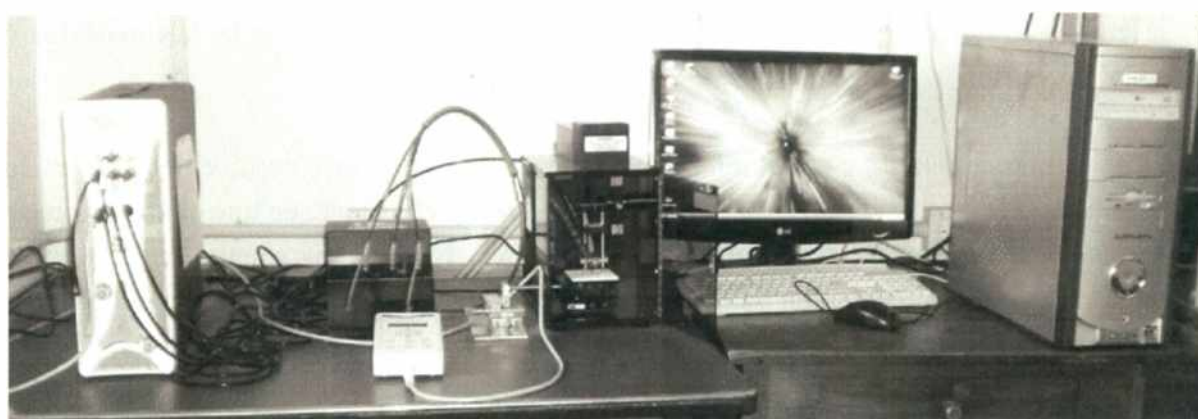


Figura 2.11. Equipo LIBS empleado en este trabajo.

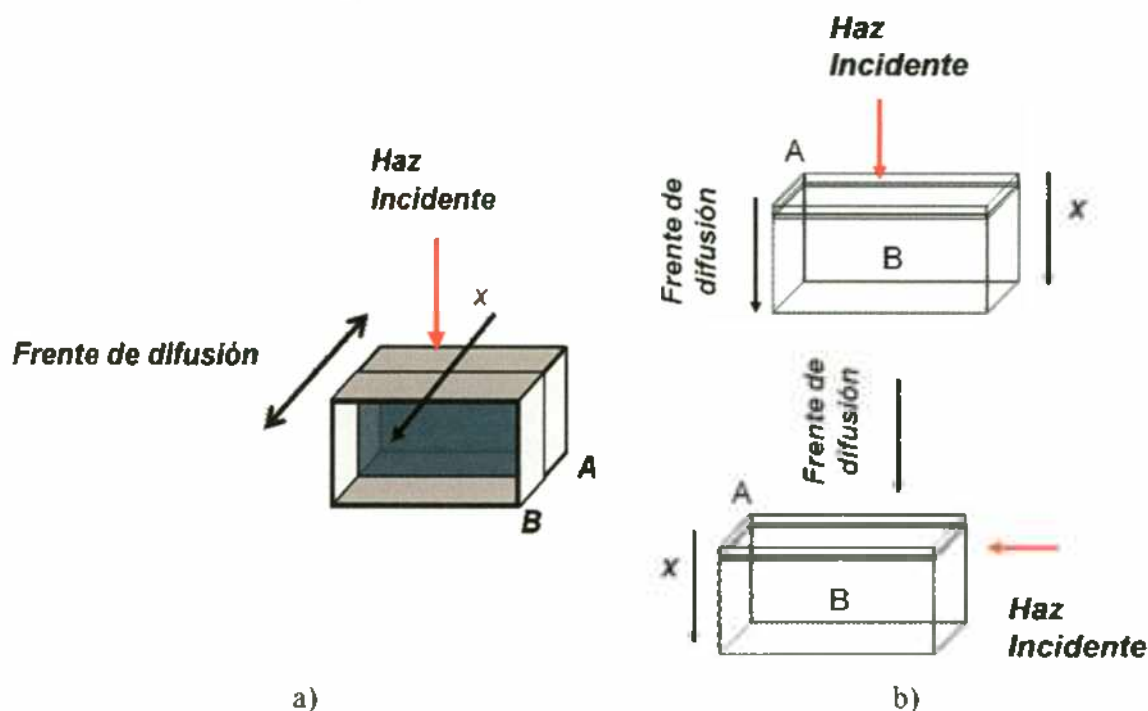
Tabla 2.IV. Especificaciones del equipo *LIBS Ocean Optics LIBS2500+*

<b>Modelo:</b>	LIBS 2500+
<b>Láser:</b>	Nd-YAG de 50 mJ
<b>Longitud de onda:</b>	1064 nm
<b>Resolución:</b>	0,1 nm de FWHM
<b>Rango espectral:</b>	3 espectrómetros HR2000+ 200 – 500 nm
<b>Distancia focal:</b>	6 cm
<b>Variación de energía:</b>	2 – 4,60 J
<b>Relación señal / ruido:</b>	300/1

En la Tabla 2.IV se encuentran las especificaciones del equipo. Al presentar una resolución de 0.1nm en FWHM hace que se puedan identificar picos de emisión de los elementos de interés.

Para obtener el perfil del par de difusión, se realizó una corrida de un material a otro ida y vuelta cada 50 – 100  $\mu\text{m}$  por paso tal y como se muestra en la figura 2.12a. Para los perfiles de las muestras realizadas con depósito químico, la medición para el perfil de Cr fue realizada paralela al frente de difusión (esquema superior de la figura 2.12b), para el perfil de Fe se realizó con un paso de 50  $\mu\text{m}$ , representado en la parte inferior de la figura

2.12b. El espectro obtenido por cada paso es resultado del promedio de 20 disparos. La energía de la fuente del láser empleada en todas las mediciones fue de 4,53J (98% de la potencia máxima del láser).



**Figura 2.12.** Incidencia del haz láser en las muestras realizadas: a) par de difusión, b) depósito delgado para difusión a dilución infinita.

### 2.6.2. Determinación de los coeficientes de difusión.

La radiación detectada por el espectrómetro del LIBS es procesada por el software *OOILIBS Plus 1.0* (figura 2.13) incluido en el equipo generando el gráfico correspondiente al espectro de emisión de la muestra. Para realizar la identificación de las líneas de emisión características de los elementos presentes en el espectro, se utilizó la base de datos de emisión atómica de *National Institute of Standards and Technology, USA (NIST)* [80].

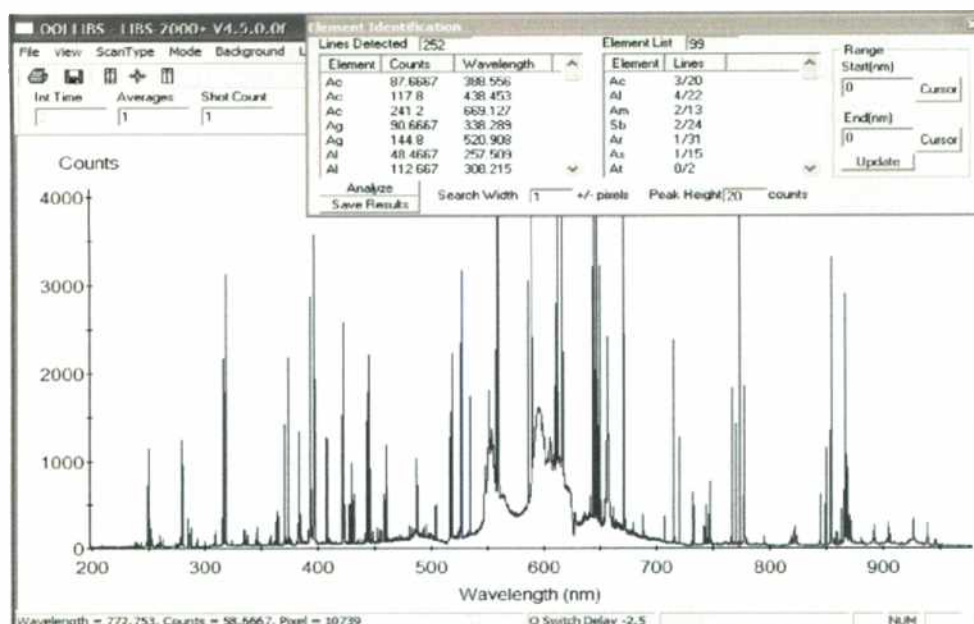
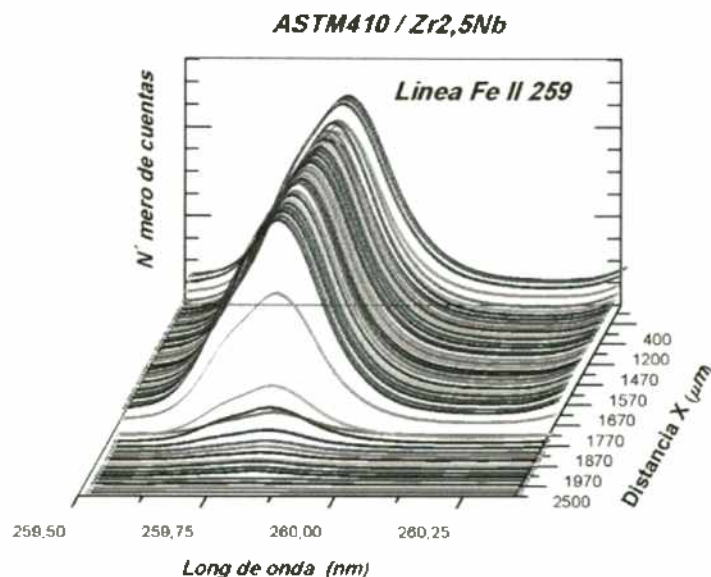


Figura 2.13. Espectro de emisión típico obtenido mediante el software *OOII.BS Plus 1.0*.

Fue necesario seleccionar cuidadosamente las líneas de emisión a ser “seguidas” durante los experimentos. Los criterios generales que se utilizaron a fin de seleccionar las líneas de emisión que se utilizaron en este trabajo pueden resumirse como sigue:

1. Son señales de emisión intensas comparadas con las otras señales características del mismo elemento (buena relación señal/ruido).
2. Al ser un sistema multicomponente, se presentan superposiciones de señales debido a que dos elementos pueden generar una o varias líneas de emisión prácticamente a la misma longitud de onda. Teniendo en cuenta este factor se procura que las líneas de emisión no estuvieran con interferencia con las líneas de emisión de las otras especies del sistema.
3. Las señales tienen que ser bien resueltas: se tiene que diferenciar unas de otras teniendo en cuenta la resolución del detector.

Los perfiles tanto de interdifusión como a difusión a dilución infinita son elaborados por el seguimiento que se realiza a una señal correspondiente a la línea de emisión de un elemento dado en función del paso de avance, o de la penetración. En la figura 2.14 se muestra el seguimiento para una señal correspondiente a la línea de transición del Fe a 259 nm para una cupla de difusión Zr<sub>2</sub>,5Nb / ASTM 410.



**Figura 2.14.** Variación de la línea de Fe II 259 en un par Zr<sub>2,5</sub>Nb / ASTM 410.

Para hacer dicho seguimiento se tuvo en cuenta el valor de la intensidad de la señal (la llamaremos **área relativa**)  $I_{(N^{\circ} \text{ cuentas})}$ , está dada por la ecuación (2,1).

$$I_{(N^{\circ} \text{ cuentas})} = \frac{A_{(X)}}{A_{(T)}} * \Lambda \quad (2.1)$$

Donde  $A_{(x)}$  es el área de la señal correspondiente a la línea de emisión del elemento de interés y  $A_{(T)}$  es el área total del espectro de emisión y  $\Lambda$  es un factor numérico que tiene el único fin de eliminar cierta cantidad de ceros como producto del cociente  $A_{(x)} / A_{(T)}$ .

Cabe notar que el valor de la intensidad de un elemento dado está relacionado con la concentración del mismo en la muestra, pero la determinación de la concentración real de dicho elemento está sujeta a factores como fenómenos de auto absorción y efecto matriz, factores que no fueron tenidos en cuenta en el presente trabajo, pero serán objeto de estudio en trabajos futuros. A partir de lo anterior se grafica el valor calculado de I (en N° de cuentas), relacionada a la concentración relativa del elemento, en función de la distancia. El gráfico de la figura 2.15 muestra la variación de intensidad de varias líneas de emisión de elementos representativos del sistema estudiado.

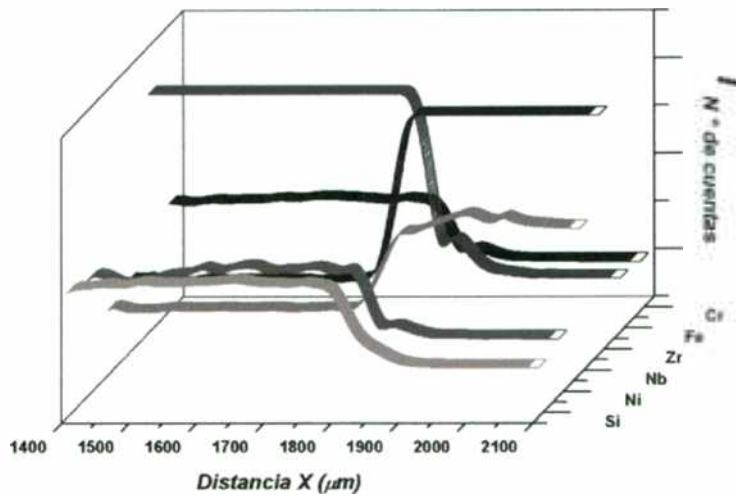


Figura 2.15. Perfil de interdifusión de Si, Fe, Cr, Nb, Zr, Ni en el sistema  $Zr_{2,5}Nb$  / ASTM 410.

Se utilizó el programa *Mathcad 2001 Professional* para analizar los espectros de emisión, realizar los perfiles de interdifusión y difusión a disolución infinita perfiles de difusión y empleando el algoritmo basado en las expresiones matemáticas presentadas en la sección 1.2, se calcularon los coeficientes de difusión de los elementos de interés del sistema. Se eligió el software *Origin Pro 8.0* para graficar perfiles de difusión obtenidos.

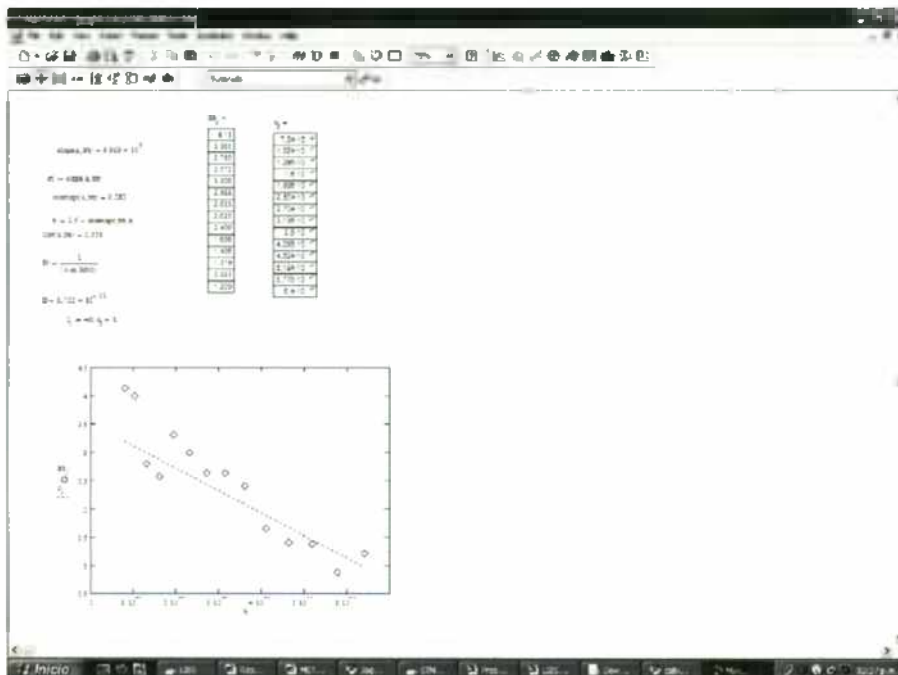


Figura 2.16. Gráficos de perfiles de difusión típicos obtenidos mediante *MATCAD 2001*.

### **3. RESULTADOS.**

A continuación, se presentarán los resultados más relevantes obtenidos hasta el momento. Se aclara que el proceso de análisis de este trabajo está todavía en una evolución continua por lo que se estima que el alcance de este trabajo servirá de base para futuros trabajos con esta técnica. En esta sección:

1. Se analizará el cambio morfológico que presenta el sistema con la evolución del tiempo y la temperatura tanto en la matriz/matrices como en la zona de interdifusión.
2. Se presentará la forma de optimización de los principales parámetros de la técnica LIBS para la obtención de los perfiles de difusión.
3. Se relacionarán los perfiles obtenidos con las micrografías realizadas.
4. Se calculan los coeficientes de difusión de algunos elementos de interés presentes en el sistema (Fe y Cr).

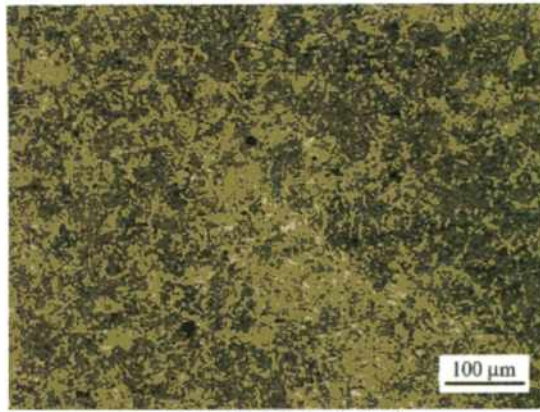
#### **3.1. Observación de las micrografías.**

##### **3.1.1. Efecto del tratamiento térmico en las aleaciones fuera de la zona de interdifusión.**

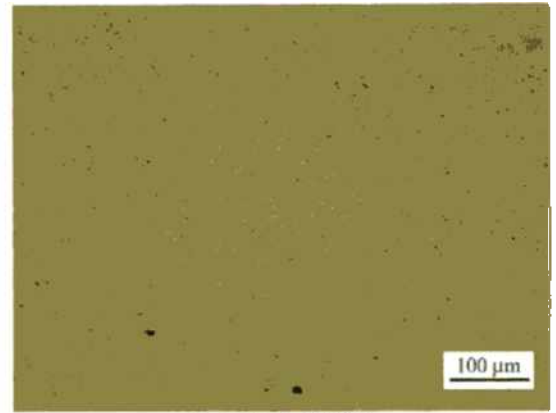
En la primera parte de este trabajo se observó la transformación microestructural de las aleaciones de partida. Como se mencionó anteriormente las microestructuras, tanto de la aleación Zr<sub>2</sub>,5Nb como la martensítica del acero ASTM 410 M (ambas presentadas en la sección 2.1), mostraron significativos cambios cuando se trataron térmicamente durante un tiempo considerable. Este comportamiento se evidencia en la figura 3.1, donde se observan las microestructuras de ambas aleaciones tratadas a 600, 700, 800 y 900°C durante 483 h y enfriados lentamente en el horno.

A 600, 700 y 800°C, la aleación Zr<sub>2</sub>,5Nb presentó una morfología de grano fino aproximadamente equiaxiada y de tamaño uniforme creciente con la temperatura. A 900°C dicha microestructura cambia considerablemente, presentó zonas de grano grande sin forma definida y zonas de grano fino laminar que no se logran definir bien por microscopía óptica.

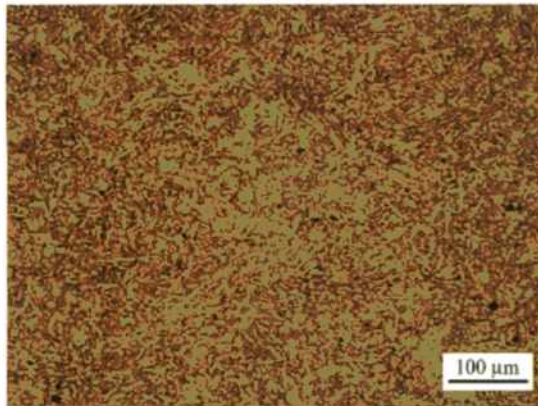
En el análisis con MEB figura 3.2, a baja temperatura (600°C) la microestructura muestra la formación de pequeños precipitados ubicados en los bordes de grano, mientras que la aleación enfriada desde más alta temperatura (900°C) mostraba zonas bien definidas de granos finos de forma columnar alrededor de los granos gruesos de mayor tamaño.



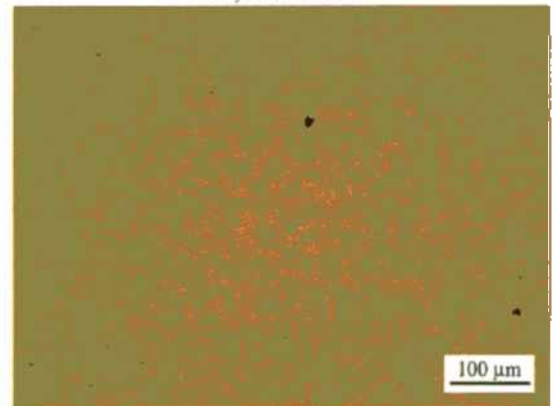
ASTM 410 M 600°C



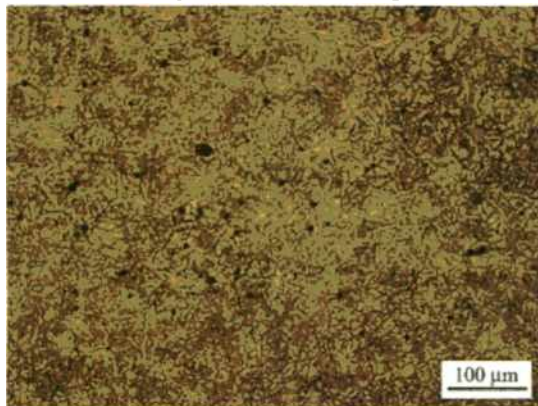
Zr2,5Nb 600°C



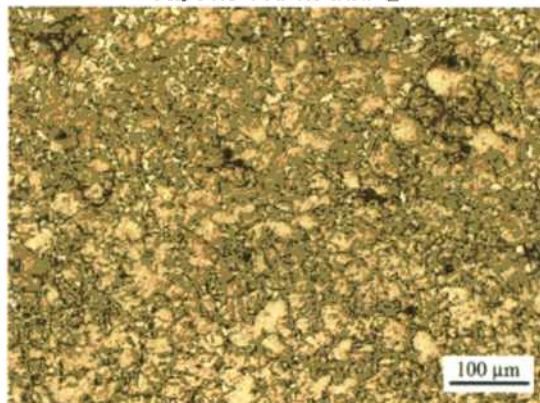
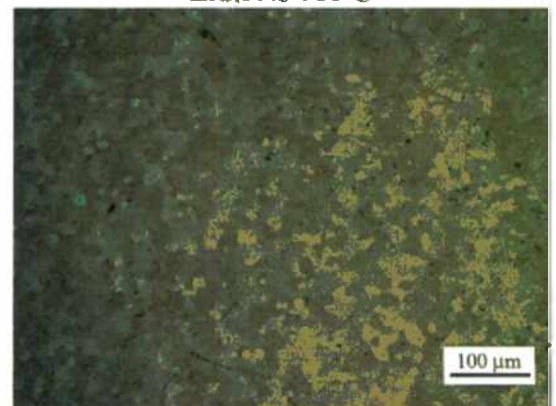
ASTM 410 M 700°C



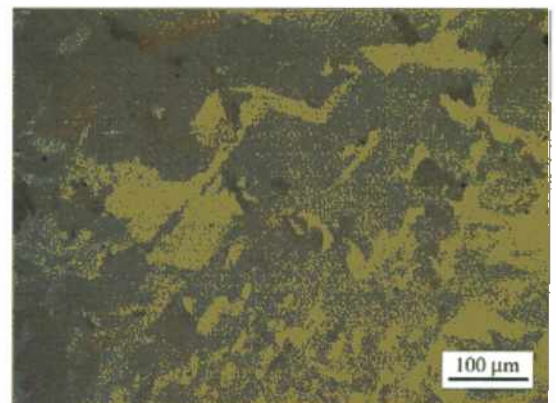
Zr2,5Nb 700°C



ASTM 410 M 800°C

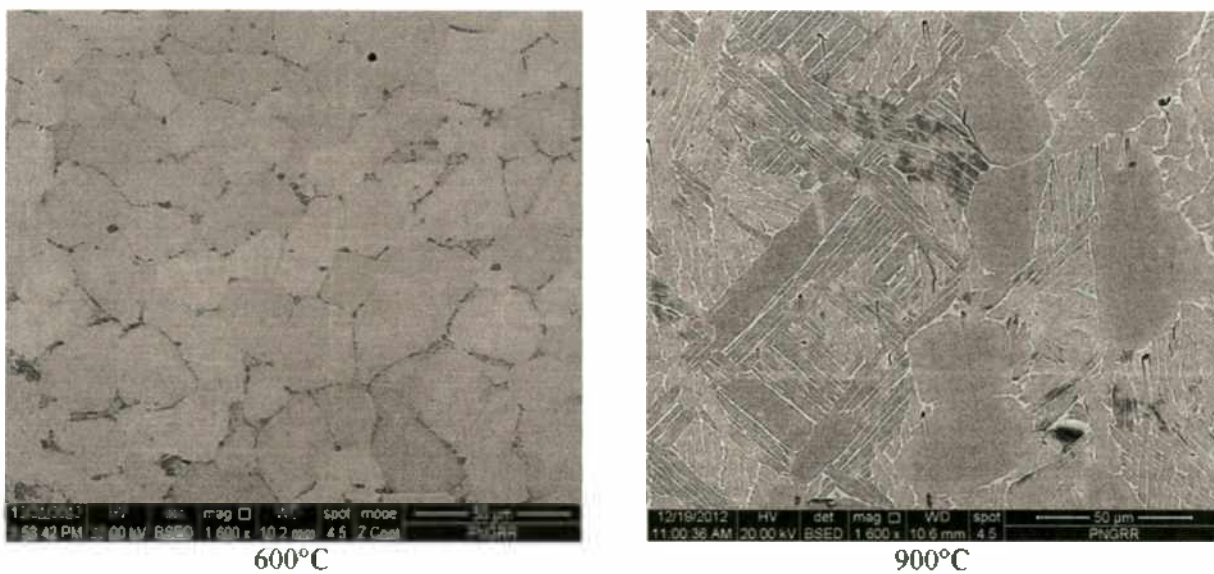


ASTM 410 M 900°C

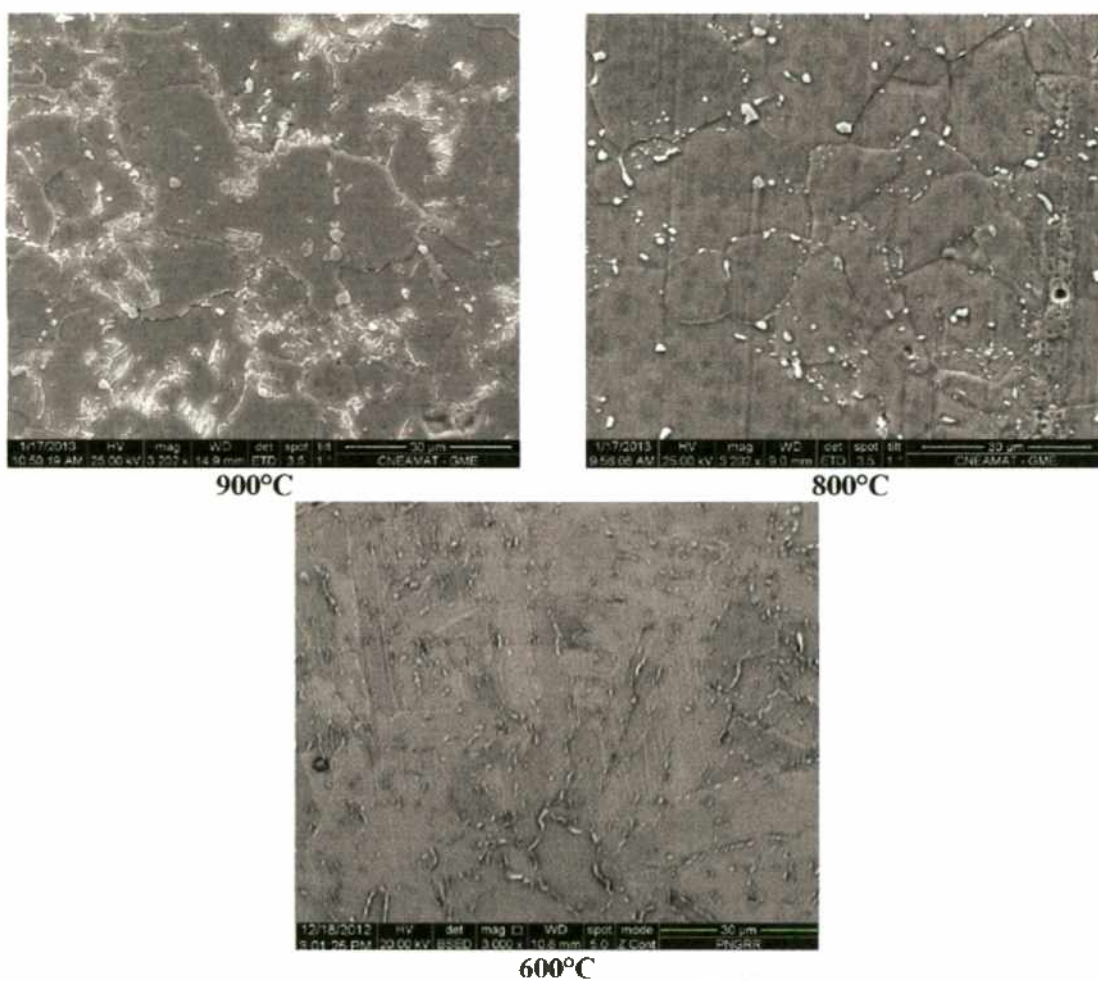


Zr2,5Nb 900°C

**Figura 3.1.** Micrografías obtenidas por microscopía óptica de las aleaciones ASTM 410 y Zr2,5Nb recocidas a 600 y 700°C por 483 h.

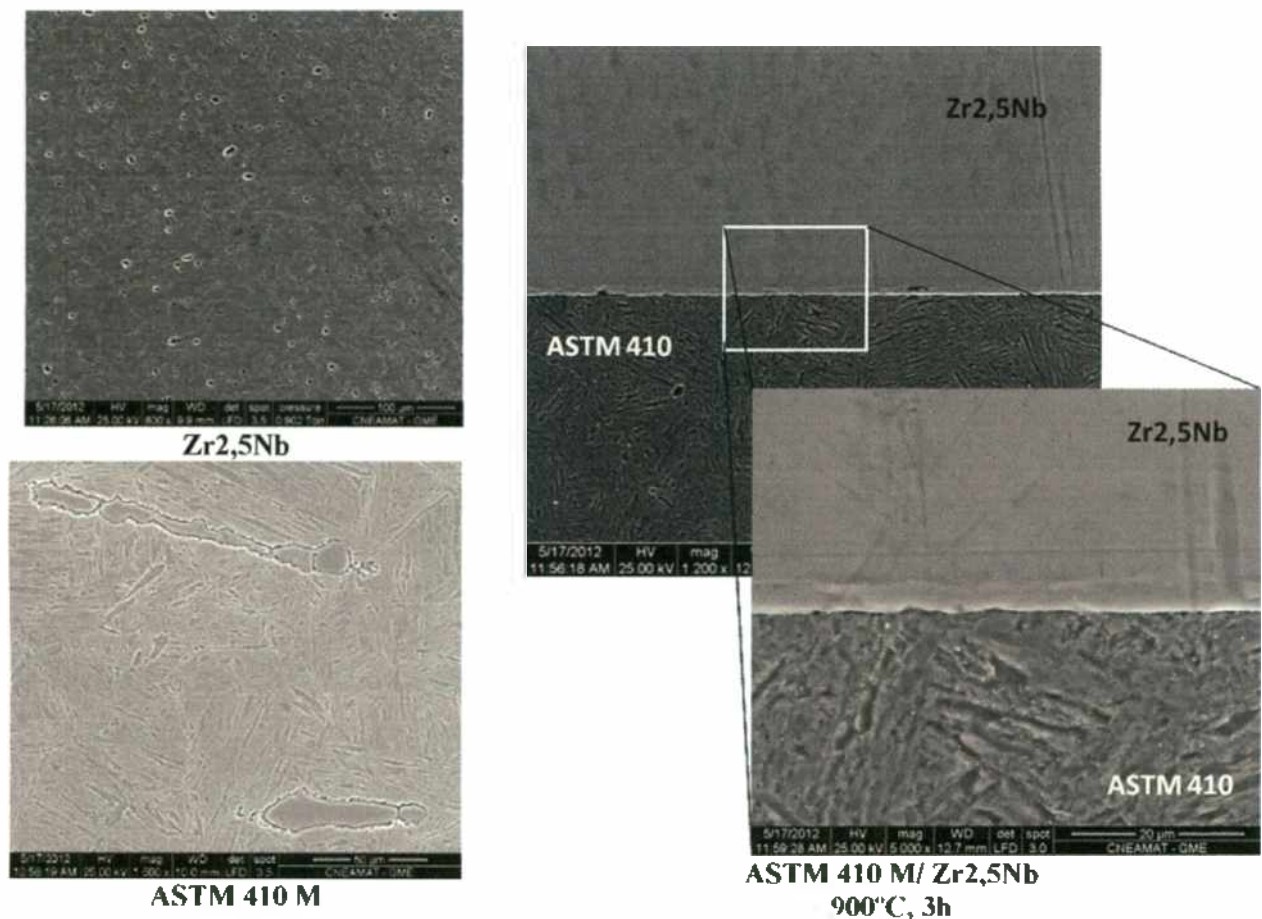


**Figura 3.2.** Imágenes obtenida por MEB de la microestructura de la aleación Zr<sub>2.5</sub>Nb recocida a 600 y 900°C durante 480 h.



**Figura 3.3.** Variación microestructural del acero inoxidable ASTM 410 M recocido a 600, 800 y 900 °C durante 480 h (MEB).

Respecto al acero inoxidable ASTM 410, en la figura 3.1, la microestructura inicial de granos en forma de listones del acero pasó a formar granos finos y alargados con tratamientos térmicos a bajas temperaturas (600 y 700°C). A 800 y 900°C se ven granos gruesos, mostrando el grano austenítico original en algunas zonas. En todo el rango de temperaturas de trabajo, la distribución de tamaño de grano es heterogénea. Las micrografías obtenidas con MEB, figura 3.3, además de presentar las estructuras ya mencionadas, evidencian la formación de precipitados. Dichos precipitados aumentan en cantidad y en volumen a medida que aumenta la temperatura y se ubican en el interior y en los bordes de grano

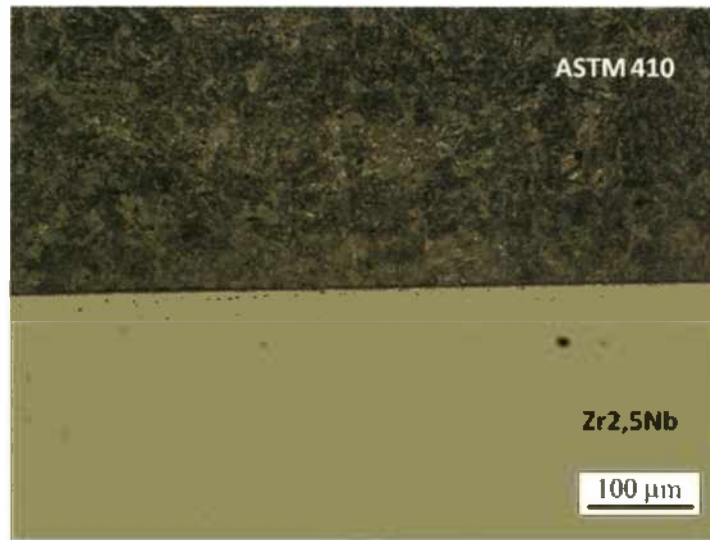


**Figura 3.4.** Microestructuras del par de difusión Zr<sub>2,5</sub>Nb / ASTM 410 M. Izquierda: aleaciones de partida. Derecha: aleaciones luego del pegado (900°C, 3 h, 10 MPa).

