

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

**Estudio de la movilidad de venenos quemables en el sistema
Zr-Nb-Er-U (*)**

por Ing. Yenner Paúl Gómez Sánchez

Director

Dr. Manuel Iribarren

Dr. Rodolfo Perez

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

República Argentina

2022

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a mis directores oficiales, los doctores Manuel Iribarren y Rodolfo Perez. A los directores no oficiales y guías espirituales de esta tesis el Dr. Carlos Ararat y el Mag. Andres Lucia.

Al Instituto Sabato por la otorgación de la beca que me permitió realizar la maestría.

A todo el equipo de metalografía Ramon, Ricardo y Guille. Su ayuda fue invaluable en la preparación de cada una de las muestras. Espero algún día aprender a pulir decentemente una muestra.

A todo el equipo de microscopia por su gran apoyo en los estudios SEM.

Al Ing. Pablo Areas por su gran ayuda y predisposición en la realización de las experiencias de difracción de rayos X.

Al Mag. Jose Luis Mijares por su invaluable ayuda en la realización de mediciones con microsonda; y al Dr Ariel Danon por compartir sus conocimientos y experiencia cuando las mediciones se pusieron difíciles.

A mis compañeros de cursada; Sara, Juli, Alex, Seba y Guille. Se acabó muchachos, finalmente terminó.

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| ÍNDICE | 2 |
| RESUMEN | 3 |
| ABSTRACT | 4 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 5 |
| a. Justificación | 5 |
| b. Objetivos y Contexto | 6 |
| c. Estructura del Trabajo | 7 |
| 2. MARCO TEÓRICO | 9 |
| a. Teoría de la Difusión | 9 |
| b. Sistemas Binarios Er-Nb, Er-Zr y Zr-Nb | 17 |
| c. Espectroscopia De Ablación Inducida Por Láser | 20 |
| 3. ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN EN EL SISTEMA Er-Nb-Zr | 25 |
| a. Metalografía de los Materiales de Partida | 25 |
| b. Preparación de Muestras y tratamiento térmico | 27 |
| c. Estudio Metalográfico | 30 |
| d. Microscopía Electrónica de Barrido | 34 |
| e. Mediciones LIBS | 40 |
| f. Microsonda - WDS | 46 |
| g. Comparación de los resultados LIBS y WDS | 50 |
| h. Conclusiones Particulares de este Apartado | 53 |
| 4. ESTUDIO DE ALEACIONES Zr-Er-Nb | 55 |
| a. Preparación de Muestras | 55 |
| b. Estudios As-Cast | 55 |
| c. Tratamiento Térmico de Homogeneización | 58 |
| d. Caracterización del Botón 1 - Homogeneizado | 59 |
| Estudio Metalográfico | 59 |
| Microscopía Electrónica de Barrido | 60 |
| Microsonda/WDS | 61 |
| Difracción de Rayos X | 62 |
| e. Caracterización del Botón 2 - Homogeneizado | 63 |
| Estudio Metalográfico | 63 |
| Microscopía Electrónica de Barrido | 65 |
| Difracción de Rayos X | 68 |
| f. Discusión - Caracterización de aleaciones Er-Nb-Zr | 70 |
| g. Conclusiones Particulares de este Apartado | 72 |
| 5. CONCLUSIONES GENERALES | 74 |
| 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 75 |
| ANEXO I | 77 |

RESUMEN

En el contexto energético global, es importante que cada una de las fuentes de energía, además de ser confiables, sean económicamente competitivas. En este sentido, uno de los factores importantes para disminuir el precio de la energía eléctrica producida por reactores nucleares de agua liviana (LWR) es la prolongación del ciclo de operación. Una de las propuestas para lograrlo es el aumento de la concentración de ^{235}U en las pastillas combustibles, esto aumentaría el tiempo entre recambios. En el marco del desarrollo de nuevos elementos combustibles para reactores LWR, surgieron propuestas que incorporan Er en la vaina del elemento combustible como veneno quemables. Por tanto, surge la necesidad de estudiar en profundidad el sistema ternario Er-Nb-Zr. Ante la falta de datos correspondientes al sistema mencionado, esta tesis se propuso estudiar, principalmente, la interacción vía difusión de los elementos que conforman el sistema.

El trabajo está dividido en dos partes. Primero, para estudiar la interacción de los elementos via difusión en el sistema, se prepararon los pares de difusión Er/Zr y Er/Zr20Nb, los mismos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas (Microscopía óptica, SEM/EDS, LIBS, microsonda/WDS) y se obtuvieron valores de coeficientes de difusión representativos de cada una de las experiencias. Segundo, con el objetivo de estudiar las fases presentes en el sistema ternario Er-Nb-Zr, se prepararon, homogeneizaron y caracterizaron aleaciones ternarias con distintas composiciones.

Adicionalmente, se estudiaron fenómenos propios de la técnica LIBS. Esto permitió la validación de la técnica para ser utilizada en el estudio de experiencias de difusión en este sistema y aportó datos importantes sobre la relación entre intensidad espectral y concentración de Er en Zr20Nb.

Palabras clave: Difusión. LIBS. Zirconio. Niobio. Erblio. Venenos quemables. Caracterización de materiales.

ABSTRACT

In the global energy context, it is important that each of the energy sources, in addition to being reliable, are economically competitive. In this sense, one of the important factors to reduce the price of electricity produced by light water nuclear reactors (LWR) is the extension of the operating cycle. One of the proposals to achieve this is to increase the concentration of ^{235}U in the fuel pellets, this would increase the time between replacements. Within the framework of the development of new fuel elements for LWR reactors, proposals emerged that incorporate Er in the fuel element cladding as burnable poison. Therefore, the need arises to study in depth the Er-Nb-Zr ternary system. Given the lack of data corresponding to the mentioned system, this thesis aimed to study, mainly, the interaction via diffusion of the elements that constitute the system.

The work is divided into two parts. First, to study the interaction of the elements via diffusion in the system, the diffusion couples Er/Zr and Er/Zr20Nb were prepared and characterized by different techniques (optical microscopy, SEM/EDS, LIBS, microprobe/WDS). and values of diffusion coefficients representative of each one of the experiences were obtained. Second, in order to study the phases present in the Er-Nb-Zr ternary system, ternary alloys with different compositions were prepared, homogenized and characterized by different techniques.

Additionally, phenomena concerning the LIBS technique were studied. This allowed the validation of the technique to be used in the study of diffusion experiences in this system and provided important data on the correlation between spectral intensity and concentration of Er in Zr20Nb.

Keywords: Diffusion. LIBS. Zirconium. Niobium. Erbium. burnable poisons. Material characterization

1. INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se busca introducir al lector en el contexto que rodea al trabajo, sus motivaciones y sus objetivos generales. Además, dado que este trabajo se desarrolló bajo circunstancias particulares (pandemia de COVID 19) y que el plan de trabajo fue diseñado previamente a las medidas de aislamiento, se describen los cambios a los que fue sujeto el mismo; agregado de nuevos objetivos, técnicas que no pudieron ser utilizadas, nuevos enfoques, etc.

Finalmente, utilizando fuentes diversas como artículos académicos, libros, informes técnicos y patentes se busca presentar una idea general de conceptos que son fundamentales para la comprensión del trabajo realizado. Algunos de ellos son la utilización de tierras raras como venenos quemables, el caso particular del erbio y las fuentes principales de datos.

a. Justificación

En el contexto energético global, es importante que cada una de las fuentes de energía, además de ser confiables, sean económicamente competitivas. En este sentido, uno de los factores importantes para disminuir el precio de la energía eléctrica producida por reactores nucleares de agua liviana (LWR) es la prolongación del ciclo de operación, es decir, espaciar el mayor tiempo posible los procedimientos de recambio de combustible. Una de las propuestas para lograrlo es el aumento de la concentración de ^{235}U en las pastillas combustibles, esto aumentaría el tiempo entre recambios. Sin embargo, el incremento de la cantidad de material físil en los combustibles genera un pico de reactividad del núcleo al momento de colocar en el reactor combustibles nuevos (sin quemar). Para controlar este comportamiento transitorio inicial, se utilizan venenos quemables. Estos venenos, son elementos como B, Gd, Er y Dy, que tienen una elevada sección de captura neutrónica y al ser irradiados con neutrones se transforman en isótopos cuya sección de captura es muy baja. De esta manera se puede controlar el factor de multiplicación neutrónica y con esto el pico de reactividad [Hesketh, 2002-2012].

La solución que se utiliza actualmente en la industria nuclear es la incorporación de ^{155}Gd y ^{157}Gd en las pastillas de óxido de uranio, muchas veces en concentraciones diferenciadas dependiendo de la posición en el reactor. Sin embargo, el Gd tiene una conductividad térmica mediocre que genera puntos calientes.

En el marco del desarrollo de nuevos elementos combustibles para reactores LWR, surgieron propuestas que incorporan Er en la vaina del elemento combustible como veneno quemable para absorber parcialmente los neutrones generados en el pico de reactividad inicial luego del recambio de combustibles.

La solución de colocar todo o parte del veneno quemable en la vaina de combustible tiene principalmente tres ventajas:

- La disminución de Gd en la pastilla, permite incorporar una mayor cantidad de material físil (prolongación del ciclo de operación).
- La fabricación de pastillas no necesita tener fabricación diferenciada (disminución de costes de manufactura).
- El Er quemado tiene una sección de captura del mismo orden que el Gd quemado, permitiendo que la reactividad final converja a la reactividad de diseño.

El Er se incorpora en aleación con Zr o Zr-Nb y se proponen dos configuraciones de vainas [CEA, 2002-2010 – Brachet, 2014]:

- tubo triplex con una capa externa y una interna de aleaciones de uso convencional (Zry, M5, etc.) y una capa intermedia de aleación Zr-Er
- tubo duplex, cuya capa externa es una vaina de aleaciones convencionales y la interna una capa delgada de Zr-Er

En ambas configuraciones, es importante el estudio cinético y termodinámico de los elementos que constituyen la aleación comercial de Zr y el Er.

Pensando el elemento combustible de manera integral, surge la necesidad de comenzar a estudiar la interacción entre el Er proveniente de la vaina y el U de la pastilla (Fig. 1-1) y, adicionalmente, el sistema ternario Er-Nb-Zr particularmente a temperaturas de operación del reactor por tiempos prolongados.

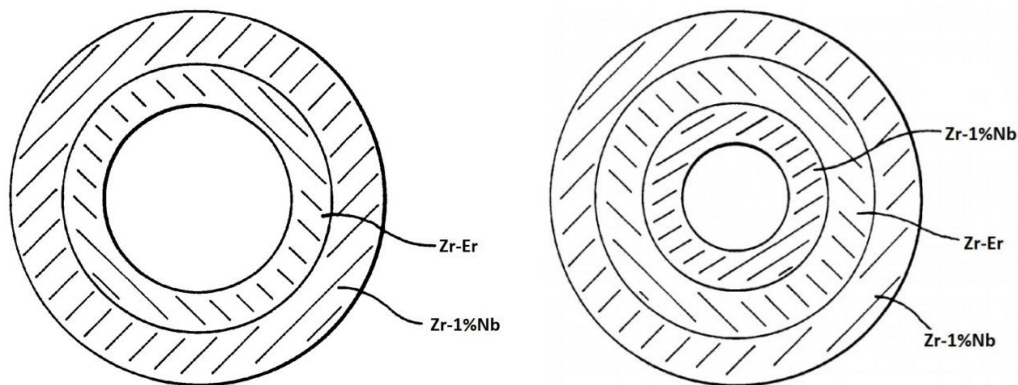


Figura 1-1 Propuesta de vainas colaminadas [CEA, 2002].

b. Objetivos y Contexto

El objetivo general de esta tesis es el estudio a la interacción vía difusión de Zr, Nb y Er entre sí y con el U proveniente de las pastillas de combustible que la vaina va a contener. Para esto se esperaba avanzar con la realización de experiencias de interdifusión utilizando pares de difusión Er/Zr y Er/Zr-Nb, y conformación de aleaciones ternarias Er-Nb-Zr para estudiar posteriormente la difusión a dilución infinita de U. Una vez realizados los tratamientos térmicos correspondientes, la difusión sería estudiada combinando las técnicas LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) y espectrometría- α .