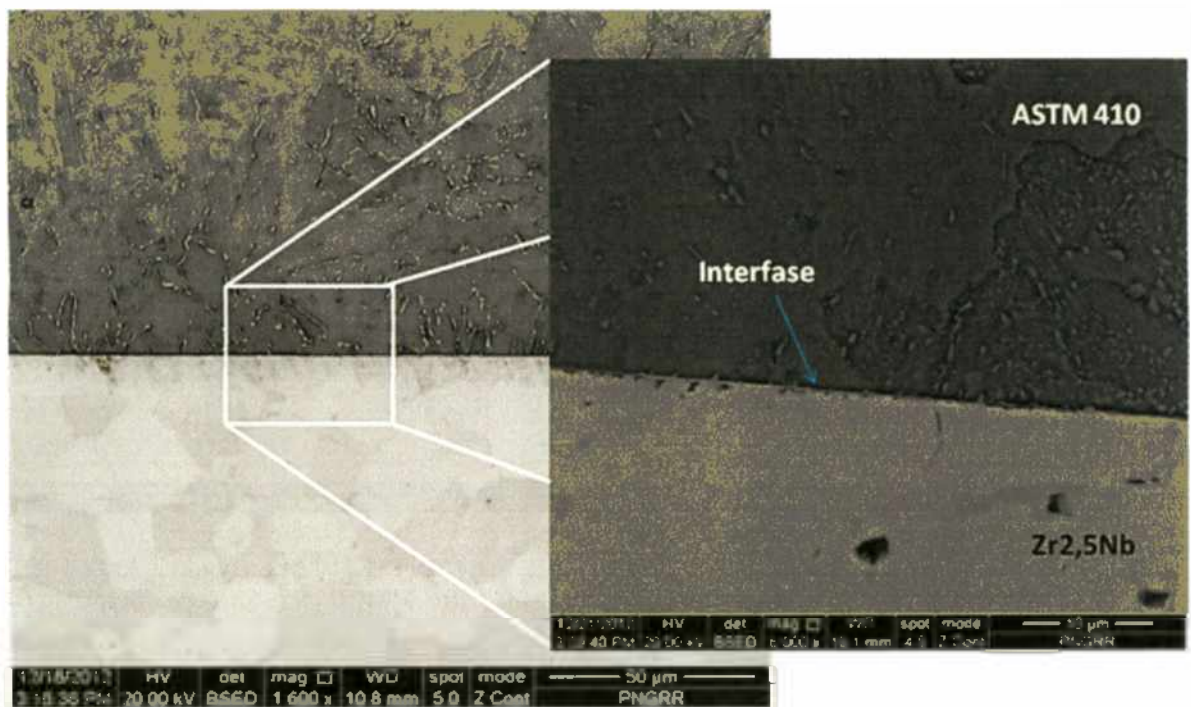
### 3.1.2. Microestructura de la zona de interdifusión del sistema Zr<sub>2,5</sub>Nb / ASTM 410.

En la figura 3.4 se muestra la micrografía por MEB de ambas aleaciones de partida y en la zona de interdifusión después de realizar la cupla de difusión. En ellas se evidencia el cambio microestructural ejercido por la temperatura. Además, aunque se observa que el par de difusión está formado, no se detecta por esta técnica fases intermetálicas en la zona de unión. Hay que notar que la micrografía del par de difusión formado muestra una franja en

la aleación Zr<sub>2,5</sub>Nb adyacente a la zona de unión, esta que indica procesos de deformación generados por la compresión ejercida por la prensa tornillo (porta muestra) utilizada para realizar el pegado de las aleaciones y no la formación de una fase intermetálicas.



a)



c)

**Figura 3.5.** Microestructura del par de difusión Zr<sub>2,5</sub>Nb / ASTM 410 M recocido a 600°C, 483 h. Arriba: Microscopía óptica con luz polarizada. Abajo: MEB en la zona de unión.

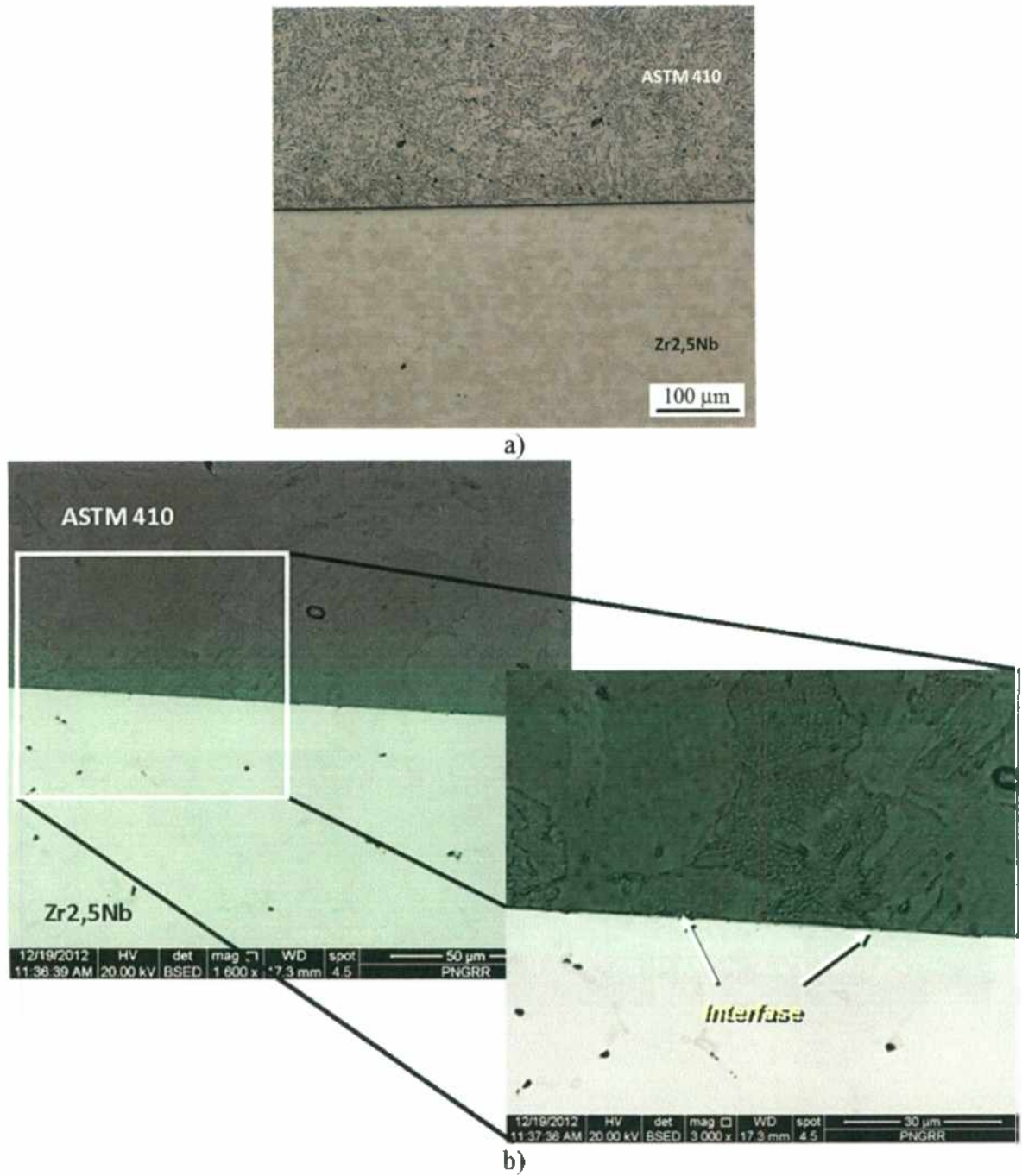
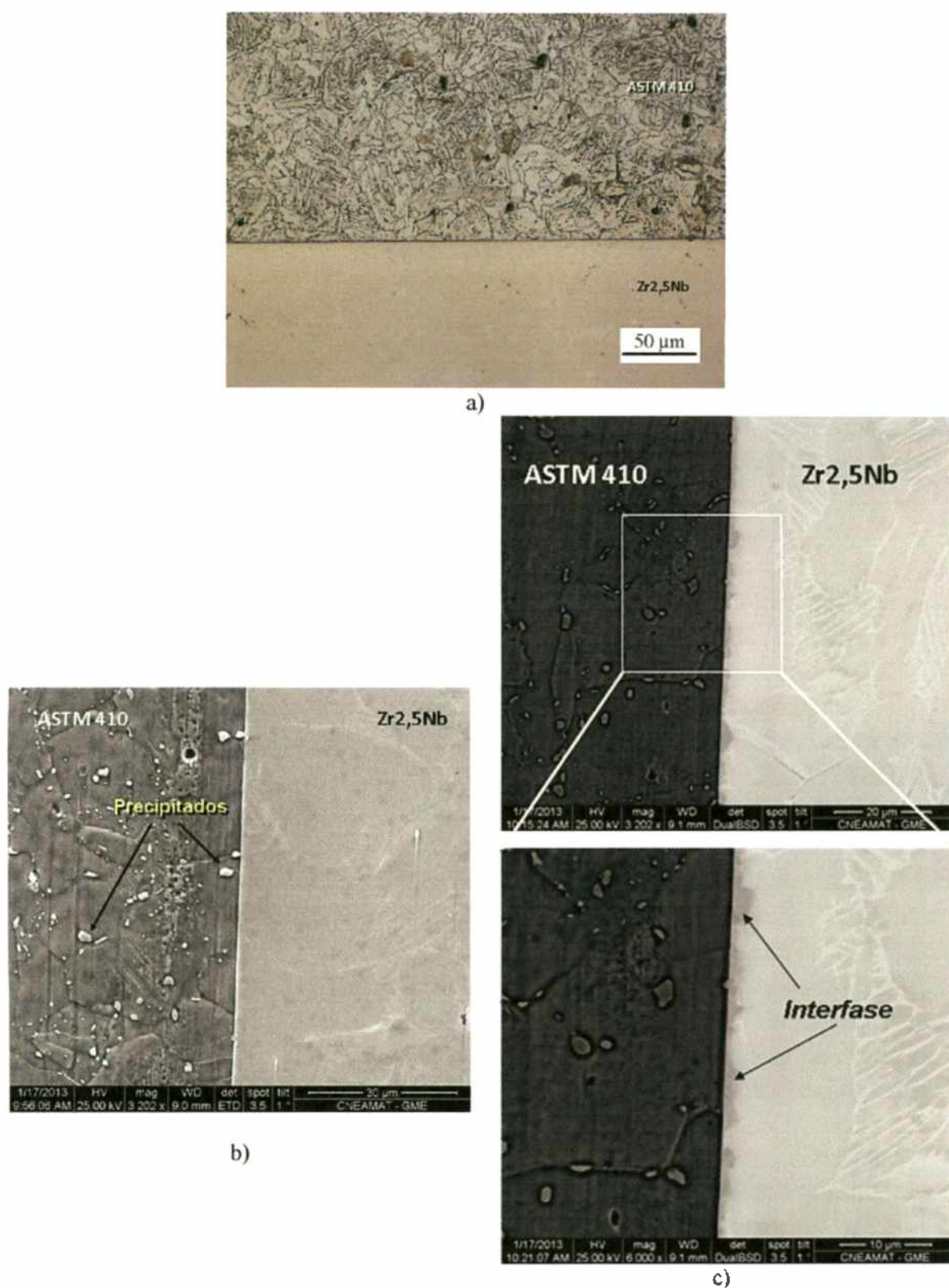
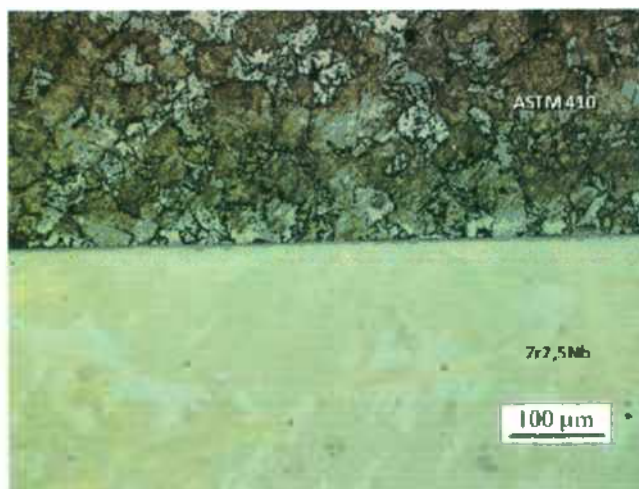


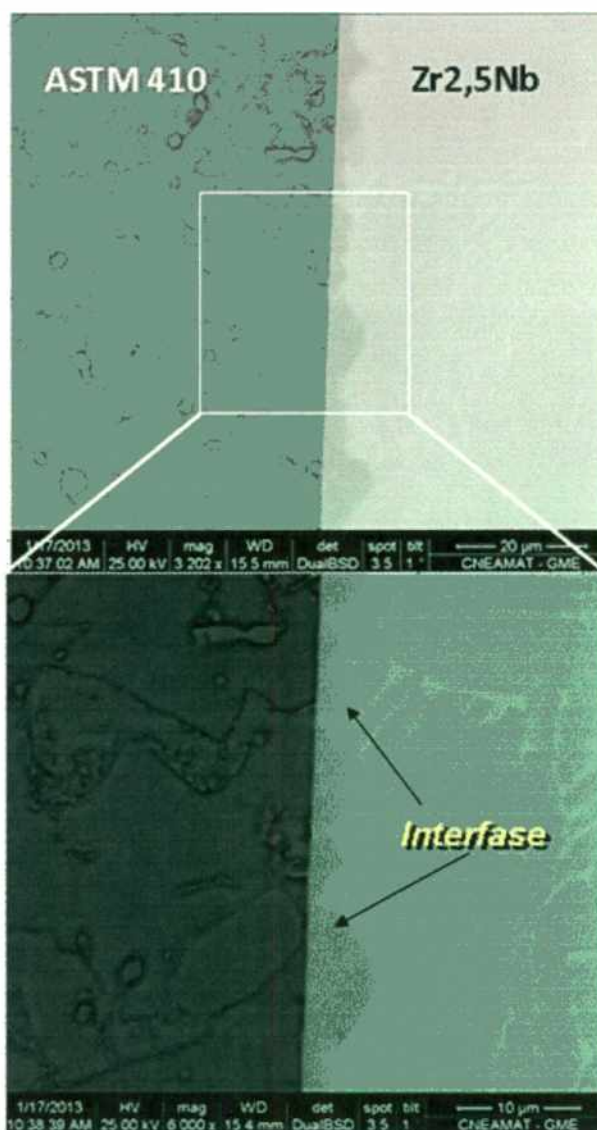
Figura 3.6. Microestructura del par de difusión Zr<sub>2,5</sub>Nb / ASTM 410 M recocido a 700°C, 483 h. Arriba: Microscopía óptica con luz polarizada. Abajo: MEB en la zona de unión.



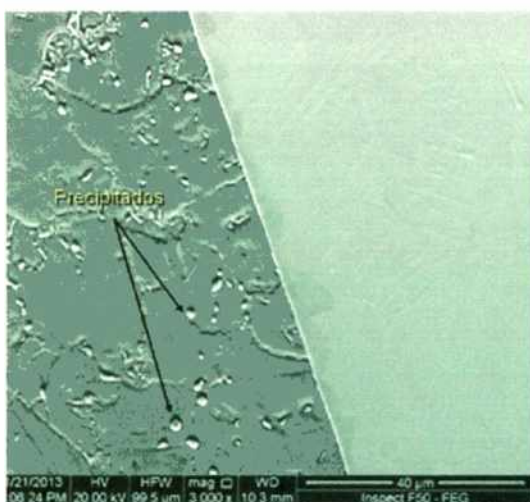
**Figura 3.7.** Microestructura del par de difusión Zr<sub>2,5</sub>Nb / ASTM 410 M recocido a 800°C, 483 h.  
 Arriba: a) Microscopía óptica con luz polarizada. Abajo: MEB en la zona de unión;  
 b) Imagen de electrones secundarios (SE); c) Imagen de electrones retrodifundidos (BSD).



a)



c)



b)

**Figura 3.8.** Microestructura del par de difusión Zr<sub>2,5</sub>Nb / ASTM 410 M recocido a 900°C, 483 h  
Arriba: a) Microscopía óptica con luz polarizada. Abajo: MEB en la zona de unión;  
b) Imagen de electrones secundarios (SE); c) Imagen de electrones retrodifundidos (BSD).

Las figuras 3.5 a 3.8, muestran imágenes relativas a las transformaciones microestructurales observadas a temperaturas de 600, 700, 800 y 900°C durante 483 horas de las matrices de las aleaciones y la zona de unión. Las zonas de las aleaciones ASTM 410 y Zr<sub>2</sub>5Nb alejadas de la zona de interdifusión presentaron cambios en la microestructura similares a las aleaciones por separado. Esto pudo verificarse por cuanto, como ya se explicitó en párrafos anteriores, se tomó la precaución de realizar el mismo tratamiento térmico de cada par junto con una muestra tanto de la aleación de Zr como del acero en el mismo tubo de cuarzo y analizar a todas al finalizar el mencionado tratamiento. En la zona de unión, se observa crecimiento de una zona oscura en dirección a la matriz de Zr<sub>2</sub>5Nb, aunque cabe notar que en la muestra tratada a 600°C, figura 3.5b y 700°C, figura 3.6b, no se aprecia crecimiento de esta zona oscura de manera apreciable. En las muestras tratadas a temperaturas mayores, esta zona se revela muy bien con MEB utilizando electrones retrodifundidos, figuras 3.7c y 3.8c. Además, para todas las temperaturas se observa que el tamaño de grano en la zona adyacente a la zona oscura en la matriz de Zr<sub>2</sub>5Nb tiende a ser mayor que en el interior de la matriz. En el acero inoxidable, a pesar de que presentó transformación en su microestructura no se observó crecimiento de interfaces adyacentes normales a la zona de unión.

Para tratar de ver de manera cualitativa el avance de los componentes mayoritarios del sistema (Fe, Cr, C, Zr, Nb y O) se realizó un *mapping* con EDS. Los mapas de rayos X característicos de dichos elementos se muestran en las figuras 3.9 y 3.10. Los elementos como Zr y Nb provenientes de la aleación Zr<sub>2</sub>5Nb tratadas a 800 y 900 °C, prácticamente no están presentes (ó están por debajo del límite de detección del equipo) dentro de la matriz del acero inoxidable. Por otro lado, el *mapping* de Fe y Cr, muestra una baja concentración de los mismos en la matriz de Zr<sub>2</sub>5Nb con tratamiento térmico a 800°C (figura 3.9), pero la presencia de estos elementos aumenta cuando el par de difusión es tratado térmicamente a 900°C (figura 3.10). El carbono, sin embargo, muestra una tendencia aparente a difundir mucho más rápido y con mayor cantidad que el Fe y Cr, cubriendo dos aleaciones. También se observa que para el mapeo de la línea Cr K $\alpha$  muestra zonas de color intenso, a su vez en esas mismas zonas un color oscuro en el mapeo del Fe K $\alpha$ , en la matriz de acero inoxidable los cuales hace suponer que dichas manchas corresponden a precipitados compuestos de Cr principalmente. El *mapping* de Fe y Cr en la matriz del acero cercana a la zona de interdifusión de la muestra tratada a 800°C presenta una franja de alta concentración de estos elementos. Para su interpretación resultaría necesario un análisis más detallado que escapa a los alcances de este trabajo.

La intención de realizar los mapas de rayos X característicos, era poder determinar por esta técnica la composición de la zona oscura presente en la zona de interdifusión de ambos tratamientos térmicos, pero dichos mapeos no revelan alguna acumulación preferencial de algún elemento en esta zona. Se quería ver la presencia y distribución del oxígeno dentro del sistema, y con esta técnica se determinó la presencia del mismo en los pares de difusión realizados, con mayor concentración en la zona de la aleación de Zr<sub>2</sub>5Nb ya que éste

tiende a retener más oxígeno que el acero inoxidable a 800°C. A 900°C, tiende a suceder lo contrario ya que se observa que la señal del oxígeno en la muestra se presenta con mas contraste en el lado del acero inoxidable.

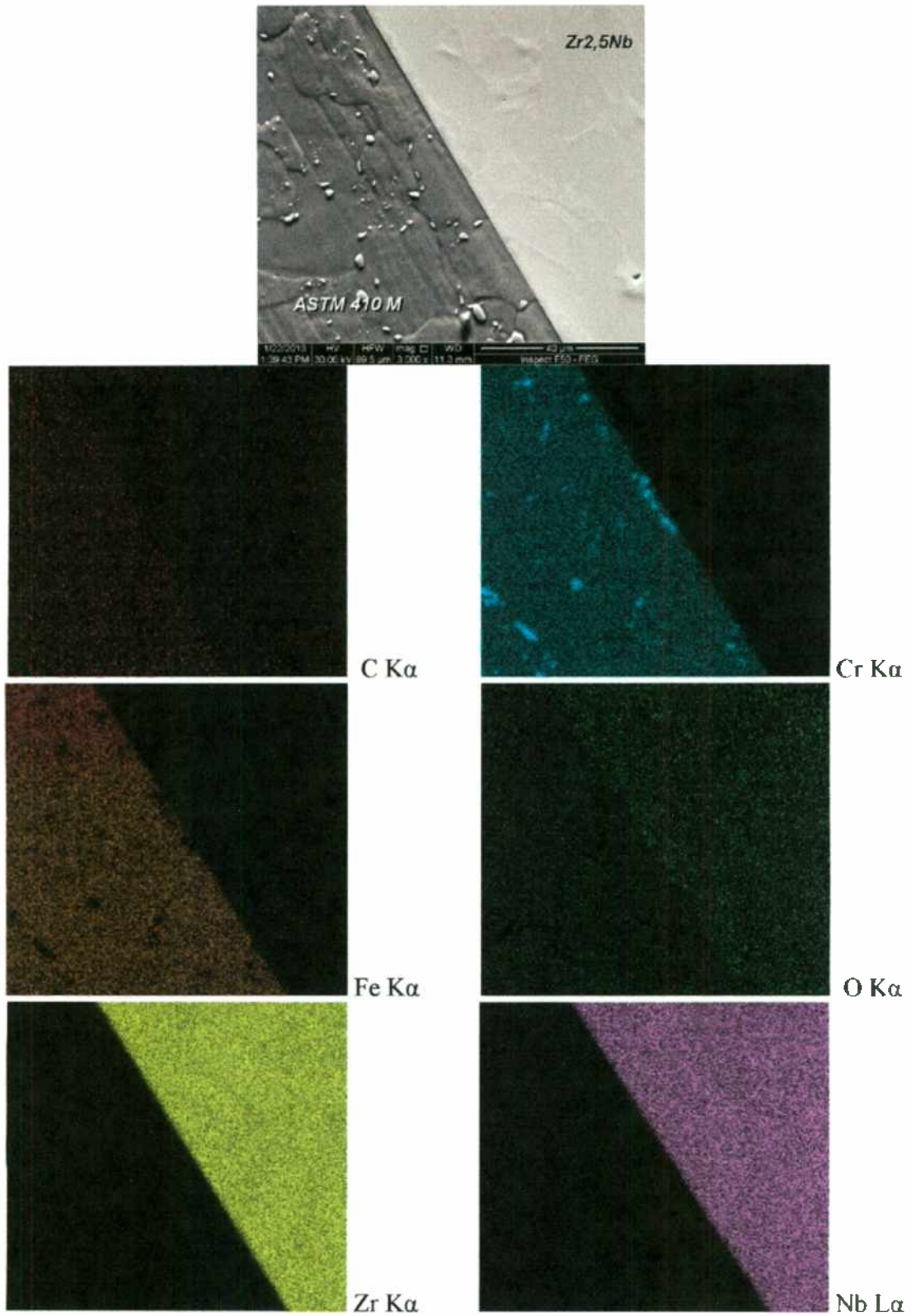


Figura 3.9. Imágenes obtenidas por MEB – EDS modo *mapping* de los elementos.

C, Cr, Fe, O, Zr y Nb en el par de difusión Zr<sub>2</sub>,5Nb / ASTM 410 recocido a 800°C, 480 h.

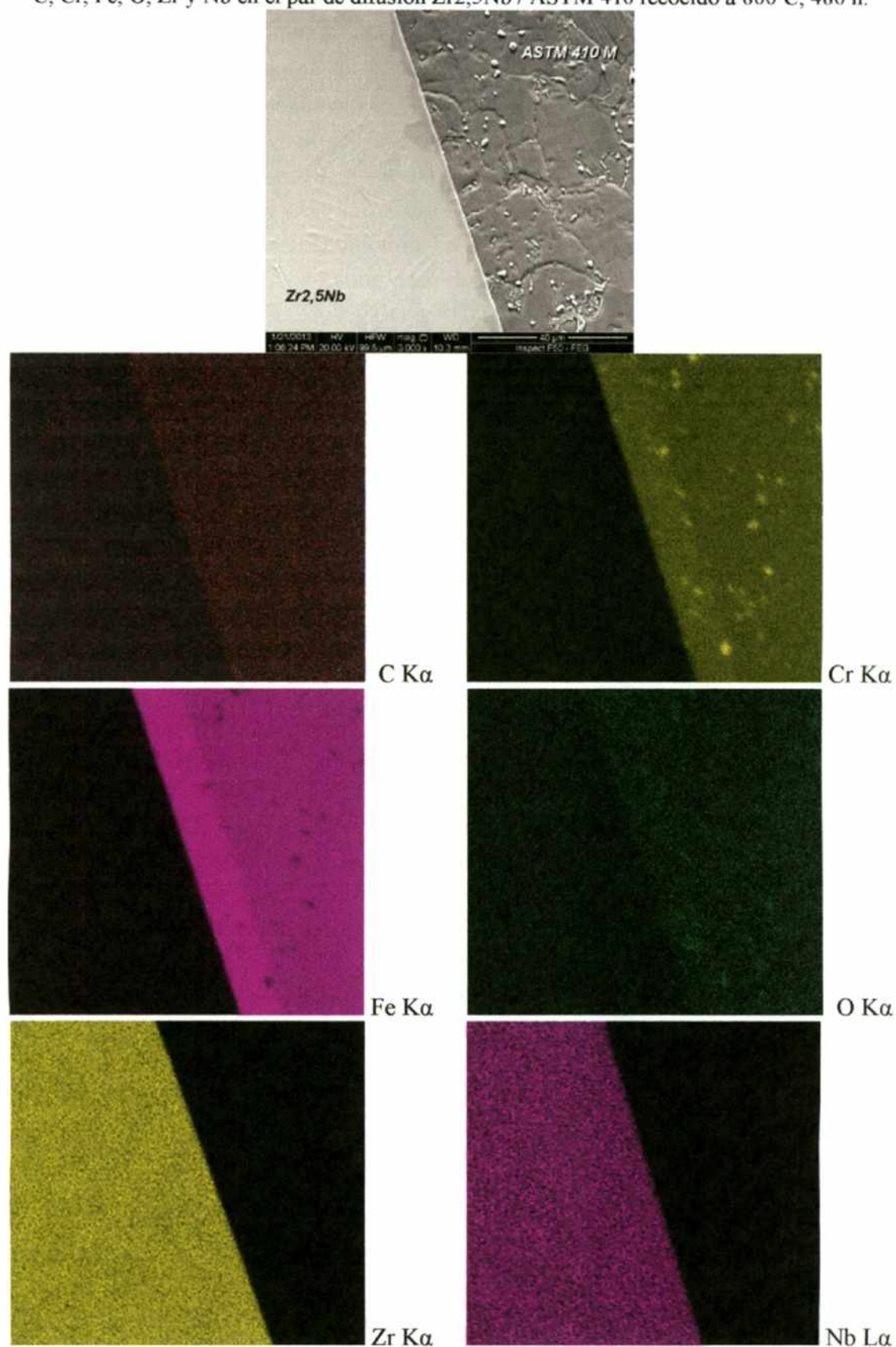
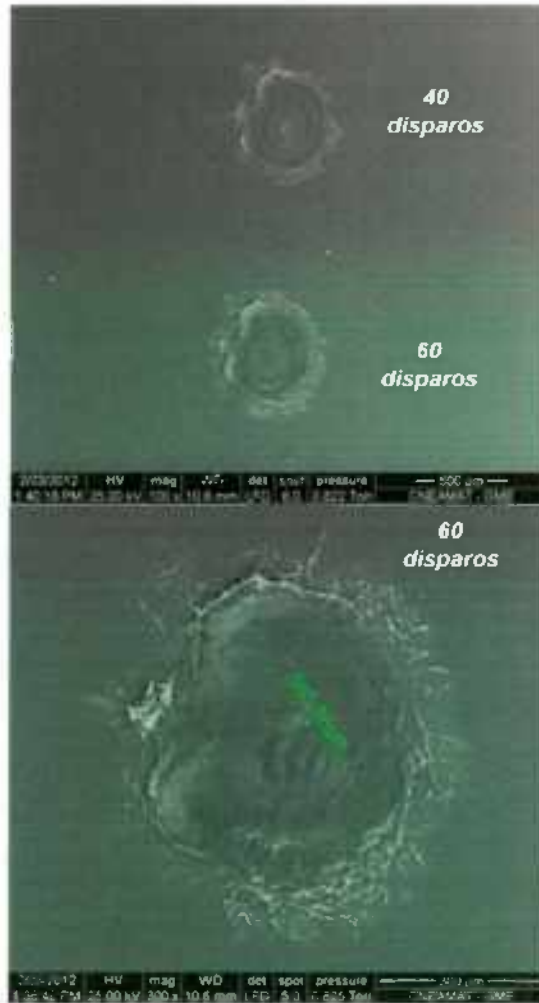


Figura 3.10. Imágenes obtenidas por MEB – EDS modo *mapping* de los elementos: C, Cr, Fe, O, Zr y Nb en el par de difusión Zr<sub>2</sub>,5Nb / ASTM 410 recocido a 900°C, 480 h.

### 3.2. Uso de la Técnica LIBS.

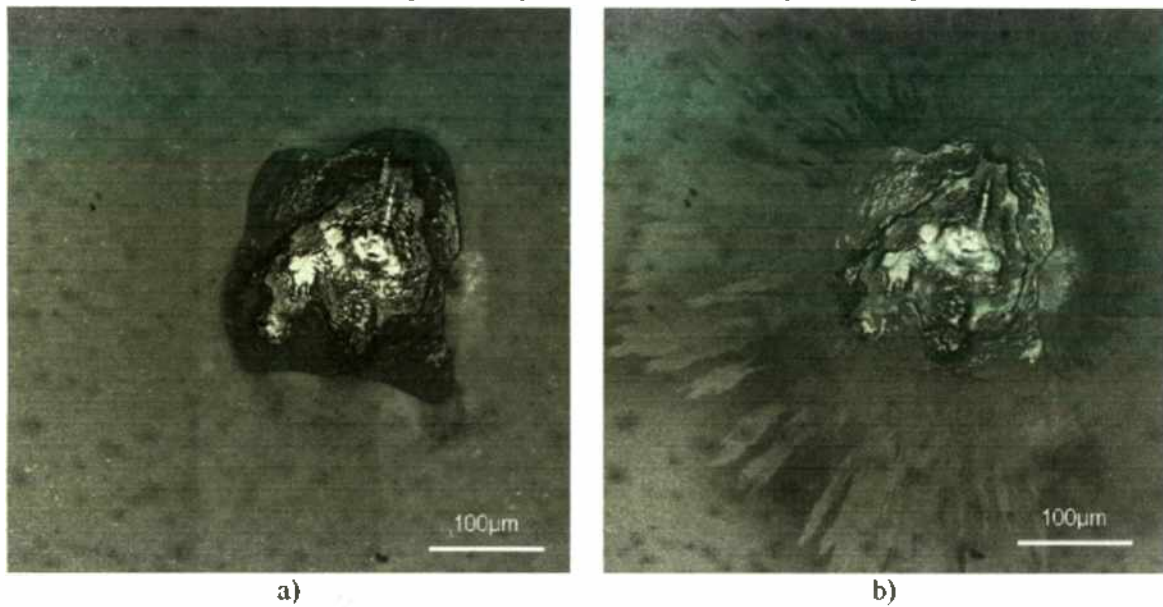
Para realizar la medición con el equipo de LIBS a fin de obtener una relación entre la concentración y las coordenadas espaciales de los elementos constituyentes del sistema es necesario calibrar el equipo relacionando la potencia del haz y el número de disparos con la profundidad alcanzada. Esto se realizó para las dos matrices, Zr-2.5%Nb y acero 410M. (Cabe acotar que esto es estrictamente necesario en el caso en que la concentración sea determinada a medida que el haz avanza en profundidad; cuando la determinación es perpendicular a la dirección de difusión, no es necesario).



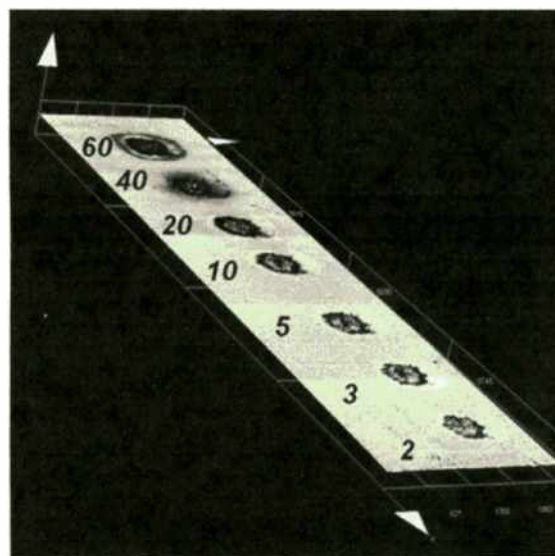
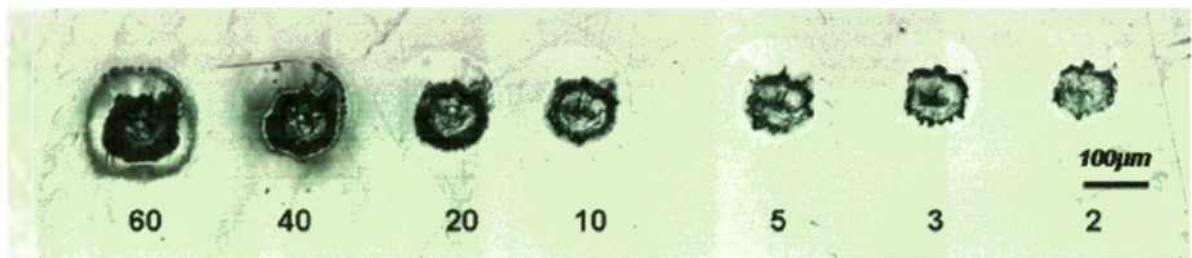
**Figura 3.11.** Morfología del cráter generado en la superficie de la aleación Zr<sub>2</sub>.5Nb luego de una serie de pulsos láser (energía de la fuente: 4,53 J) (MEB).

En la figura 3.11 se muestran los cráteres generados por el impacto de varios pulsos láser (40 y 60 disparos) en la aleación Zr<sub>2</sub>.5Nb, en ellos se puede observar que el diámetro del cráter está dentro de un rango de 560 µm, pero este diámetro varía dependiendo del número de disparos. Además de la formación del cráter, se genera una zona afectada por el calor ZAC. La figura 3.12 es la micrografía de un cráter generado por 60 pulsos láser de una lámina de Zr-2.5%Nb. Por microscopía óptica digital simple (izquierda) se puede observar la morfología del cráter y su interior. Las zonas brillantes (de color claro) de la imagen muestran las zonas más profundas del cráter. El uso del modo *laser - Scan* (534 nm)

del microscopio, imagen derecha, (permite observar la muestra con mayor detalle) permitió revelar ZAC en la superficie del material generada por la acción de los impactos del pulso láser



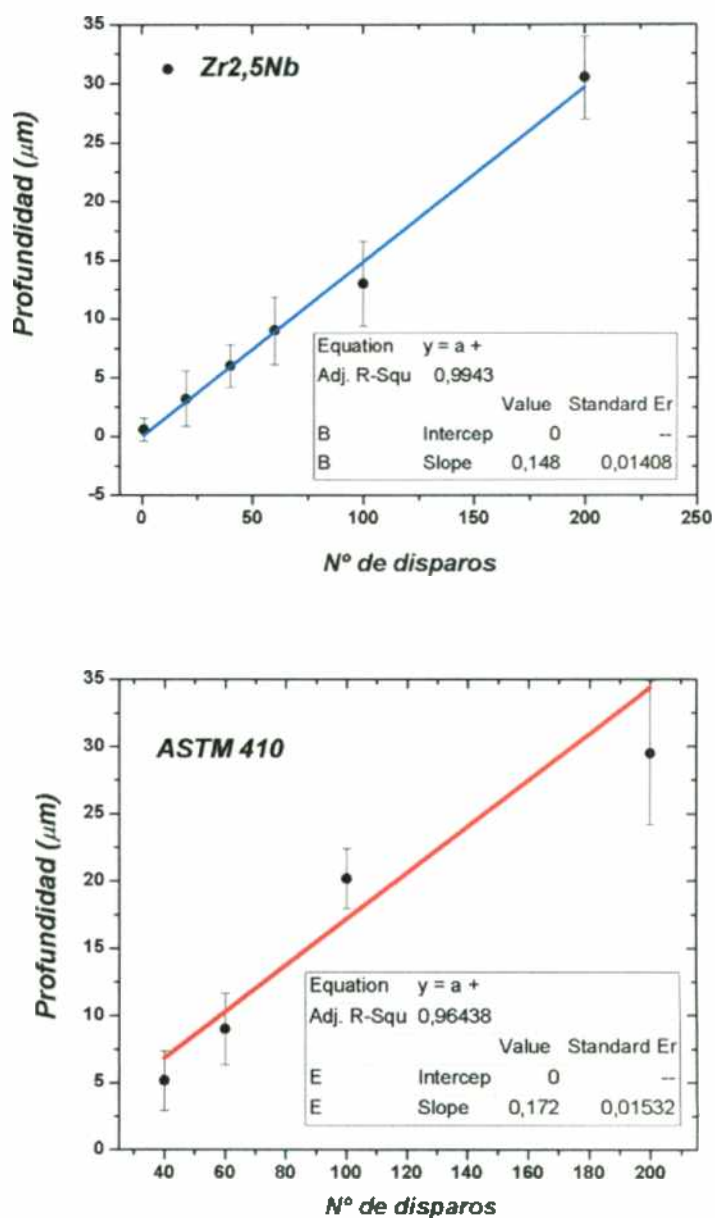
**Figura 3.12.** Morfología (microscopía óptica) del cráter generado en la superficie de la aleación  $Zr_{2,5}Nb$  luego de una serie de pulsos láser (energía de la fuente 4,53 J): a) imagen digital normal, b) imagen obtenida por modo *laser - Scan* (534 nm) de la ZAC alrededor del cráter.



**Figura 3.13.** Cráteres generados por diferentes secuencias de disparos LIBS en la superficie de la aleación  $Zr_{2,5}Nb$  (energía de la fuente 4.53 J) (microscopía óptica).

Hasta el momento se ha mostrado la morfología del cráter generado por el impacto de varios disparos de pulso laser mostrando el diámetro del mismo y la zona afectada por el

calor en la superficie del material. El paso siguiente era tratar de medir la relación que presenta cada disparo o cada número de disparos con respecto a la profundidad del mismo. Las micrografías de la figura 3.13 muestra la evolución del cráter generado con relación al número de disparos de una lamina de Zr2,5Nb.



**Figura 3.14.** Profundidad de penetración en función del número de disparos en el acero inoxidable ASTM 410 y en la aleación Zr2,5Nb (energía de la fuente: 4,53 J).

El análisis de la imagen permitió obtener fotos en tres dimensiones, las cuales fueron de utilidad para determinar el diámetro y la profundidad de los mismos. Los gráficos de la figura 3.14, relacionan la profundidad de los cráteres y el número de disparos para las aleaciones ASTM 410 y Zr2,5Nb. Para esta determinación se utilizó una energía de fuente de laser de 4,53 J. Por medio de estos gráficos se pudo determinar de manera cuantitativa

que la relación de cada disparo ( $n$ ) con respecto a la profundidad del cráter ( $x$ ) en  $\mu\text{m}$ , están dada de la siguiente forma:

Acero ASTM 410 Martensítico

$$x_{(\mu\text{m})}=0,172 (\pm 0,015) \cdot n$$

Aleación Zr2,5Nb

$$x_{(\mu\text{m})}=0,148 (\pm 0,014) \cdot n$$

Donde  $n$  es el numero de disparos y  $x$  la profundidad

### 3.2.1. Obtención e interpretación de los espectros.

En la figura 3.15 se muestran los espectros de emisión característicos de las dos aleaciones de partida que son el resultado del promedio de una serie de mediciones realizadas en diferentes lugares. Los espectros se encuentran dentro de un rango de longitudes de onda de 200 – 500 nm. Haciendo uso de la base de datos de la NIST se realizó la identificación de las señales correspondientes a las líneas de emisión de partida. La figura 3.16 muestra, identificados, algunas de las señales más representativas de los elementos presentes en las aleaciones. Los valores de emisión así como las transiciones que corresponden cada una de ellas están representados en el (*Anexo E*).

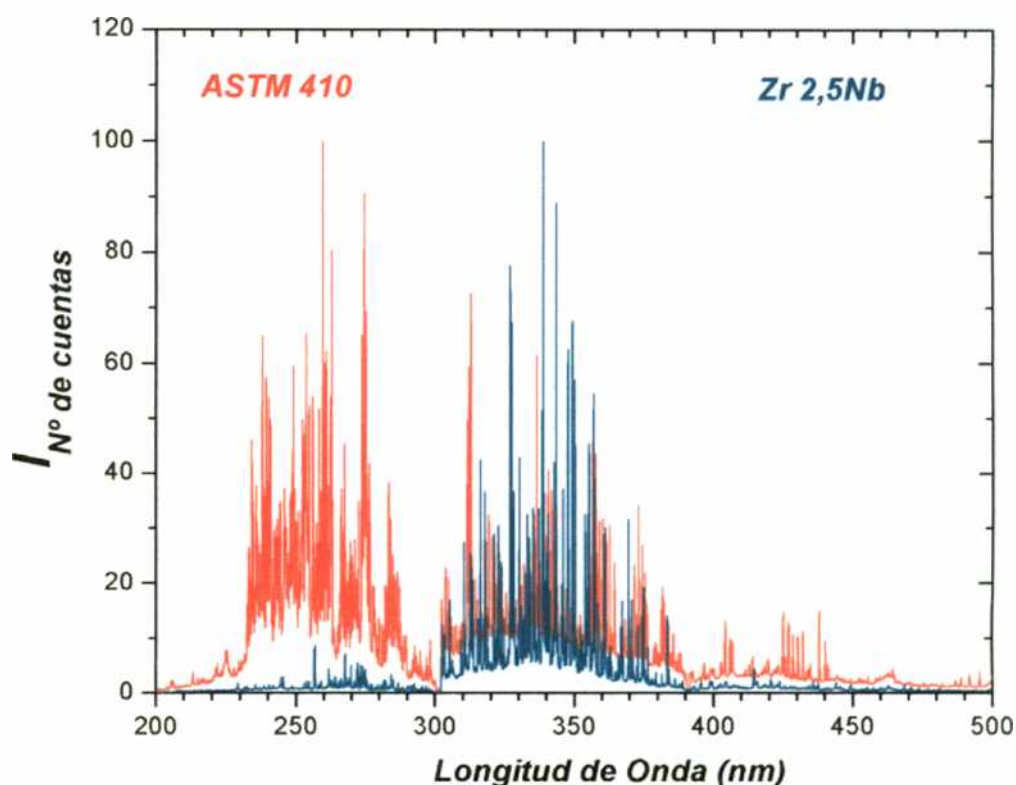


Figura 3.15. Espectro de emisión de la aleación Zr2,5Nb y del acero inoxidable ASTM 410 (energía de la fuente: 4,53).

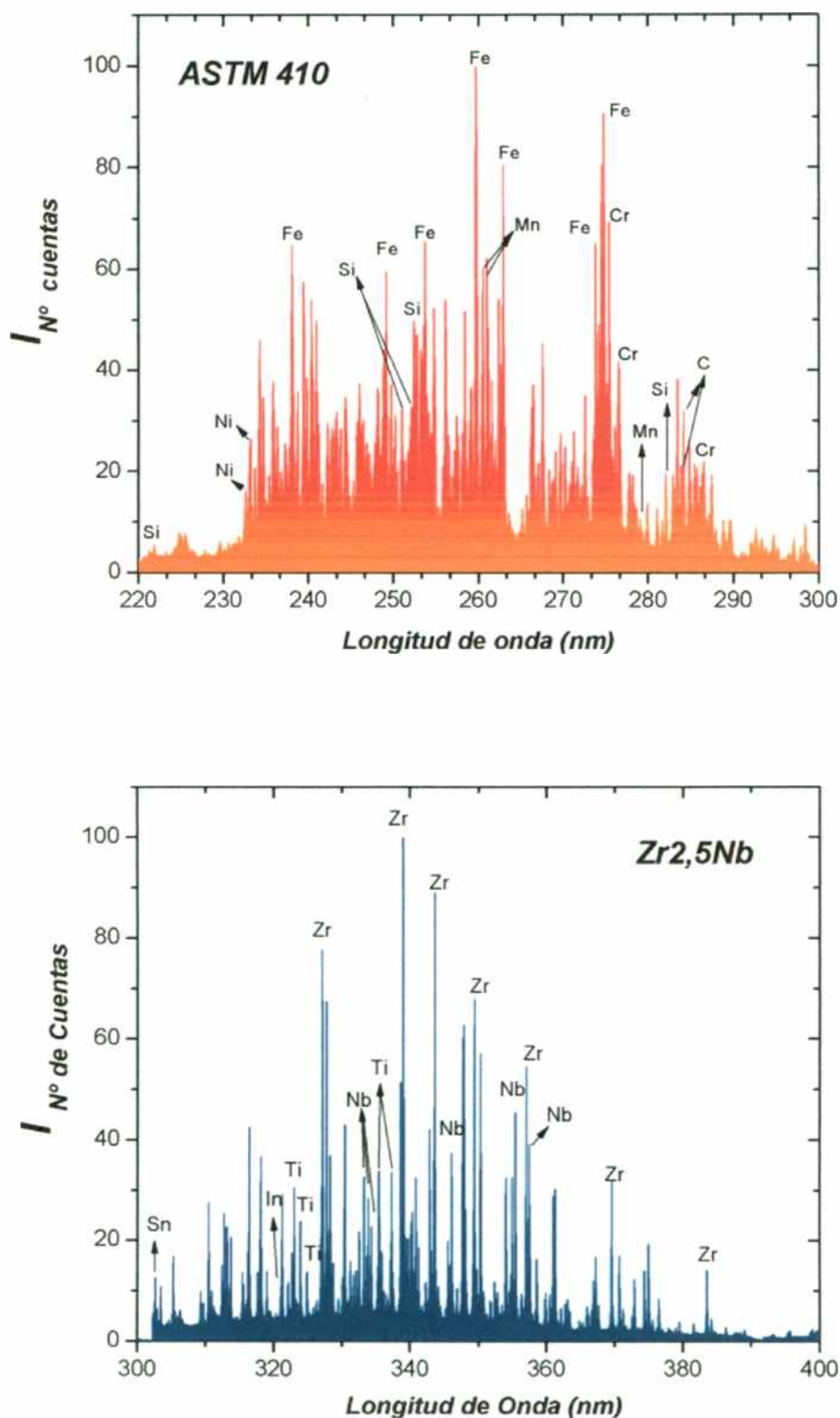


Figura 3.16. Identificación de algunas líneas del espectro de emisión según NIST de las especies presentes en Zr2,5Nb y en el acero inoxidable ASTM 410 (energía de la fuente: 4,53 J).

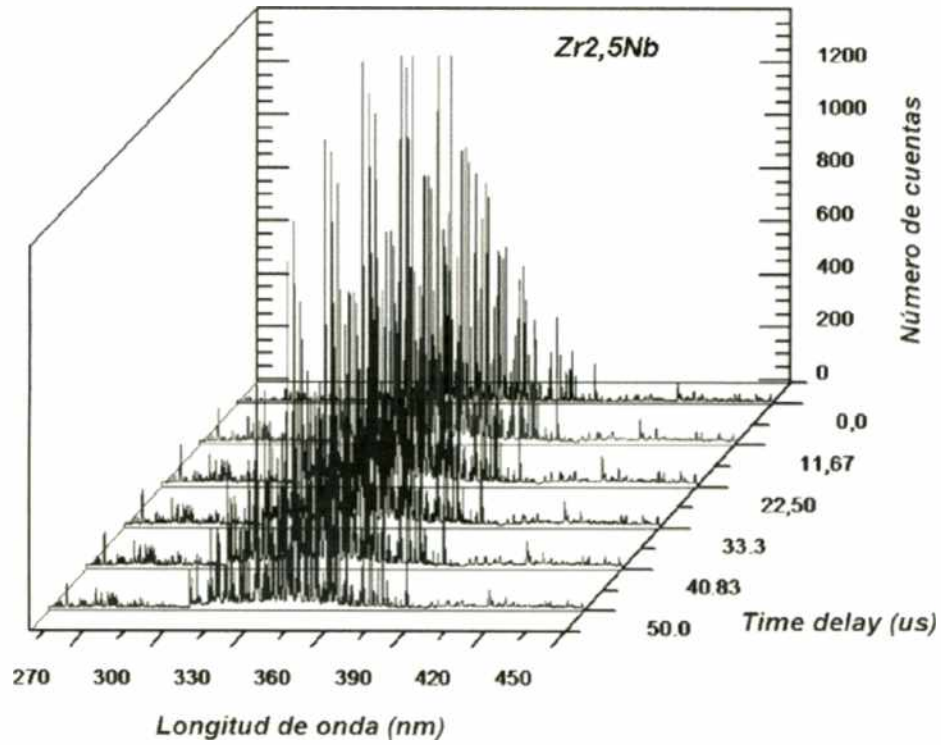


Figura 3.17. Variación de la intensidad del espectro de emisión en función del tiempo de retardo para Zr2.5Nb (energía de la fuente 4.53 J).

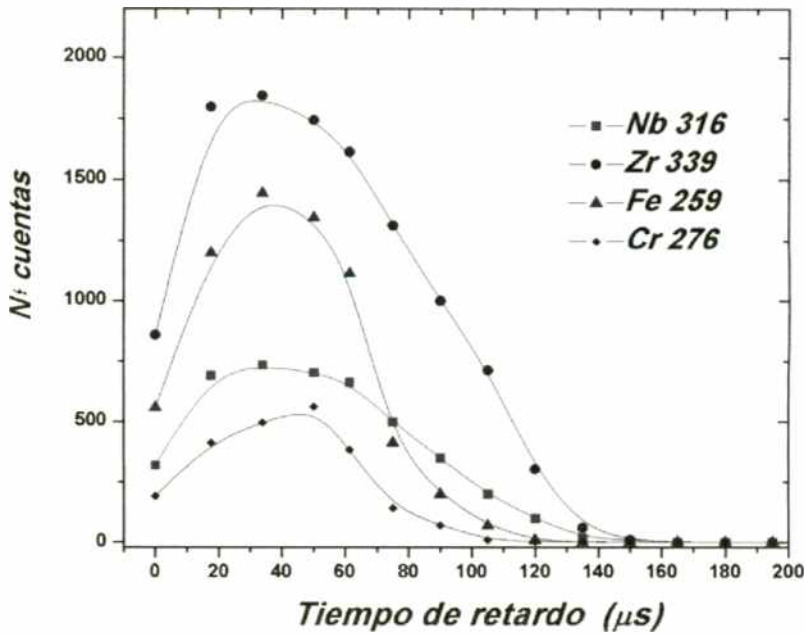


Figura 3.18. Variación de la intensidad de los picos de emisión: Zr II (339,03 nm), Nb II (316,463 nm), Fe II (259,819 nm) y Cr II (276,571 nm) en función del tiempo de retardo (energía de la fuente: 4,53 J).

Para determinar el tiempo de retardo  $t_d$  (explicado en la sección 2.5.1.) y optimizar la señal obtenida, se escogieron inicialmente las líneas Zr II (339,03 nm), Nb II (316,463 nm), Fe II (259,819 nm) y Cr II (276,571 nm), que son representativas de los elementos mayoritarios presentes. Luego, se fue variando el tiempo de retardo de forma de encontrar la mejor respuesta en número de cuentas del espectro correspondiente. En la figura 3.17 se muestra como varía la intensidad espectral de emisión de la aleación Zr<sub>2</sub>,5Nb en diferentes instancias de tiempo. Como resultado se obtuvo la siguiente grafica, figura 3.18, que evidencia la evolución de las líneas espectrales más importantes a medida que se varía  $t_d$ . Según dicho grafico, la intensidad de la líneas de emisión presentan una máxima intensidad en un rango entre 30 y 45  $\mu$ s.

Una segunda cuestión que se resolvió fue el precisar el número mínimo de disparos que generen una medida con el menor error posible. Un estudio estadístico fue realizado y se determinó que para la situación: picos de emisión Zr II (339,03 nm), Nb II (316,463 nm), Fe II (259,819 nm) y Cr II (276,571 nm), con energía de la fuente 4.53 J y un tiempo de retardo de 45  $\mu$ s, la desviación estandar (tomado como la variación de las mediciones con respecto al promedio de los datos) llegaba a su mínimo luego de 20 disparos para cada una de estas líneas de emisión, ver figura 3.19. Se adoptó entonces ese número como óptimo para las mediciones.

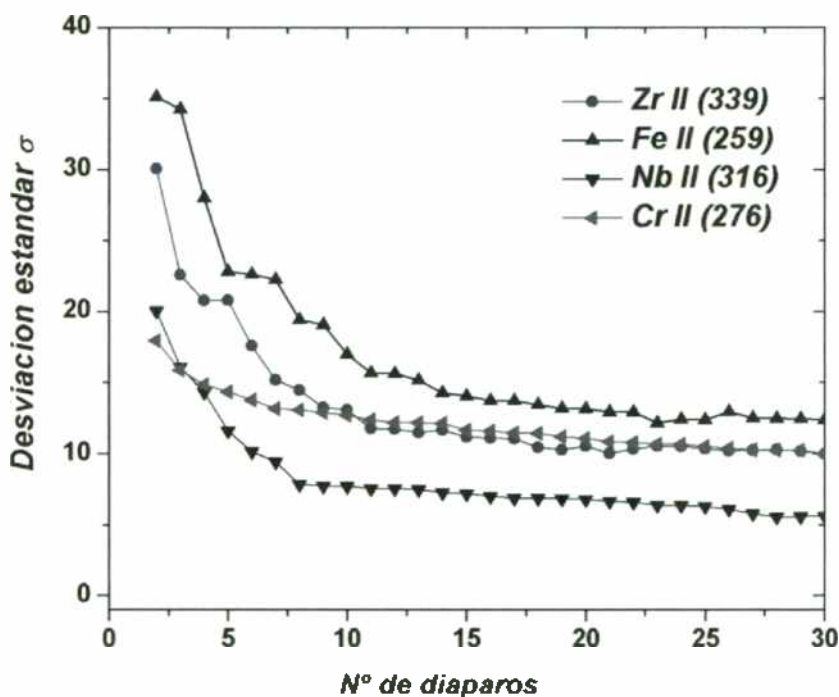


Figura 3.19. Desviación estándar para las líneas de emisión de Zr II (339,03 nm), Nb II (316,463 nm), Fe II (259,819 nm) y Cr II (276,571 nm) en función del tiempo del numero de disparos (energía de la fuente: 4,53 J).

**Tabla 3.I.** Patrones de emisión de los elementos presentes en el par de difusión Zr2,5Nb / ASTM 410 M

	Longitud de onda (nm)	Nivel de energía (cm <sup>-1</sup> )	Configuración electrónica	Término	
<b>Zr II (339)</b>	339,1972	$E_f$	1322,730	$4d^2(a^3F)5s$	$a^4F$
		$E_i$	30795,649	$4d^2(a^3F)5p$	$z^4G^o$
<b>Fe II (256)</b>	259,83692	$E_f$	384,790	$3d^6(^5D)4s$	$a^6D$
		$E_i$	38858,958	$3d^6(^5D)4p$	$z^6D^o$
<b>Cr II (276)</b>	276,258	$E_f$	12303,86	$3d^4(^3D)4s$	$a^6D$
		$E_i$	48491,10	$3d^4(^3D)4p$	$z^6P^o$
<b>Nb II (316)</b>	316,3401	$E_f$	3029,629	$4d^2(^4F)5s$	$^5F$
		$E_i$	34632,033	$4d^2(^4F)5p$	$^5G^o$
<b>Ni I (361)</b>	361,9391	$E_f$	3409,937	$3d^8(^2D)4s$	$^1D$
		$E_i$	31031,020	$3d^8(^2D)4p$	$^1F^o$
<b>C I (283)</b>	283,6710	$E_f$	96493,74	$2s2p^2$	$^2S$
		$E_i$	131735,52	$2s^2(^1S)3p$	$^2P^o$
<b>Si I (252)</b>	252,4108	$E_f$	77,112	$3s^23p^2$	$^3P$
		$E_i$	39683,158	$3s^23p4s$	$^3P^o$

Datos obtenidos de *NIST Atomic Spectra Data Base* [80]

### 3.3. Obtención de los perfiles de difusión.

Para la determinación experimental de los perfiles de interdifusión del par de difusión Zr2,5Nb / ASTM 410M remitimos al lector a la figura 3.20, la que nos presenta el esquema de medición para una muestra sometida, en este caso particular a un tratamiento térmico a 900°C durante 19 h. Es necesario hacer notar que se verificó que los resultados obtenidos por traslado del haz desde la aleación de zirconio al acero inoxidable y viceversa no presentaron variaciones. Como resultado, en esta misma figura, se obtuvo una secuencia de espectros en función de  $x$  (en  $\mu\text{m}$ ), donde cada espectro de emisión es representativo punto a punto de los elementos presentes en el sistema (dentro del rango de detección del equipo).

Obtenida la secuencia de espectros, se seleccionaron señales características de los elementos de interés plenamente identificadas para Fe, Cr, Ni, C y Si del ASTM 410M y Zr, Nb para la Zr2,5Nb, y que están representados en la figura 3.21. En la tabla 3.I se presentan algunas características que presentan las líneas de emisión según la base de datos del NIST (*Anexo E*).

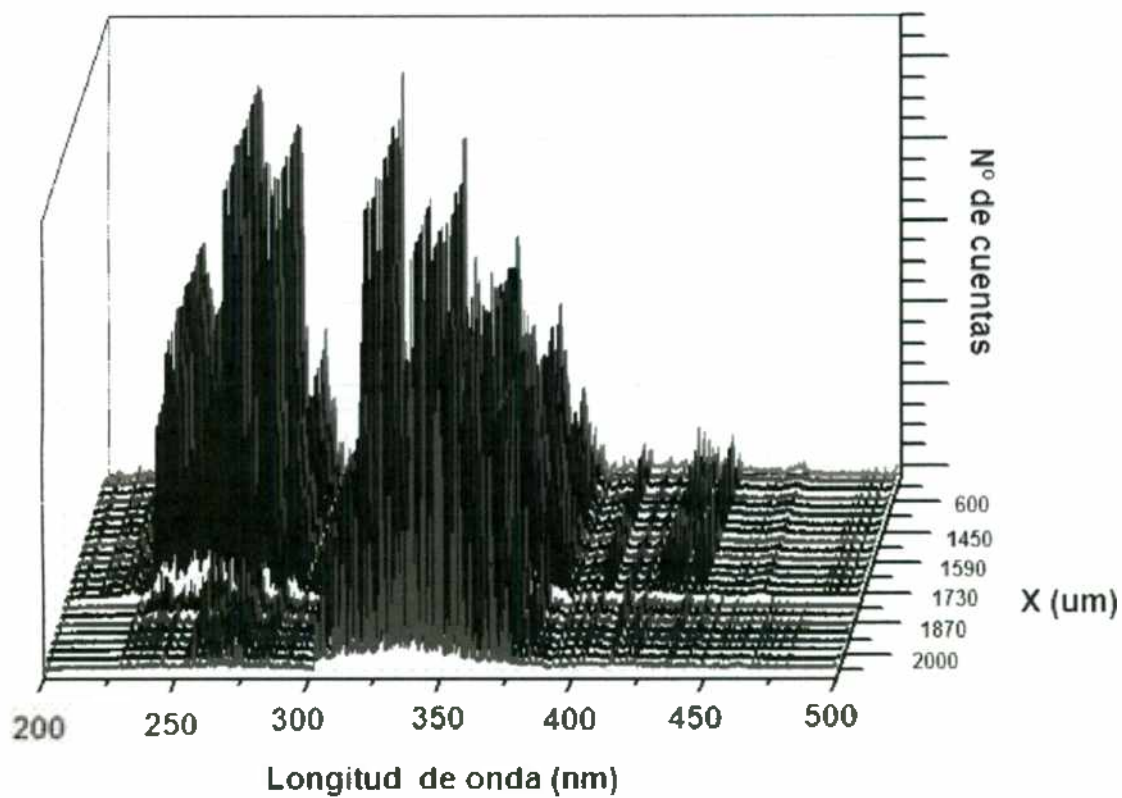
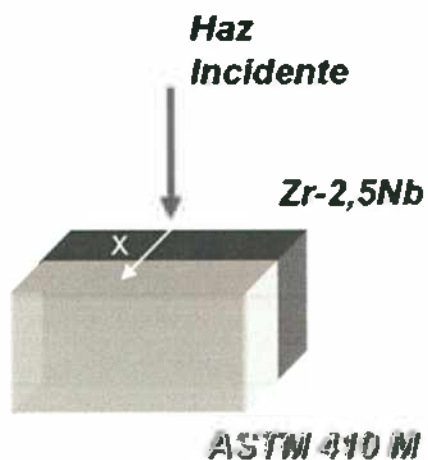


Figura 3.20. Secuencia de espectros de emisión del sistema Zr<sub>2</sub>,5Nb / ASTM 410 M recocido a 900°C, 19 h.

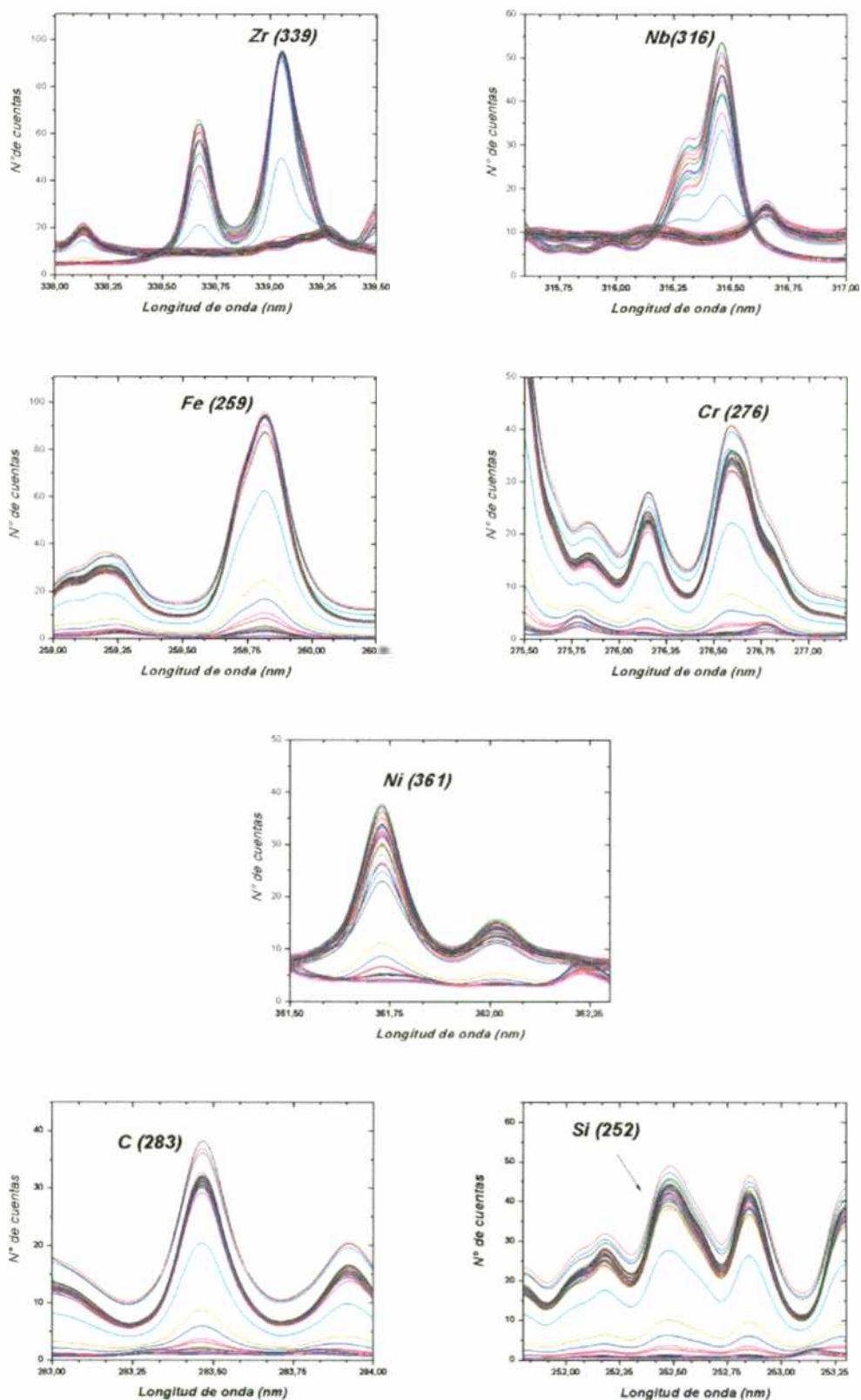
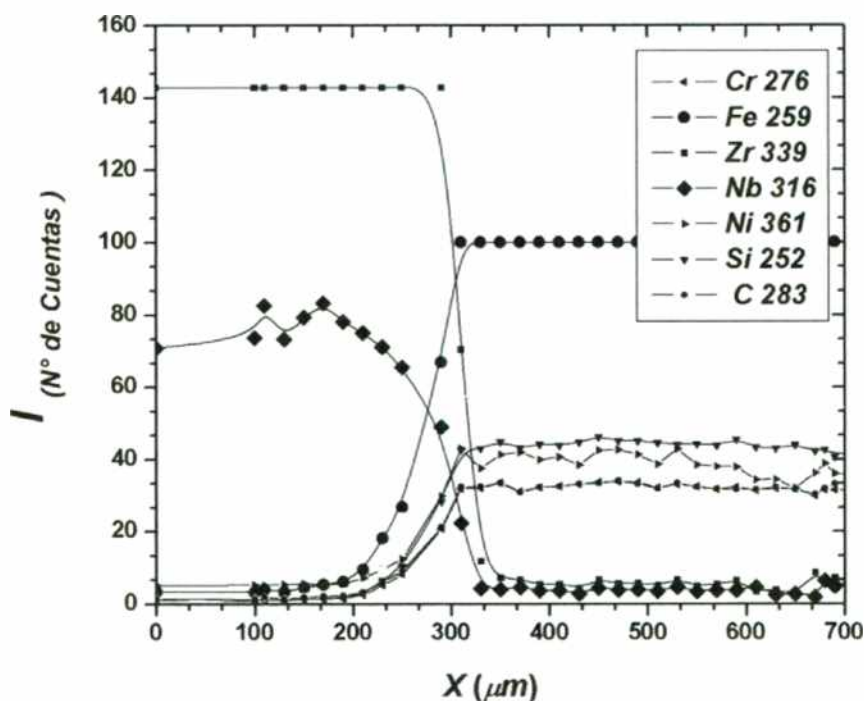


Figura 3.21. Señales correspondientes a las líneas de emisión del sistema Zr<sub>2</sub>5Nb / ASTM 410 M, recocido a 900°C por 19 h. Identificación usando la base de datos: NIST Atomic Data Base [80]

Es necesario aclarar que la señal de cada elemento fue normalizada con respecto al área total del espectro completo (como se menciona en la sección 2.6.2).

Al hacer una relación entre el área relativa de la señal de cada uno de las líneas de emisión y la distancia  $x$ , se obtiene de manera simultánea, el perfil de concentración relativa de cada uno de los elementos presentes en el par de difusión. Como puede observarse, el método nos permite resolver las variaciones de concentración relativas de las distintas especies, no las absolutas, en una única "corrida". Con el fin de obtener más puntos se realizó una segunda corrida en sentido inverso a la inicial, no observándose ninguna variación relevante al superponer ambas corridas, aunque ganando en precisión espacial al no coincidir las posiciones de los spots de ida y vuelta (aumenta el número de puntos registrados). (figura 3.22).



**Figura 3.22.** Perfiles de concentraciones obtenidos en el par de difusión Zr<sub>2,5</sub>Nb / ASTM 410 M, recocido a 900°C por 19 h.

Teniendo en cuenta este resultado, se trazaron lo que llamaremos perfiles de interdifusión para el par de difusión Zr-2.5Nb/ASTM 410M para tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y tiempos. En primera instancia se tomaron en cuenta las muestras de los pares de difusión tratados térmicamente a 600, 700, 800, 900°C durante un tiempo determinado de 480 h. Los perfiles obtenidos están representados en las graficas de las figuras 3.23 y 3.24. en ellos se observa como varían en función de la temperatura las intensidades de las líneas de emisión características de los elementos presentes en el sistema.

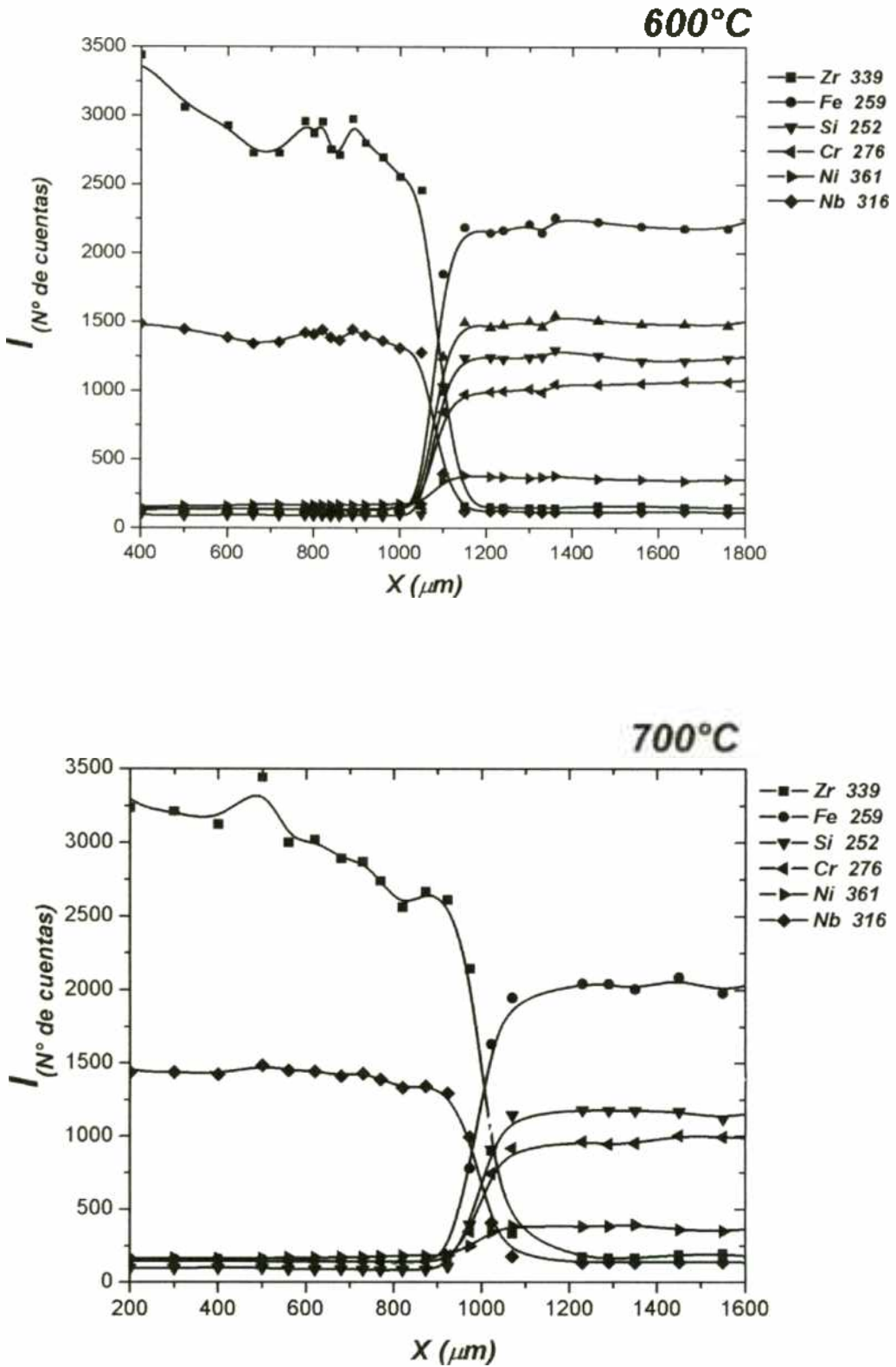


Figura 3.23. Perfiles de interdifusión obtenidos por LIBS en el sistema Zr<sub>2,5</sub>Nb /ASTM 410M, recocido a 600 y 700°C por 480 h.