Como se dijo anteriormente, esta tesis se desarrolló en circunstancias particulares que motivaron la adopción de objetivos y métodos distintos a los originalmente planteados. Los objetivos originales fueron establecidos en los meses previos al establecimiento de las medidas de aislamiento durante la pandemia de COVID 19. En consecuencia, después de dos años de paralización en el desarrollo del presente trabajo, el mismo se retomó en un contexto diferente. Fue especialmente notable el caso de la realización de experiencias de difusión a dilución infinita de U en aleaciones Er-Nb-Zr. La falta de personal especializado para operación de equipos (horno de arco y evaporadora) y la demanda de mantenimiento de estos últimos imposibilitaron la realización de dichas experiencias en los tiempos necesarios para la culminación de una tesis de

maestría. En el anexo 1 se presentan las pocas actividades que pudieron realizarse en este sentido y que al momento de la entrega del presente informe están siendo retomadas por el grupo.

En este sentido, se decidió reemplazar el estudio de la difusión de U a dilución infinita por un estudio más pormenorizado de la interacción Er-Zr-Nb, con la utilización de técnicas adicionales. Consideramos que esta secuencia resultó en definitiva beneficiosa al permitir comprender mejor ciertos aspectos de la cinética de los elementos constitutivos de las aleaciones utilizadas, generando un marco de conocimientos más importante a la hora de realizar la difusión de U, ya reservado para una actividad posterior a la conclusión de la presente tesis.

Una vez retomadas las actividades, y consideradas las nuevas condiciones para la realización del trabajo, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Realizar experiencias de reacción-difusión en el sistema Er-Nb-Zr por constitución de pares para ser analizados por LIBS.
- Obtención de coeficientes de difusión a partir de los espectros LIBS.
- Obtención de curvas de calibración LIBS vs %Er .
- Preparación de aleaciones ternarias Er-Nb-Zr para ser caracterizadas por medio de distintas técnicas (análisis metalográfico, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, microsonda, etc).

Dada la falta de datos para el sistema Er-Nb-Zr, en cada una de las experiencias se intentará obtener datos para la comprensión del sistema estudiado (formación de nuevas fases, límites de solubilidad, etc).

c. Estructura del Trabajo

Para terminar este capítulo introductorio, se realiza una descripción sucinta de cómo se estructuran los siguientes capítulos en los que se desarrolla el cuerpo de la tesis, para proveer una idea general del trabajo y facilitar la lectura.

2. Marco teórico

Se realiza una revisión bibliográfica, actualización del estado del arte y presentación de las técnicas que se utilizan para lograr los objetivos propuestos en la sección anterior. Primero se desarrollan los conceptos de difusión de sólidos relevantes para este trabajo. Luego se realiza una reseña acerca de la técnica que se utilizará para medir difusión (LIBS). Por último se presenta la información disponible de los diagramas de fases relacionados con este trabajo (Er-Nb, Er-Zr, Nb-Zr).

3. Estudio de la interdifusión en el sistema Er-Nb-Zr

En este capítulo se describe el trabajo realizado para estudiar la interdifusión en el sistema Er-Nb-Zr. Primero se describen los pasos para la preparación de los arreglos de difusión y la realización de los tratamientos térmicos. Luego, se describen y se discuten los resultados de cada una de las técnicas utilizadas para caracterizar la experiencia de difusión (metalografía, microscópica, DRX, etc). Se obtienen coeficientes de difusión mediante la técnica LIBS y se validan utilizando microsonda/WDS. Finalmente, se presentan las conclusiones relacionadas a este capítulo.

4. Caracterización de aleaciones Er-Nb-Zr

En este capítulo se describe el trabajo desarrollado para estudiar aleaciones ternarias Er-Nb-Zr. Se prepararon dos botones de distinta composición, los cuales fueron sometidos a tratamientos térmicos y posteriormente fueron caracterizados mediante distintas técnicas (SEM/EDS, microsonda/WDS, análisis metalográfico, LIBS, etc). Finalmente, se presentan las conclusiones relacionadas a este capítulo.

5. Conclusiones y trabajos futuros

En este capítulo, a modo de cierre, se presentan de manera concisa las conclusiones finales de este trabajo.

2. MARCO TEÓRICO

a. Teoría de la Difusión

La difusión puede definirse como el transporte de materia de un punto a otro por el movimiento térmicamente activado de átomos o moléculas. Es relativamente rápida en gases, lenta en líquidos y muy lenta en sólidos [Kaufman 1970]. En particular cuando nos referimos al estado sólido cristalino podemos definir a la difusión como el mecanismo de desplazamiento o migración de átomos a través de la red cristalina, por acción de fuerzas de origen físico o químico. Es decir, se trata de un fenómeno de transporte que tiene lugar, primordialmente, por el movimiento de los átomos en la red, bien por el mecanismo de migración de vacancias, 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. Si bien existen otros mecanismos, los mencionados son los predominantes en el sistema de estudio [Mehrer 2007].

Con el fin de obtener movilidad, los átomos requieren energía. En los materiales la energía requerida para causar su oscilación es proporcional a la temperatura absoluta del material. Si se pudiese alcanzar una temperatura de 0 K, no existiría ninguna vibración y por tanto los átomos estarían en reposo en su posición de equilibrio (por el principio de incerteza de Heisenberg el 0 absoluto, es decir el reposo absoluto, no es alcanzable). A medida que la temperatura aumenta, la amplitud de la vibración de los átomos aumenta. La temperatura de un material es entonces un reflejo de la energía vibratoria promedio que poseen sus átomos.

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 a 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 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 amplitud 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.

Los átomos que se encuentran por sobre el cero absoluto poseen cierta cantidad de energía cinética, la cual los mantiene oscilando alrededor de su posición de equilibrio. Cuando los átomos intentan moverse, se topan con una barrera energética que tiende a devolverlos a su posición de equilibrio. Se necesita una energía que pueda lograr que ese movimiento sea exitoso, superando la mencionada barrera energética. Esta energía, denominada 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 una nueva posición de la red; es decir, difundir.

Leyes de Fick

Cuando los átomos de un material difunden en una matriz, en una dirección x , el flujo de este componente en esa dirección estará dado por la ecuación:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + v \cdot C$$

Ec. 1

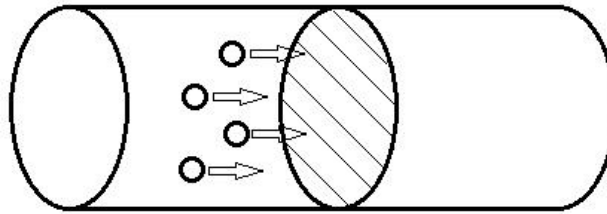


Figura 2-1 Esquema del flujo atómico unidimensional a través de un material.

donde al factor de proporcionalidad D_i se lo denomina coeficiente de difusión del componente i . Esta ecuación es conocida como Primera Ley de Fick y muestra el hecho empírico de que el flujo neto se hace cero cuando la muestra se homogeneiza. El signo menos indica que el flujo está dirigido de la zona de mayor a la de menor concentración.

Es importante notar que D_i en la Ec.1 es independiente de la magnitud de $\partial c/\partial x$. 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 donde la conductividad es independiente del gradiente de temperatura. En resumen, D_i depende exclusivamente de las características físicas propias de los componentes del sistema al trabajar con bajas concentraciones.

El segundo término de la ecuación es conocido como término de arrastre y es válido en caso de que actúen fuerzas externas sobre las partículas, las cuales podrán aportar al flujo total de la ecuación. De manera de poder simplificar el desarrollo, el término no será considerado.

La primera Ley de Fick es válida siempre, y no solamente para el caso de un régimen estacionario. Se aplica por lo general a ciertos casos particulares, como por ejemplo el de la difusión de gases a través de paredes porosas, donde la concentración de la especie difundente no varía con el tiempo.

En la realidad la enorme mayoría de las experiencias que involucran difusión poseen un gradiente de concentración que disminuye con el tiempo (aún de manera muy lenta). Para poder lograr un análisis adecuado hay que combinar la primera ley de Fick con una ecuación de balance de masa.

Consideremos una barra de sección transversal A y dentro de ella un elemento de volumen de espesor Δx , (Fig. 2-2). De manera de simplificar el desarrollo consideraremos que la concentración varía solamente en la dirección x .

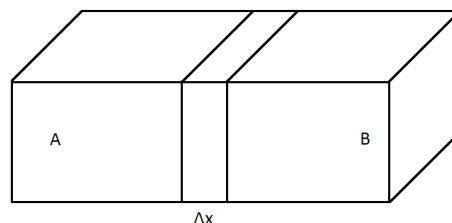


Figura 2-2 Esquema básico para el estudio del balance de masa en un proceso de difusión.

$J(x)$ 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 Δt en el volumen será:

$$[J(x) - J(x + \Delta x)] * A * \Delta t \quad \text{Ec. 2}$$

y expresada en función de la concentración:

$$[C(t + \Delta t) - C(t)] * A * \Delta x \quad \text{Ec. 3}$$

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

$$[J(x) - J(x + \Delta x)] = - \frac{\partial J}{\partial x} \cdot dx \quad \text{Ec. 4}$$

$$[C(t + \Delta t) - C(t)] = - \frac{\partial C}{\partial t} \cdot dt \quad \text{Ec. 5}$$

por lo que igualando Ec. 3 y Ec. 4 y reemplazando por los términos de Ec. 4 y Ec. 5 resulta, por conservación de masa:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \cdot dt \cdot A \cdot dx = - \frac{\partial J}{\partial x} \cdot dx \cdot A \cdot dt \quad \text{Ec. 6}$$

Simplificando y teniendo en cuenta que la primera ley de Fick se cumple para cada instante, obtenemos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad \text{Ec. 7}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} (- D \frac{\partial C}{\partial x} + v \cdot C) = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial C}{\partial x}) - \frac{\partial}{\partial x} v \cdot C \quad \text{Ec. 8}$$

La ecuación general de la difusión es una ecuación diferencial parcial de segundo orden. No puede ser resuelta analíticamente si D y v (donde v es la velocidad de arrastre) dependen de la concentración, por lo tanto de x y t . La solución se simplifica si D y v son independientes de la concentración, lo que ocurre en los sistemas que permanecen químicamente homogéneos (por ej. autodifusión). En ese caso la Ec. 8 resulta:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + v \cdot C \quad \text{Ec. 9}$$

Donde C es la concentración de la especie difundente. Si no hay un término de arrastre, la ecuación se reduce a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Ec. 10}$$

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 [Crank 1975].

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:

$$D(t) = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \text{Ec. 11}$$

donde:

R: Constante de los gases [J/mol K]

T: Temperatura [K]

D_0 : Factor pre-exponencial

Q: Energía de activación del proceso [J/mol]

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:

$$D_0 = \alpha \cdot a^2 \cdot v_D \cdot f_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right) \quad \text{Ec. 12}$$

$$Q = \Delta H_f + \Delta H_m \quad \text{Ec. 13}$$

Donde:

α : es un factor geométrico

a : es el parámetro de red de la matriz

v_D : es la frecuencia de Debye

f_0 : es un factor de correlación que aparece cuando hay correlación entre los saltos sucesivos del átomo que difunde

ΔS_f y ΔS_m : son las entropías de formación de defectos y de migración de los mismos respectivamente.

ΔH_f y ΔH_m : son las entalpías de formación y migración de defectos

En el gráfico de la Fig 2-3, se muestra en un ejemplo la representación lineal de la Ec. 11 donde relaciona la dependencia del coeficiente de difusión con respecto al inverso de la temperatura. De la pendiente de cada una de las rectas se puede determinar el valor de la energía de activación Q para cada sistema.