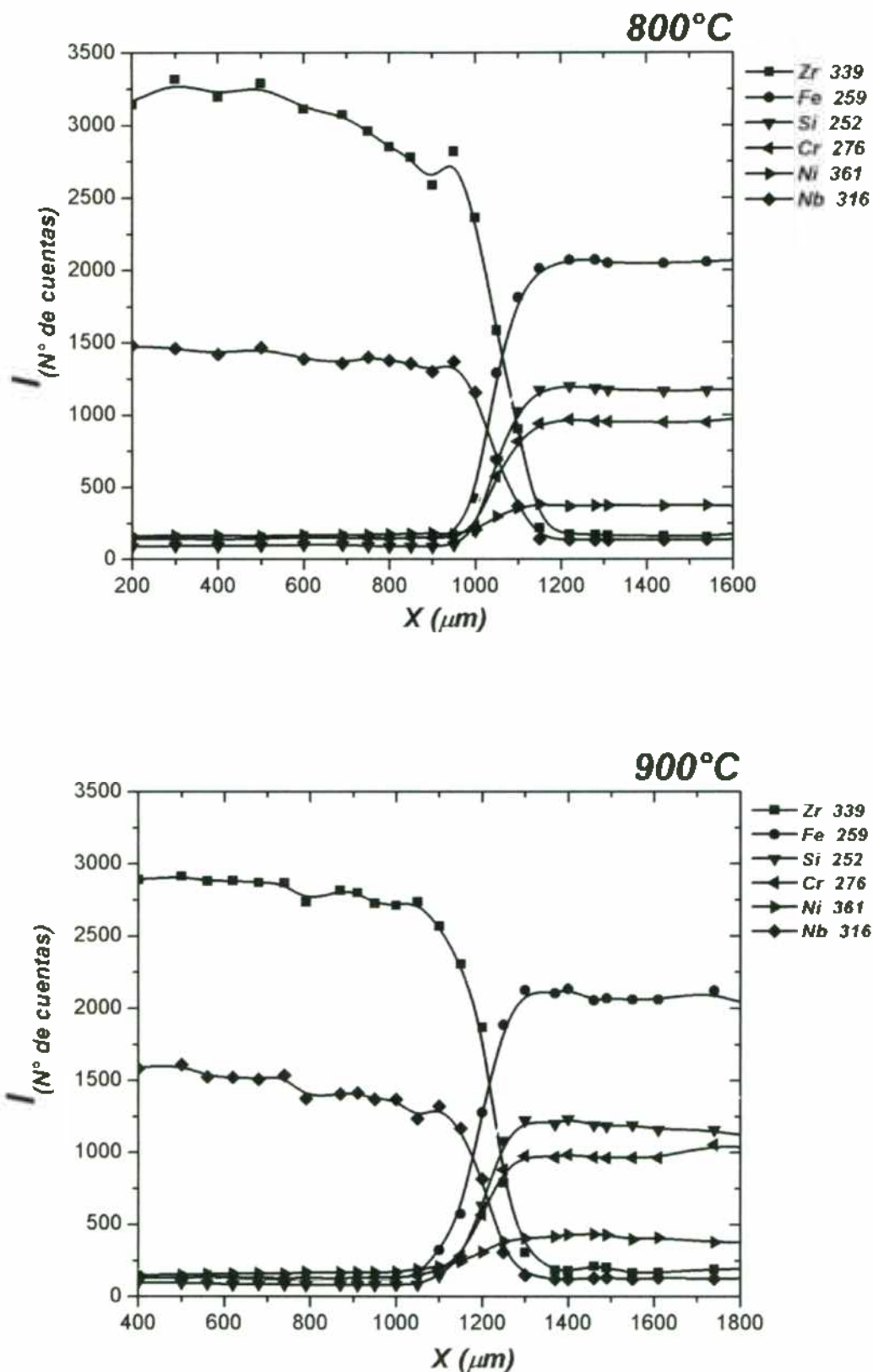


Figura 3.24. Perfiles de interdifusión obtenidos por LIBS en el sistema  $\text{Zr}_{2,5}\text{Nb}$  / ASTM 410 M, recocido a 800 y 900°C por 483 h.

Un estudio en función del tiempo, para temperatura fija, puede verse en la figura 3.25, donde pueden verse los perfiles de difusión para elementos mayoritarios del sistema (Fe, Zr, Cr, Nb) a 900°C en tres instancias de tiempo: 3, 123, 483 h.

Un resultado importante puede obtenerse a partir del análisis de las curvas 3.24 y 3.25. Si consideramos la difusión de los 4 elementos, Fe, Cr, Zr y Nb, resulta factible efectuar un cálculo aproximado de los coeficientes de difusión por aplicación de una solución de función error (erf y erfc, función error complementaria).

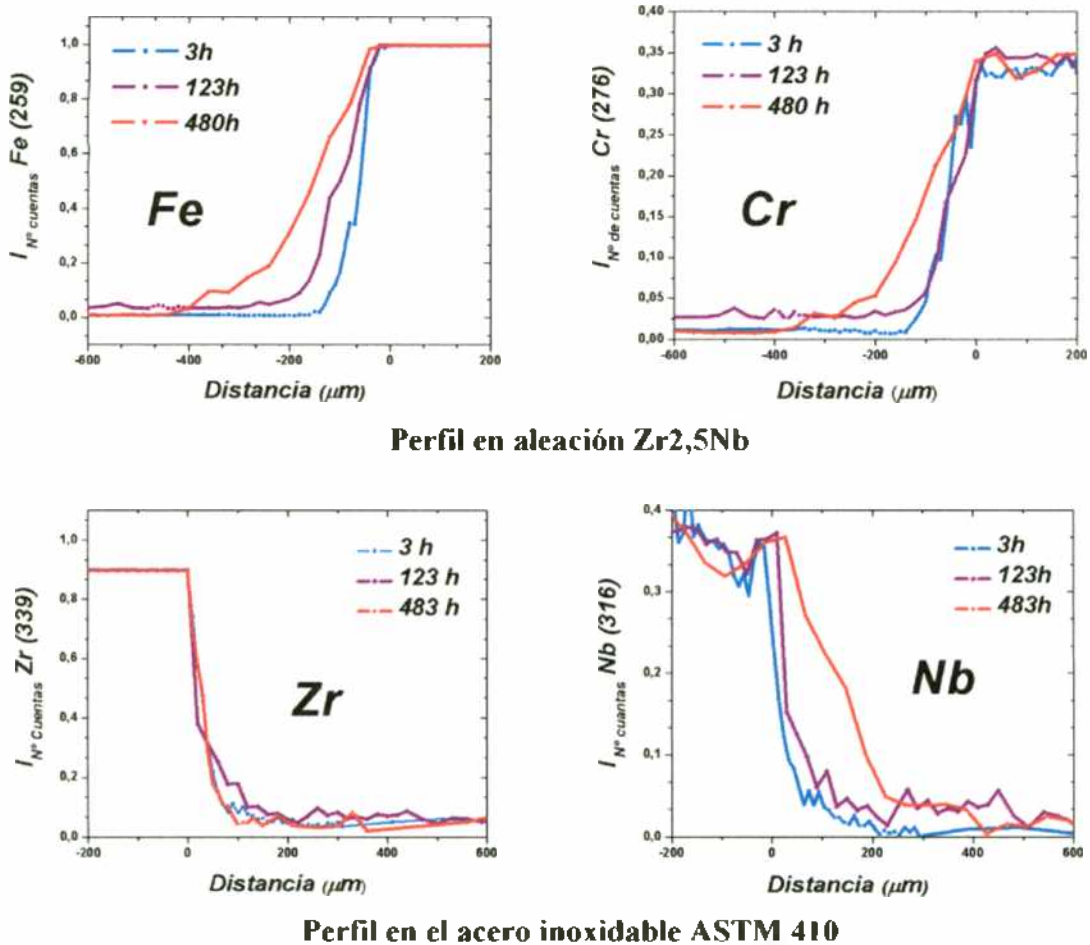


Figura 3.25. Perfiles de Fe, Cr, Zr y Nb obtenidos en el par de difusión Zr<sub>2</sub>5Nb / ASTM 410, recocido a 900°C durante 3, 123 y 483 h.

### 3.4. Cálculo del coeficientes de difusión a partir de los perfiles de interdifusión obtenidos por I.IBS.

A continuación se calculan los coeficientes de difusión de Fe, Ni y Cr en la matriz de Zr<sub>2</sub>5Nb y Zr y Nb en la matriz de acero inoxidable. La expresión correspondiente es:

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \quad (3.1)$$

$$\operatorname{erfc}^{-1}\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \quad (3.2)$$

La ecuación 3.2 es la expresión lineal de la función error.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (1.30) y (1.33), sección 1.6.6, la intensidad de la línea de emisión de una especie  $I_{ij}$  y con la concentración de la especie  $C$  esta dada por:

$$\ln I_{ij} = \ln \Omega + \ln(\phi \cdot \theta \cdot \zeta) + \ln\left(\frac{\phi}{\phi_i} + \frac{\theta}{\theta_i}\right) - E_i / kT + \ln C \quad (3.3)$$

Ahora, asumiendo que el grado de ionización de cada especie en el plasma es bajo y que la relación entre la concentración nominal de dicha especie tanto en la muestra como en el

Donde  $\Omega$  es una constante de proporcionalidad que involucra los parámetros ópticos del equipo,  $\phi$ ,  $\theta$  y  $\zeta$  son constantes de ionización para la especie en estado atómica e ionizada y  $E_i$  el nivel energético[81,82]. Si el grado de ionización es constante la ecuación (3.3), entonces :

$$H = \ln \Omega + \ln(\phi \cdot \theta \cdot \zeta) + \ln\left(\frac{\phi}{\phi_i} + \frac{\theta}{\theta_i}\right) - E_i / kT \quad (3.4)$$

Convirtiendo la ecuación (3.3):

$$\ln I_{ij} = \ln C + H \quad (3.5)$$

Que puede escribirse de la siguiente manera

$$I_{ij} = C \cdot e^H \quad (3.6)$$

Ahora, asumiendo que el grado de ionización de cada especie en el plasma es bajo y que la relación entre la concentración nominal de dicha especie tanto en la muestra como en el plasma son constantes, se puede decir que  $I_{ij} \propto C$ .

En este contexto, se asume que la relación de concentración de la expresión de la función error, ecuación (3.2), es proporcional a la relación de intensidad  $\left(\frac{C}{C_0}\right) \propto \left(\frac{I}{I_0}\right)$ .

Al graficar  $\operatorname{erfc}^{-1}\left(\frac{I}{I_0}\right)$  en función de  $x$ , se obtiene un recta con pendiente

$m = \frac{1}{2\sqrt{D \cdot t}}$  el cual sirve para despejar  $D$  quedando como:

$$D = \frac{1}{4 \cdot t \cdot m^2} \quad (3.7)$$

De acuerdo con lo anterior, se obtuvieron la siguientes graficas, correspondientes a los datos obtenidos de las líneas de emisión característica de los elementos antes mencionados.

Este cálculo se hizo exclusivamente para 900°C, que es la temperatura que brinda mejores posibilidades para la comparación de los resultados obtenidos con la bibliografía.

De acuerdo con las pendientes de los gráficos de las figura 3.26 a 3.30 y despejando D de la ecuación 3.7, se obtuvieron los valores de coeficientes de difusión. Estos valores están representados en la tabla 3. II.

La solución empleada no es la más frecuentemente utilizada en experiencias de difusión por ser matemáticamente más imprecisa. Además involucra tanto las zonas de matriz pura como la de interdifusión, conllevando una lógica incerteza. No obstante, vemos la fortaleza de la técnica, ya que permite ver la variación de concentración de todas las especies y calcular, a partir de un gráfico directo la velocidad neta de migración de las especies más importantes.

**Tabla 3.II.** Coeficientes de difusión obtenidos por LIBS de Cr, Ni y Fe en Zr<sub>2</sub>,5Nb y Zr y Nb en ASTM-410 en el par de difusión Zr<sub>2</sub>,5Nb/ASTM 410M con tratamiento térmico a 900°C – 19h.

Elemento	Coefficiente de difusión LIBS (m <sup>2</sup> /s)	Coefficiente de difusión Ref. (m <sup>2</sup> /s)* [23]
Cr	1,6 10 <sup>-13</sup>	1,1x10 <sup>-13</sup>
Ni	3,8 10 <sup>-11</sup>	4,5x10 <sup>-12</sup>
Fe	4,8 10 <sup>-12</sup>	8,7 x10 <sup>-12</sup>
Zr	5,8 10 <sup>-13</sup>	---
Nb	5,3 10 <sup>-12</sup>	---

\*Los valores de referencia son de tomados de experimentos en Zr puro en fase β

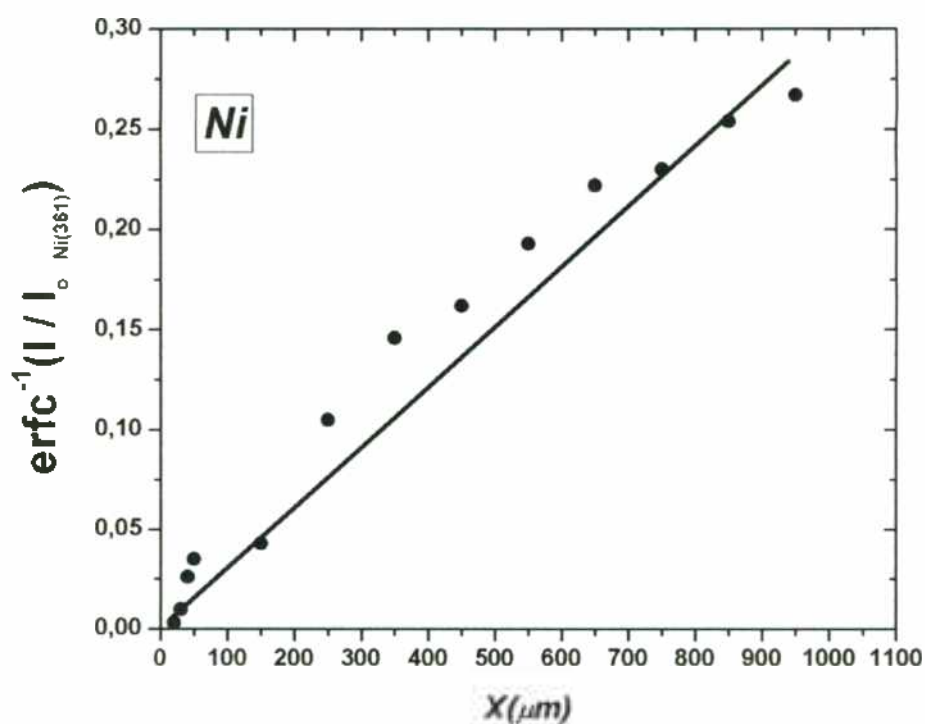
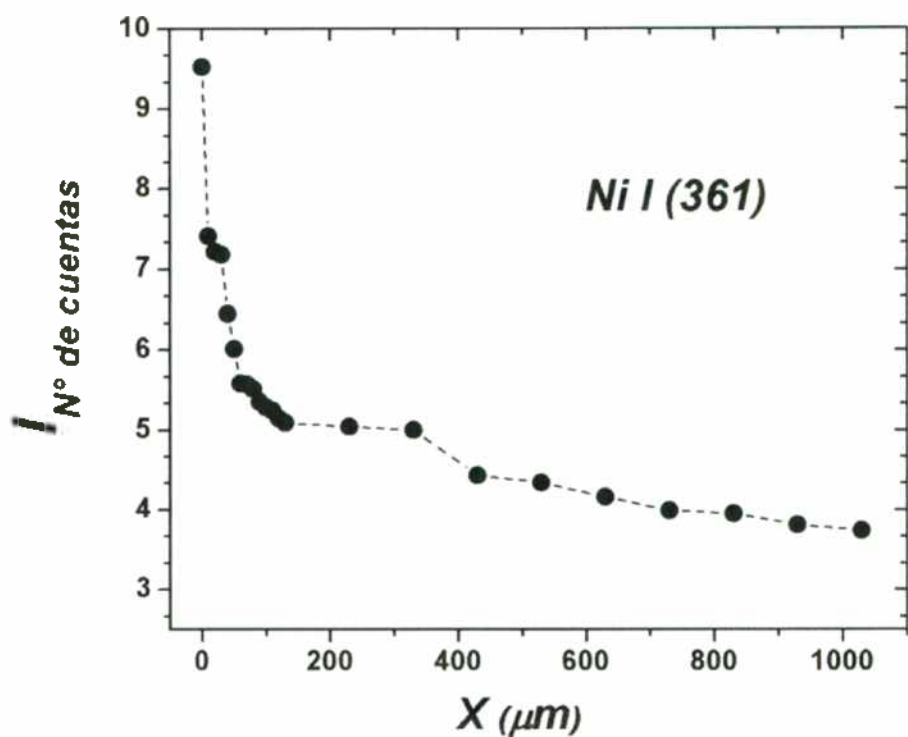


Figura 3.26. Perfil de Ni en Zr<sub>2,5</sub>Nb utilizando la línea de emisión Ni I (361,9391nm) seguido de la correspondiente regresión lineal.

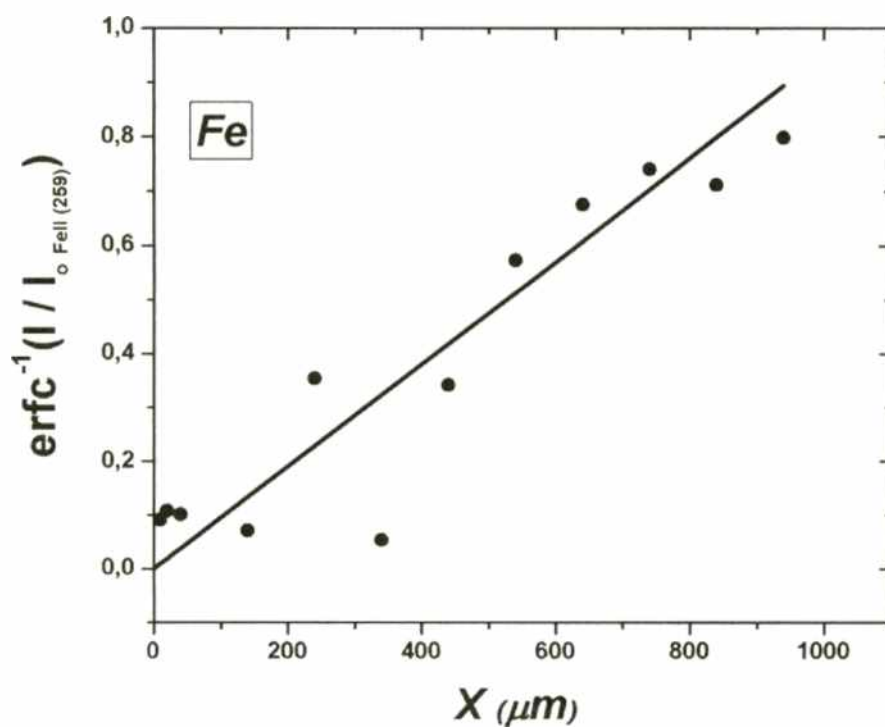
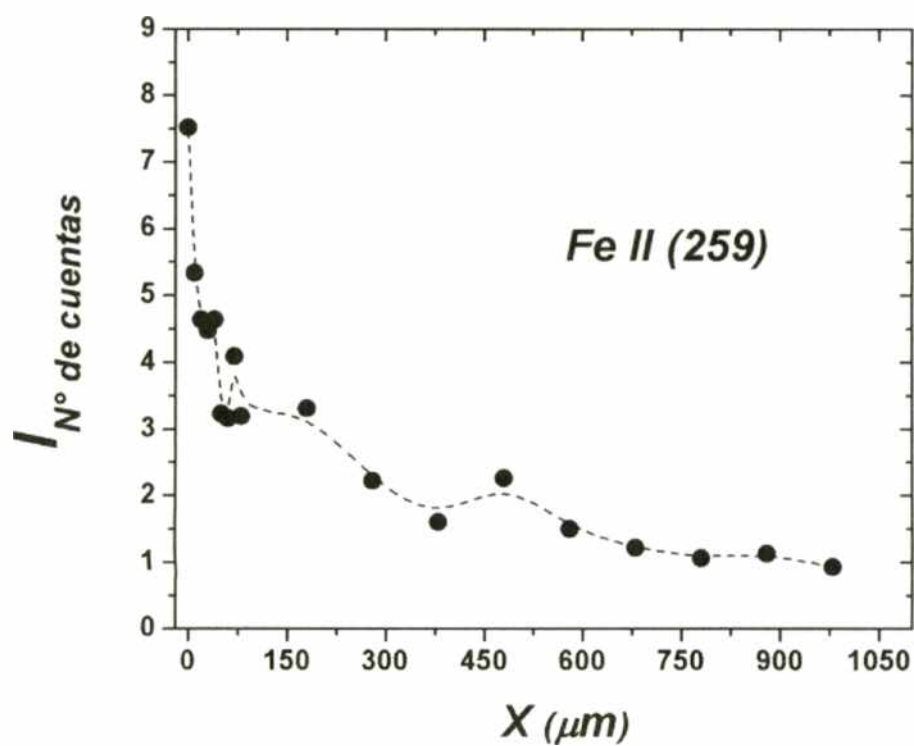


Figura 3.27. Perfil de Fe en Zr<sub>2,5</sub>Nb utilizando la línea de emisión Fe II (259,83692 nm), seguido de la correspondiente regresión lineal

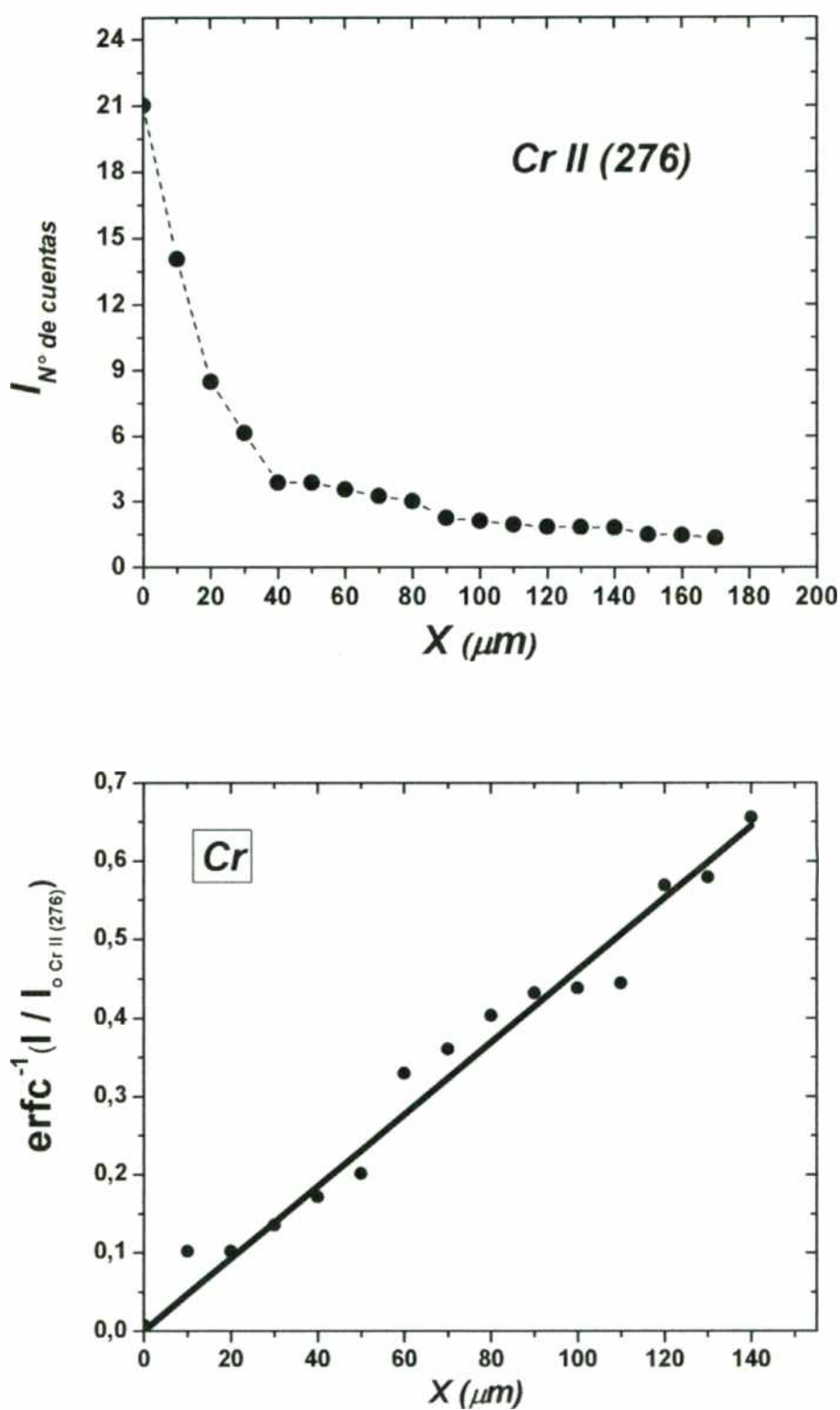


Figura 3.28. Perfil de Cr en Zr<sub>2,5</sub>Nb utilizando la línea de emisión Cr II (276,258 nm), seguido de la correspondiente regresión lineal

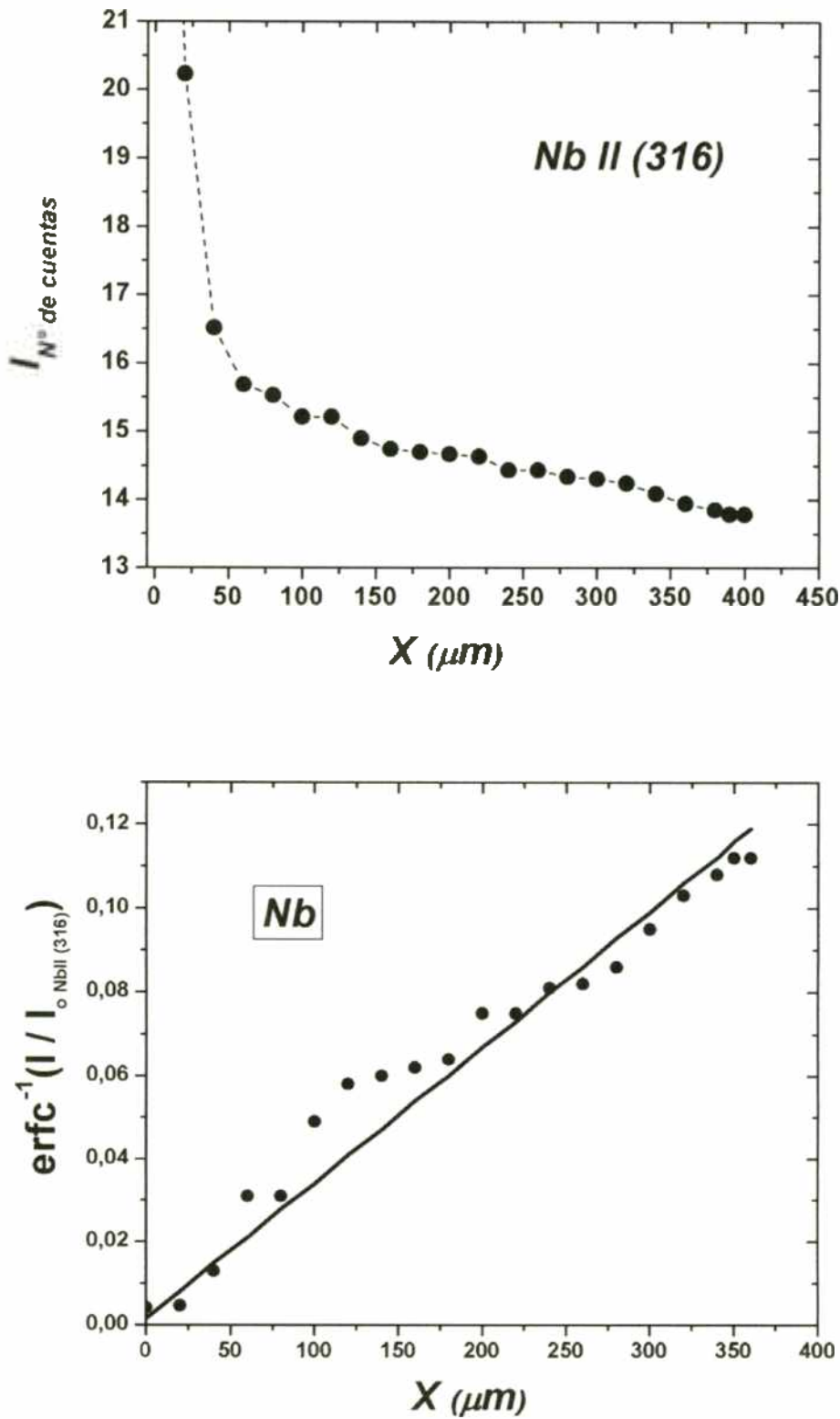


Figura 3.29. Perfil de Nb en acero inoxidable ASTM 410 utilizando la línea de emisión Nb II (316,3401 nm), seguido de la correspondiente regresión lineal.

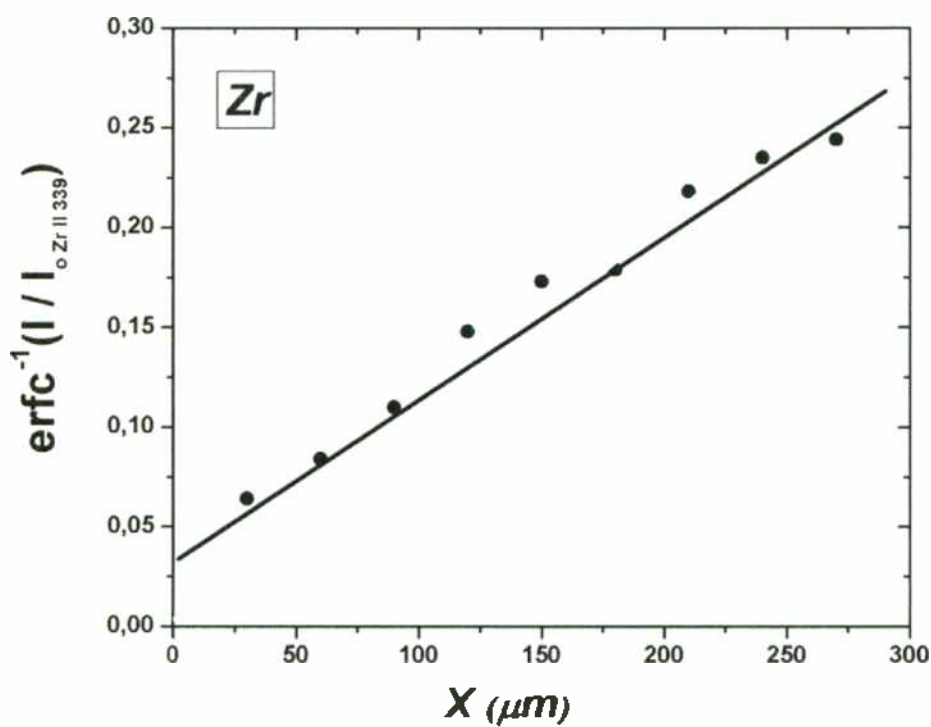
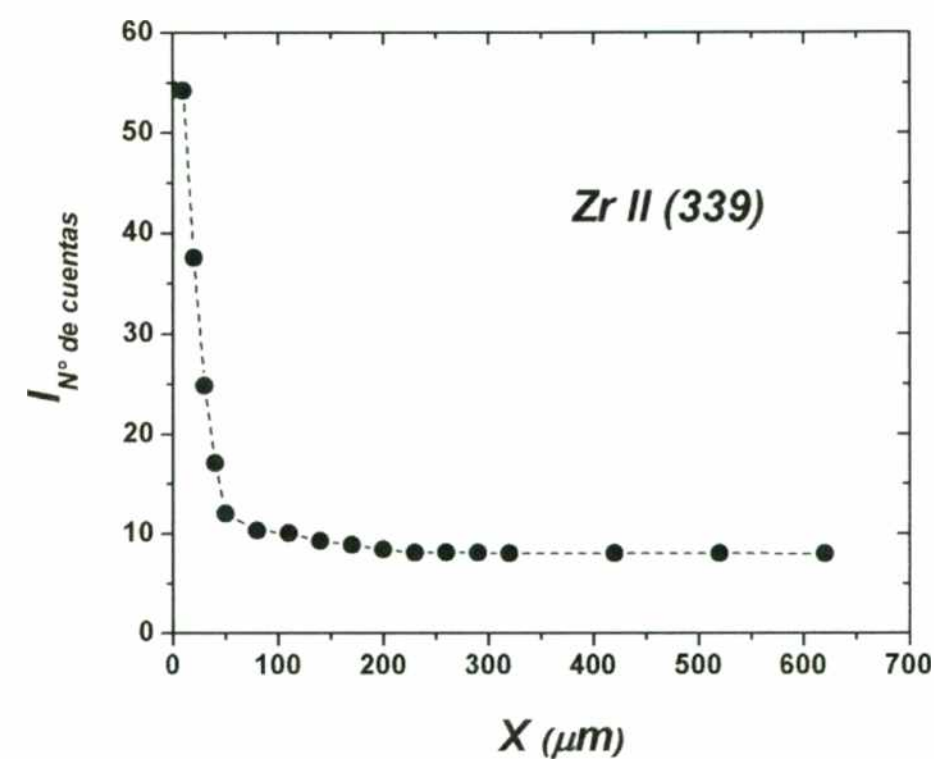
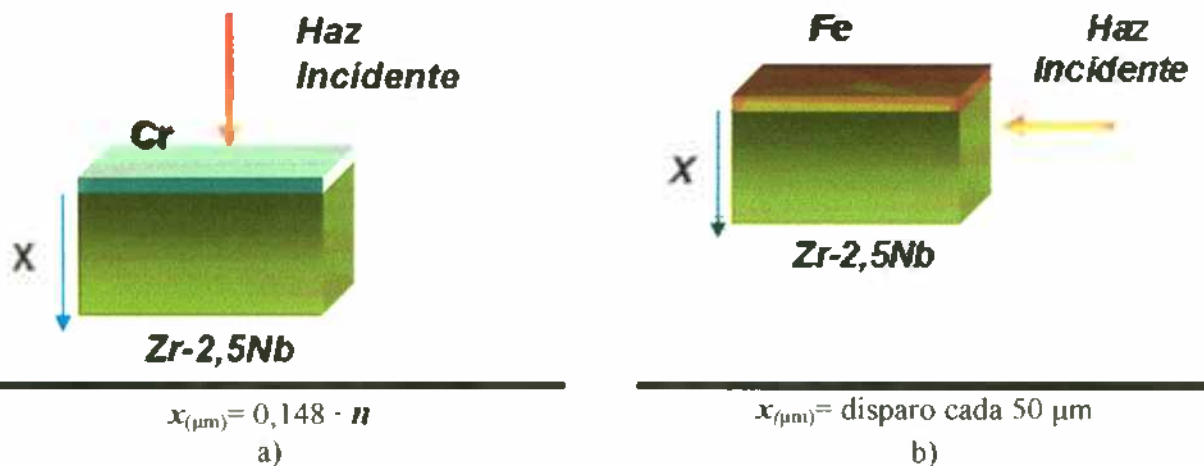


Figura 3.30. Perfil de Zr en acero inoxidable ASTM 410 utilizando la línea de emisión Zr II (339,1972nm)

### 3.5. Cálculo de los coeficientes de difusión de Fe y Cr a partir de los perfiles de difusión a dilución infinita obtenidos por LIBS.

A fin de mejorar estos datos, y obtener valores realmente representativos de las velocidades de migración de las especies en las matrices de interés es que se diseñó una experiencia en la que la especie a ser estudiada respetara las condiciones de contorno conocidas como de depósito delgado, lo que permite calcular el coeficiente de difusión de la especie a dilución infinita. Esto se realizó para los elementos, Fe y Cr en la matriz de Zr<sub>2</sub>5Nb en fase β. A continuación en la figura 3.31, se presenta la forma como se realizaron las medidas en ambos experimentos.



**Figura 3.31.** Esquema de medición con LIBS según posición del haz del pulso láser para experimento de difusión a dilución infinita en Zr<sub>2</sub>5Nb de a) Fe y b) Cr ambas aleaciones fueron tratadas térmicamente por 1h a 900°C.

Inicialmente ambos perfiles se midieron haciendo impactar el haz del láser paralelo a frente de difusión,  $x$  (Figura 3.31a, Cr), pero para el caso del Fe, por ser un difusor ultrarápido en aleaciones de Zr, obligaba a exagerados tiempos de uso del láser, por lo que, por precaución se decidió por realizar el perfil de Fe haciendo impactar el haz del láser perpendicular al frente de difusión, de esta manera se abarca mucho más espacio  $x$  sin afectar la muestra y la vida útil del láser (Figura 3.31b, Fe).

A continuación se muestran los cálculos de los coeficientes de difusión de Fe y Cr en la matriz de Zr<sub>2</sub>5Nb realizados a partir de una solución gaussiana (ver ecuación 1.13), la cual se transforma

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right) \quad (3.8)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\frac{x^2}{4Dt} \quad (3.9)$$

Por tanto ecuación 3.9 es la expresión lineal de la función gaussiana. Como se ha dicho anteriormente en la sección 3.5, la relación entre el logaritmo natural de la concentración y el logaritmo natural de la intensidad de la línea de emisión está dada por la ecuación (3.5).

Al obviar el término  $H$  (que se asumió constante), se puede decir que  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \propto \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ .

Al graficar  $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$  en función de  $x^2$ , se obtiene una recta con pendiente  $m = -\frac{1}{4Dt}$  el cual sirve para despejar  $D$  quedando como:

$$D = -\frac{1}{4 \cdot t \cdot m} \quad (3.10)$$

Los gráficos de de figura 3.32 y 3.33, muestran los perfiles de difusión, su linealización y los valores de los coeficientes de difusión para Cr y Fe.

**Tabla 3.III.** Coeficientes de difusión  $D$  obtenidos por LIBS de Cr, Fe en Zr<sub>2</sub>5Nb con tratamiento térmico a 900°C.

Elemento	$D$ por función error (m <sup>2</sup> /s)	$D$ a dilución infinita (m <sup>2</sup> /s)	Coefficiente de difusión Ref. (m <sup>2</sup> /s)* [23]
Cr	$1,6 \cdot 10^{-13}$	$2,0 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \times 10^{-13}$
Fe	$4,8 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$8,7 \times 10^{-12}$

\*Los valores de referencia son de tomados de experimentos en Zr puro en fase  $\beta$

Por último, la tabla 3.III, muestra los resultados correspondientes a los valores de coeficiente de difusión obtenidos por los experimentos de interdifusión (obtenido por regresión lineal de la función error) y los del experimento de difusión a dilución infinita (calculado por regresión de la función gaussiana) del Fe y Cr, relacionados con valores experimentales registrados en la literatura.

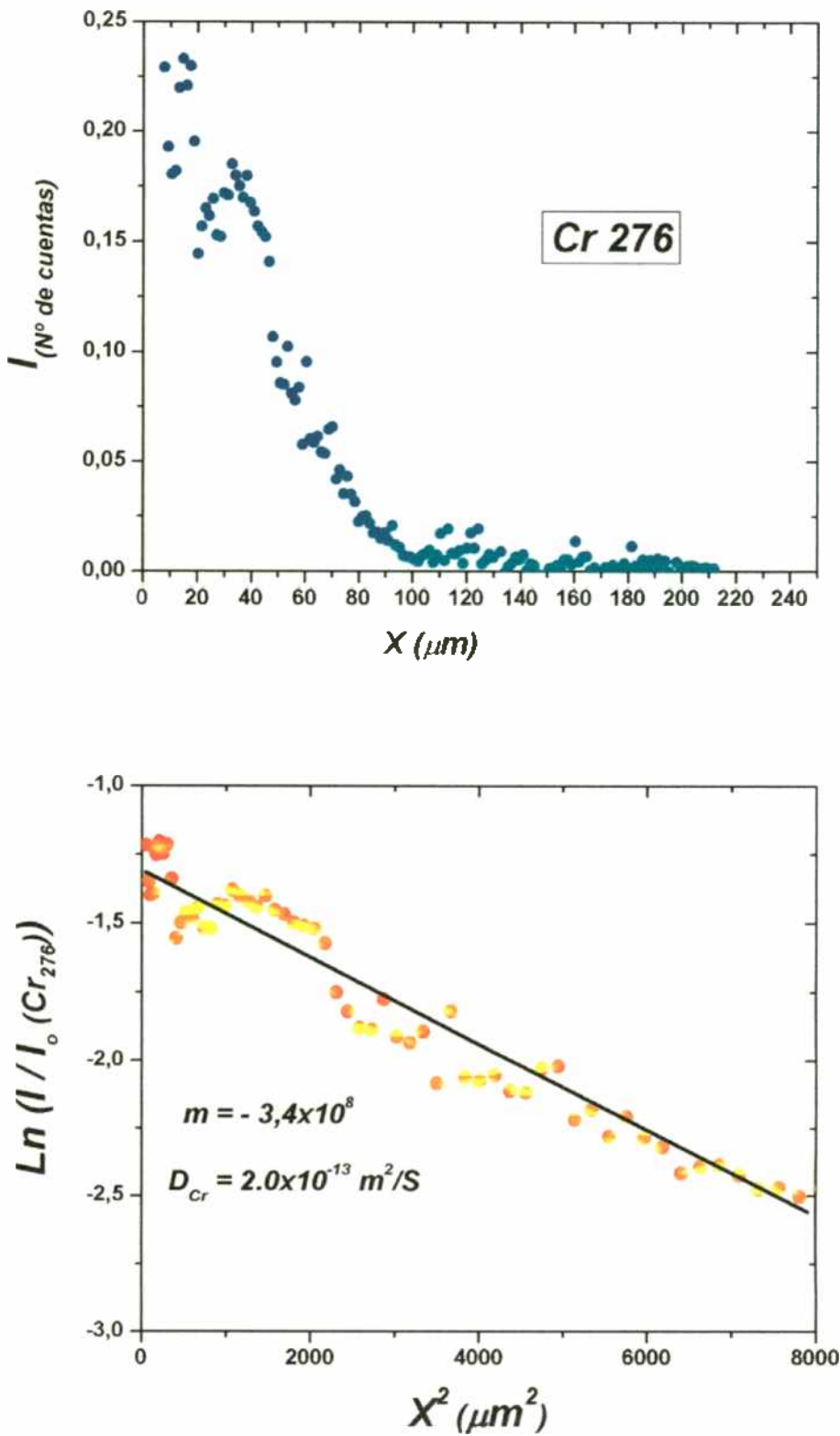


Figura 3.32. Perfil de difusión del sistema Cr / Zr2,5Nb con tratamiento térmico a 900°C, 1 h.

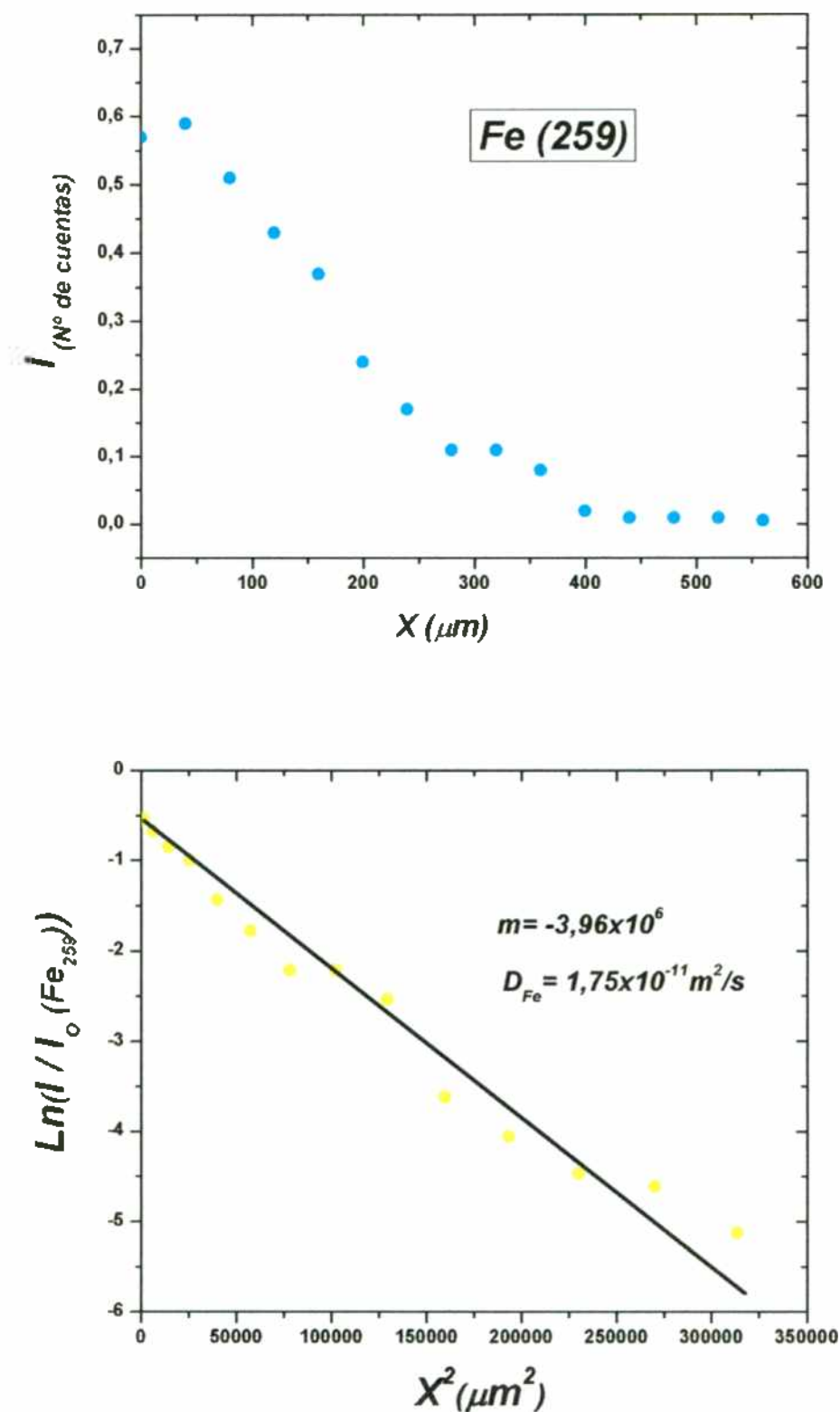


Figura 3.33. Perfil de difusión del sistema Fe / Zr<sub>2.5</sub>Nb con tratamiento térmico a 900°C, 1 h.

## 4. DISCUSION.

### 4.1. Análisis global de los resultados de este trabajo.

A fin de que el lector pueda interpretar el alcance de esta Tesis de Maestría, es necesario referirnos al tipo de trabajo encarado, la forma tradicional de estudio del sistema bajo análisis y el aporte que un estudio por la técnica de LIBS puede brindar. Por otra parte, se discutirá en forma detallada las modificaciones encontradas en las microestructuras en función del tiempo y la temperatura como así también las tareas de optimización de los parámetros que permiten medir en forma correcta con la mencionada técnica. Adicionalmente, se mostrara como esta técnica permitió realizar un completo patrón de concentración simultáneo de las especies más importantes, y la determinación de los correspondientes perfiles de difusión y la determinación cuantitativa de los coeficientes de difusión, corroborados posteriormente con mediciones a dilución infinita.

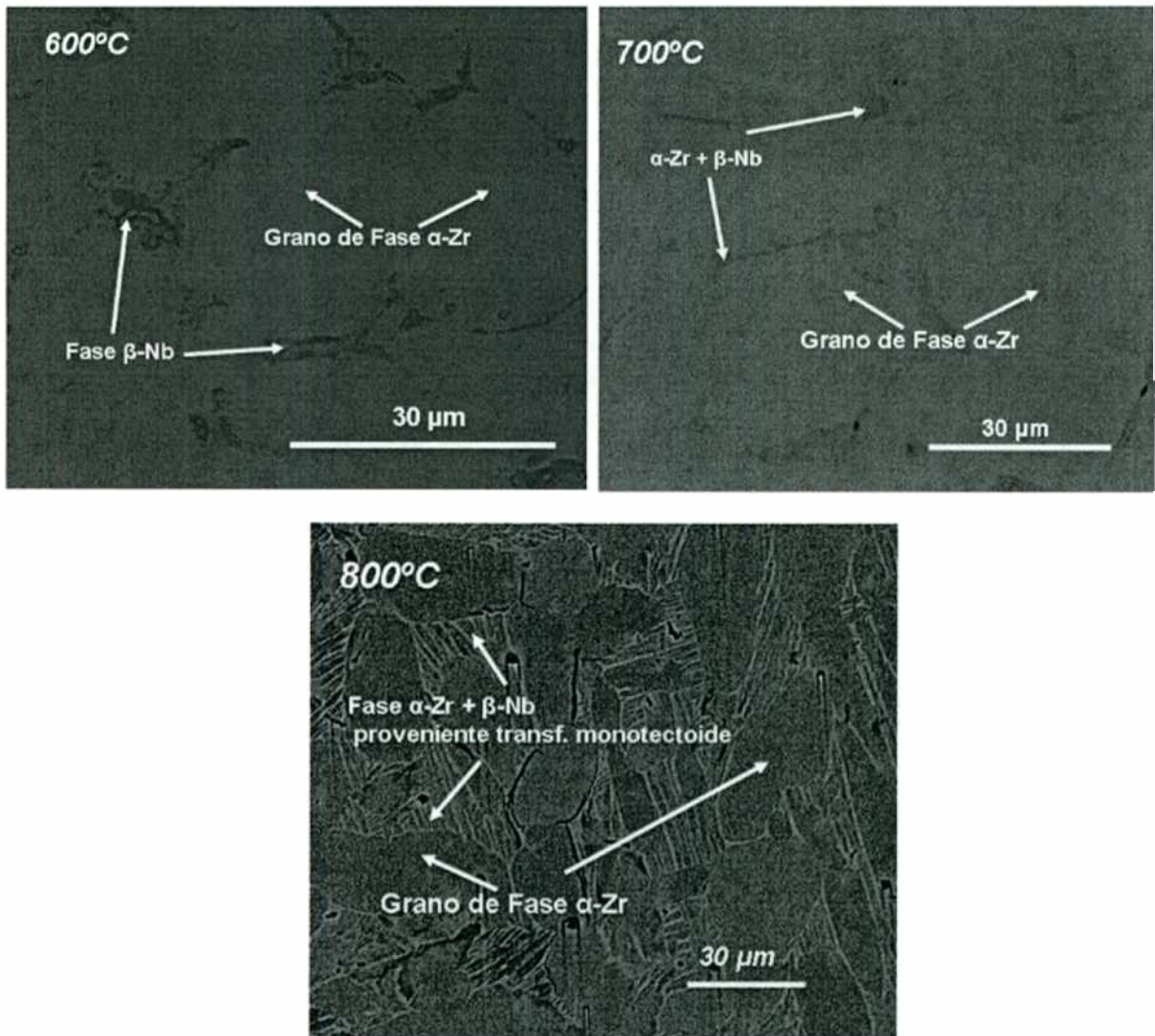
### 4.2. Breve análisis de la evolución de la morfología de las aleaciones involucradas.

El tubo de presión como se ha descrito en la sección 2.1, al poseer 2,5% Nb presenta, según el diagrama de fases Zr-Nb, (*diagrama D.1, Anexo D*) dos fases:  $\alpha$ -Zr con estructura hcp y  $\beta$ -Nb con estructura bcc. Las micrografías mostradas en la figura 2.2 muestran granos finos de fase  $\alpha$ -Zr, pero no se observa la presencia de fase  $\beta$ -Nb. **Bhanumurthy et al.** [7] resuelve ópticamente por microscopía electrónica de transmisión (TEM) la presencia de esta fase ubicada entre los granos de fase  $\alpha$ -Zr. Los tratamientos térmicos realizados a 600°C muestran una morfología de granos equiaxiados de mayor tamaño que los granos originales, atribuidos a la fase  $\alpha$ -Zr (figura 4.1). Teniendo en cuenta que esta temperatura es inferior a la isoterma monotectoide (620°C), la fase observada en los puntos triples de bordes de granos de la fase  $\alpha$ -Zr se atribuye a la segregación de  $\beta$ -Nb.

A 700°C se observa una morfología bastante similar a la tratada a 600°C. Aunque no se ha podido identificar claramente la presencia de la fase  $\beta$ -Nb se propone que a esta temperatura (superior a la isoterma monotectoide) la aleación se encuentra en el campo bifásico  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -ZrNb y, por ende, hay formación de una pequeña proporción de fase  $\beta$ -ZrNb en equilibrio con  $\alpha$ -Zr. Durante el enfriamiento fase  $\beta$ -ZrNb se transforma en monotectoide  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb. En la figura 4.1 se puede observar zonas oscuras que definen los bordes de grano de la fase  $\alpha$ -Zr promonotectoide hasta los puntos triples que es consistente con lo mencionado anteriormente.

La aleación tratada a 800°C (figura 4.1) presenta una estructura constituida por fase  $\alpha$ -Zr promonotectoide, y láminas o placas de las fases  $\alpha$ -Zr y  $\beta$ -Nb producidas por la transformación monotectoide ( $\beta$ -ZrNb  $\rightarrow$   $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb) durante el proceso de enfriamiento. Esta estructura es consistente con el diagrama de fases en la región bifásica  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -ZrNb

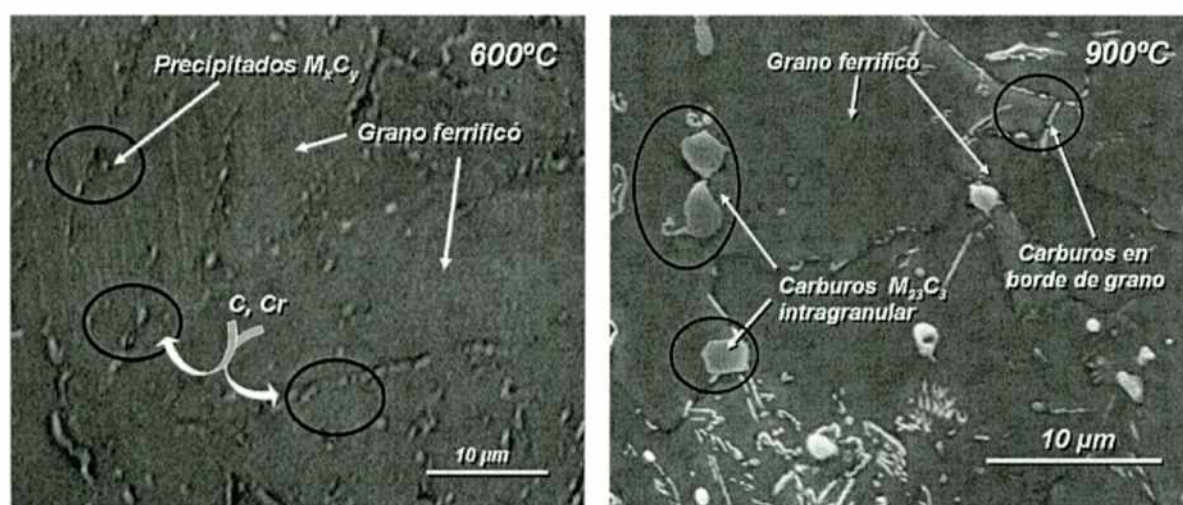
a 800°C y similar a las observadas por diversos autores que contribuyeron a la determinación del diagrama de fases Zr-Nb [85, 86].



**Figura 4.1.** Microestructura de los granos de la aleación  $Zr_{2,5}Nb$  a diferentes temperaturas.

Tal vez el cambio microestructural más relevante en esta aleación ocurre a 900°C. En este caso las imágenes obtenidas con MEB muestran granos aproximadamente equiaxiados de la fase  $\alpha$ -Zr promonotectoide, total o parcialmente rodeados por una estructura laminar del monotectoide  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb. Esta estructura es consistente con un tratamiento térmico a 900°C en el campo monofásico  $\beta$ -ZrNb, seguido de un enfriamiento lento hasta temperatura ambiente. Durante el enfriamiento nuclea (a la temperatura *solvus*: ~ 860°C) y crece la fase  $\alpha$ -Zr promonotectoide en equilibrio con la fase  $\beta$ -ZrNb. Durante el enfriamiento esta última fase se enriquece en Nb hasta la composición monotectoide (~ 20%Nb, en peso) y se descompone en láminas o placas de  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb por debajo de la temperatura monotectoide (620°C). En trabajos realizados por **Corvalán [24]**, **Iribarren [83]** y **Kim [84]** con la aleación  $Zr_{2,5}Nb$  y otras aleaciones Zr-Nb recocidas a 900°C se observan microestructuras similares debido a este tipo de comportamiento.

Los cambios microestructurales en el acero ASTM 410 M también son significativos. La estructura de listones que poseía inicialmente, típicos de la martensita, cambia con los distintos tratamientos térmicos. Una aproximación al estudio del comportamiento de esta aleación para los tratamientos térmicos realizados, es mediante el empleo del diagrama de fases binario Fe-Cr (diagrama D.2, *Anexo D*). Para la aleación Fe-11,5%Cr, que es muy similar en composición al acero inoxidable ASTM 410 M, la estructura ferrítica ( $\alpha$ -Fe) es la predominante desde temperatura ambiente hasta  $\sim 850^\circ\text{C}$ , donde comienza el campo bifásico  $\alpha$ -Fe +  $\gamma$ -Fe (austenita). A 600, 700 y 800 $^\circ\text{C}$  el acero pierde su estructura martensítica haciendo coalescer los listones para formar granos más gruesos de  $\alpha$ -Fe. Además, a estas temperaturas se presentan fenómenos de difusión de C y Cr que migran hacia los bordes de grano ferríticos generando precipitados de carburos de Cr y Fe del tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  y  $\text{M}_7\text{C}_3$  (figura 4.2) que son formados a temperaturas superiores a 550 $^\circ\text{C}$  [85].



**Figura 4.2.** Acero inoxidable ASTM 410 tratado térmicamente a 600 y 900 $^\circ\text{C}$ , 480 h.

En cuanto al par de difusión, la micro estructura fuera de la zona de interdifusión de las matrices de ASTM 410 y Zr2,5Nb no presentan ningún cambio aparente comparado con las aleaciones por separados con el mismo tratamiento térmico. Cuando el par de difusión es tratado térmicamente a 600 $^\circ\text{C}$ , no se define ópticamente la formación de una zona de interdifusión (figura 3.5). El Zr2,5Nb presenta una capa de granos finos diferente a los del resto de la matriz en la zona adyacente a la interfase; en cambio, el acero inoxidable, no presenta ningún cambio en su correspondiente zona adyacente. Lo observado en la aleación Zr2,5Nb puede deberse a la presencia de elementos que provienen del acero inoxidable que han difundido en la matriz de Zr2,5Nb haciendo que la superficie en esa zona sea susceptible al ataque del reactivo de *Villela*. A 700 $^\circ\text{C}$  de temperatura, se empieza a observar una región oscura en la zona de interdifusión (figura 3.6), la que aumenta su tamaño de manera significativa en las muestras tratadas a 800 y 900 $^\circ\text{C}$  (figura 3.7 y 3.8). Además, a diferencia de la muestra tratada a 600 $^\circ\text{C}$ , se observa presencia de granos equiaxiados fase  $\alpha$ -Zr adyacentes a dicha región sin la presencia de granos laminares provenientes de la fase monotectoide. Como se explicó en la sección 2.5.1, el ataque

químico realizado al par de difusión no se efectuó con la solución que contiene ácido fluorhídrico ya que las pruebas preliminares demostraron que este reactivo reacciona severamente en la zona de interdifusión desgastándola e impidiendo su caracterización.

#### 4.3. Optimización de los parámetros de medición del equipo de LIBS.

En referencia a la técnica LIBS, se relacionaron diferentes parámetros operativos que se utilizaron para optimizar el equipo a los estudios de interdifusión de estas dos aleaciones.

La morfología del material luego del disparo mostró que el cráter formado por el/los impactos del láser es de gran diámetro (alrededor de 100-500  $\mu\text{m}$ ), pero de poca profundidad. Además, la imagen digital obtenida por microscopia óptica de la figura 3.12 muestra la zona afectada por el calor (ZAC), adyacente al cráter que ha cambiado su micro estructura. Si bien esto no resulta de importancia para la determinación de una composición relativa, y no ha sido determinante en nuestro trabajo, debe ser tenida en cuenta como un efecto indeseado de la técnica.

Al relacionar el número de disparos versus la profundidad (expresada en  $\mu\text{m}$ ), quedaron en evidencia varios aspectos:

1. La profundidad de penetración de los disparos en acero inoxidable es ligeramente mayor que en la aleación Zr<sub>2,5</sub>Nb.
2. La relación entre dicha profundidad y el número de disparos tiene un comportamiento aproximadamente lineal.

Estos aspectos sirvieron para confeccionar posteriormente los perfiles de penetración de Cr y Fe en la matriz de Zr<sub>2,5</sub>Nb. Aunque por lo expuesto en la sección 3.5, se decidió realizar el perfil de Fe tomando los espectros de emisión de forma perpendicular al frente de difusión utilizando un paso de 50  $\mu\text{m}$ . Por otro lado, si bien la energía del haz es determinante en cuanto a la penetración de cada disparo, en nuestro caso se utilizó siempre el dispositivo en su modo de máxima energía ya que las distancias involucradas fueron importantes.

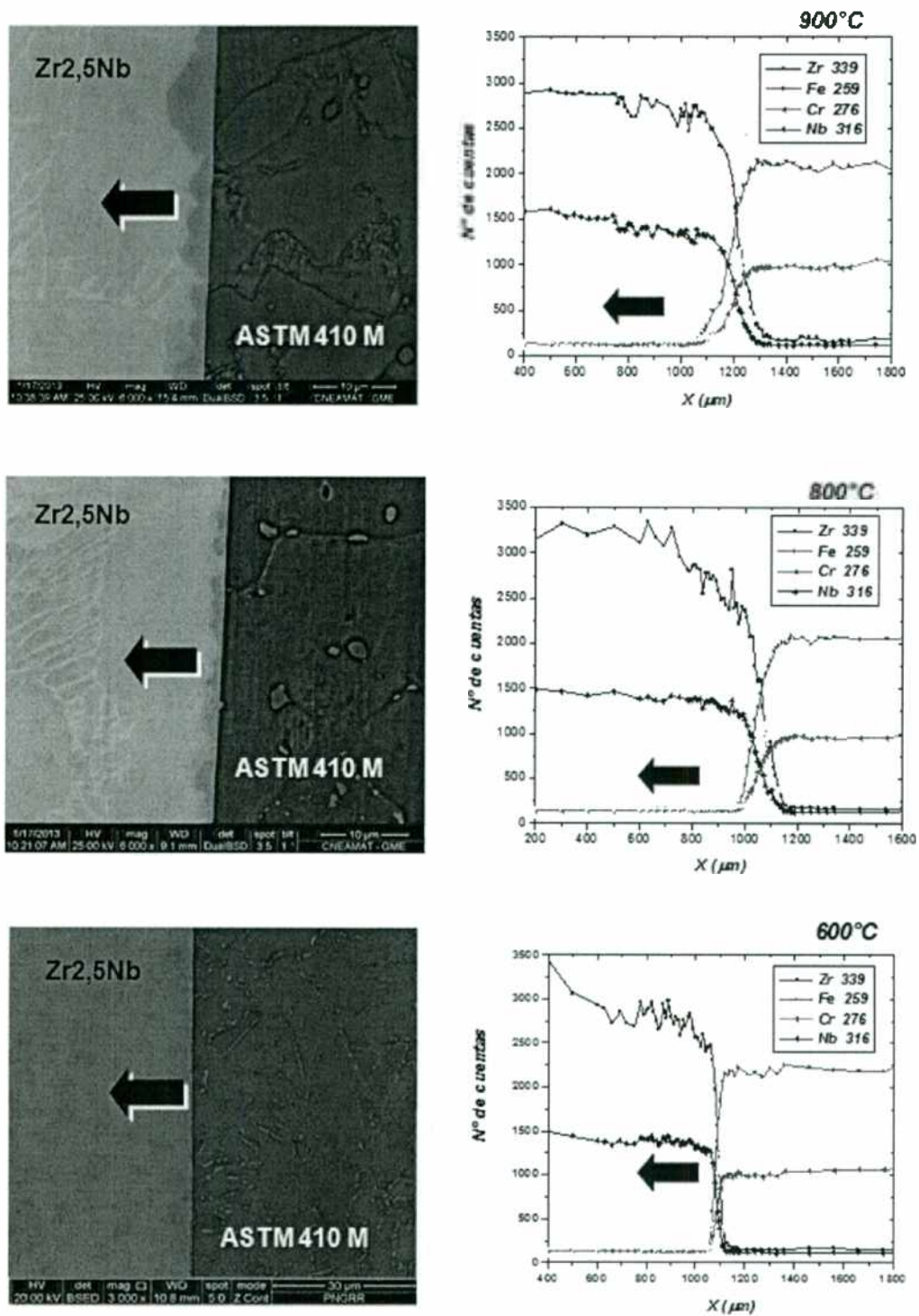
El tiempo de retardo ( $t_d$ ), fue también optimizado. Esto se debe a que la técnica es efectiva mientras haya una apropiada producción de plasma. A tiempos demasiado cortos, el plasma generado es tan intenso que las líneas de emisión son generadas por transiciones electrónicas tales que generan un espectro continuo. Por otro lado, a tiempos muy largos, el plasma generado se apaga y el material ablacionado ya casi no emite radiación. La gráfica de la figura 3.18 sirvió para definir el intervalo óptimo de  $t_d$  entre 30 y 45  $\mu\text{s}$  para obtener espectros característicos del sistema bajo estudio con una buena intensidad. En este trabajo todos los espectros se realizaron con un  $t_d$  de 45  $\mu\text{s}$ .

Otro factor que se tuvo en cuenta fué el número de disparos. La lámpara de Nd-YAG del láser tiene una vida útil que depende linealmente del número de disparos. Un uso excesivo del mismo afecta la vida de la misma y se trata de un insumo de alto costo. El tipo de material, los elementos que lo componen y sus señales y relaciones señal ruido hacen que sea necesario optimizar el número de disparos necesarios para asegurar una información correcta de la composición relativa en ese punto. Por ende es necesario encontrar un parámetro que permita determinar un número no excesivo de disparos que nos brinde una baja desviación sin afectar de manera considerable la vida útil del láser. Los resultados muestran que las intensidades relativas tienden a tomar valores de desviación prácticamente constantes después de realizar 20 disparos. Por ende se tomó esta cantidad máxima para obtener cada espectro (que resulta como promedio de estos disparos).

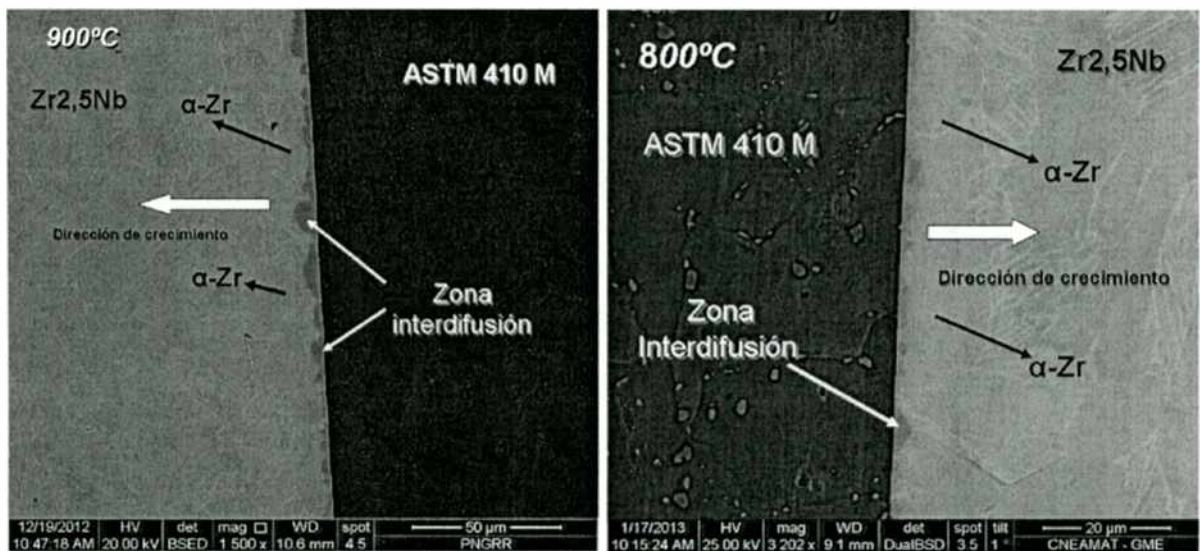
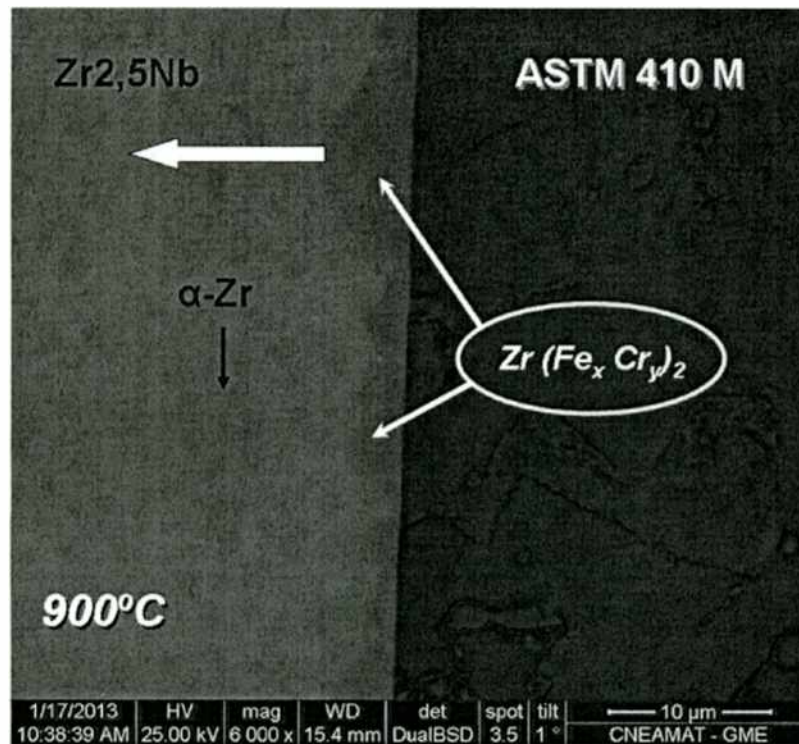
#### 4.4. Perfiles de difusión obtenidos por LIBS vs observaciones metalográficas.