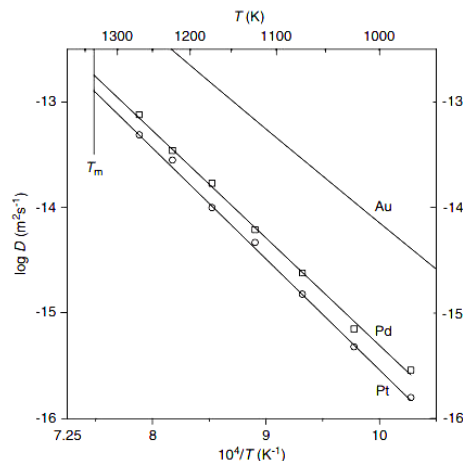


Figura 2-3 Gráfico de Arrhenius para la difusión de Pd y Pt en Au y su autodifusión [Neumann 2009].

En el gráfico de la Fig 2-4 se muestra la representación de un sistema donde existen cambios de fase. Se observa la variación de los coeficientes de difusión dependiendo de la fase de la matriz.

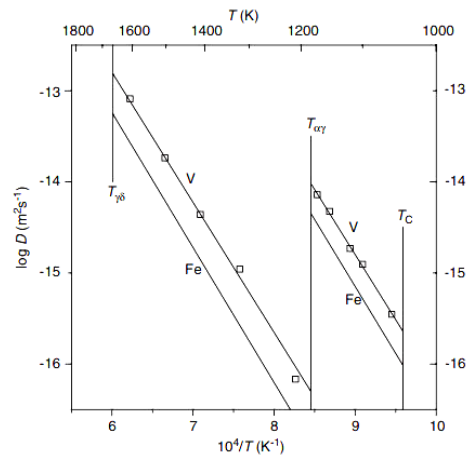


Figura 2-4 Gráfico de Arrhenius para la difusión de V en Fe y su autodifusión [Neumann 2009].

En la Fig 2-5 se observa un Arrhenius para Nb y Mo en β-Zr. Se trata de un caso en donde no se cumple la linealidad. Este tipo de desviaciones se observan con ciertos elementos en los sistemas con matriz Zr y será analizada con mayor profundidad en el desarrollo de este trabajo. Un análisis más detallado de las ecuaciones de la difusión y sus condiciones de contorno e iniciales más frecuentes, puede ser consultado en [Crank 1975].

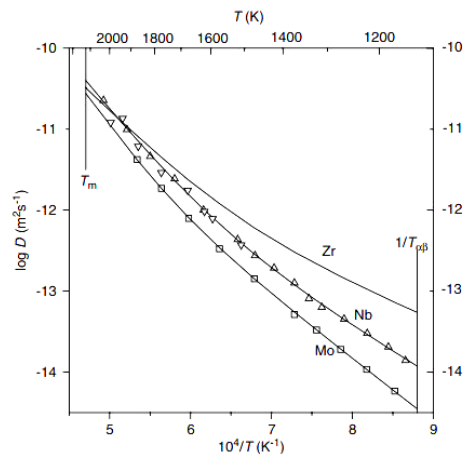


Figura 2-5 Gráfico de Arrhenius para la difusión de Nb y Mo en β-Zr y su autodifusión [Neumann 2009].

Soluciones a las ecuaciones de la difusión [Barrer 1951]

Las soluciones de la ley de Fick para la difusión en la dirección x se pueden dividir en aquellas aplicables a situación en que el sólido que sirve como solvente es de tipo infinitos, semi-infinito y finito. El sólido infinito se extiende hasta el infinito en las direcciones +x y -x, el sólido semi-infinito se extiende desde un plano delimitador en x = 0 hasta x = +∞, y el sólido finito está delimitado por planos en x = 0, x = L.

Para el caso de un **sólido infinito**, la ecuación a resolver es (Ec. 10):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Dado que:

$$C = C(x, t), \text{ cuando } t > 0$$

$$C = f(x), \text{ cuando } t = 0$$

El método de separación de variables supone en este caso que si $C(x,t)$ es solución de Ec. 10, entonces, puede escribirse como producto de dos funciones: $X(x)$ que depende sólo de la coordenada x y $T(t)$ del tiempo:

$$C(x, t) = \phi(x) * T(t) \quad \text{Ec. 14}$$

Diferenciando Ec. 14 y sustituyendo en Ec. 10, obtenemos:

$$\frac{1}{DT} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\phi} \frac{d^2\phi}{dx^2} \quad \text{Ec. 15}$$

Como T y ϕ son funciones en que t y x pueden ser variadas independientemente, de donde surge que la Ec. 15 es posible sólo si ambos lados son iguales a una constante. Esta constante debe necesariamente ser negativa porque en caso contrario la ecuación temporal conduciría a una concentración creciente en el tiempo. Si llamamos γ a esa constante, resulta:

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -\gamma^2 \quad y \quad \frac{d^2\phi}{dx^2} + \gamma^2\phi = 0 \quad \text{Ec. 16}$$

Cuyas soluciones son:

$$\phi(x) = A \cos(\gamma x) + B \sen(\gamma x) \quad \text{Ec. 17}$$

$$T(t) = \alpha \exp(-\gamma^2 D t) \quad \text{Ec. 18}$$

Donde A, B, α y γ son constantes reales. Cualquier suma de soluciones es también una solución, por tanto, la solución general se obtiene al integrar la solución para todo los valores de γ . En consecuencia, en su forma más general, la solución de la segunda ley de Fick en coordenadas cartesianas y considerando difusión unidimensional será:

$$C(x, t) = \int_0^{\infty} [(g(\gamma) \cos(\gamma x) + h(\gamma) \sen(\gamma x)] e^{-\gamma^2 D t} d\gamma \quad \text{Ec. 19}$$

En la Ec. 19 $g(\gamma)$ y $h(\gamma)$ son funciones elegidas para para cumplir con la condición: $C=f(x)$, cuando $t=0$. Furier mostró que estas ecuaciones tienen la forma:

$$g(\gamma) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x') \cos(\gamma x') dx' ; \quad h(\gamma) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x') \sen(\gamma x') dx' \quad \text{Ec. 20}$$

Al sustituir Ec. 20 en Ec. 19, la solución general se transforma en:

$$C(x, t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\gamma^2 D t} d\gamma \int_{-\infty}^{+\infty} f(x') \cos(\gamma(x' - x)) dx' \quad \text{Ec. 21}$$

Finalmente, después de un proceso de integración, se obtiene:

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x') \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{4 D t}\right] dx' \quad \text{Ec. 22}$$

Esta solución puede ser utilizada en casos en los que se tiene, por ejemplo, difusión de un soluto a través de una pared delgada. Para que se cumpla la Ec. 22, D no debe ser función de C; y las cantidades de solución y solvente deben ser lo suficientemente grandes, la difusión lo suficientemente lenta, y el tiempo lo suficientemente corto, para que ninguna cantidad apreciable de soluto difunda desde el extremo más alejado de la solución, o alcance el extremo más alejado del disolvente (fig. 2-6). En estos sistemas, cuando $t=0$, $C=0$ para $x<0$, $C=0$ para $x>0$. Entonces, para valores positivos de x , $C(x,t)$ toma la forma:

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{+\infty} f(x') \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right] dx' \quad \text{Ec. 23}$$

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{\sqrt{4Dt}}}^{\infty} e^{-y^2} dy, \quad \text{si } y^2 = \frac{(x'-x)^2}{4Dt} \quad \text{Ec. 24}$$

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{\sqrt{4Dt}}} e^{-y^2} dy \right] \quad \text{Ec. 25}$$

El segundo término corresponde a la función error gaussiana, $\text{erf}(y)$. La solución para valores negativos de x es:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} [1 + \text{erf}(y)] \quad \text{Ec. 26}$$

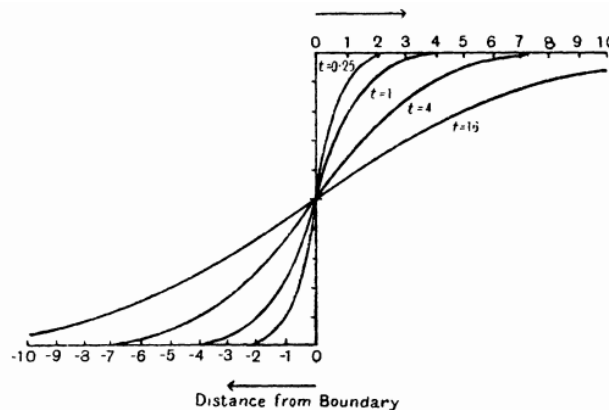


Figura 2-6 Evolución del perfil de concentración con el tiempo en un sólido infinito (difusión de un soluto en un solvente).

Analizando ahora el caso particular de un **sólido semiinfinito**, los límites del sistema son $x=0$ y $x=+\infty$. y la solución general se transforma en:

$$C(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{+\infty} f(x') \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right] dx' \quad \text{Ec. 23}$$

En el plano $x = 0$ podría proveerse soluto a una tasa que sea función del tiempo. Sin embargo, el caso en el cual el soluto se provee de forma tal que la concentración superficial permanece constante es de gran interés práctico. Las condiciones iniciales y de contorno son para este caso son:

- $C = C_0$ en $x = 0 \forall t$
- $C = 0$ en $x > 0$ cuando $t = 0$
- $C = C(x, t)$ en $x > 0$ cuando $t > 0$

Entonces, la $C(x, t)$ viene dada por:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi D t}} \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{4 D t}\right] dx' \quad \text{Ec. 24}$$

$$C(x, t) = C_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{\sqrt{4 D t}}} e^{-y^2} dy \right], \quad \text{donde } y = \frac{x'-x}{\sqrt{4 D t}} \quad \text{Ec. 25}$$

Donde $y = \frac{x'-x}{\sqrt{4 D t}}$

Como se mencionó anteriormente, en las soluciones vistas hasta el momento la cantidad de solvente se considera infinita. Si bien muchas de las experiencias de difusión se realizan en circunstancias tal que esta condición sea satisfecha (difusión lenta, tiempos cortos...), existen casos en los que no es posible. Un grupo importante de estas situación corresponde a aquellas en las que la difusión ocurre hacia, a través o desde un material que se encuentra entre los planos $x=0$ y $x=L$ (**sólido finito**). Ejemplos de este tipo de experiencias son la difusión de gases o líquidos a través de membranas, materiales orgánicos (p. ej. polímeros) o inorgánicos (metales, vidrios, etc). La solución general para la difusión en caras paralelas que cumplen con las condiciones:

- $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$
- Si $t = 0$, $C = f(x)$ para $0 \leq x \leq L$
- $C = 0$ en $x = 0, L \forall t$

Está dada por:

$$C(x, t) = \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n\pi/L)^2 D t} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \int_0^L f(x') \text{sen}\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) dx' \quad \text{Ec. 26}$$

Por ejemplo, en el caso particular en que un soluto difunde dentro de un material finito cuyos límites son $x=0$ y $x=L$ y con concentración superficial constante, las condiciones de contorno son:

- $C = C_1$ en $x = 0 \forall t$
- $C = C_2$ en $x = L \forall t$
- $C = f(x)$ para $0 < x < L$ cuando $t = 0$

La solución para este problema es:

$$C(x, t) = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos(n\pi) - C_1}{n} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-(n\pi/L)^2 D t} + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-(n\pi/L)^2 D t} \int_0^L f(x') \text{sen}\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) dx' \quad \text{Ec. 27}$$

Como se mencionó anteriormente, esta solución es aplicable a un amplio rango de problemas que involucran sólidos finitos simplemente asignando los valores iniciales apropiados para C_1 , C_2 y $f(x')$. Otro ejemplo importante, es el caso particular de la desorción de una membrana que tiene una concentración inicial uniforme de soluto ($C = C_0$ para $0 < x < L$) y concentración superficial constante igual a 0 ($C_1=C_2=0$), la Ec. 27 toma la forma (Fig 2-7):

$$C(x, t) = \frac{2C_0}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-(n\pi/L)^2 Dt} \int_0^L \text{sen}\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) dx' \quad \text{Ec. 28}$$

Resolviendo

$$C(x, t) = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \text{sen}\left(\frac{(2n+1)\pi x}{L}\right) e^{-(n\pi/L)^2 Dt} \quad \text{Ec. 29}$$

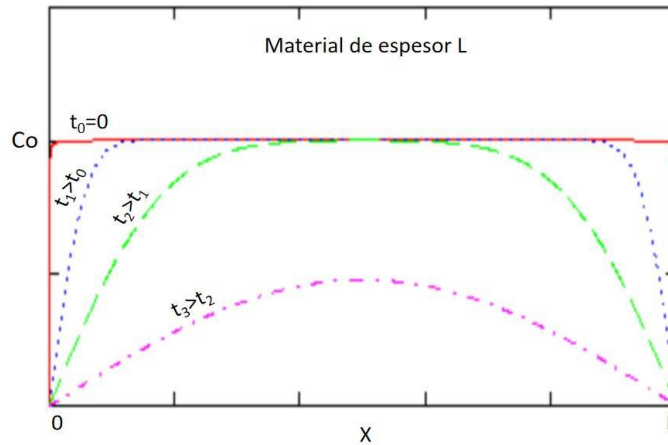


Figura 2-7 Evolución del perfil de concentración en proceso de desorción de una membrana de espesor L.

b. Sistemas Binarios Er-Nb, Er-Zr y Zr-Nb

Los diagramas aquí presentados pretenden construir las bases para la interpretación y entendimiento tanto de las motivaciones detrás de las experiencias llevadas a cabo como de los resultados obtenidos. Dado que no pudieron hallarse estudios relacionados al sistema ternario Er-Nb-Zr, en el presente apartado se incluye la información disponible (diagramas de fases) de los sistemas binarios formados por los tres elementos que conforman el sistema bajo estudio. Los sistemas binarios incluidos son:

| Diagrama de fase | Referencia |
|------------------|-------------------|
| Er-Nb | [Love 1961] |
| Er-Zr | [Jourdan, 2010] |
| Nb-Zr | [Guillermet 1991] |

Tabla 2-1 Diagramas de fase binarios.

Diagrama de fases Er-Nb

Los primeros estudios sistemáticos sobre TR, y en particular su aplicación a la metalurgia nuclear, comenzaron hacia fines de la década de 1950. El epicentro fue la industria nuclear estadounidense, articulando empresas privadas como General Electric y Westinghouse con el sistema científico-tecnológico nacional. De esta manera las primeras publicaciones tomaron la forma de informes técnicos en el marco de convenios de trabajo, de carácter confidencial. Así, el enfoque de trabajos como el coordinado por Bernard Love se centran en el estudio de diferentes sistemas binarios conteniendo TR en la búsqueda de su aplicación tecnológica [Love 1961]. A partir de una revisión de este tipo de informes se encuentra información valiosa acerca de la purificación de TR, preparación metalográfica, fundición de aleaciones, diagramas de fases, análisis por difracción de rayos X, resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas, etc. Sin embargo, la metodología implementada en estos trabajos en muchos casos consistía en analizar los sistemas hasta la formación del primer eutéctico, quedando relegada una caracterización exhaustiva a menores temperaturas. Este es el caso del sistema Er-Nb de interés en el presente trabajo, donde se tiene el diagrama de fases tentativo presentado en la Fig. 2-6.

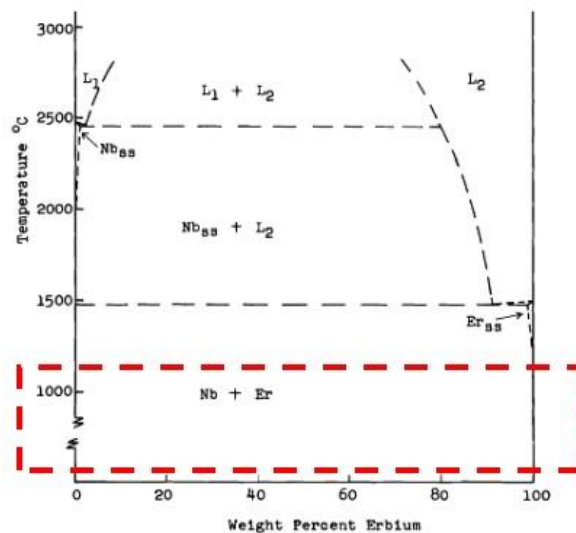


Figura 2-6 Diagrama de fases Er-Nb.

Diagramas de fases Er-Zr

Los estudios de diagramas de fase del sistema Er-Zr datan de la década del 60. Luego hay una ausencia de publicaciones respecto de este tema, hasta que se retoma pasado los años 2000. El diagrama Er-Zr que presenta [Kato, 1960] tiene una transformación peritectoide con una solubilidad de Er en Zr del 20%at Er que se muestra en la Fig. 2-7a. [Kleber, 1960] estudia la zona rica en Er, y encuentra una transformación alotrópica que no está determinada en ninguna otra referencia de las que se citan en este trabajo. Se produce una transformación de αEr a βEr a una temperatura cercana a 1380 °C. Una reacción de tipo peritectoide en la que se transforma $Er+L$ a Er , se da a una temperatura cercana a los 1500°C (Fig. 2-7b). [Jourdan 2010] vuelve a realizar el diagrama de fases del sistema Er-Zr mediante la técnica experimental de DSC y comparando con cálculo numérico mediante CALPHAD, en el cual se le asigna mayor peso a sus propias mediciones y a las de autores seleccionados.

Los principales puntos que se ponen en discusión con el aporte de [Jourdan, 2010] respecto de los diagramas presentes en la bibliografía anterior son:

- La solubilidad de Er en α -Zr a bajas temperaturas (500°C), parte de valores cercanos al 10%at Er y aumenta con la temperatura hasta valores cercanos al 20%at a la temperatura de transición de fase α -Zr $\rightarrow\beta$ -Zr (863°C). Por encima de esta temperatura, la fase α -Zr coexiste con la fase β -Zr hasta los 1050°C donde ocurre una transformación de tipo peritectoide.
- La transformación peritectica se corre 10% hacia valores de mayor cantidad de Er pasando de 80 a 70%at Zr.
- Mientras que la transformación eutéctica presenta variaciones del orden del 4%at entre los trabajos, la solubilidad de Zr en Er aumenta significativamente. A la temperatura de la transformación eutéctica, se corre de valores de 30%at Zr a 40%at Zr. Lo mismo sucede con la solubilidad a la temperatura de transición peritectoide pasando del 20 al 30%at Er.

En la Fig. 2-8 se muestra el diagrama de fases experimental Er-Zr.

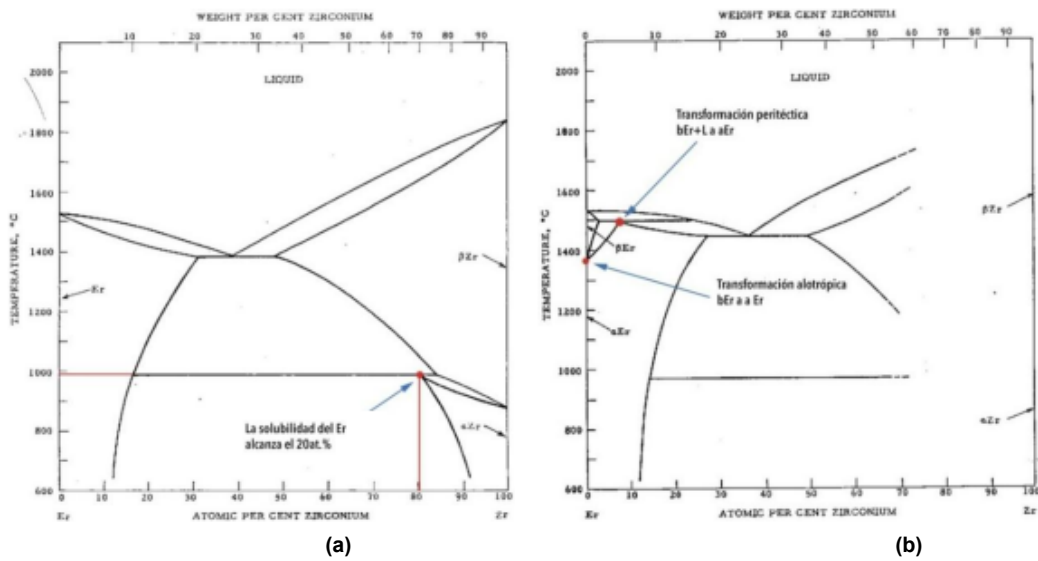


Figura 2-7 Diagramas de fase (a) [Kato, 1960] y (b) [Kleber, 1960].

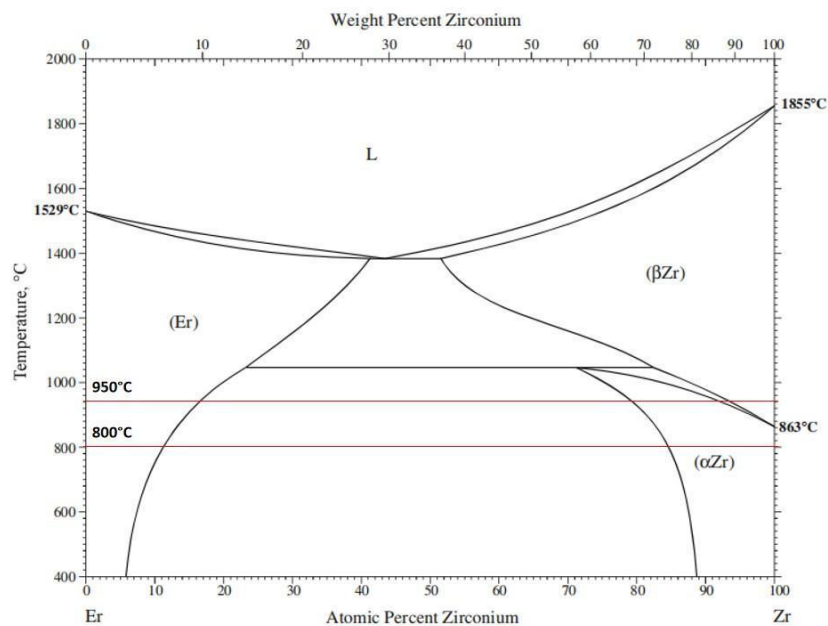


Figura 2-8 Diagrama de fases Er-Zr [Jourdan, 2010].