Teniendo en cuenta lo anterior, los perfiles obtenidos por LIBS mostraron resultados coherentes y comparables con los reportados por **Bhanumurthy et al.** y **Shaaban et al.**[7, 32] para sistemas similares usando otras técnicas de análisis. Dichos perfiles muestran la variación de la composición química de ambas aleaciones pasando por la zona de interdifusión. En general, los gráficos muestran que los elementos del acero inoxidable como Cr, Fe, Ni, C y Si, muestran mayor avance dentro de la matriz de Zr<sub>2</sub>,5Nb que Zr y Nb dentro de la matriz del ASTM 410. Esto es coherente con lo observado en el *mapping* realizado por EDS. Sin embargo, aunque el *mapping* no detecta de manera considerable la región oscura de la zona de interdifusión de las muestras, figuras 3.9 y 3.10, mostró que las pequeñas partículas correspondientes a los precipitados formados en el acero inoxidable como consecuencia del tratamiento térmico, componen principalmente de Cr. Esto puede deberse a la formación de compuestos del tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> antes mencionados y donde M esta compuesto principalmente de Cr.

En los perfiles realizados a 600, 800 y 900°C, figura 4.4, muestran los perfiles realizados con LIBS y las micrográficas realizadas. Como se menciono anteriormente (sección 3.1.2.). Según el diagrama de fases ternario Fe-Cr-Zr (diagramas D.6, **Anexo D**) a 600 y 700°C también pueden formarse la fase Zr<sub>3</sub>Fe en la matriz de  $\alpha$ -Zr, pero no puede apreciarse por las técnicas utilizadas en este trabajo. Las muestras tratadas térmicamente a 800 y 900°C (figura 4.5) presentan una zona oscura que crece hacia la matriz de Zr<sub>2</sub>,5Nb. trabajos de **Bhanumurthy et al.** [7, 36] y **Akhter et al.** [86], asocian esta zona oscura a un sistema multifásico compuesta principalmente de la fase Zr(Fe<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>)<sub>2</sub>, donde x y y corresponden a las fracciones de Fe y Cr respectivamente y que son acordes con los diagramas de fase Zr-Cr y Zr-Fe (diagramas D.3. y D.4, **Anexo D**); no hay que descartar la presencia de fases del sistema Nb-Cr y Nb-Fe. Aunque los perfiles de difusión obtenidos por LIBS muestran el comportamiento de los elementos presentes en el sistema, el paso seleccionado para hacer el seguimiento, es muy grande en comparación con el tamaño de la zona oscura adyacente en la zona de unión de los pares de difusión con tratamiento térmico a 800 y 900°C.



**Figura 4.4.** Formación y avance de la zona de interdifusión del par de difusión Zr<sub>2,5</sub>Nb/ASTM 410M tratado térmicamente a 600, 800 y 900°C durante 480 h. Derecha: perfil de concentraciones obtenidos por LIBS. Izquierda: micrografías obtenidas por MEB.



**Figura 4.5.** Micrografía de la zona de interdifusión del par Zr<sub>2,5</sub>Nb/ASTM 410 M tratado térmicamente a 800 y 900°C, 483 h.

Las medidas con el LIBS muestran que tanto el Zr como el Nb presentan una difusividad y solubilidad muy baja en el acero y por lo tanto los procesos de difusión-reacción no son efectivos para generar fases intermetálicas que crezcan en la matriz del acero inoxidable. Al inicio de esta sección se comentó que para los tratamientos térmicos llevados a cabo en este trabajo, la aleación de Zr<sub>2,5</sub>Nb, presenta granos equiaxiales de fase  $\alpha$ -Zr y en los bordes de grano  $\beta$ -Nb a baja temperatura y granos gruesos de  $\alpha$ -Zr y granos finos de  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb producto de la transformación monotectoide. En la zona de unión ocurre algo particular: además de presentar la región oscura, adyacente a la misma y en dirección a la matriz de Zr<sub>2,5</sub>Nb, hay una zona formada por granos gruesos atribuidos a solo fase  $\alpha$ -Zr.

Este comportamiento es comparable con lo encontrado por **Bhanumurthy et al.**[7], donde presenta que en esta zona en particular, hay poca segregación de fase  $\beta$ -Nb en los bordes de grano. **Bhanumurthy** plantea entonces, que este comportamiento se debe a la presencia del oxígeno disuelto en ambas matrices, en particular Zr<sub>2</sub>5Nb. Según del diagrama de fases Zr-O [87], la presencia del oxígeno (>0,1 %) en el sistema, actúa como estabilizador de la fase  $\alpha$ -Zr, en otras palabras, aumenta el punto de transformación del  $\alpha$ -Zr +  $\beta$ -Nb  $\rightarrow$   $\beta$ -ZrNb (860°C, según el diagrama de fases Zr-Nb), haciendo que en la interfase ocurra una transformación parcial del  $\alpha$ -Zr cuando es tratada térmicamente a 800 y 900°C, teniendo como resultado lo observado en la figura 4.5.

#### 4.5. Análisis de los perfiles de difusión.

La determinación experimental de los perfiles de interdifusión del par de difusión Zr<sub>2</sub>5Nb / ASTM 410M fue realizada de dos formas diferentes. La primera y más inmediata es el asociar a las curvas de concentración experimentales de las especies migrantes un comportamiento tipo función error o fuente constante, en donde se supone que cada aleación actúa como una fuente infinita de material. Si bien esta correspondencia parece ser lógica, es necesario destacar que se ha señalado la posibilidad de formación de compuestos intermetálicos en base a Zr, Fe y Cr en la región de la aleación de base Zr adyacente a la interfase inicial. Esto dificulta la directa aplicación de la función error, ya que aparecerían regiones de distintas composiciones que perturbaría la aplicación matemática de la solución propuesta. No obstante, los valores obtenidos son razonables y no difieren significativamente de los reportados en la bibliografía, tabla 3.III. Con esta aproximación se evaluaron las difusividades a 900C del Cr y del Fe (Figura 1.8 sección 1.3). En esta parte del análisis queda por remarcar que se eligió esta temperatura por la poderosa razón que a 900C la aleación Zr-2.5%Nb presenta una estructura de fase beta, interpretación más simple desde el punto de vista morfológico y de la difusividad.

Los resultados calculados a partir de estos perfiles, tabla 3.II, son en principio comparables de manera satisfactoria con los reportados en la literatura. Es de destacar el hecho que los coeficientes de difusión extraídos de la literatura son mayoritariamente de la fase  $\beta$  del Zr puro. Las mediciones del presente trabajo, sin embargo, se realizan en una estructura más compleja, donde el valor de los distintos coeficientes hallados debe asociarse a la misma, constituida, en principio por las fases  $\alpha$  y  $\beta$  con granos alargados, tal como ha sido descrita anteriormente. Por otra parte, estos valores han sido evaluados a partir de los datos de concentración relativa en una región muy alejada de las fases intermetálicas, donde puede asociarse un comportamiento asimilable a una función error. Cabe acotar que estos valores son preliminares, aunque demuestran la fortaleza de la técnica, fundamentalmente por la posibilidad de obtener en forma simultánea valores cualitativos y cuantitativos del comportamiento difusivo de las distintas especies presentes en el sistema bajo estudio.

La segunda forma elegida fue la de realizar experiencias de difusión a dilución infinita. Estas experiencias, en la que el *Grupo Difusión* tiene una larga experiencia arrojaron valores más confiables y significativamente próximos a los de literatura. No obstante, cabe destacar que no es frecuente la utilización de la técnica de LIBS en la determinación de coeficientes de difusión, y por lo visto en una búsqueda bibliográfica reciente, estos valores constituyen los primeros medidos por esta técnica en aleaciones nucleares.

Con referencia a las mediciones propiamente dichas, indicaremos que la determinación del coeficiente de difusión del Cr fue realizada penetrando la muestra con el haz en la misma dirección que la de difusión, mientras que la del Fe en forma perpendicular. Esto se debió a que la difusividad del Fe es considerablemente mayor que la del Cr por lo que las penetraciones son consecuentemente mayores, con lo que, un procedimiento similar al del Cr hubiera demandado un número excesivo de disparos y la generación de un cráter excesivamente profundo con complicaciones geométricas para determinar su profundidad. Para ambos casos hay que resaltar que los valores de coeficiente de difusión de estos dos elementos en la matriz de Zr<sub>2,5</sub>Nb ( ver tabla 3.III), presentaron valores comparables con los reportados en la literatura y también son comparables con los obtenidos por los perfiles de interdifusión.

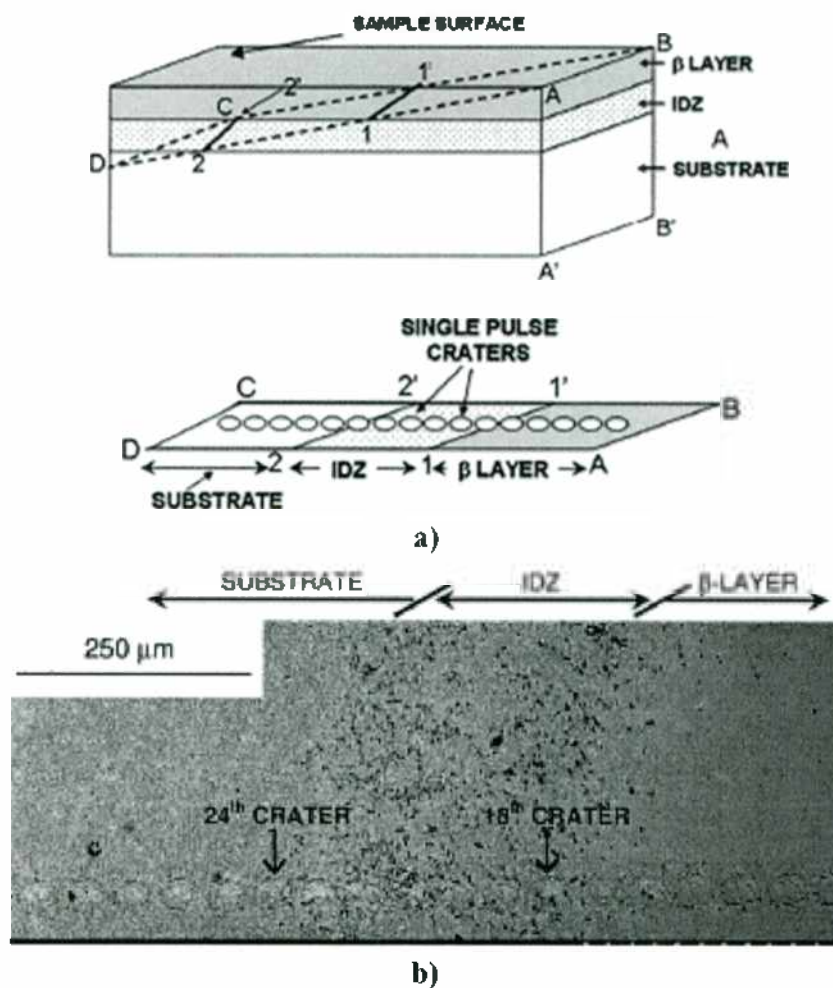
#### 4.6. Consideraciones adicionales.

En este trabajo deben tenerse en cuenta algunas consideraciones desde el punto de vista experimental ya que pueden afectar ocasionalmente los valores cuantitativos obtenidos de los coeficientes de difusión.

El factor principal que se debe tener es el diámetro del cráter generado por el láser. En este caso el diámetro prácticamente define la resolución espacial del equipo. Las mediciones que se realizaron para obtener el perfil de difusión presentaron un paso de 50 $\mu$ m con el fin de obtener la mayor cantidad de datos de la zona de interdifusión. Esta determinación esta sujeta a error ya que el diámetro del cráter es superior a los 100  $\mu$ m, generando un error en el valor de intensidad (relacionada a la composición química del material en un determinado paso). Sin embargo los perfiles que se obtuvieron en este trabajo mostraron coherencia en cuanto al valor final de los coeficientes de difusión medidos. Cabe acotar además que estudios realizados en otros materiales, y con el auxilio de otras técnicas como la perfilometría óptica, mostraron que la morfología del cráter no es homogénea en profundidad sino que es un cono de bajo ángulo en la parte periférica, transformándose en un cono de muy alto ángulo hacia el centro. Eso significa que la mayor parte del material analizado es el que resulta de la ablación de la parte central del cráter.

No obstante, y con el fin de minimizar este inconveniente se plantea para futuros trabajos dos opciones:

1. Realizar los perfiles de difusión avanzando en el mismo sentido y dirección del frente de difusión; la experiencia realizada para la obtención del perfil de Cr en el experimento de difusión a dilución infinita mostró que se puede obtener este tipo de perfiles con mucha menor resolución. Pero presenta el inconveniente de que las muestras deben ser desvastadas a ambos lados de la zona de interdifusión para que se pueda emplear una cantidad de disparos razonables para realizar la medición. Las experiencias realizadas de profundidad vs número de disparos en ambas aleaciones mostraron que la penetración del haz varía de un material a otro, por tanto esta consideración se debe tener en cuenta a la hora de realizar la medición real de la profundidad en unidades de longitud.



**Figura 4.6.** a) Esquema de seccionamiento de recubrimiento térmico (TBCs) de una súper aleación base Ni. Micrografía de la muestra seccionada con medición LIBS (con laser de pulsos en femto segundos).

2. Otra opción para la determinación de los perfiles es la de seccionamiento de muestra de manera angular. El trabajo de **Das et.al [69]**, mencionado en la sección 1.7 presenta el perfil de wolframio haciendo el seguimiento de la línea de emisión de W II (400,87 nm) en diferentes capas generadas por el recubrimiento térmico en sustratos de super aleación de base Ni. Para realizar este tipo de seccionamiento fue necesario que dichas capas presentaran espesores grandes, mayores a 20 – 50  $\mu\text{m}$  figura 4.6a. para poder realizar un corte tal que dejara una superficie expuesta de

de W II (400,87 nm) en diferentes capas generadas por el recubrimiento térmico en sustratos de super aleación de base Ni. Para realizar este tipo de seccionamiento fue necesario que dichas capas presentaran espesores grandes, mayores a 20 – 50  $\mu\text{m}$  figura 4.6a para poder realizar un corte tal que dejara una superficie expuesta de cada una de las capas del recubrimiento del tamaño aproximado del diámetro del cráter del haz del laser (figura 4.6b). En el sistema Zr<sub>2</sub>,5Nb / ASTM 410 estudiado en el presente trabajo, la zona de interdifusión no presentaba un espesor suficiente (aún teniendo en cuenta la temperatura de 900°C) lo cual dificultaba el corte de la misma para realizar este tipo de seccionamiento. Sin embargo no se descarta la posibilidad de realizar mediciones de este tipo en el sistema tratadas térmicamente a tiempos más prolongados, donde se puedan evidenciar capas correspondientes las fases intermetálicas presentes de espesor determinado que puedan ser aptas para este seccionamiento y posterior análisis.

Si bien en nuestro caso no es determinante, otro factor no menor que debe considerarse es la relación que debe haber entre la concentración real de cada una de la especies presentes en el plasma y la intensidad de la línea de emisión característica que se decida escoger para realizar el seguimiento. En la sección 3.5, el termino H, para todo el rango de concentración, se asume constante, dando como resultado una relación logarítmica entre la intensidad de emisión y la concentración de la especie determinada en la muestra. El termino H depende del grado de ionización de la especie que se esta analizando en el plasma y de la relación entre la concentración nominal de dicha especie en la muestra y en el plasma (ó grado de ablación) a un dado valor de  $T_a$ . En realidad este valor no es constante en toda la corrida ya que al ir de un material a otro, la concentración de las especies en el material pueden cambiar de un punto a otro, debido a que las relaciones de ionización dadas por las funciones de Saha-Boltzmann cambian de esa misma manera. Por tal motivo para determinar estos grados de ionización es necesario realizar perfiles de concentraciones conocidas (calibraciones) por ultimo, se tomaran como referencia trabajos previos como los realizados por **Rinaldi et.al [81,82]**, cuyas consideraciones serán tenidas en cuenta para futuros trabajos.

## 5. CONCLUSIONES

- Se puso a punto un equipo LIBS, adaptándose para mediciones de difusión en sólidos optimizando parámetros típicos de medición como la potencia del haz, enfoque del mismo y el tiempo de retardo, número de disparos, etc.
- Se parametrizó la profundidad alcanzada con número de disparos para cada material utilizado.
- Se realizó la unión satisfactoria entre dos materiales de uso nuclear, la aleación Zr 2,5% Nb y el acero ASTM 410 grado martensítico.
- La base de datos proporcionada por la NIST sirvió como una herramienta poderosa para la identificación de las líneas de emisión características de los elementos presentes en el sistema de estudio. Se diseñaron una serie de pasos mediante la utilización de distintos programas para la evaluación de las concentraciones relativas de las especies presentes.
- Por lo anterior, se pudo, por esta técnica, obtener perfiles de interdifusión del par Zr-2.5%Nb / ASTM 410 grado martensítico a distintos tiempos y diferentes temperaturas.
- El método permite la determinación simultánea de las variaciones de concentración de todas las especies difundentes evitando diseñar una experiencia para cada una, pudiendo, inclusive, obtener valores de coeficientes de difusión coherentes con la literatura.
- Los tiempos y las temperaturas utilizadas en este trabajo no permitieron detectar las fases formadas por un problema de resolución espacial, aunque no se descarta la solución de este problema al ir mejorando la resolución espacial de las mediciones de acuerdo a lo especificado en la sección 4.6
- Se efectuaron experiencias preliminares de difusión a dilución infinita para Fe y Cr a 900°C, permitiendo obtener valores cuantitativos de los coeficiente de difusión en la fase beta del Zr-2.5%Nb, con muy buen acuerdo con la literatura. No existen muchos antecedentes de estudios de difusión a dilución infinita con esta técnica y se considera que son los primeros en aleaciones de uso nuclear.
- La región analizada por cada uno de los spots producidos por el laser de este equipo es importante en comparación con el tamaño de las nuevas fases generadas y los precipitados detectados metalográficamente, por lo que el análisis de ellos debe hacerse con otras técnicas. EDS permitió la identificación de éstos, como por ejemplo, los carburos de Cr y Fe formados en el acero.
- A pesar de algunas limitaciones, la técnica de LIBS resultó ser de gran utilidad para la determinación de perfiles de difusión en sistemas complejos, permitiendo utilizar los materiales sin mayor preparación y generando un cuerpo de datos semi cuantitativo y simultáneo para todas las especies, no accesible con otras técnicas.

## 6. PUBLICACIONES Y CONGRESOS.

Durante el desarrollo de la presente Tesis de Maestría se presentaron diversos trabajos, algunos directamente relacionados al tema específico y otros relativos al aprendizaje y afianzamiento de la técnica y sus modos de medición.

**6.1.** CALculation of PHase Diagrams (CALPHAD) XLI , Berkeley, EEUU, 3 al 8 de Junio 2012. "Diffusion in Zr-based alloys: LIBS measurements of Sn diffusion in Zr-alpha and DICTRA simulations of O diffusion in Zr-based alloys" C. Corvalán, C. Ararat, N. Di Lalla, M. Iribarren.

**6.2.** 12 Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales, CONAMET/SAM 2012, 22 al 26 de octubre de 2012, Valparaíso, Chile. "Aplicación de la técnica de Libs a la interdifusión entre aleaciones de base Zr y aceros inoxidable martensítico", C. Ararat, C. Corvalán, N. Di Lalla, M. Iribarren, R. Perez y E. Vicente.

**6.3.** 12 Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales, CONAMET/SAM 2012, 22 al 26 de octubre de 2012, Valparaíso, Chile. "Elaboración de una curva de calibración para el sistema Zr-Sn por medio de espectroscopia de emisión por ablación inducida por laser (LIBS)", C. Ararat, C. Corvalán, N. Di Lalla, M. Iribarren

**6.4.** 12 Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales, CONAMET/SAM 2012, 22 al 26 de octubre de 2012, Valparaíso, Chile. "Primeras mediciones de libs en el sistema Zr-Nb", E. Previtali, C. Ararat, C. Corvalán, M. Iribarren.

**6.5.** AATN 2012, 3 al 7 de diciembre 2012, Buenos Aires, Argentina. "Aplicación de la técnica de LIBS al estudio de la interdifusión entre aleaciones de base Zr y aceros inoxidable martensíticos", C. Ararat, C. Corvalán, N. Di Lalla, M. Iribarren, R. Perez y E. Vicente.

**6.6.** AATN 2012, 3 al 7 de diciembre 2012, Buenos Aires, Argentina. "Mediciones LIBS en el sistema Zr-Nb", E. Previtali, C. Ararat, C. Corvalán, M. Iribarren.

**6.7.** AATN 2012, 3 al 7 de diciembre 2012, Buenos Aires, Argentina. "Elaboración de una curva de calibración para el sistema Zr-Sn por medio de espectroscopia de emisión por ablación inducida por laser (LIBS)", C. Ararat, C. Corvalán, N. Di Lalla, M. Iribarren

## 7. ANEXOS.

### ANEXO A. Partes principales de un reactor nuclear.

#### A.1. Partes que compone un reactor nuclear.

##### A.1.1. Barras de Combustible:

Son el lugar físico donde se confina el Combustible Nuclear. Algunas Barras de Combustible contienen el Uranio mezclado en Aluminio bajo la forma de láminas planas separadas por una cierta distancia que permite la circulación de fluido para disipar el calor generado. Las láminas se ubican en una especie de caja que les sirve de soporte.

##### A.1.2. Núcleo del Reactor:

Está constituido por las Barras de Combustible. El núcleo posee una forma geométrica que le es característica, refrigerado por un fluido, generalmente agua. En algunos reactores el núcleo se ubica en el interior de una piscina con agua, a unos 10 a 12 metros de profundidad, o bien al interior de una vasija de presión construida en acero.

##### A.1.3. Barras de Control:

Todo reactor posee un sistema que permite iniciar o detener las fisiones nucleares en cadena. Este sistema lo constituyen las Barras de Control, capaces de capturar los neutrones que se encuentran en el medio circundante. La captura neutrónica evita que se produzcan nuevas fisiones de núcleos atómicos del Uranio. Generalmente, las Barras de Control se fabrican de Cadmio o Boro.

##### A.1.4. Moderador:

Los neutrones obtenidos de la fisión nuclear emergen con velocidades muy altas (neutrones rápidos). Para asegurar continuidad de la reacción en cadena, es decir, procurar que los “nuevos neutrones” sigan colisionando con los núcleos atómicos del combustible, es necesario disminuir la velocidad de estas partículas (neutrones lentos). Se disminuye la energía cinética de los neutrones rápidos mediante choques con átomos de otro material adecuado, llamado Moderador. Se utiliza como Moderador el agua natural (agua ligera), el agua pesada (deuterada), el Carbono (grafito), etc.

##### A.1.5. Refrigerante:

El calor generado por las fisiones se debe extraer del núcleo del reactor. Para lograr este proceso se utilizan fluidos en los cuales se sumerge el núcleo. El fluido no debe ser corrosivo, debe poseer gran poder de absorción calorífica y tener pocas impurezas. Se puede utilizar de refrigerante el agua ligera, el agua pesada, el anhídrido carbónico, etc.

##### A.1.6. Blindaje:

En un reactor se produce gran cantidad de radiaciones de todo tipo, las cuales se distribuyen en todas direcciones. Para evitar que los operarios del reactor y el medio externo sean sometidos indebidamente a tales radiaciones, se utiliza un adecuado “Blindaje Biológico” que rodea al reactor. Los materiales más usados en la construcción de blindajes para un reactor son el agua, el plomo y el hormigón de alta densidad, con a los menos 1,5 metros de espesor.

## ANEXO B. Mecanismos de difusión.

### B.1. Mecanismos de difusión.

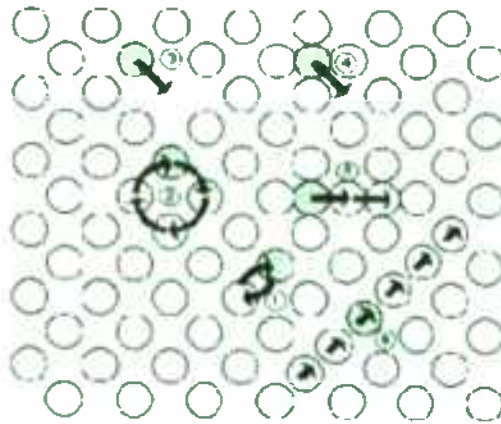


Figura 1.5. Mecanismos de difusión en cristales: 1 - intercambio directo; 2 - anillo; 3 - vacancia; 4 - intersticial; 5 - intersticial indirecto; 6 - crowdion

Los átomos en un cristal pueden desplazarse, por una sucesión de saltos elementales, de una posición de equilibrio a otra posición de equilibrio de la red cristalina. Dichos saltos se producen cuando ocasionalmente los átomos acumulan la energía térmica necesaria. Esta energía requerida dependerá del lugar al cual salta, desde donde salta, el “camino” por el que lo hace, etc. Todas estas particularidades son las que distinguen los diferentes “mecanismos” de difusión. En la figura 4.7 están esquematizados algunos de ellos.

#### B.1.1. Intercambio directo.

Para un átomo en un sitio de la red, es simple concebir un mecanismo de movimiento atómico por el intercambio directo con un átomo vecino o por la rotación de un anillo de tres o más átomos. El 1er. mecanismo es, sin embargo, muy improbable, al menos en estructuras compactas, por la fuerte repulsión de corto alcance de los átomos, lo que prohíbe la ocupación de la posición intermedia donde los dos átomos deberían estar a mitad de camino. En el mecanismo de anillo, en cambio, las fuerzas repulsivas juegan un rol positivo, cada átomo “empujando” a su vecino en el curso de una permutación circular. Sin embargo, este mecanismo requiere la coordinación de varios saltos atómico, lo que hace que su ocurrencia sea improbable. Aun si un átomo trazador pudiera migrar por tal mecanismo, no podría ser responsable de un transporte neto de masa en una dirección dada, tal como se observa en difusión química, creep, sinterizado, etc. Este tipo de mecanismo se invoca para difusión de trazadores en aleaciones ordenadas, en las cuales ciertos anillos preservan el orden, contrariamente a los mecanismos que dependen del movimiento de defectos puntuales.

#### B.1.2. Mecanismo de vacancia.

En todos los cristales existen, en equilibrio, algunos sitios de la red no ocupados, denominados vacancias. (En metales, por ejemplo, a temperaturas cercanas al punto de fusión, la concentración de las mismas es del orden de  $10^{-4}$ ). Cuando un átomo intercambia su posición con una vacancia vecina se dice que ha difundido por el mecanismo de vacancia. (Figura 5). El átomo podrá continuar su migración cuando otra vacancia llegue a su entorno ó por un nuevo intercambio con la primera vacancia. Las vacancias pueden asociarse formando un par de vacancias, llamado divacancias. El desplazamiento de los átomos empleando este defecto se hace apreciable a altas temperaturas, cuando la concentración de divacancias se

hace importante. El átomo intercambia con una de las vacancias del par. En una estructura fcc esto puede ocurrir sin disociar la divacancia, pero en una estructura bcc tal salto necesariamente incluye una modificación de la distancia entre las dos vacancias porque en esa estructura no hay un grupo de tres constituyentes que sean primeros vecinos entre sí.

### **B.1.3. Mecanismo intersticial.**

Átomos de impureza en solución sólida intersticial pueden desplazarse en la red moviéndose de un sitio intersticial a otro. Este mecanismo es típico de la migración de C, O, N, H en metales. Se designa mecanismo intersticial directo. Una variante de este mecanismo es posible si el átomo “marcado” puede ocupar indistintamente una posición sustitucional o intersticial. En este caso el mecanismo se llama intersticial indirecto o “intersticialcy” y el átomo en cuestión difunde pasando de una posición sustitucional a una intersticial, nuevamente a una sustitucional y así sucesivamente.

### **B.1.4. Otros mecanismos.**

Mecanismos más complejos son posibles. El defecto puntual puede ser menos localizado que en la descripción clásica. Por ejemplo, este concepto extendido a un intersticial lleva al “crowdion”: intersticial “extendido” a lo largo de una dirección densa. Otro caso es la vacancia deslocalizada, que en el límite es justamente un pequeño desorden o aún una zona no-cristalina, conocida como “relajación”. Este último defecto ha sido descrito como una zona de fusión local; los átomos pueden migrar por un movimiento similar al de los átomos en un líquido. Defecto puntual complejo puede ser, por ej. el par “soluto intersticial-vacancia”.

## ANEXO C. Norma NE 10088 para aceros inoxidable.

BS EN 10088-3[88], es la norma para el material de acero inoxidable semi-acabados, barras, varillas y perfiles para usos generales. En ferríticos, martensíticos, endurecidos por precipitación, austenítico y ferrítico austenítico-(dúplex) se incluyen los grados. La composición química de todos los grados de acero inoxidable cubiertos en el estándar se enumeran.

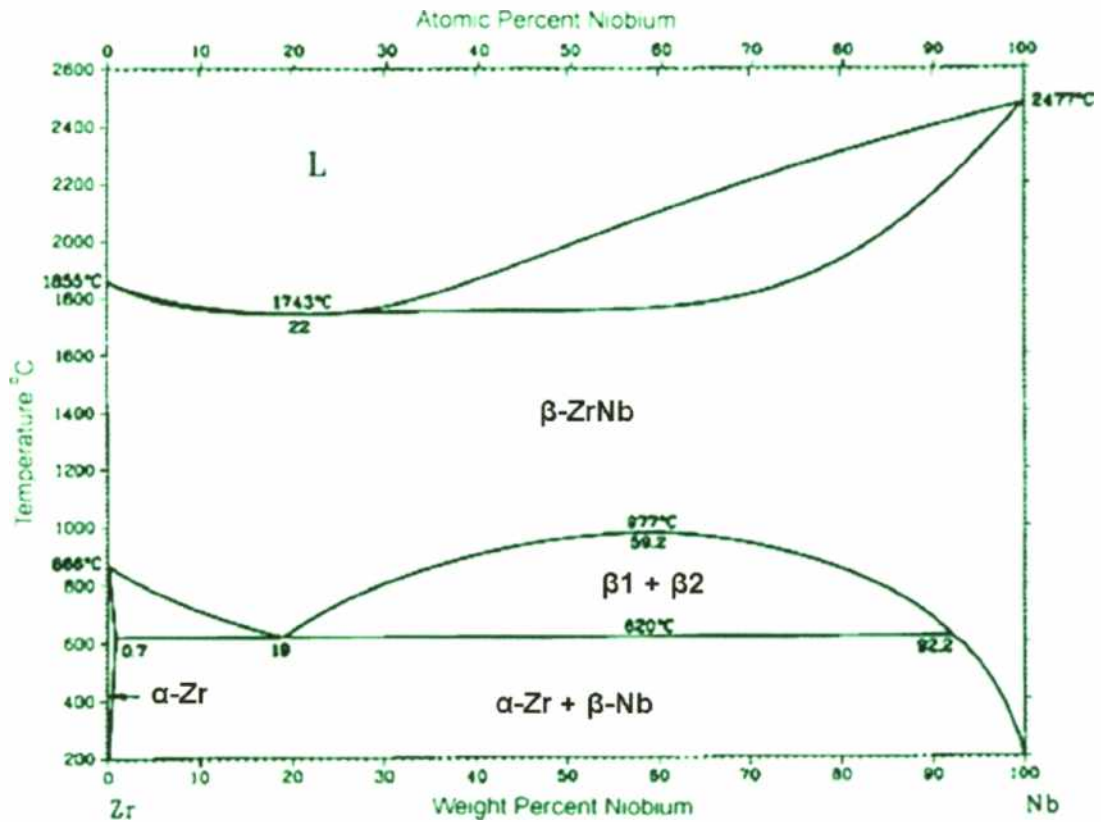
Designation		Chemical composition % by mass max unless stated										
Steel name	Steel number	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Cu	Mo	Ni	Others
<b>Ferritic stainless steels-standard grades</b>												
X2CrNi12	1.4003	0.030	1.00	1.50	0.040	0.030	0.030	10.5/12.5	-	-	0.30/1.00	-
X6Cr13	1.4000	0.08	1.00	1.00	0.040	0.030	-	12.0/14.0	-	-	-	-
X6Cr17	1.4016	0.08	1.00	1.00	0.040	0.030	-	16.0/18.0	-	-	-	-
X6CrMoS17	1.4105	0.08	1.50	1.50	0.040	0.15/0.35	-	16.0/18.0	-	0.20/0.60	-	-
X6CrMo17-1	1.4113	0.08	1.00	1.00	0.040	0.030	-	16.0/18.0	-	0.90/1.40	-	-
<b>Ferritic stainless steels special grade</b>												
X2CrTi17	1.4520	0.025	0.50	0.50	0.040	0.015	0.015	16.0/18.0	-	-	-	Ti: 0.30-0.60
X3CrNb17	1.4511	0.05	1.00	1.00	0.040	0.030	-	16.0/18.0	-	-	-	Nb: 12xC/1.00
X2CrMoTiS18-2-4	1.4523	0.030	1.00	0.50	0.040	0.15/0.35	-	17.5/19.0	-	2.00/2.50	-	Ti: 0.30-0.80 (C+N): 0.040
X6CrMoNb17-1	1.4526	0.08	1.00	1.00	0.040	0.015	0.040	16.0/18.0	-	0.80/1.40	-	Nb: [7x(C+N)+0.10]/1.00
X2CrTiNb18	1.4509	0.030	1.00	1.00	0.040	0.015	-	17.5/18.5	-	-	-	Ti: 0.10-0.60 Nb: [(3xC)+0.30]/1.00
<b>Martensitic stainless steels-standard grades</b>												
X12Cr13	1.4006	0.08-0.15	1.00	1.50	0.040	0.030	-	11.5/13.5	-	-	0.75	-
X12CrS13	1.4005	0.06-0.15	1.00	1.50	0.040	0.15/0.35	-	12.0/14.0	-	0.60	-	-
X15Cr13	1.4024	0.12-0.17	1.00	1.00	0.040	0.030	-	12.0/14.0	-	-	-	-
X20Cr13	1.4021	0.16-0.25	1.00	1.50	0.040	0.030	-	12.0/14.0	-	-	-	-
X30Cr13	1.4028	0.26-0.35	1.00	1.50	0.040	0.030	-	12.0/14.0	-	-	-	-
X39Cr13	1.4031	0.36-0.42	1.00	1.00	0.040	0.030	-	12.5/14.5	-	-	-	-
X46Cr13	1.4034	0.43-0.50	1.00	1.00	0.040	0.030	-	12.5/14.5	-	-	-	-
X38CrMo14	1.4419	0.36-0.42	1.00	1.00	0.040	0.015	-	13.0/14.5	-	0.60/1.00	-	-
X50CrMoV15	1.4116	0.45-0.55	1.00	1.00	0.040	0.030	-	14.0/15.0	-	0.50/0.80	-	V: 0.10-0.20
X55CrMo14	1.4110	0.48-0.60	1.00	1.00	0.040	0.030	-	13.0/15.0	-	0.50/0.80	-	V: < 0.15
X14CrMoS17	1.4104	0.10-0.17	1.00	1.50	0.040	0.15/0.35	-	15.5/17.5	-	0.20/0.60	-	-
X39CrMo17-1	1.4122	0.33-0.45	1.00	1.50	0.040	0.030	-	15.5/17.5	-	0.80/1.30	1.00	-
X17CrNi16-2	1.4057	0.12-0.22	1.00	1.50	0.040	0.030	-	15.0/17.0	-	-	1.50/2.50	-
X3CrNiMo13-4	1.4313	0.05	0.70	1.50	0.040	0.015	0.020	12.0/14.0	-	0.30/0.70	3.5/4.5	-
X4CrNiMo16-5-1	1.4418	0.06	0.70	1.50	0.040	0.030	0.020	15.0/17.0	-	0.80/1.50	4.0/6.0	-
<b>Martensitic stainless steels-special grades</b>												
N29CrS13	1.4029	0.25-0.32	1.00	1.50	0.040	0.15/0.25	-	12.0/13.5	-	0.60	-	-
N46CrS13	1.4035	0.43-0.50	1.00	2.00	0.040	0.15/0.35	-	12.5/14.0	-	-	-	-
N70CrMo15	1.4109	0.60-0.75	0.70	1.00	0.040	0.030	-	14.0/16.0	-	0.40/0.80	-	-
N40CrMoVN16-2	1.4123	0.35-0.50	1.00	1.00	0.040	0.015	-	14.0/16.0	-	1.00/2.50	0.50	V: 1.50 N: 0.10-0.30
N105CrMo17	1.4125	0.95/1.20	1.00	1.00	0.040	0.030	-	16.0/18.0	-	0.40/0.80	-	-
N90CrMoV18	1.4112	0.85-0.95	1.00	1.00	0.040	0.030	-	17.0/19.0	-	0.90/1.30	-	V: 0.07-0.12
N2CrNiMoV13-5-2	1.4415	0.030	0.50	0.50	0.040	0.015	-	11.5/13.5	-	1.50/2.50	4.5-6.5	Ti: 0.010 V: 0.10-0.50
<b>Precipitation hardening stainless steels standard grades</b>												
N5CrNiCuNb16-4	1.4542	0.07	0.70	1.50	0.040	0.030	-	15.0/17.0	3.0/5.0	0.60	3.0/5.0	Nb: 5xC/0.45
N7CrNiAl17-7	1.4568	0.09	0.70	1.00	0.040	0.015	-	16.0/18.0	-	-	6.5/7.8	Al: 0.70-1.50
N5CrNiMoCuNb14-5	1.4594	0.07	0.70	1.00	0.040	0.015	-	13.0/15.0	1.20/2.00	1.20/2.00	5.0/6.0	Nb: 0.15-0.60
<b>Precipitation hardening stainless steels special grades</b>												
X1CrNiMoAlTi12-9-2	1.4530	0.015	0.10	0.10	0.010	0.005	0.010	11.5/12.5	-	1.85/2.15	8.5/9.5	Al: 0.60-0.80 Ti: 0.28-0.37
X1CrNiMoAlTi12-10-2	1.4596	0.015	0.10	0.10	0.010	0.005	0.020	11.5/12.5	-	1.85/2.15	9.2/10.2	Al: 0.80-1.10 Ti: 0.28-0.40