Diagrama de fases Zr –Nb

El diagrama de fases Zr-Nb se caracteriza por presentar una campana de miscibilidad donde coexisten dos fases β , llamadas β_1 y β_2 , o también β -Zr y β -Nb, respectivamente [Guillemet 1991]. Las transformaciones que presenta este sistema son:

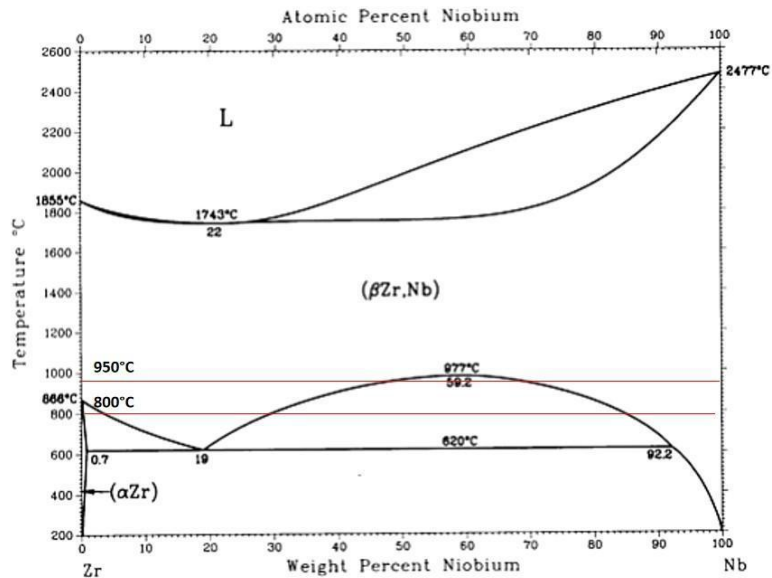


Figura 2-9 Diagrama de fases Nb-Zr.

| Transformación de fase | %at Nb | Temperatura (°C) | Tipo de transformación |
|---|--------|------------------|------------------------|
| L ↔ β -Zr | 0 | 1855 | Fusión |
| β -Zr ↔ α -Zr | 0 | 863 | Alotrópica |
| L ↔ (β Zr,Nb) | 21.7 | 1743 | Congruente |
| (β Zr,Nb) ↔ α -Zr + β -Nb | 18.7 | 620 | Monotectoide |
| (β Zr,Nb) ↔ β -Zr + β -Nb | 58.8 | 977 | Crítico |
| L ↔ β -Nb | 100 | 2464 | Fusión |

c. Espectroscopia De Ablación Inducida Por Láser

(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)

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

- LIBS (láser-induced plasma spectroscopy): Espectroscopia de plasma inducido por láser.
- 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 utilizada. Como se ha dicho anteriormente, esta técnica es un tipo de espectroscopia de emisión que emplea como fuente de excitación láseres en forma de pulso 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 [Miziolek 2006].

A continuación mencionaremos algunas generalidades de esta técnica. Se resaltan 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 mencionan algunos trabajos científicos realizados en el área de la difusión donde esta técnica es utilizada.

Esquema del equipo [Miziolek 2006].

En la Fig. 2-10 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:Y3Al5O12) el cual genera pulsos láser de potencia (5 a 250 mJ) y duración variables (femto, nano o micro segundos), y 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 atmósfera 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 gráfico espectral o espectro de emisión.

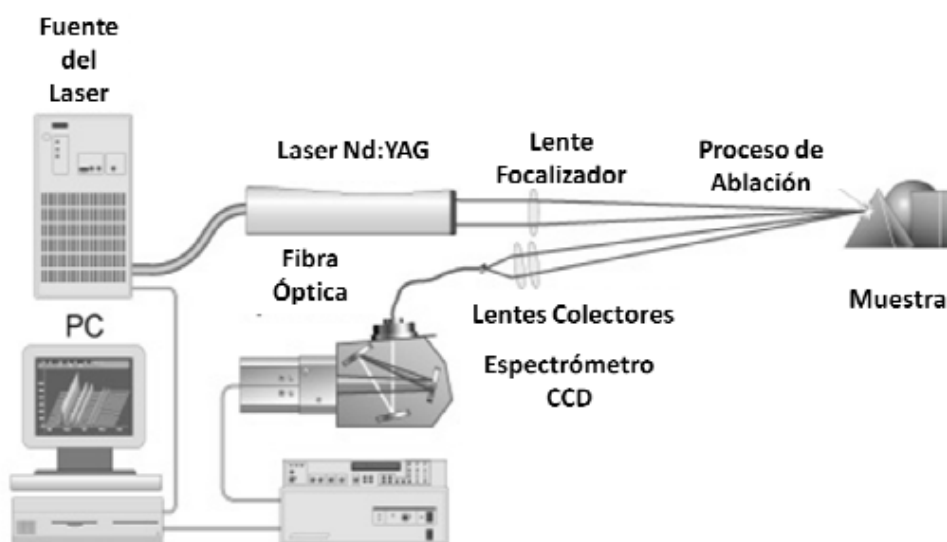


Figura 2-10 Esquema equipo LIBS.

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:

- Es un procedimiento rápido, no invasivo.
- Las muestras pueden estar en estado sólido, líquido o gaseoso.
- No requiere de preparación previa de la muestra y ésta puede tener cualquier geometría.
- Puede tener configuraciones portátiles, para eventuales utilizaciones en trabajos de campo.
- Permite el análisis de materiales extremadamente duros, difíciles de digerir, disolver o físicamente inaccesibles (análisis remoto).
- 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:

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

La técnica se perfila como una gran candidata para un amplio rango de aplicaciones, tanto en el sector industrial como en el científico, abarcando desde ramas como la física, química o la ciencia de materiales hasta ramas tan diversas como la biología, la ecología y la arqueología [Anabitarte 2012]. En el presente trabajo se utilizó la técnica LIBS principalmente como herramienta de medición de concentraciones relativas para la confección de perfiles de interdifusión, cuyas metodologías se desarrollaron y son empleadas por el equipo de trabajo [Ararat 2014].

Aplicación de libs a estudio de difusión en sólidos

Como se dijo anteriormente, el equipo de trabajo ha desarrollado y probado con éxito [Ararat 2020, Lucía 2020, Carricondo 2020] protocolos para la obtención de perfiles de concentración a partir de espectros LIBS. El uso de esta técnica en experiencias de difusión se fundamenta en la relación de proporcionalidad existente entre la intensidad de las líneas espectrales y la concentración del elemento correspondiente [Miziolek 2006]. En consecuencia, como primer paso para la realización del estudio de difusión por medio de LIBS, es necesario seleccionar las líneas de emisión (líneas espectrales) que se usarán para describir el comportamiento de cada uno de los elementos presentes en el sistema. Al respecto, para que una línea sea válida no debe generar solapamientos o interferencia con picos del propio espectro o del espectro de otros elementos con los que podría interactuar durante el experimento. Además, debe tener intensidad suficiente para poder ser detectada por encima del ruido de fondo, aún cuando su concentración relativa sea baja. En la Fig. 2-11, como ejemplo, se muestra un espectro de la aleación Zr_{2.5}Nb y donde se señalan las líneas de emisión características para cada elemento.

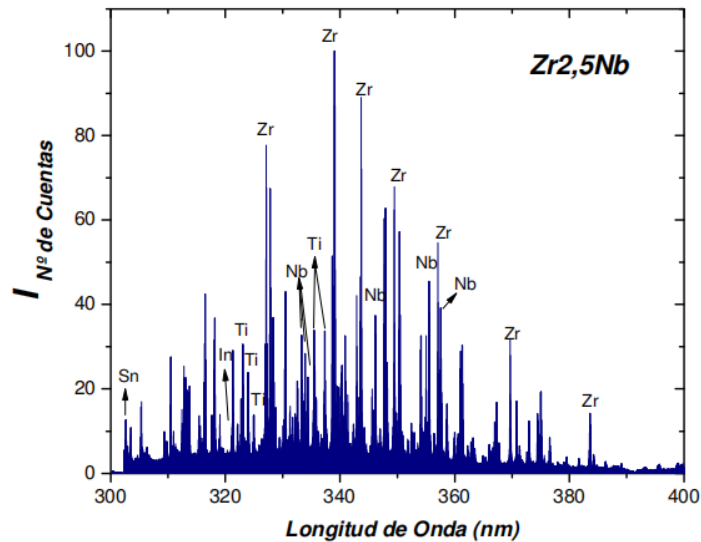


Figura 2-11 Espectro LIBS Zr2.5Nb [Ararat 2013].

Una vez seleccionadas las líneas de emisión que mejor describen el comportamiento de los elementos de interés, se debe considerar que la energía depositada por el láser tiene cierta dispersión, por lo que la cantidad de material ablacionado no es uniforme entre disparos, y, en consecuencia, también existe cierta dispersión en la intensidad de las líneas de emisión. Para minimizar el efecto de esta dispersión se utiliza la relación entre el área de la línea espectral del elemento y el área total del espectro como valor de la intensidad relativa del elemento estudiado (normalización por área total). Así, el área bajo la línea normalizada es proporcional a la cantidad de material en la muestra correspondiente a cada punto en particular; entonces, la variación relativa en la concentración a lo largo de la dirección de difusión se puede determinar para cada elemento de la aleación

Para la obtención de los perfiles de difusión mediante LIBS pueden ser utilizados principalmente dos métodos: medición de un solo cráter (Single cráter measurement) y medición en sección lateral (Lateral side measurement), [Ararat 2014]. Este último es de particular interés para este trabajo. En la medición en sección lateral, el láser incide en la sección lateral de la muestra perpendicular a la dirección de difusión (Fig. 2-13). La muestra se monta en una plataforma móvil unida a un tornillo micrométrico y se mueve en pasos que pueden ser fijos o variables. Finalmente, se realiza un número determinado de disparos sobre cada punto, se guarda la media de los últimos espectros y se descarta el primero para eliminar la suciedad y reducir el aporte del material redepositado en la superficie lateral procedente del punto anterior. En consecuencia, cada espectro obtenido está asociado a una coordenada X lo que permite, una vez realizada la normalización correspondiente, la obtención de un perfil de difusión.

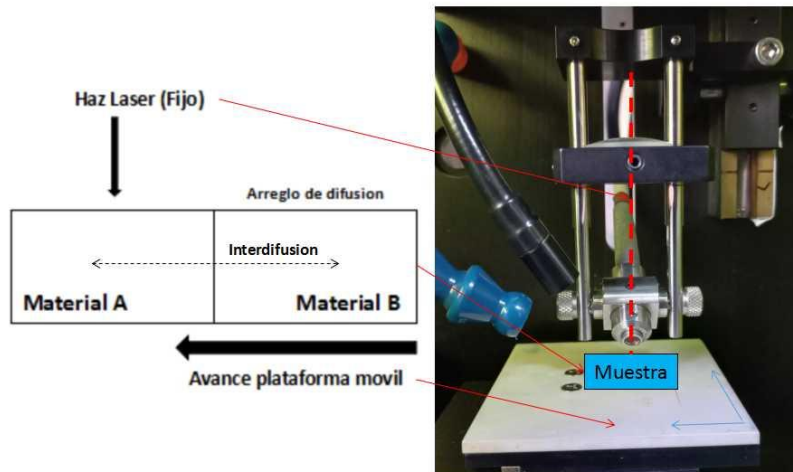


Figura 2-12 Esquema de medición en sección lateral.

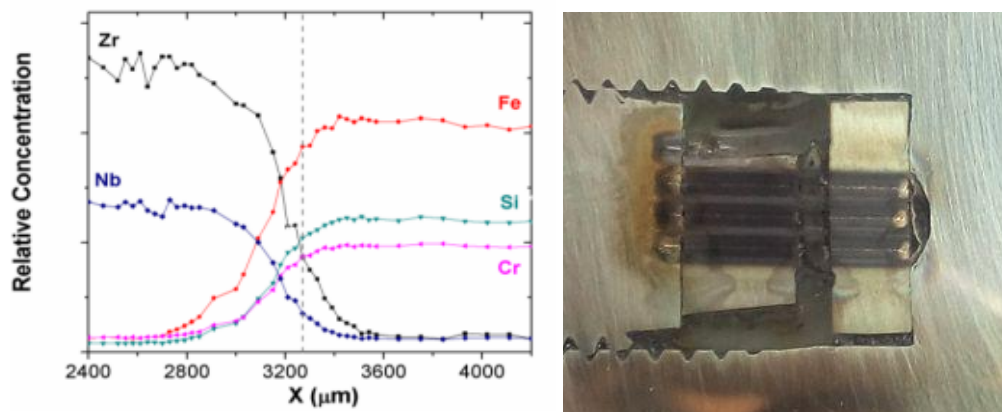


Figura 2-13 perfiles de concentración LIBS [Ararat 2020] (Izq). Cordones de medición LIBS en un arreglo de difusión (Der).

3. ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN EN EL SISTEMA Er-Nb-Zr

En este capítulo se describe el trabajo realizado a fin de estudiar la movilidad de los elementos que comprenden el sistema Zr-Nb-Er, y de comprender, por extrapolación, su comportamiento a temperaturas de operación de centrales nucleares durante tiempos prolongados.

El trabajo se centra en el estudio del fenómeno de interdifusión (ID), el cual corresponde a la condición de fuente constante (mencionada en el marco teórico). Para esto se realizó un arreglo de tres muestras masivas en un arreglo tipo sándwich (Fig. 3-4) que luego se sometió a un tratamiento térmico a temperatura constante durante un tiempo determinado. En esta sección se describe la metodología y técnicas utilizadas para el estudio del arreglo (técnicas metalográficas, SEM, etc). Finalmente, se obtuvieron los valores de algunos coeficientes de difusión a partir de perfiles de concentración construidos por medio de la técnica LIBS.

En trabajos previos del grupo [Carricondo 2018, Iofrida 2018] se realizaron experiencias de ID utilizando arreglos de difusión Zr-2.5%Nb/Er/Zry-4 y Zr20Nb/Er/Nb. El objetivo de este trabajo es ampliar los resultados obtenidos por estas experiencias y así aumentar el conocimiento de los fenómenos de difusión de TR en materiales de uso nuclear.

a. Metalografía de los Materiales de Partida

El primer paso para la realización del arreglo de difusión fue el registro metalográfico de la microestructura de los materiales de partida. El objetivo fue observar la forma y el tamaño de granos en los materiales de partida; estos datos podrían ser útiles en caso de obtener valores anómalos para los coeficientes de difusión (por ejemplo: un coeficiente de difusión muy alto podría sugerir un aporte importante de difusión por borde de grano [Dyment 2002]).

El primer material estudiado fue el circonio. El Zr utilizado para formar el arreglo de difusión fue elaborado con anterioridad a partir de Zr esponja de grado nuclear. El Zr esponja se fundió utilizando horno de arco, crisol de cobre y atmósfera de argón para formar un botón macizo. Una vez realizado el botón de Zr puro, se cortó un paralelepípedo adecuado para el estudio metalográfico y posterior experiencia de difusión. Todas las caras del paralelepípedo fueron pulidas con papel esmeril. La cara seleccionada para realizar el registro metalográfico fue pulida hasta papel esmeril 1500. Una vez realizado el pulido mecánico se siguió con otra etapa de pulido y ataque simultáneos utilizando dicromato de amonio en cenizas y solución de HF 0.01% en agua destilada. En la Fig. 3-1 se muestran micrografías de la microestructura del Zr utilizado en el arreglo de difusión. En las micrografías se observa una microestructura con granos finos y alargados de tamaño uniforme (aproximadamente 50 μ m).

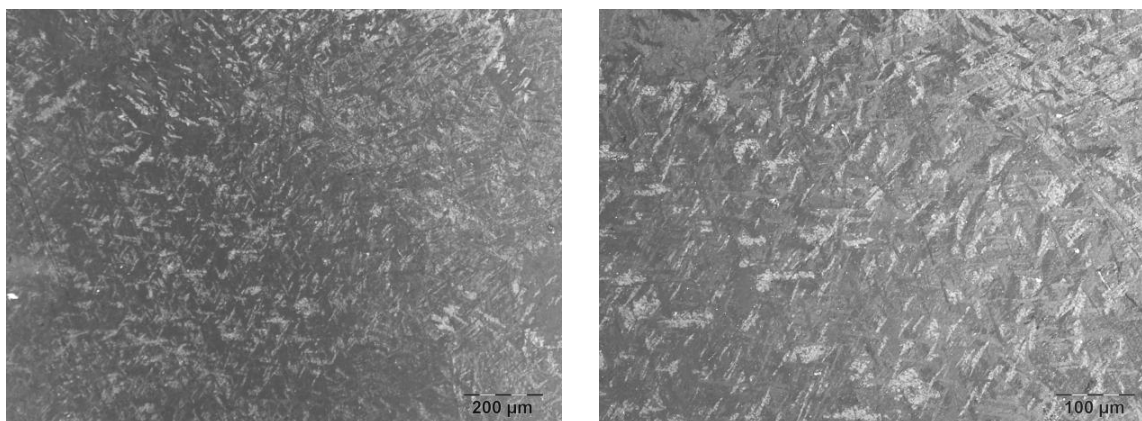


Figura 3-1. Microestructura de la muestra de Zr a partir de Zr esponja.

Posteriormente se hizo el registro metalográfico del Er. El Er utilizado en la experiencia de difusión, y más adelante en la realización de botones Er-Nb-Zr, fue suministrado por China Rare Metal Co., Ltd. (CRM) y tiene una pureza 99.99% de acuerdo a lo informado por el fabricante. [Carricondo 2018] realizó un importante trabajo mediante ICP-Masas para estudiar el contenido de impurezas en el Er utilizado en este trabajo.

| Elemento | µg/g ó ppm | Elemento | µg/g ó ppm |
|----------|-------------|----------|-------------|
| Fe | 4,4 ± 1,8 | Re | 0,46 ± 0,18 |
| Se | 13 ± 5 | Tl | 0,31 ± 0,12 |
| Y | 0,92 ± 0,37 | Hf | 0,31 ± 0,12 |
| Ho | 2,8 ± 1,1 | S | 12 ± 5 |
| Tm | 0,61 ± 0,24 | Gd | 0,15 ± 0,06 |
| Lu | 8,3 ± 3,3 | Sc | 1,3 ± 0,5 |
| W | > 60 | | |

Tabla 3-1 Impurezas Er.

La superficie del Er fue preparada puliendo hasta papel esmeril 1500. Una vez realizado el pulido mecánico se siguió con una etapa de pulido y ataque simultáneos utilizando dicromato de amonio en cenizas y solución de HF 0.01% en agua destilada. En la Fig. 3-2 se observa la microestructura del Er utilizado en el arreglo de difusión. El Er presenta una estructura de granos equiaxiales de tamaño uniforme (aproximadamente 60µm).

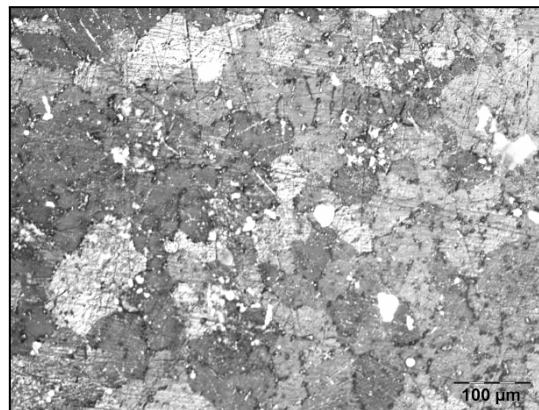


Figura 3-2 Microestructura del Er (luz polarizada).

Finalmente, se realizó el estudio metalográfico de la aleación Zr - 20%wt Nb (Zr20Nb de ahora en adelante). La razón para utilizar esta aleación fue la capacidad que presenta el Nb para estabilizar la fase cúbica β [Cheadle, 1975] y que la solubilidad del Er es mayor en la fase β-Zr [Jourdan 2010]. Adicionalmente, la aleación Zr2,5Nb (α/β), de gran interés tecnológico, presenta la misma fase cúbica β que la aleación Zr20Nb. En la Fig. 3-3 se presenta la microestructura de partida del Zr20Nb obtenida utilizando una solución de HF, HNO₃ y agua destilada (3%, 47% y 50% respectivamente). El Zr20Nb utilizado presenta granos equiaxiales de gran tamaño (en el orden de los milímetros) y maclas típicas de la estructura del β-Zr.

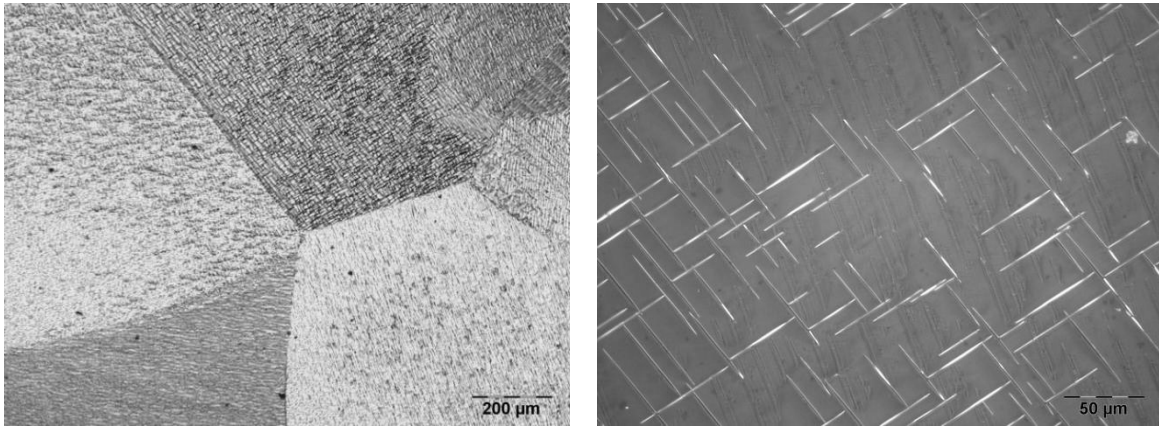


Figura 3-3 Microestructura del Zr20Nb. Luz normal (Izq). Luz polarizada (Der)

b. Preparación de Muestras y tratamiento térmico

Para estudiar la interdifusión en el sistema Er-Nb-Zr se prepararon dos arreglos tipo sándwich formados por 3 muestras macizas. En ambos arreglos se utilizó un paralelepípedo de 3mm de espesor de circonio puro, otro de erbio puro de 1.5mm de espesor y, finalmente, cada arreglo se completó con una muestra de la aleación Zr20Nb de 4mm de espesor. Ambos arreglos fueron contenidos utilizando prensas de acero; las caras en contacto con el acero fueron separadas del mismo por láminas de tantalio. Un esquema del arreglo final se muestra en la Fig. 3-4. El objetivo con este arreglo fue estudiar mediante un único tratamiento térmico los pares de difusión Zr-Er y Zr20Nb-Er a dos temperaturas distintas (950°C y 1050°C).

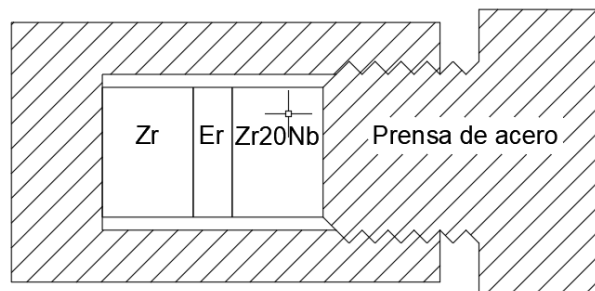


Figura 3-4 Esquema del arreglo tipo sándwich.

Las muestras de cada uno de los materiales fueron pulidas con papel esmeril. Luego, se utilizó una pulidora de caras paralelas, primero con papel de granulometría 600, luego con papel granulometría 1000 y 1500 utilizando alcohol etílico al 70% como lubricante para lograr un acabado superficial adecuado a la experiencia de difusión. Para la realización del tratamiento térmico los arreglos fueron encapsulados en tubos de cuarzo con atmósfera de argón.