X5NiCrTiMoVB25-12-2	1.4606	0.08	1.00	1.00	2.00	0.025	0.015		13.0	16.0		1.00	1.50	24.0	27.0	B: 0.0010-0.010 Al: ≤ 0.35 Ti: 1.9 0.2-3.0 V: 0.10-0.50	
<b>Austenitic stainless steels standard grades</b>																	
X10CrNi18-8	1.4310	0.05-0.15	2.00	2.00	2.00	0.045	0.015	0.11	16.0	19.0		0.80		6.0	9.5		
X2CrNi18-9	1.4307	0.030	1.00	2.00	2.00	0.045	0.030	0.11	17.5	19.5				8.0	10.5		
X2CrNi19-11	1.4306	0.030	1.00	2.00	2.00	0.045	0.030	0.11	18.0	20.0				10.0	12.0		
X2CrNi18-10	1.4311	0.030	1.00	2.00	2.00	0.045	0.030	0.12-0.22	17.5	19.5				8.5	11.5		
X5CrNi18-10	1.4301	0.07	1.00	2.00	2.00	0.045	0.030	0.11	17.5	19.5				8.0	10.5		
X8CrNiS18-9	1.4305	0.10	1.00	2.00	2.00	0.045	0.15-0.35	0.11	17.0	19.0	1.00			8.0	10.0		
X6CrNiTi18-10	1.4541	0.08	1.00	2.00	2.00	0.045	0.030		17.0	19.0				9.0	12.0	Ti: 5xC:0.70	
X4CrNi18-12	1.4303	0.06	1.00	2.00	2.00	0.045	0.030	0.11	17.0	19.0				11.0	13.0		
X2CrNiMo17-12-2	1.4404	0.030	1.00	2.00	2.00	0.045	0.030	0.11	16.5	18.5		2.00	2.50	10.0	13.0		
X2CrNiMoN17-11-2	1.4406	0.030	1.00	2.00	2.00	0.045	0.030	0.12-0.22	16.5	18.5		2.00	2.50	10.0	12.5		
X5CrMo17-12-2	1.4401	0.07	1.00	2.00	2.00	0.045	0.030	0.11	16.5	18.5		2.00	2.50	10.0	13.0		
X6CrNiMoTi17-12-2	1.4571	0.08	1.00	2.00	2.00	0.045	0.030		16.5	18.5		2.00	2.50	10.5	13.5	Ti: 5xC:0.70	
X2CrNiMo17-12-3	1.4432	0.030	1.00	2.00	2.00	0.045	0.030	0.11	16.5	18.5		2.50	3.00	10.5	13.0		
X2CrNiMoN17-13-3	1.4429	0.030	1.00	2.00	2.00	0.045	0.015	0.12-0.22	16.5	18.5		2.50	3.00	11.0	14.0		
X3CrNiMo17-13-3	1.4436	0.05	1.00	2.00	2.00	0.045	0.030	0.11	16.5	18.5		2.50	3.00	10.5	13.0		
X2CrNiMo18-14-3	1.4435	0.030	1.00	2.00	2.00	0.045	0.030	0.11	17.0	19.0		2.50	3.00	12.5	15.0		
X2CrNiMoN17-13-5	1.4439	0.030	1.00	2.00	2.00	0.045	0.015	0.12-0.22	16.5	18.5		4.0	5.0	12.5	14.5		
X6CrNiCuS18-9-2	1.4570	0.08	1.00	2.00	2.00	0.045	0.15-0.35	0.11	17.0	19.0	1.40	1.80	0.60	8.0	10.0		
X3CrNiCu18-9-4	1.4567	0.04	1.00	2.00	2.00	0.045	0.030	0.11	17.0	19.0	3.0	4.0		8.5	10.5		
X1NiCrMoCu25-20-5	1.4539	0.020	0.70	2.00	2.00	0.030	0.010	0.15	19.0	21.0	1.20	2.00	4.0	5.0	24.0	26.0	
<b>Austenitic stainless steels special grades</b>																	
X5CrNi17-7	1.4319	0.07	1.00	2.00	2.00	0.045	0.030	0.11	16.0	18.0				6.0	8.0		
X9CrNi18-9	1.4325	0.03-0.1	1.00	2.00	2.00	0.045	0.030		17.0	19.0				8.0	10.0		
X5CrNi19-9	1.4315	0.06	1.00	2.00	2.00	0.045	0.015	0.12-0.22	18.0	20.0				8.0	11.0		
X6CrNiNb18-10	1.4550	0.08	1.00	2.00	2.00	0.045	0.015		17.0	19.0				9.0	12.0	Nb: 10xC: 1.00	
X1CrNiMoN25-22-2	1.4466	0.020	0.70	2.00	2.00	0.025	0.010	0.10-0.16	24.0	26.0		2.00	2.50	1.0	23.0		
X6CrNiMoNb17-12-2	1.4580	0.08	1.00	2.00	2.00	0.045	0.015		16.5	18.5		2.00	2.50	10.5	13.5	Nb: 10xC: 1.00	
X2CrNiMo18-15-4	1.4438	0.030	1.00	2.00	2.00	0.045	0.030	0.11	17.5	19.5		3.0	4.0	13.0	16.0		
X1CrNiMoCuN24-22-8	1.4652	0.020	0.50	2.00	4.0	0.030	0.005	0.45-0.55	23.0	25.0	0.30	0.60	7.0	8.0	21.0	23.0	
X1CrNiSi18-15-4	1.4361	0.015	3.7-4.5	2.00	2.00	0.025	0.010	0.11	16.5	18.5		0.20		14.0	16.0		
X11CrNiMn19-8-6	1.4369	0.07-0.15	0.50-1.00	5.0	7.5	0.030	0.015	0.20-0.30	17.5	19.5				6.5	8.5		
X12CrMnNi17-7-5	1.4372	0.15	1.00	5	5.7	0.045	0.015	0.05-0.25	16.0	18.0				3.5	5.5		
X8CrMnNi18-9-5	1.4374	0.05-0.10	0.30-0.60	9.0	10.0	0.035	0.030	0.25-0.32	17.5	18.0	0.40	0.50		5.0	6.0		
X8CrMnCuNb17-8-3	1.4597	0.10	2.00	6.5	8.5	0.040	0.030	0.15-0.30	16.0	18.0	2.00	3.5	1.00	2.00		B: 0.0005-0.0050	
X3CrNiCu19-9-2	1.4560	0.035	1.00	1.50	2.00	0.045	0.015	0.11	18.0	19.0	1.50	2.00		8.0	9.0		
X3CrNiCuMo17-11-3-2	1.4578	0.04	1.00	1.00	1.00	0.045	0.015	0.11	16.5	17.5	3.0	3.5	2.00	2.50	10.0	11.0	
X1NiCrMoCu31-27-4	1.4563	0.020	0.70	2.00	2.00	0.030	0.010	0.11	26.0	28.0	0.70	1.50	3.0	4.0	30.0	32.0	
X1CrNiMoCuN25-25-5	1.4537	0.020	0.70	2.00	2.00	0.030	0.010	0.17-0.25	24.0	26.0	1.00	2.00	4	7.5	24.0	27.0	
X1CrNiMoCuN20-18-7-4	1.4547	0.020	0.70	1.00	1.00	0.030	0.010	0.18-0.25	19.5	20.5	0.50	1.00	6.0	7.0	17.5	18.5	
X2CrNiMoCuS17-10-2	1.4598	0.030	1.00	2.00	2.00	0.045	0.10-0.20	0.11	16.5	18.5	1.30	1.80	2.00	2.50	10.0	13.0	
X1CrNiMoCuNW24-22-6	1.4659	0.020	0.70	2.00	4.0	0.030	0.010	0.35-0.50	23.0	25.0	1.00	2.00	5.5	6.5	21.0	23.0	W: 1.50/2.50
X1NiCrMoCuN25-20-7	1.4529	0.020	0.50	1.00	1.00	0.030	0.010	0.15-0.25	19.0	21.0	0.50	1.50	6.0	7.0	24.0	26.0	
X2CrNiMnMoN25-18-6-5	1.4565	0.030	1.00	5.0	7.0	0.030	0.015	0.30-0.60	24.0	26.0		4.0	5.0	16.0	19.0	Nb: 0.15	
<b>Austenitic-ferritic stainless steels standard grades</b>																	
X3CrNiMoN27-5-2	1.4460	0.05	1.00	2.00	2.00	0.035	0.030	0.05-0.20	25.0	28.0		1.30	2.00	4	5.5		
X2CrNiMoN22-5-3	1.4462	0.030	1.00	2.00	2.00	0.035	0.015	0.10-0.22	21.0	23.0		2.50	3.5	4	5.5		
<b>Austenitic-ferritic stainless steels special grades</b>																	
X2CrNiN23-4	1.4362	0.030	1.00	2.00	2.00	0.035	0.015	0.05-0.20	22.0	24.0	0.10	0.60	0.10	0.60	3.5	5.5	
X2CrNiMoN29-7-2	1.4477	0.030	0.50	0.80	1.50	0.035	0.015	0.30-0.40	28.0	30.0	0.80		1.50	2.60	5	8.5	
X2CrNiMoCuN25-6-3	1.4507	0.030	0.70	2.00	2.00	0.035	0.015	0.20-0.30	24.0	26.0	1.00	2.50	3.0	4.0	6.0	8.0	
X2CrNiMoN25-7-4	1.4410	0.030	1.00	2.00	2.00	0.035	0.015	0.24-0.35	24.0	26.0			3.0	4.5	6.0	8.0	
X2CrNiMoCuWN25-7-4	1.4501	0.030	1.00	1.00	1.00	0.035	0.015	0.20-0.30	24.0	26.0	0.50	1.00	3.0	4.0	6.0	8.0	W: 0.50/1.00
X2CrNiMoSi18-5-3	1.4424	0.030	1.40-2.00	1.20	2.00	0.035	0.015	0.05-0.10	18.0	19.0			2.50	3.0	4.5	5.2	

## ANEXO D. Diagramas de fases.

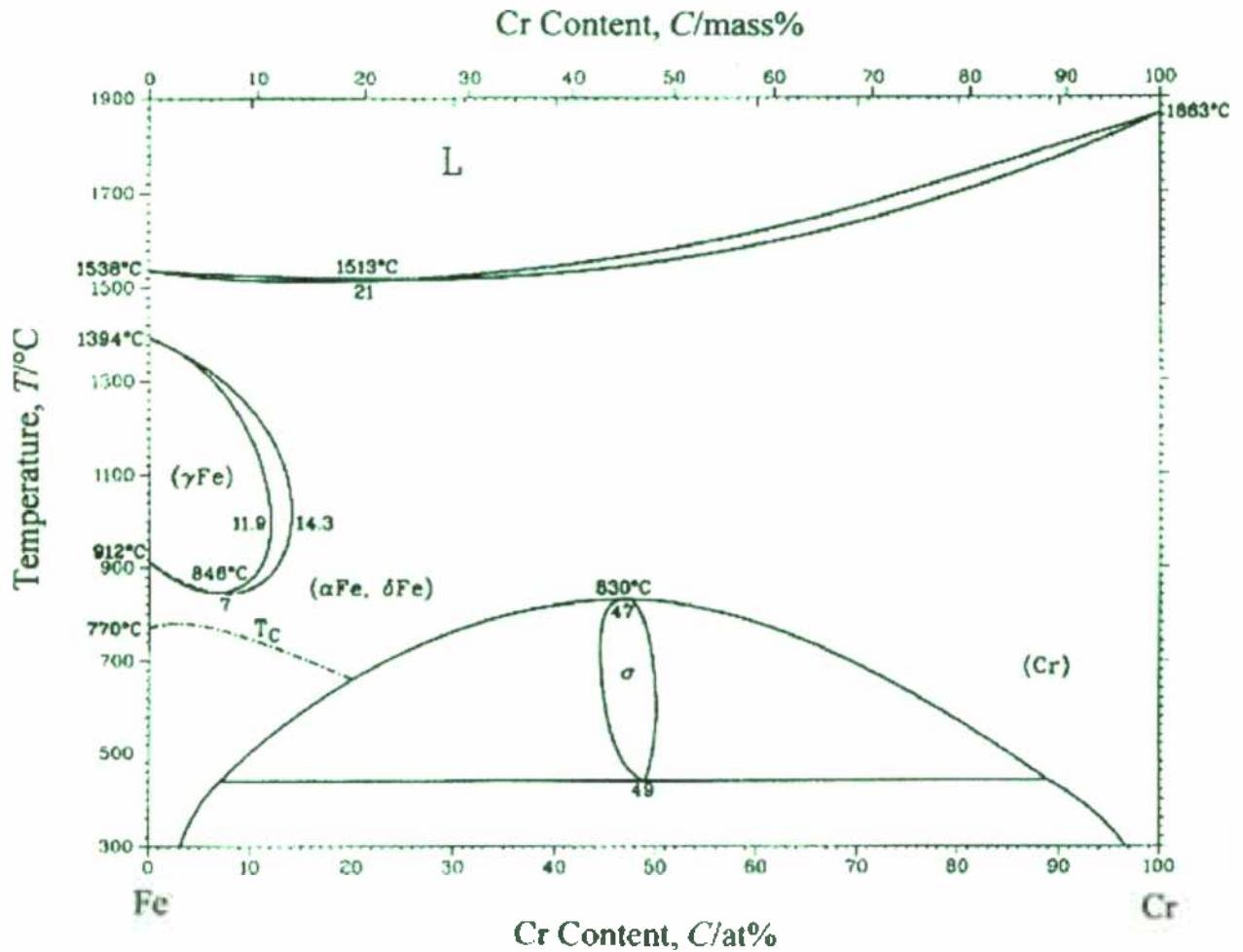
## D.1. Diagrama de fases Zr – Nb

El diagrama de fases Zr-Nb se caracteriza por presentar una campana de miscibilidad de donde coexisten dos fases  $\beta$ , llamadas  $\beta_1$  y  $\beta_2$ , o también  $\beta$ -Zr y  $\beta$ -Nb, respectivamente [89, 90, 91]. Las transformaciones que presenta este sistema son:



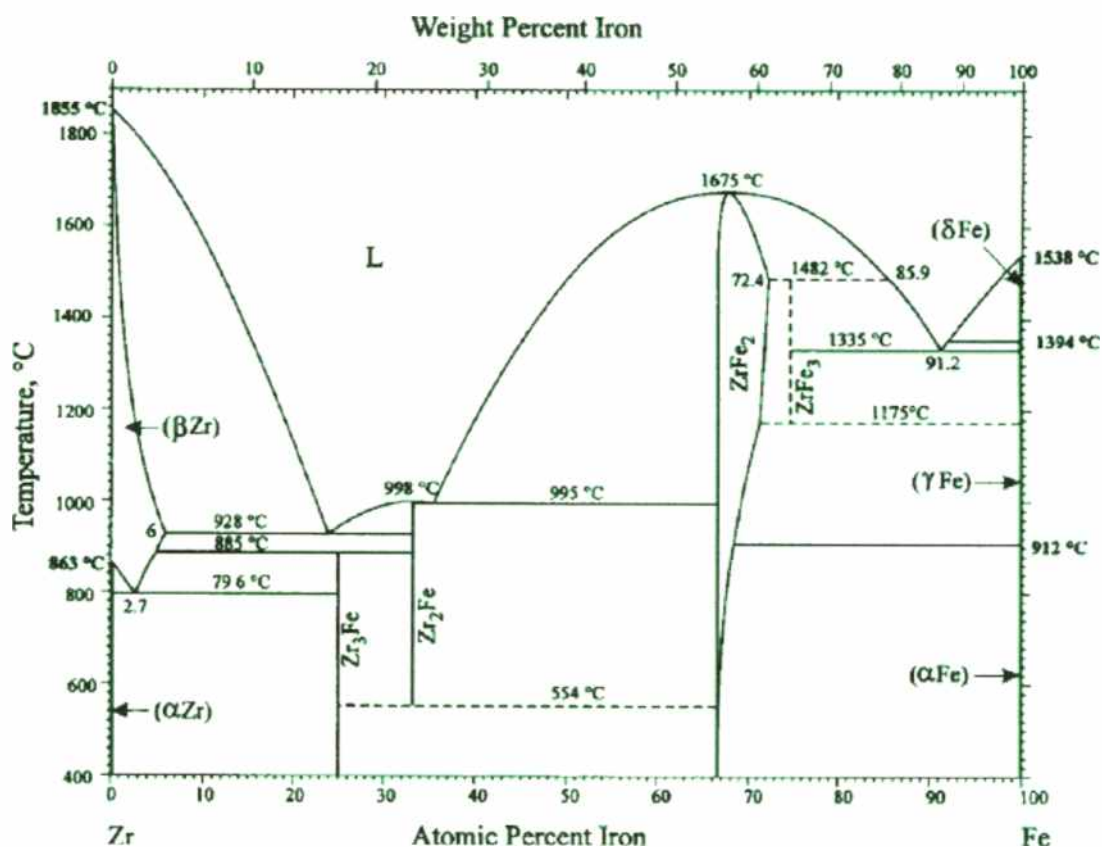
Transformación de fase	Composición (at%Nb)	Temperatura (°C)	Tipo de transformación
L ↔ $\beta$ -Zr	0	1855	Fusión
$\beta$ -Zr ↔ $\alpha$ -Zr	0	863	Alotrópica
L ↔ $\beta$ -ZrNb	21,7	1743	Congruente
$\beta$ -ZrNb ↔ $\alpha$ -Zr + $\beta$ -Nb	18,7	620	Monotectoide
$\beta$ -ZrNb ↔ $\beta$ -Zr + $\beta$ -Nb	58,8	977	Crítico
L ↔ $\beta$ -Nb	100	2464	Fusión

## D.2. Diagrama de fases Fe – Cr [92]



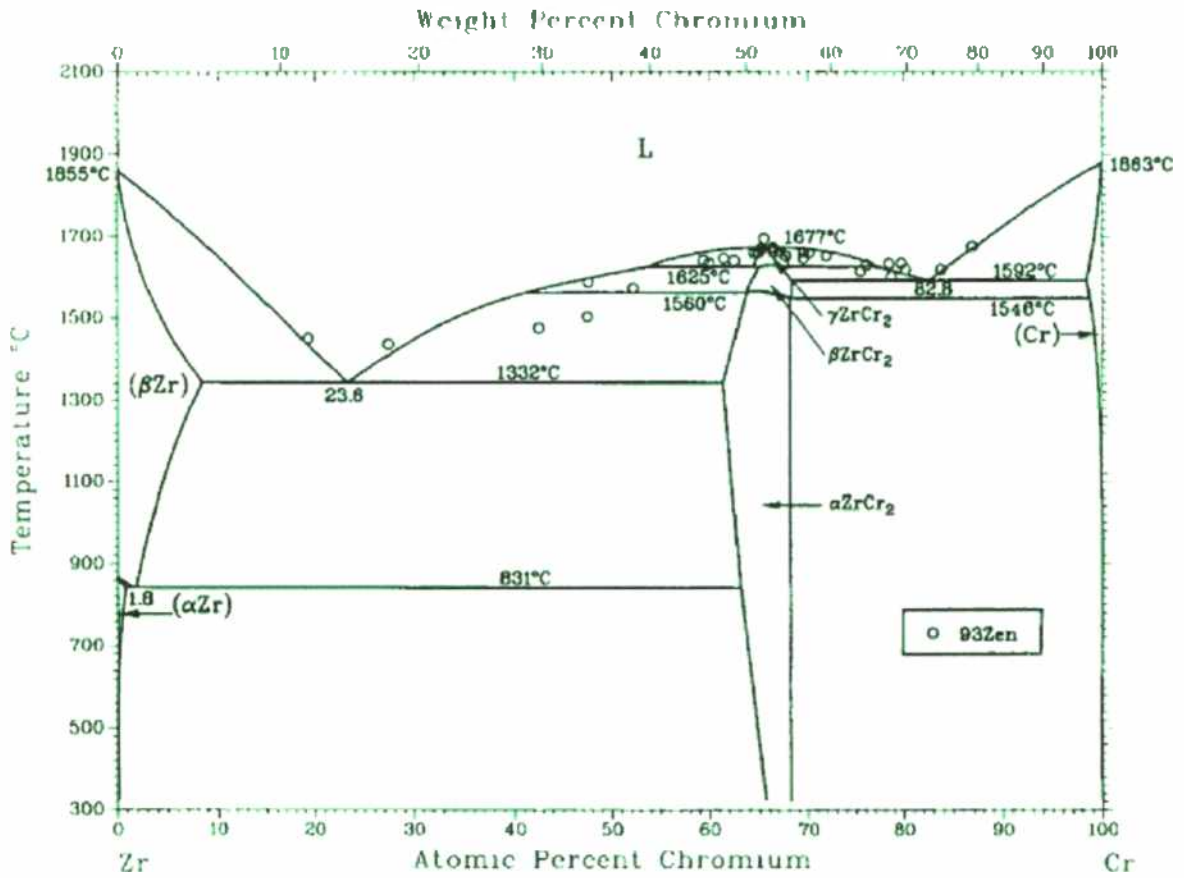
Transformación de fase	Composición (at%Cr)	Temperatura (°C)	Tipo de transformación
L ↔ δFe	0	1538	Fusión
δFe ↔ γFe	0	1394	Alotrópica
γFe ↔ αFe	0	912	Alotrópica
γFeCr ↔ αFeCr	7	846	Congruente
L ↔ αFeCr	21	1513	Congruente
γFeCr ↔ σFeCr	47	830	Congruente
σFeCr ↔ αFe + αCr	49	450	Eutectoide
L ↔ αCr	100	1863	Fusión

## D.3. Diagrama de fases Zr-Fe [93].



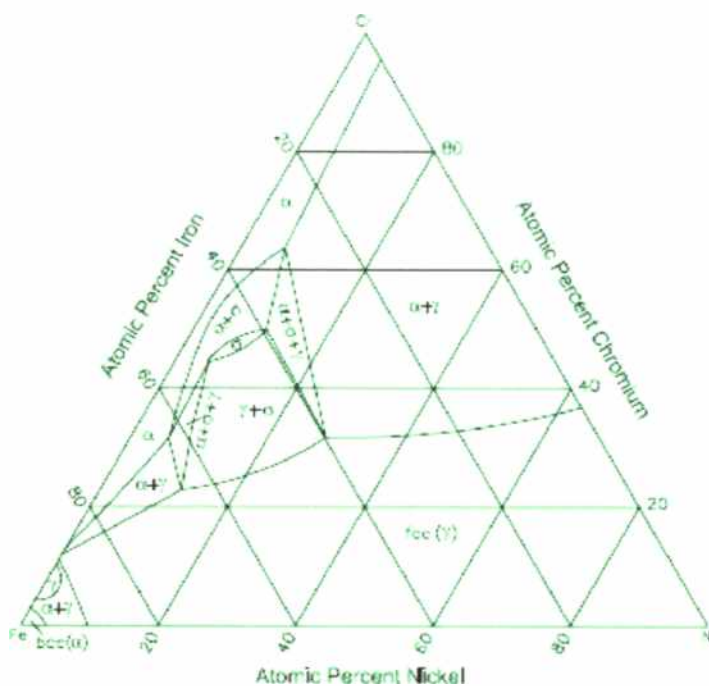
Transformación de fase	Composición (at%Fe)	Temperatura (°C)	Tipo de transformación
$L \leftrightarrow \beta\text{-Zr}$	0	1855	Fusión
$\beta\text{-Zr} \leftrightarrow \alpha\text{-Zr}$	0	863	Alotrópica
$\beta\text{-Zr} \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Fe} + \alpha\text{-Zr}$	2,7	796	Eutectoide
$L \leftrightarrow \text{Zr}_2\text{Fe}$	33,3	998	Congruente
$L \leftrightarrow \beta\text{-Zr} + \text{Zr}_2\text{Fe}$	24	928	Eutética
$L \leftrightarrow \text{ZrFe}_2 + \text{FeZr}_2$	36	995	Eutética
$\beta\text{-Zr} + \text{Zr}_2\text{Fe} \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Fe}$	25	885	Peritectoide
$\text{Zr}_2\text{Fe} \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Fe} + \text{ZrFe}_2$	33,3	554	Eutectoide
$L \leftrightarrow \text{ZrFe}_2$	~ 68	1675	Congruente
$\text{ZrFe}_2 + L \leftrightarrow \text{ZrFe}_3$	75	1482	Peritética
$L \leftrightarrow \text{ZrFe}_3 + \gamma\text{-Fe}$	91,2	1335	Eutética
$\text{ZrFe}_3 \leftrightarrow \text{ZrFe}_2 + \gamma\text{-Fe}$	75	1175	Eutectoide
$\delta\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$	100	1394	Alotrópica
$\gamma\text{-Fe} \leftrightarrow \alpha\text{-Fe}$	100	912	Alotrópica
$L \leftrightarrow \delta\text{-Fe}$	100	1538	Fusión

**D.4. Diagrama de fases Zr – Cr [94]**

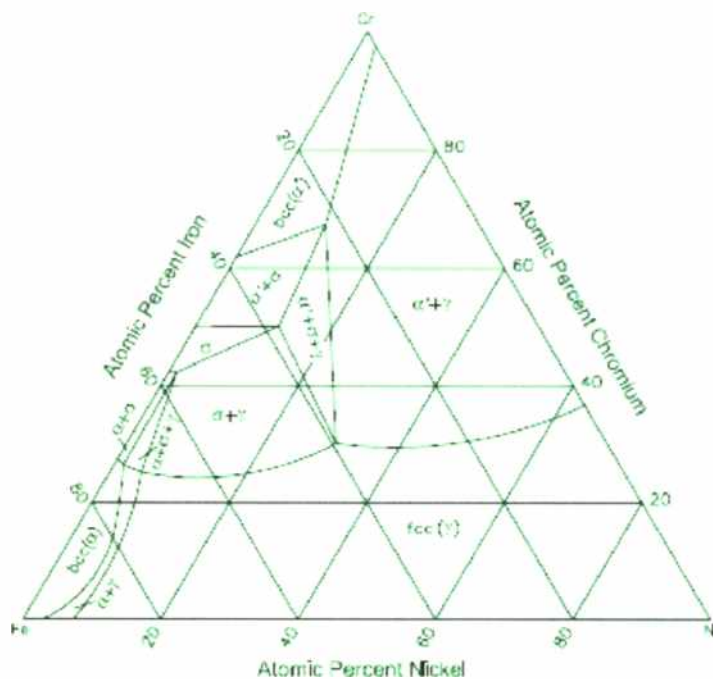


Transformación de fase	Composición (at%Cr)	Temperatura (°C)	Tipo de transformación
$L \leftrightarrow \beta\text{-Zr}$	0	1855	Fusión
$\beta\text{-Zr} \leftrightarrow \alpha\text{-Zr}$	0	863	Alotrópica
$L \leftrightarrow \beta\text{-Zr} + \alpha\text{-ZrCr}_2$	23,6	1332	Eutéctica
$L \leftrightarrow \gamma\text{-ZrCr}_2$	33,3	1677	Congruente
$\gamma\text{-ZrCr}_2 \leftrightarrow L + \beta\text{-ZrCr}_2$	54	1625	Catatéctica
$\gamma\text{-ZrCr}_2 \leftrightarrow \beta\text{-ZrCr}_2$	33,3	1629	Congruente
$\beta\text{-ZrCr}_2 \leftrightarrow L + \alpha\text{-ZrCr}_2$	42	1560	Catatéctica
$\beta\text{-ZrCr}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-ZrCr}_2$	34	1561	Congruente
$\gamma\text{-ZrCr}_2 \leftrightarrow L + \beta\text{-ZrCr}_2$	69	1624	Catatéctica
$\beta\text{-ZrCr}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-ZrCr}_2 + (\text{Cr})$	69	1546	Eutectoide
$L \leftrightarrow \gamma\text{-ZrCr}_2 + (\text{Cr})$	69	1592	Eutéctica
$L \leftrightarrow (\text{Cr})$	100	1863	Fusión

**D.5. Diagramas de fase Cr-Fe-Ni [95]**

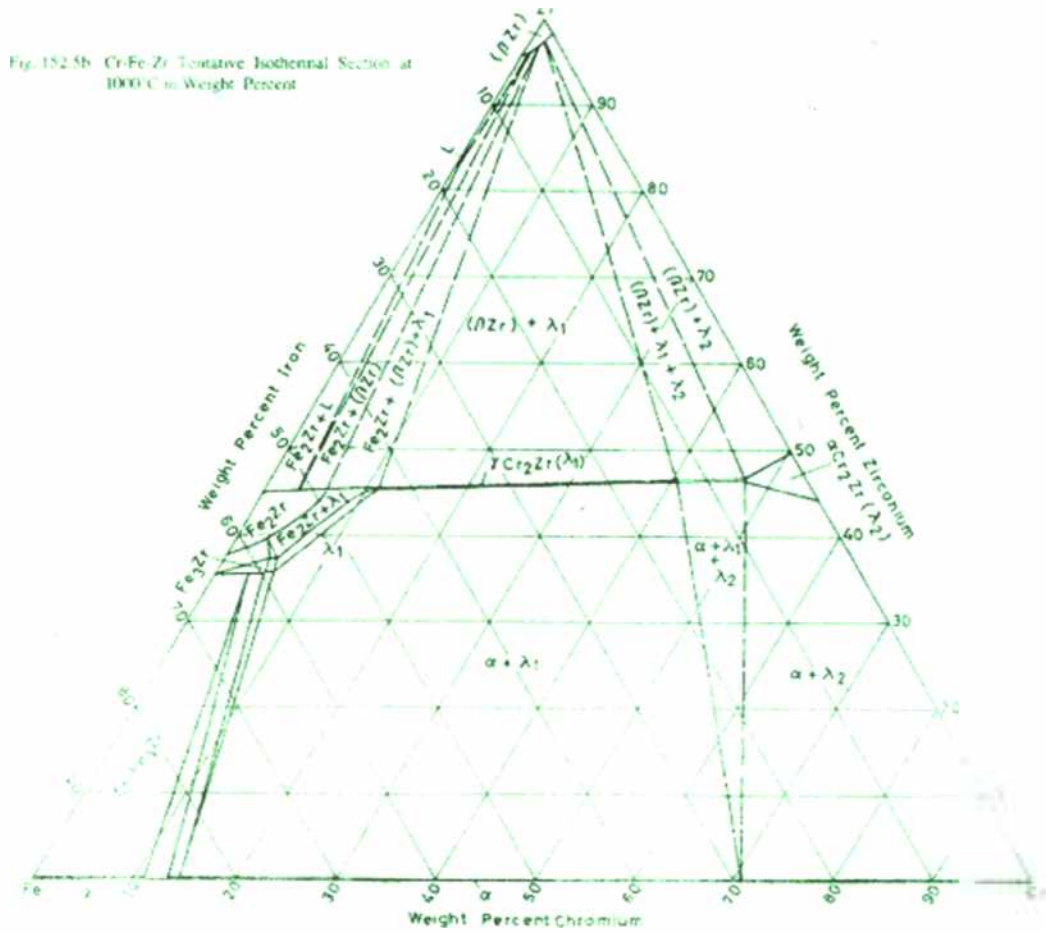


**Sección isotérmica a 850°C**



**Sección isotérmica a 750°C**





110 Cr-Fe-Zr SYSTEM

Sección isotérmica a 1000°C

### ANEXO E. Patrones de emisión de los elementos presentes en el sistema Zr<sub>2</sub>5Nb / ASTM 410 M.

A continuación se encuentran tabulados los patrones de las líneas de emisión según *Atomic Emission Data Base* de *National Institute of Standards and Tehcnology (NIST)*.