Dado que no se contaba con datos para la difusión de Er en Zr o Zr20Nb, se tomó como referencia los coeficientes de autodifusión para el Zr. Para establecer la duración de los tratamientos térmicos se tomaron como referencia los coeficientes de difusión para el trazador ^{95}Zr en aleaciones Nb-Zr [Herzing 1999]. En la tabla 3-2 se presenta el camino cuadrático medio del trazador para un tratamiento térmico de 90 días. Dados estos coeficientes de difusión, se planificó someter al primer arreglo a una temperatura constante de 950°C y al segundo arreglo a 1050°C.

| Temperatura | Difusor | Matriz | D_{95Zr}^* [m ² /s] | (*) L_{med} [mm] (90 días) |
|-------------|------------------|-----------|----------------------------------|------------------------------|
| 950°C | ⁹⁵ Zr | βZr | 1E-13 | 1.7636 |
| | ⁹⁵ Zr | Zr-16.3Nb | 2.50E-14 | 0.8818 |
| 1050°C | ⁹⁵ Zr | βZr | 2.50E-13 | 2.7885 |
| | ⁹⁵ Zr | Zr-16.3Nb | 7.00E-14 | 1.4755 |

Tabla 3-2 Coeficientes de difusión ⁹⁵Zr en aleaciones Nb-Zr. (*) Camino cuadrático medio.

Ambas experiencias de difusión fueron iniciadas previamente a las medidas de aislamiento decretadas por la pandemia de COVID-19. Por tanto, viéndose restringido el acceso a los laboratorios, se decidió aprovechar la oportunidad de realizar tratamientos térmicos más prolongados (también para las aleaciones que se estudiarán más adelante). En consecuencia, fue posible la realización de tratamientos térmicos de 6 meses para ambos arreglos (tiempo que normalmente no es accesible para una tesis de maestría).

El objetivo al prolongar la duración del tratamiento térmico fue estudiar no solo el proceso difusivo, sino, también, dar tiempo suficiente para la evolución de las transformaciones de fase que pudieran presentarse. De esta manera, la experiencia de difusión llevada a cabo se asemeja mucho más a los tiempos de operación del reactor y, por lo tanto, da una mirada mucho más cercana a los fenómenos que pudieran presentarse en operación y a los que habría que prestar especial atención. El tratamiento finalizó transcurridos 197 días y no los 90 días originalmente proyectados. El arreglo fue enfriado dentro del horno.

De las dos experiencias de difusión, sólo la correspondiente a 950°C fue exitosa. El tubo que contenía al arreglo sometido a 1050°C no soportó la temperatura o la extensión del tratamiento y, en consecuencia, sufrió una perforación durante la realización del mismo. Esto provocó la oxidación total de la prensa y del arreglo (Fig. 3-5). En adelante solo se hablará de un arreglo tipo sándwich y será el tratado a 950°C.

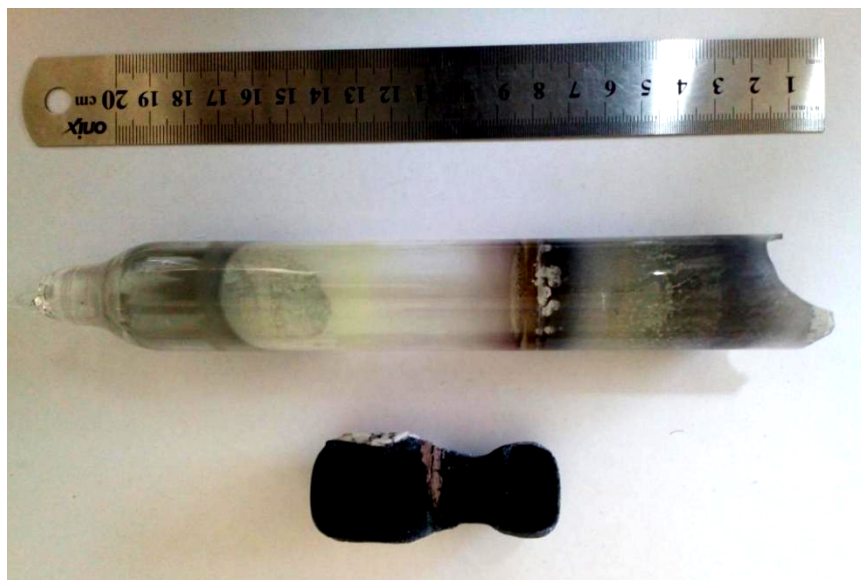


Figura 3-5 Arreglo tipo sándwich. Tratamiento térmico fallido a 1050°C.



Figura 3-6 Arreglo tipo sándwich. Tratamiento térmico exitoso a 950°C.

Una vez alcanzada la temperatura ambiente, la muestra fue cortada a la mitad y se realizó una rápida inspección con lupa y microscopio óptico a fin de observar el estado del arreglo. En la Fig. 3-7 se muestra el arreglo ya cortado; se observa que el arreglo se mantuvo en posición una vez ajustada la prensa. Además, a simple vista pudo observarse que las interfaces presentaban gran deterioro. El deterioro podría ser producto de la formación de fases frágiles o porosas, que fueron afectadas durante el corte del arreglo.

Mediante observación con microscopio óptico (Fig. 3-8) se pudo apreciar que las interfaces, efectivamente, fueron deterioradas durante el corte. Una característica importante del arreglo una vez realizado el tratamiento térmico, fue su alta velocidad de oxidación. En la figura se observa el óxido que se formó durante las primeras 24 horas de exposición de la muestra a la atmósfera.

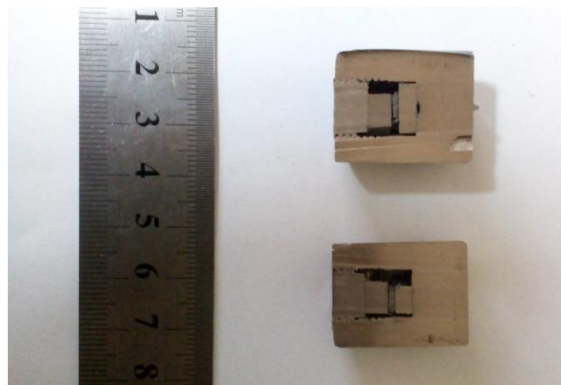


Figura 3-7 Corte del arreglo tipo Sándwich.

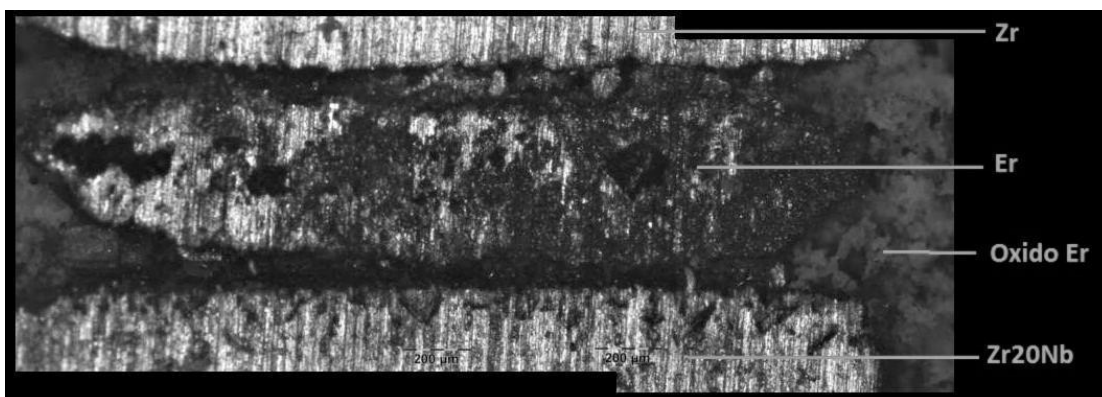


Figura 3-8 Corte del arreglo tipo Sándwich (Micrografía óptica).

Dada la velocidad de oxidación de la muestra, y como medida extra para otorgar soporte estructural al arreglo durante el pulido de la superficie a estudiar, se rellenó el espacio vacío alrededor de los materiales del arreglo con resina acrílica y se mantuvieron ambas mitades bajo vacío mecánico hasta el momento de los estudios correspondientes. En la Fig. 3-9 se presenta una micrografía del arreglo tomada con lupa metalográfica.

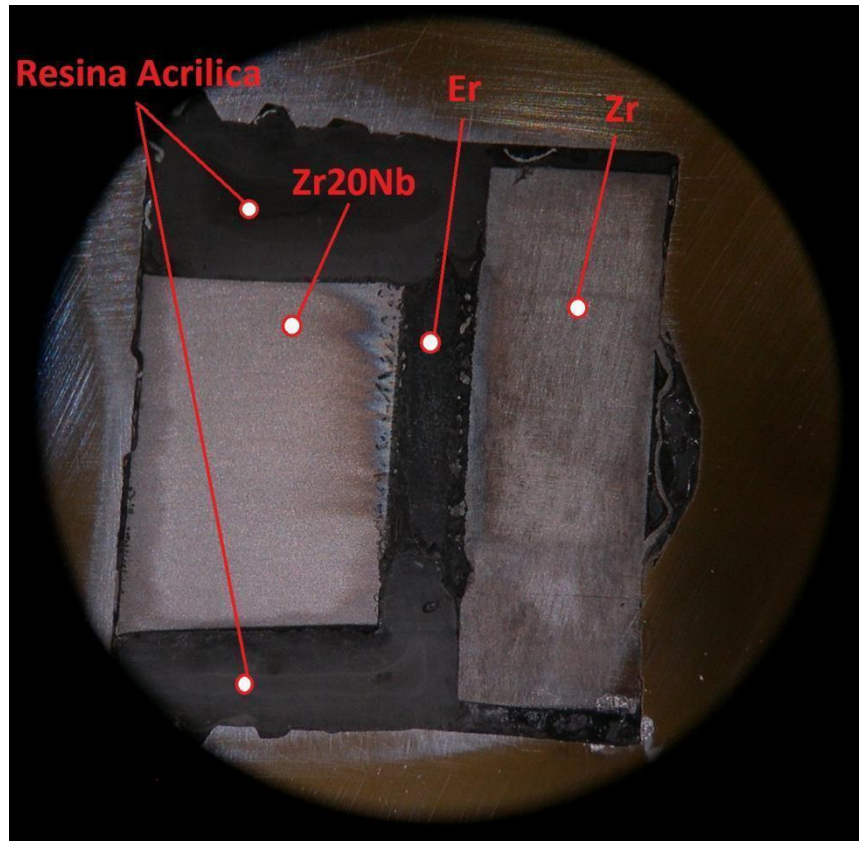


Figura 3-9 Arreglo tipo sándwich.

c. Estudio Metalográfico

El primer paso para el análisis de la interdifusión en el arreglo Zr/Er/Zr20Nb fue la realización de un estudio metalográfico. El arreglo fue pulido con papel esmeril luego se realizó una observación preliminar con lupa (Fig. 3-10). Como primer punto a destacar, se observó una gran porosidad en las interfaces tanto del par Zr/Er como en el par Zr20Nb/Er. En la micrografía también se aprecia lo que puede ser el crecimiento de una fase en el par Er-Zr20Nb.

Durante la inspección del arreglo con microscopio óptico (Fig. 3-11) se confirmó la gran porosidad de las interfaces que se formaron. Adicionalmente, estas interfaces fueron afectadas durante el corte del arreglo, pudiéndose observar gran separación entre el volumen de Er y su correspondiente par de Zr o Zr20Nb.

Para estudiar si la separación entre los límites de los materiales del arreglo era producto de daño durante el corte o un comportamiento general del arreglo, se realizó un pulido en 5 pasos. Utilizando papel de lija se pulió la muestra durante 5 minutos, luego se realizó observación metalográfica. Este proceso se repitió 5 veces y se observó que los materiales presentaban la misma separación al finalizar cada paso. Además, al observar el arreglo con luz polarizada, la resina fue claramente distinguible, lo que permitió apreciar la gran penetración de la misma en medio de los materiales (Fig 3-11b y 3-11c).