#### Patrones de emisión de Zr (primera Ionización)

Intensidad	Longitud de onda (Å)	A <sub>ul</sub> (10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )	Nivel de energía (cm <sup>-1</sup> )	Configuración electrónica
600	3519.604		0.00 28404.26	4d25s2 4d25s(a 2f)5p
500	3547.683		570.41 28749.80	4d25s2 4d25s(a 2f)5p
300	3575.790	0.53	570.41 28528.36	4d25s2 4d25s(a 2f)5p
1000	3601.191	1.33	1240.84 29001.65	4d25s2 4d25s(a 2f)5p
300	3663.648	0.57	1240.84 28528.36	4d25s2 4d25s(a 2f)5p
600	3835.962		0.00 26061.70	4d25s2 4d25s(a 2D)5p
800	3863.872		570.41 26443.88	4d25s2 4d25s(a 2D)5p
800	3890.316		1240.84 26938.42	4d25s2 4d25s(a 2D)5p
600	3891.380	0.39	1240.84 26931.35	4d25s2 4d25s(a 2f)5p
600	4072.698	1.19	5540.54 30087.33	4d3(b 4f)5s 4d3(b 4f)5p
600	4081.209		5888.93 30384.50	4d3(b 4f)5s 4d3(b 4f)5p
600	4227.750		5888.93 29535.48	4d3(b 4f)5s 4d3(b 4f)5p
600	4239.309		5540.54 29122.71	4d3(b 4f)5s 4d3(b 4f)5p
700	4687.799	0.85	5888.93 27214.89	4d3(b 4f)5s 4d3(b 4f)5p
500	4710.074	0.64	5540.54 26765.66	4d3(b 4f)5s 4d3(b 4f)5p
200	6127.457	0.017	1240.84 17556.26	4d25s2 4d25s(a 4f)5p
150	7097.727	0.051	5540.54 19625.58	4d3(b 4f)5s 4d25s(a 4f)5p
150	7169.092		5888.93	4d3(b 4f)5s

		19833.78	4d25s(a 4F)5p
250	8070.099	5888.93	4d3(b 4F)5s
		18276.92	4d25s(a 4F)5p

**Patrones de emisión de Zr (segunda Ionización)**

Intensidad	Longitud de onda (Å)	$A_{ul}$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	Nivel de energía ( $\text{cm}^{-1}$ )	Configuración electrónica
300	2568.871		1322.730	4d2(a 3F)5s
			40238.668	4d5s(a 3D)5p
400	2571.457		763.428	4d2(a 3F)5s
			39640.238	4d5s(a 3D)5p
300	2678.632		1322.730	4d2(a 3F)5s
			38644.130	4d5s(a 3D)5p
250	2722.609		1322.730	4d2(a 3F)5s
			38041.326	4d2(a 3F)5p
250	2734.851		314.673	4d2(a 3F)5s
			36868.921	4d5s(a 3D)5p
250	3279.264		763.428	4d2(a 3F)5s
			31249.288	4d2(a 3F)5p
1000	3391.972		1322.730	4d2(a 3F)5s
			30795.649	4d2(a 3F)5p
800	3438.231		763.428	4d2(a 3F)5s
			29839.821	4d2(a 3F)5p
200	3479.387	1.03	5752.868	4d2(a 3F)5s
			34485.338	4d2(a 3F)5p
250	3481.155		6467.509	4d2(a 3F)5s
			35185.385	4d2(a 3F)5p
700	3496.206		314.673	4d2(a 3F)5s
			28908.930	4d2(a 3F)5p
300	3551.951	0.32	763.428	4d2(a 3F)5s
			28908.930	4d2(a 3F)5p
400	3556.594		3757.732	4d3
			31866.493	4d2(a 3F)5p
400	3572.468		0.000	4d2(a 3F)5s
			27983.864	4d2(a 3F)5p
250	3576.853		3299.732	4d3
			31249.288	4d2(a 3F)5p
250	3836.761	0.51	4505.496	4d2(a 1D)5s
			30561.756	4d2(a 3F)5p
200	4149.198	0.45	6467.509	4d2(a 3F)5s
			30561.756	4d2(a 3F)5p

**Patrones de emisión de Fe (primera Ionización)**

Intensidad	Longitud de onda (Å)	$A_{ul}$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	Nivel de energía ( $\text{cm}^{-1}$ )	Configuración electrónica
1000	2483.2708	4.81	0.000	3d64s2
			40257.311	3d6(5D)4s4p(1P)

600	2488.1426	4.20	415.933	3d64s2
			40594.429	3d6(5D)4s4p(1P)
500	2490.6443	3.45	704.007	3d64s2
			40842.151	3d6(5D)4s4p(1P)
400	2522.8494	2.13	0.000	3d64s2
			39625.801	3d6(5D)4s4p(1P)
400	2719.0273	1.42	0.000	3d64s2
			36766.964	3d6(5D)4s4p(1P)
300	2788.1047	0.59	6928.268	3d7(4F)4s
			42784.349	3d6(3H)4s4p(3P)
400	3440.6060	0.171	0.000	3d64s2
			29056.322	3d6(5D)4s4p(3P)
600	3581.1931	1.02	6928.268	3d7(4F)4s
			34843.955	3d7(4F)4p
600	3719.9348	0.162	0.000	3d64s2
			26874.548	3d6(5D)4s4p(3P)
700	3734.8638	0.902	6928.268	3d7(4F)4s
			33695.395	3d7(4F)4p
600	3737.1316	0.141	415.933	3d64s2
			27166.818	3d6(5D)4s4p(3P)
600	3745.5613	0.115	704.007	3d64s2
			27394.689	3d6(5D)4s4p(3P)
300	3748.2622	0.0914	888.132	3d64s2
			27559.581	3d6(5D)4s4p(3P)
400	3749.4854	0.764	7376.764	3d7(4F)4s
			34039.514	3d7(4F)4p
300	3758.2329	0.634	7728.059	3d7(4F)4s
			34328.750	3d7(4F)4p
500	3820.4253	0.668	6928.268	3d7(4F)4s
			33095.939	3d7(4F)4p
500	3859.9114	0.0969	0.000	3d64s2
			25899.987	3d6(5D)4s4p(3P)
300	3886.2822	0.0530	415.933	3d64s2
			26140.177	3d6(5D)4s4p(3P)
300	4045.8125	0.863	11976.238	3d7(4F)4s
			36686.174	3d7(4F)4p
200	4383.5449	0.500	11976.238	3d7(4F)4s
			34782.419	3d7(4F)4p

### Patrones de emisión de Fe (segunda Ionización)

Intensidad	Longitud de onda (Å)	$A_{ki}$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	Nivel de energía ( $\text{cm}^{-1}$ )	Configuración electrónica
400	2343.4951	1.73	0.000	3d6(5D)4s

			42658.224	3d6(5D)4p
1000	2382.0376	3.13	0.000	3d6(5D)4s
			41968.046	3d6(5D)4p
700	2395.6254	2.67	384.790	3d6(5D)4s
			42114.818	3d6(5D)4p
500	2404.8858	2.05	667.683	3d6(5D)4s
			-42237.033	3d6(5D)4p
300	2493.2637	3.4	21251.608	3d6(3H)4s
			61347.614	3d6(3H)4p
300	2585.8758	0.861	0.000	3d6(5D)4s
			38660.043	3d6(5D)4p
400	2598.3692	1.42	384.790	3d6(5D)4s
			38858.958	3d6(5D)4p
800	2599.3956	2.36	0.000	3d6(5D)4s
			38458.981	3d6(5D)4p
300	2607.0871	1.74	667.683	3d6(5D)4s
			39013.206	3d6(5D)4p
400	2611.8736	1.23	384.790	3d6(5D)4s
			38660.043	3d6(5D)4p
400	2739.5474	1.9	7955.299	3d6(5D)4s
			44446.878	3d6(5D)4p
400	2749.3216	2.1	8391.938	3d6(5D)4s
			44753.799	3d6(5D)4p
500	2755.7365	2.1	7955.299	3d6(5D)4s
			44232.512	3d6(5D)4p

### Patrones de emisión de Cr (primera Ionización)

Intensidad	Longitud de onda (Å)	$A_{ki}$ ( $10^3 \text{ s}^{-1}$ )	Nivel de energía ( $\text{cm}^{-1}$ )	Configuración electrónica
1000	3578.682	1.48	0.00	3d5(6S)4s
			27935.26	3d4(5D)4s4p(3P°)
800	3593.481	1.50	0.00	3d5(6S)4s
			27820.23	3d4(5D)4s4p(3P°)
600	3605.320	1.62	0.00	3d5(6S)4s
			27728.87	3d4(5D)4s4p(3P°)
1000	4254.331	0.315	0.00	3d5(6S)4s
			23498.84	3d5(6S)4p
800	4274.806	0.307	0.00	3d5(6S)4s
			23386.35	3d5(6S)4p
500	4289.733	0.316	0.00	3d5(6S)4s
			23305.01	3d5(6S)4p
250	5204.505	0.509	7593.16	3d5(6S)4s

			26801.93	3d5(6S)4p
400	5206.021	0.514	7593.16	3d5(6S)4s
			26796.28	3d5(6S)4p
600	5208.415	0.506	7593.16	3d5(6S)4s
			26787.50	3d5(6S)4p

**Patrones de emisión de Cr (segunda Ionización)**

Intensidad	Longitud de onda (Å)	$A_{ki}$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	Nivel de energía ( $\text{cm}^{-1}$ )	Configuración electrónica
1000	2055.59	1.2	0.00	3d5
			48632.12	3d4(5D)4p
700	2061.54	1.2	0.00	3d5
			48491.10	3d4(5D)4p
500	2065.46	1.2	0.00	3d5
			48398.95	3d4(5D)4p
90	2677.19		12496.44	3d4(5D)4s
			49838.38	3d4(5D)4p
40	2762.58		12303.86	3d4(5D)4s
			48491.10	3d4(5D)4p
40	2766.55		12496.44	3d4(5D)4s
			48632.12	3d4(5D)4p
130	2835.63	2.0	12496.44	3d4(5D)4s
			47751.62	3d4(5D)4p
90	2843.24	0.64	12303.86	3d4(5D)4s
			47464.55	3d4(5D)4p
60	2849.83	0.92	12147.82	3d4(5D)4s
			47227.24	3d4(5D)4p
50	2855.67		12032.58	3d4(5D)4s
			47040.35	3d4(5D)4p
40	2862.57	0.63	12303.86	3d4(5D)4s
			47227.24	3d4(5D)4p
40	2865.10		12147.82	3d4(5D)4s
			47040.35	3d4(5D)4p

**Patrones de emisión de Nb (primera Ionización)**

Intensidad	Longitud de onda (Å)	$A_{ki}$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	Nivel de energía ( $\text{cm}^{-1}$ )	Configuración electrónica
80	3341.97		1142.79	4d35s2
			31056.60	4d35s(a 5F)5p
80	3343.71		1586.90	4d35s2
			31485.20	4d35s(a 5F)5p
110	3349.06		2154.11	4d35s2

			32004.63	4d35s(a 5F)5p
110	3358.42		2805.36	4d35s2
			32572.72	4d35s(a 5F)5p
120	3535.30		695.25	4d4(a 5D)5s
			28973.12	4d35s(a 5P)5p
90	3575.85		695.25	4d4(a 5D)5s
			28652.66	4d35s(a 5P)5p
300	3580.27		1050.26	4d4(a 5D)5s
			28973.12	4d35s(a 5P)5p
150	3739.80	0.59	695.25	4d4(a 5D)5s
			27427.07	4d4(a 5D)5p
1000	4058.94	1.28	1050.26	4d4(a 5D)5s
			25680.36	4d4(a 5D)5p
800	4079.73	0.99	695.25	4d4(a 5D)5s
			25199.81	4d4(a 5D)5p
400	4100.92	0.76	391.99	4d4(a 5D)5s
			24769.91	4d4(a 5D)5p
300	4123.81	0.58	154.19	4d4(a 5D)5s
			24396.80	4d4(a 5D)5p
300	4152.58	0.38	695.25	4d4(a 5D)5s
			24769.91	4d4(a 5D)5p
300	4163.66	0.65	154.19	4d4(a 5D)5s
			24164.79	4d4(a 5D)5p
250	4164.66	0.50	391.99	4d4(a 5D)5s
			24396.80	4d4(a 5D)5p
200	4168.13	0.91	0.00	4d4(a 5D)5s
			23984.87	4d4(a 5D)5p

### Patrones de emisión de Nb (segunda Ionización)

Intensidad	Longitud de onda (Å)	$A_{ki}$ ( $10^8 s^{-1}$ )	Nivel de energía ( $cm^{-1}$ )	Configuración electrónica
1000	2029.3423		4146.036	4d3(4F)5s
			53407.279	4d2(3F)5s5p(3P)
900	2033.0102		3542.561	4d3(4F)5s
			52714.892	4d2(3F)5s5p(3P)
600	2109.4384		4146.036	4d3(4F)5s
			51537.014	4d2(3F)5s5p(3P)
300	2697.060	1.0	1224.823	4d4
			38291.252	4d3(4F)5p
140	2716.622	0.43	1224.823	4d4
			38024.336	4d3(4F)5p
140	2721.981	0.43	801.326	4d4
			37528.382	4d3(4F)5p

250	2875.390	3029.629 37797.316	4d3(4F)5s 4d3(4F)5p
150	2883.174	3542.561 38216.387	4d3(4F)5s 4d3(4F)5p
300	2927.814	4146.036 38291.252	4d3(4F)5s 4d3(4F)5p
300	2950.882	4146.036 38024.336	4d3(4F)5s 4d3(4F)5p
500	3094.176	4146.036 36455.457	4d3(4F)5s 4d3(4F)5p
500	3130.782	3542.561 35474.197	4d3(4F)5s 4d3(4F)5p
400	3163.401	3029.629 34632.033	4d3(4F)5s 4d3(4F)5p
300	3194.975	2629.132 33919.244	4d3(4F)5s 4d3(4F)5p
250	3225.467	2356.816 33351.090	4d3(4F)5s 4d3(4F)5p

### Patrones de emisión de Mn (primera Ionización)

Intensidad	Longitud de onda (Å)	$A_{ki}$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	Nivel de energía ( $\text{cm}^{-1}$ )	Configuración electrónica
700	2003.849	0.76	0.00 49888.01	3d54s2 3d5(4P)4s4p(3P°)
250	2794.817	3.7	0.00 35769.97	3d54s2 3d5(6S)4s4p(1P°)
200	2798.270	3.6	0.00 35725.85	3d54s2 3d5(6S)4s4p(1P°)
140	2801.084	3.7	0.00 35689.98	3d54s2 3d5(6S)4s4p(1P°)
120	3806.715	0.59	17052.29 43314.23	3d6(5D)4s 3d6(5D)4p
1000	4030.755	0.17	0.00 24802.25	3d54s2 3d5(6S)4s4p(3P°)
700	4033.068	0.165	0.00 24788.05	3d54s2 3d5(6S)4s4p(3P°)
400	4034.485	0.158	0.00 24779.32	3d54s2 3d5(6S)4s4p(3P°)
200	4041.357	0.787	17052.29 41789.48	3d6(5D)4s 3d6(5D)4p

### Patrones de emisión de Mn (segunda Ionización)

Intensidad	Longitud de onda (Å)	$A_{ki}$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	Nivel de energía ( $\text{cm}^{-1}$ )	Configuración electrónica
1000	2576.103	2.82	0.00 38806.67	3d5(6S)4s 3d5(6S)4p
500	2593.720	2.77	0.00 38543.08	3d5(6S)4s 3d5(6S)4p
400	2605.680	2.72	0.00 38366.18	3d5(6S)4s 3d5(6S)4p
90	2933.054	1.94	9472.97 43557.14	3d5(6S)4s 3d5(6S)4p
120	2939.308	1.95	9472.97 43484.64	3d5(6S)4s 3d5(6S)4p
150	2949.205	1.94	9472.97 43370.51	3d5(6S)4s 3d5(6S)4p
60	3441.985	0.36	14325.86 43370.51	3d6 3d5(6S)4p

### Patrones de emisión de Ni (primera ionización)

Intensidad	Longitud de onda (Å)	$A_{ki}$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	Nivel de energía ( $\text{cm}^{-1}$ )	Configuración electrónica
250	2310.961		0.000 43258.726	3d8(3F)4s2 3d8(3F)4s4p(1P°)
300	2320.034	6.94	0.000 43089.578	3d8(3F)4s2 3d8(3F)4s4p(1P°)
150	2345.543	2.23	0.000 42620.994	3d8(3F)4s2 3d8(1D)4s4p(3P°)
500	3002.485	0.903	204.787 33500.822	3d9(2D)4s 3d8(3F)4s4p(3P°)
500	3012.001	1.3	3409.937 36600.791	3d9(2D)4s 3d8(3F)4s4p(3P°)
400	3050.816	0.604	204.787 32973.376	3d9(2D)4s 3d8(3F)4s4p(3P°)
300	3101.557	0.699	879.816 33112.334	3d9(2D)4s 3d8(3F)4s4p(3P°)
400	3134.104	0.749	1713.087 33610.890	3d9(2D)4s 3d8(3F)4s4p(3P°)
1000	3414.764	0.615	204.787 29480.989	3d9(2D)4s 3d9(2D)4p
600	3446.259	0.455	879.816 29888.477	3d9(2D)4s 3d9(2D)4p
600	3458.460	0.667	1713.087 30619.414	3d9(2D)4s 3d9(2D)4p
600	3461.652	0.278	204.787	3d9(2D)4s

			29084.456	3d8(3F)4s4p(3P°)
700	3492.956	1.02	879.816	3d9(2D)4s
			29500.674	3d9(2D)4p
800	3515.052	0.474	879.816	3d9(2D)4s
			29320.762	3d9(2D)4p
1000	3524.536	1.09	204.787	3d9(2D)4s
			28569.203	3d9(2D)4p
600	3566.372	0.56	3409.937	3d9(2D)4s
			31441.635	3d9(2D)4p
800	3619.391	0.66	3409.937	3d9(2D)4s
			31031.020	3d9(2D)4p

### Patrones de emisión de Ni (segunda Ionización)

Intensidad	Longitud de onda (Å)	$A_{ki}$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	Nivel de energía ( $\text{cm}^{-1}$ )	Configuración electrónica
150	1741.547	0.939	0.00	3d9
			57420.16	3d8(3F)4p
150	2165.553	2.36	8393.90	3d8(3F)4s
			54557.05	3d8(3F)4p
300	2174.666	1.56	9330.04	3d8(3F)4s
			55299.65	3d8(3F)4p
400	2185.504		25036.38	3d8(1D)4s
			70778.12	3d8(3P)4p
500	2192.090		53365.17	3d8(3F)4p
			98969.44	3d8(3F)4d
800	2205.548		53496.49	3d8(3F)4p
			98822.55	3d8(3F)4d
700	2206.715	1.52	10115.66	3d8(3F)4s
			55417.83	3d8(3F)4p
1000	2216.482	3.57	8393.90	3d8(3F)4s
			53496.49	3d8(3F)4p
300	2270.214	1.61	9330.04	3d8(3F)4s
			53365.17	3d8(3F)4p

### Patrones de emisión de Si (primera Ionización)

Intensidad	Longitud de onda (Å)	$A_{ki}$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	Nivel de energía ( $\text{cm}^{-1}$ )	Configuración electrónica
600	2058.1323		6298.847	3s23p2
			54871.027	3s23p5s
400	2207.978	0.262	0.000	3s23p2
			45276.187	3s3p3
500	2210.894	0.345	77.112	3s23p2

400	2506.897	0.547	77.112	3s23p2
			39955.051	3s23p4s
400	2514.316	0.740	0.000	3s23p2
			39760.285	3s23p4s
500	2516.112	1.68	223.157	3s23p2
			39955.051	3s23p4s
400	2519.202	0.549	77.112	3s23p2
			39760.285	3s23p4s
400	2524.108	2.22	77.112	3s23p2
			39683.158	3s23p4s
400	2528.509	0.904	223.157	3s23p2
			39760.285	3s23p4s
1000	2881.5771	1.89	6298.847	3s23p2
			40991.888	3s23p4s
50	5948.545	0.022	40991.888	3s23p4s
			57798.080	3s23p5p

### Patrones de emisión de Si (segunda Ionización)

Intensidad	Longitud de onda (Å)	$A_{ki}$ ( $10^4 s^{-1}$ )	Nivel de energía ( $cm^{-1}$ )	Configuración electrónica
100	3856.017		55325.18	3s3p2
			81251.32	3s2(1S)4p
50	4128.067		79338.50	3s2(1S)3d
			103556.16	3s2(1S)4f
70	4130.893		79355.02	3s2(1S)3d
			103556.03	3s2(1S)4f
130	5041.026	0.98	81191.34	3s2(1S)4p
			101023.05	3s2(1S)4d
130	5055.981	1.26	81251.32	3s2(1S)4p
			101024.35	3s2(1S)4d

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

---

- [1] [www.candu.org/candu\\_reactors.html](http://www.candu.org/candu_reactors.html). Noviembre 2012.
- [2] [www.nucleartourist.com/type/candu.htm](http://www.nucleartourist.com/type/candu.htm). Diciembre 2012.
- [3] J.A.L. Robertson, *The CANDU Reactor System: An Appropriate Technology*, Sci. **199** (1978) 657-664.
- [4] J.J. Lipsett, J.T. Dunn, *Tecnología y diseño avanzados para los reactores de agua pesada*, Boletín del OIEA **3** (1989) 22-24.
- [5] [www.enterprisesaskatchewan.ca/AECL-love](http://www.enterprisesaskatchewan.ca/AECL-love). Diciembre 2012.
- [6] R.L. Tapping, *Materials performance in CANDU reactors: The first 30 years and the prognosis for life extension and new designs*, J. Nucl. Mater. **383** (2008) 1-8.
- [7] K. Bhanumurthy, R.V. Patil, D. Srivatsava, P.S. Gawde, G.B. Kale, *Diffusion reaction between Zr-2.5 wt% Nb alloy and martensitic grade 403 stainless steel*, J. Nucl. Mater. **297** (2001) 220-229.
- [8] [www.na-sa.com.ar/centrales/embalse](http://www.na-sa.com.ar/centrales/embalse). Septiembre 2012.
- [9] D. Jinchuk, *Energía Nucleoeléctrica*. [www.cnea.gov.ar/xxi/temas-nucleares/energia-nucleoelectrica/Energia-nucleoelectrica.pdf](http://www.cnea.gov.ar/xxi/temas-nucleares/energia-nucleoelectrica/Energia-nucleoelectrica.pdf). Enero 2013.
- [10] [www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6036/02CAPITULO1.pdf;jsessionid=96C47E0126DE6EB3FA2CD86E540DA16E.tdx2?sequence=3](http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6036/02CAPITULO1.pdf;jsessionid=96C47E0126DE6EB3FA2CD86E540DA16E.tdx2?sequence=3). Diciembre 2012.
- [11] [www.bssa.org.uk/topics.php?article=44](http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=44). Noviembre 2012
- [12] D.R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 3ª ed., International Thomson Editores, México (1998) 346-348.
- [13] R.L. Klueh, D.R. Harries, *High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications*, ASTM, Monograph 3, West Conshohocken, Pennsylvania (2001) 1-38.
- [14] [blog.utp.edu.co/metalografia/2012/07/26/7-aceros-inoxidables/](http://blog.utp.edu.co/metalografia/2012/07/26/7-aceros-inoxidables/). Diciembre 2012.
- [15] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, Oxford (1947). Tomado de referencia [24].
- [16] J. Crank, *Mathematics of Diffusion*, 2<sup>nd</sup> ed., Clarendon Press, Oxford (1975) 1-27.
- [17] R.A. Pérez, H. Nakajima, F. Dymant, *Diffusion in  $\alpha$ -Ti and Zr*, Mater. Trans. **44** (2003) 2-13.
- [18] W.C. Roberts-Austen, *On the Diffusion of Metals*, Proc. Royal Soc. London **59** (1895/1896) 281-285.
- [19] T.R. Anthony, B.F. Dyson, D. Turnbull, *Diffusion of Gold and Silver in Thallium*, J. Appl. Phys. **39** (1968) 1391-1396.

- [20] D.L. Decker, C.T. Candland, H.B. Vanfleet, *Diffusion of Pd in Pb at high pressures*. Phys. Rev. B **11** (1975) 4885-4890.
- [21] F. Dymont, C.M. Libanati, *Self-diffusion of Ti, Zr, and Hf in their hcp phases, and diffusion of Nb<sup>95</sup> in hcp Zr*, J. Mater. Sci. **3** (1968) 349-359.
- [22] G.M. Hood, *Comment on solute diffusion in Pb: The size effect*, Phys. Rev. B **23** (1981) 4253-4255.
- [23] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Vol. 26: Diffusion and Solid Metals and Alloys, Springer-Verlag, Berlin (1990)105-112, 173.
- [24] C. Corvalán, *Difusión por caminos rápidos en Zr y aleaciones Zr-Nb*, Tesis de Doctorado, Instituto Sabato, Universidad Nacional San Martín, Buenos Aires, Argentina (2007).
- [25] G.V. Kidson, G.J. Young, *Self and solute diffusion in zirconium I. The diffusion of <sup>60</sup>Co in  $\beta$  Zr*, Phil. Mag. **20** (1969) 1047-1055.
- [26] J.L. Azar, *Difusión de Ni en volumen de Zr y aleaciones de Zr-Nb*, Tesis de Maestría, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires, Argentina (1995).
- [27] L.I. Nicolai, R.H. de Tandler, *Chromium diffusion in zircaloy-4*, J. Nucl. Mater. **82** (1979) 439-443.
- [28] H. Nakajima, G.M. Hood, R.J. Schultz, *Diffusion of <sup>59</sup>Fe in single-crystal  $\alpha$ -Zr*, Phil. Mag. B **58** (1988) 319-337.
- [29] G.V. Kidson, *The diffusion of <sup>58</sup>Co in oriented single crystals of  $\alpha$ -zirconium*, Phil. Mag. A **44** (1981) 341-355.
- [30] G.M. Hood, R.J. Schultz, *Ni diffusion in Zr and Zr alloys*. Mater. Sci. Forum **15**. (1987) 475-480.
- [31] R. Tandler, C.F. Varotto, *Chromium diffusion in  $\alpha$ -zirconium*, J. Nucl. Mater. **44** (1972) 99-101.
- [32] H.I. Shaaban, F.H. Hammad, J.L. Baron, *Diffusion-Bonding of Stainless Steel to Zircaloy-4 in the Presence of an Iron Intermediate Layer*, J. Nucl. Mater. **78** (1978) 431-433.
- [33] H.I. Shaaban, F.H. Hammad. *Investigation of Diffusion-Bonding Between Zircaloy-4 and 304 Stainless Steel*. J. Nucl. Mater **71** (1978) 277-285.
- [34] P.Gr. Lucuta , I. Patru, F. Vasiliu, *Microstructural Features of hot Pressure Bonding Between Stainless Steel type AISI-304 L and Zircaloy-2*, J. Nucl. Mater. **99** (1981) 154-164.
- [35] M. Taouinet, S. Lebaili, N. Souami, *Characterization of the interface to diffusion bonding of zircaloy-4 and stainless steel*, Phys. Procedia **2** (2009) 1231-1239.

- [36] K. Bhanumurthy, J. Krishnan, G.B. Kale, S. Banerjee, *Transition joints between Zircaloy-2 and stainless steel by diffusion bonding*, J. Nucl. Mater, **217** (1994) 67-74.
- [37] M. L. Wayman, P.R. Smith, M.G. Whiright, *The Diffusion Bonding of Zr-21/2% Nb to Steel*, Metal. Trans. A **17** (1986) 429-434.
- [38] M.H. Cooper, CAN Conference, Ottawa (1983) 63. Tomado de referencia [7].
- [39] F. Anabitarte, A. Cobo, J.M. Lopez-Higuera, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges*, ISRN Spectroscopy, Article ID 285240 (2012) 1-12.
- [40] C. Pasquini, J. Cortez, L.M.C. Silva, F.B. Gonzaga, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, J. Braz. Chem. Soc. **18** (2007) 463-512.
- [41] I. Schechter, A. Miziolek, V. Palleschi, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications*, Cambridge University, Cambridge, UK (2006) 1-39, 127-133.
- [42] F. Alvira, *Espectroscopia de plasmas inducidos por láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial*, Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina (2010).
- [43] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Wiley, Chichester, West Sussex, UK (2006) 2-16.
- [44] B. Sallé, P. Mauchien, S. Maurice. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects*, Spectrochim. Acta B **62** (2007) 739-768.
- [45] J.A. Lacarte, R.J. Lasheras, C. Bello-Gálvez, *Espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS): una técnica emergente en la química analítica*, Ciencia **3** (2010) 179-187.
- [46] A.M. Alshehri, *Quantitative Elemental Determination of Industrial Alloys by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*, Thesis of Master of Science, King Saud University, Kingdom of Saudi Arabia (2005).
- [47] V. Margetic, A. Pakulev, A. Stockhaus, M. Bolshov, K. Nicmax, R. Hergenröder, *A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples*, Spectrochim. Acta B **55** (2000) 1771-1785.
- [48] R. Viskup, B. Praher, T. Linsmeyer, H. Scherndl, J.D. Pedarnig, J. Heitz, *Influence of pulse-to-pulse delay for 532 nm double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of technical polymers*, Spectrochim. Acta B **65** (2010) 935-942.
- [49] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, A. Santagata, R. Teghil, *Early stage emission spectroscopy study of metallic titanium plasma induced in air by femtosecond- and nanosecond-laser pulses*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 935-947.

- 
- [50] A. Sarkar, *Laser Induced Breakdown Spectroscopic Studies for Material Characterization*, Ph. D. Thesis, Homi Bhabha National Institute, Mumbai, India (2010).
- [51] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, L. Caneve, A. Giardini, V. Spizzichino, *LIBS as a diagnostic tool during the laser cleaning of copper based alloys: experimental results*, J. Anal. At. Spectrom. **19** (2004) 502-504.
- [52] B. Bousquet, J.B. Sirven, L. Canioni, *Towards quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of soil samples*, Spectrochim. Acta B **62** (2007) 1582-1589.
- [53] H. Bakry, *Determination of Different Metals in Steel Waste Samples Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, Pak. J. Anal. Environ. Chem. **8** (2007) 7-14.
- [54] C. Lopez-Moreno, K. Amponsah-Manager, B.W. Smith, I.B. Gornushkin, *Quantitative analysis of low-alloy steel by microchip laser induced breakdown spectroscopy*, J. Anal. At. Spectrom. **20** (2005) 552-556.
- [55] J. Wormhoudt, F.J. Iannarilli, S. Jones, K.D. Annen, A. Freedman, *Determination of Carbon in Steel by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using a Microchip Laser and Miniature Spectrometer*, Appl. Spectrosc. **59** (2005)1098-1102.
- [56] A. Brysbaert, K. Melessanaki, D. Anglos, *Pigment analysis in Bronze Age Aegean and Eastern Mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)*, J. Arch. Sci. **33** (2006) 1095-1104.
- [57] M. Corsi, G. Cristoforetti, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, *A fast and accurate method for the determination of precious alloys caratage by Laser Induced Plasma Spectroscopy*. Europ. Phys. J. D **13** (2001) 373-377.
- [58] M.A. Gondal, M.M. Nasr, M.M. Ahmed, Z.H. Yamani, *Detection of lead in paint samples synthesized locally using-laser-induced breakdown spectroscopy*, J. Environ. Sci. Health A **46** (2011) 1-8.
- [59] N. Yang, *Elemental Analysis of Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*, Masters Theses, University of Tennessee, Knoxville, USA (2009).
- [60] J. Gruber, J. Heitz, H. Strasser, D. Bäuerle, N. Ramaseder, *Rapid in-situ analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **56** (2001) 685-693.
- [61] R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Krausha, *Laser-induced breakdown spectrometry: applications for production control and quality assurance in the steel industry*, Spectrochim. Acta B **56** (2001) 637-649.
- [62] H. Balzer, M. Hoehne, R. Noll, V. Sturm, *New approach to online monitoring of the Al depth profile of the hot-dip galvanised sheet steel using LIBS*, Anal. Bioanal. Chem. **385** (2006) 225-233.

- [63] H. Balzer, M. Hoehne, R. Noll, V. Sturm. *Online coating thickness measurement and depth profiling of zinc coated sheet steel by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 1172-1178.
- [64] F. Weritz, A. Taffe, D. Schaurich, G. Wilsch, *Detailed depth profiles of sulfate ingress into concrete measured with laser induced breakdown spectroscopy*, Constr. Build. Mater. **23** (2009) 275-283.
- [65] A. Hrdlicka, V. Otruba, K. Novotny, D. Günther, V. Kanicky, *Feasibility of depth profiling of Zn-based coatings by laser ablation inductively coupled plasma optical emission and mass spectrometry using infrared Nd:YAG and ArF lasers*, Spectrochim. Acta B **60** (2005) 307-318.
- [66] K. Novotny, T. Vaculovic, M. Galiova, V. Otruba, V. Kanicky, *The use of zinc and iron emission lines in the depth profile analysis of zinc-coated steel*, Appl. Surf. Sci. **253** (2007) 3834-3842.
- [67] H.A. Ardakani, S.H. Tavassoli, *Numerical and experimental depth profile analyses of coated and attached layers by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **65** (2010) 210-217.
- [68] M. Abdelhamid, S. Grassini, E. Angelini, G.M. Ingo, M.A. Harith, *Depth profiling of coated metallic artifacts adopting laser-induced breakdown spectrometry*, Spectrochim. Acta B **65** (2010) 695-701.
- [69] D.K. Das, J.P. McDonald, S.M. Yalisove, T.M. Pollock, *Depth-profiling study of a thermal barrier coated superalloy using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **63** (2008) 27-36.
- [70] C.G. Lee, K.T. Youn, Y.I. Lee, D.S. Yoo, T. Shimozaki, *Volume and Grain Boundary Diffusion of Al in beta-Ti by Laser Induced Breakdown Spectrometry (LIBS)*, Diffusion and Defect, Part A: Defect Diffusion Forum **194-199** (2001) 79-8.
- [71] G. Lee, J.H. Lee, B.S. Lee, Y. Lee, T. Shimozaki, T. Okino, *Measurement of the Impurity Diffusivity of Cu in Fe by Laser Induced Breakdown Spectrometry*, Defect Diffusion Forum **237-240** (2001) 266-270.
- [72] I. Rybalchenko, L. Konstantinov, *Análisis de los avances que se han producido en el ciclo del combustible nuclear*, OIEA Boletín **26** (2002) 36-41.
- [73] S. Aricó, L. Gribaudo, *Interdifusion entre U-Mo-Pt y aluminio (A356) a 550°C*, Actas Congreso SAM/CONAMET, Santiago, Chile (2006).
- [74] M.I. Mirandou, C.L. Komar Varela, S.F. Aricó, S.N. Balart, L.M. Gribaudo, *Influencia de la descomposición de la fase  $\gamma$ (U-Mo) en la interdifusión U-Mo/Al-Si*. Actas Congreso SAM/CONAMET, San Nicolás, Argentina (2007).
- [75] ASTM B353 - 02, Standard Specification for *Wrought Zirconium and Zirconium Alloy Seamless and Welded Tubes for Nuclear Service (Except Nuclear Fuel Cladding)*.

- [76] *Metals Handbook*, 9<sup>th</sup> ed., Vol. 9: *Metallography and Microstructures*, ASM, Materials Park, Ohio (1985) 280-282, 292.
- [77] T. Ogata, M. Kurata, K. Nakamura, A. Itoh, M. Akabori, *Reactions between U-Zr alloys and Fe at 923 K*, *J. Nucl. Mater.* **250** (1997) 171-175.
- [78] C. Hernández, T. Robert, G. Salas, J. Ramírez, M. Noguez, *Un caso de estudio: Optimización de la soldadura de tubería de acero inoxidable*, *Rev. Ciencias Ing.* **23** (2002) 35-41.
- [79] G. Petzow, *Metallographic etching*, ASM, Metals Park, Ohio, USA (1978) 70-72.
- [80] NIST Electronic Database: [www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm](http://www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm), Noviembre 2012.
- [81] C.A. Rinaldi, J.C. Ferrero, *Analysis of Ca in BaCl matrix using laser-induced breakdown spectroscopy*, *Spectrochim. Acta B* **56** (2001) 1419-1429.
- [82] M.F. Bustamante, C.A. Rinaldi, J.C. Ferrero, *Laser induced breakdown spectroscopy characterization of Ca in a soil depth profile*, *Spectrochim. Acta B* **57** (2002) 303-309.
- [83] M. Iribarren, M. Iglesias, F. Dymont, *Difusión de Cr en las interfases  $\alpha/\beta$  de una aleación Zr-2,5% Nb*, *Actas Jornadas SAM-CONAMET* (2001) 279-286.
- [84] H.G. Kim, J.Y. Park, Y.H. Jong, *Phase boundary of the Zr-rich region in commercial grade Zr-Nb alloys*, *J. Nucl. Mater.* **347** (2005) 140-150.
- [85] V. Raghavan, *C-Cr-Fe (Carbon-Chromium-Iron)*, *J. Phase Equilibria* **15** (1994) 418-419.
- [86] J.I. Akhter, M. Ahmad, G. Ali, *Diffusion bonding of Ti coated Zircaloy-4 and 316-L stainless steel*, *Materials Characterization* **60** (2009) 193-196.
- [87] T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2<sup>nd</sup> ed., ASM, Metals Park, OH, 1990.
- [88] A. Fernández Guillermet, *Thermodynamic Analysis of the Stable Phases in the Zr-Nb System and Calculation of the Phase Diagram*, *Z. Metallkunde* **82** (1991) 478-487.
- [89] J.P. Abriata, J.C. Bolcich, *The Nb-Zr (Niobium- Zirconium) system*, *J. Phase Equilibria* **3** (1982) 34-44.
- [90] G.B. Grad, A. Fernández Guillermet, R.J. Granada, *Structural properties and stability of the bcc and omega phases in the Zr-Nb system: Part III. Analysis of interatomic distances and chemical bonding effects*, *Z. Metallkunde* **87** (1996) 726-731.
- [91] *Metals Handbook*, 9<sup>th</sup> ed., Vol. 3: *Alloy Phase Diagrams*, H. Baker ed., ASM, Materials Park, Ohio, USA (1992).
- [92] *Binary Alloy Phase Diagram*, 2<sup>nd</sup> ed., T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak eds., ASM, Materials Park, Ohio, USA (1990) 1273.
- [93] H. Okamoto, *Fe-Zr (Iron-Zirconium)*, *J. Phase Equilibria* **18** (1997) 316.

- [94] H. Okamoto, *Cr-Zr (Chromium-Zirconium)*, J. Phase Equilibria **14** (1993) 768.
- [95] V. Raghavan, *Cr-Fe-Ni (Chromium-Iron-Nickel)*, J. Phase Equilibria Diffusion **30** (2009) 64-95.
- [96] V. Raghavan, *The Cr-Fe-Zr (Chromium-Iron-Zirconium) System*, Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Part 6B, Indian Institute of Metals, Calcutta, India (1992) 711-718.