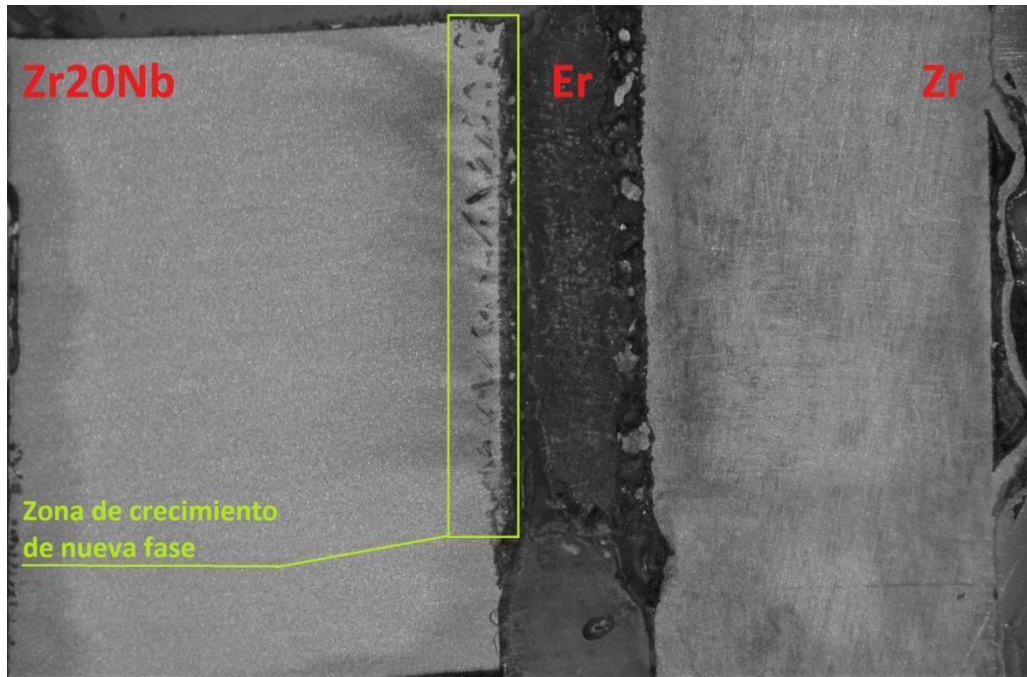


Figura 3-10 Observación con lupa metalográfica. Superficie pulida con papel 600.

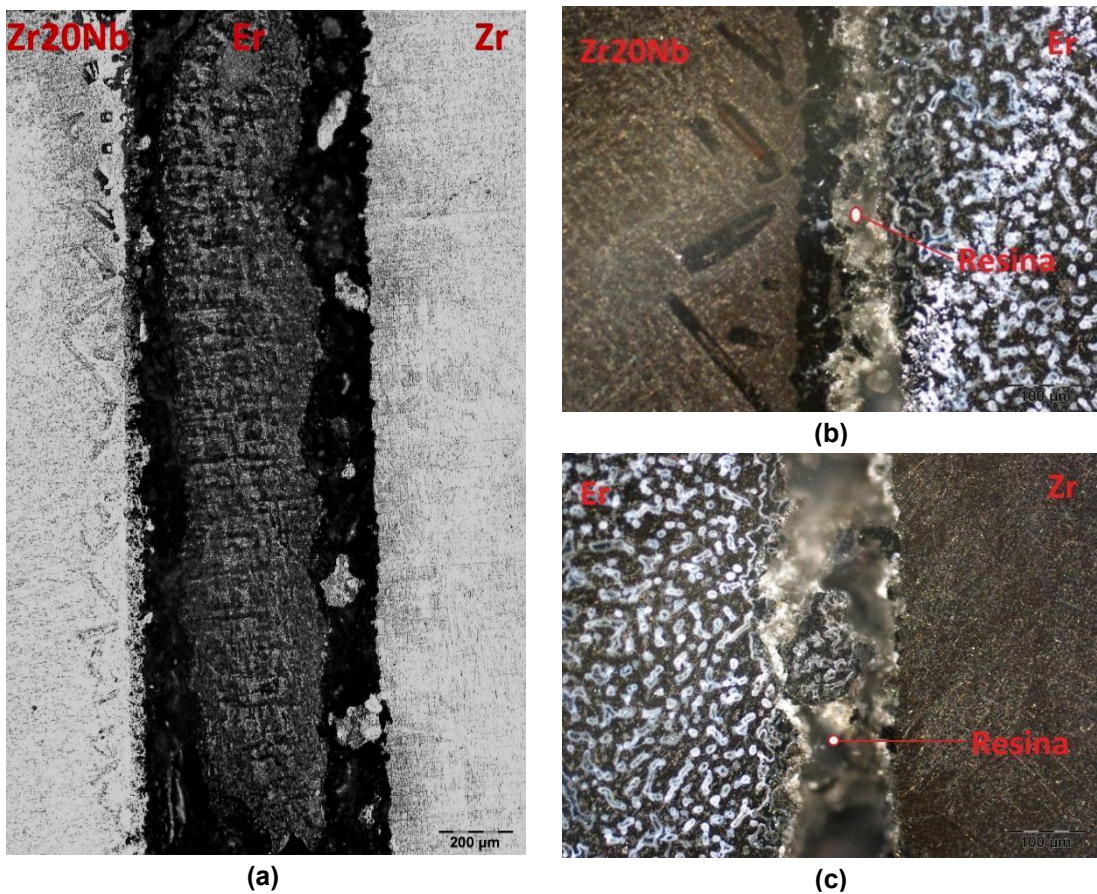


Figura 3-11 (a) Micrografía arreglo tipo sándwich después de TT. (b) Micrografía interfaz Zr20Nb/Er (luz polarizada) (c) Micrografía interfaz Zr/Er (luz polarizada)

Con el objetivo de ampliar la caracterización del arreglo, se realizó un revelado de la microestructura en la zona adyacente a la interfaz Er-Zr20Nb ya que allí se ve el crecimiento de al menos una fase. Se utilizó una solución de 3% HF, 47% HNO₃ y 50% H₂O (proporciones en volumen). En la Fig 3-12 se observa la microestructura obtenida para esta zona. Un punto a resaltar es la agresividad con que la solución atacó a los precipitados; a pesar de que se realizó un ataque progresivo, la estructura del Zr20Nb sólo fue visible al mismo tiempo que la solución había afectado a la interfaz de los precipitados al punto de que los mismos fueron removidos (Fig 3-12a). Esto hizo necesaria la realización de un nuevo desbaste y pulido hasta poder observar nuevamente los precipitados.

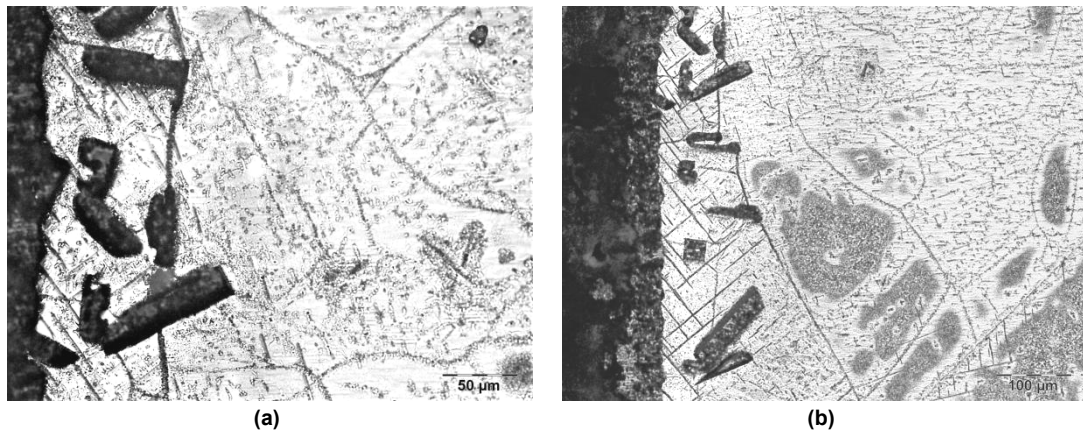


Figura 3-12 Micrografías Interfaz Er-Zr20Nb.

Recordando que el arreglo fue cortado en dos partes, la segunda mitad fue sometida exclusivamente a pulido mecánico sin ataque químico posterior. En la Fig. 3-13 se presentan algunas micrografías de esta muestra centradas en la interfaz Zr20Nb. Esta muestra fue pulida utilizando pasta de diamante de 1µm con etilenglicol como lubricante. Al igual que se observara en las micrografías previas, se distingue la fase en forma de precipitados (marca A). Esta vez, sin embargo, fue posible observar con claridad una posible segunda fase en forma de franja creciendo desde la interfaz (marca B). Al mirar con detenimiento estas nuevas micrografías, se encuentran puntos de contacto entre los precipitados y la fase en forma de franja.

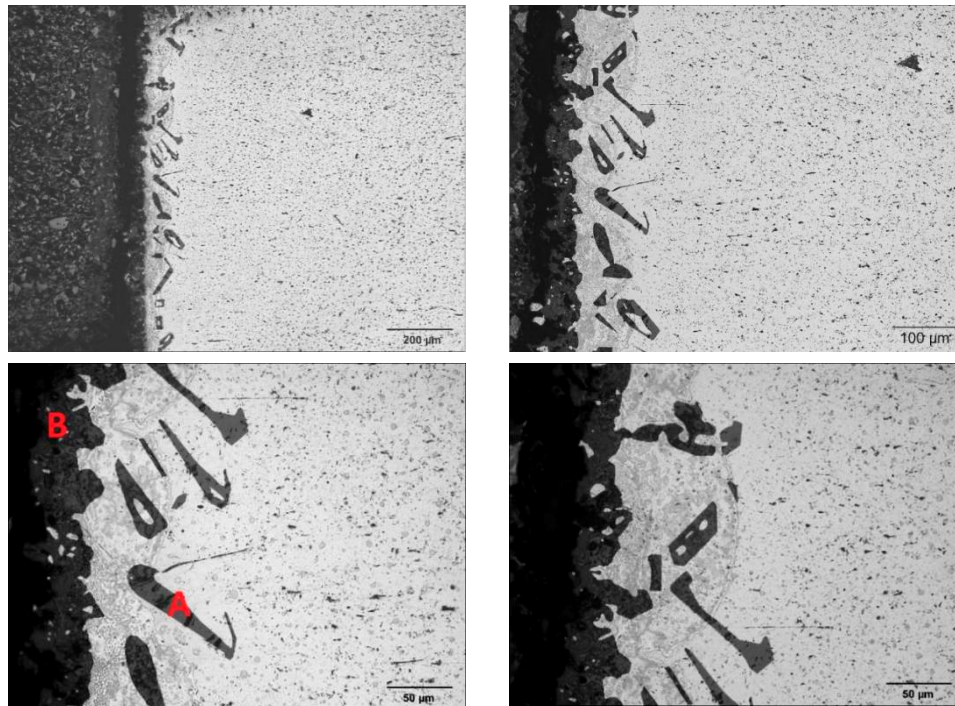


Figura 3-13 Micrografías ópticas Interfaz Er/Zr20Nb.

d. Microscopía Electrónica de Barrido

Para observar en detalle las interfaces Zr20Nb/Er y Er/Zr se recurrió al microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés). Se identificaron las dos interfaces y se analizaron en búsqueda de nuevas fases que pudieran haberse formado. El equipo utilizado fue un FEI Quanta 200 Scanning Electron Microscope (SEM) con un microanalizador EDAX (energy dispersive X-ray microanalysis) de la Gerencia de Materiales de CNEA. En la micrografía correspondiente al modo de electrones retrodifundidos de la interfaz Er/Zr20Nb (Fig. 3-14b) se observa claramente el crecimiento de dos fases, confirmando lo visto en el microscopio metalográfico. La primera (fase B) corresponde a un franja perpendicular a la dirección de interdifusión. La segunda, (fase A) se manifiesta como una franja conformada por lo que podrían ser precipitados creciendo en la dirección de interdifusión. Dado que, en modo de electrones retrodifundidos, los elementos más pesados presentan una coloración más clara, estas fases serían ricas en Er.

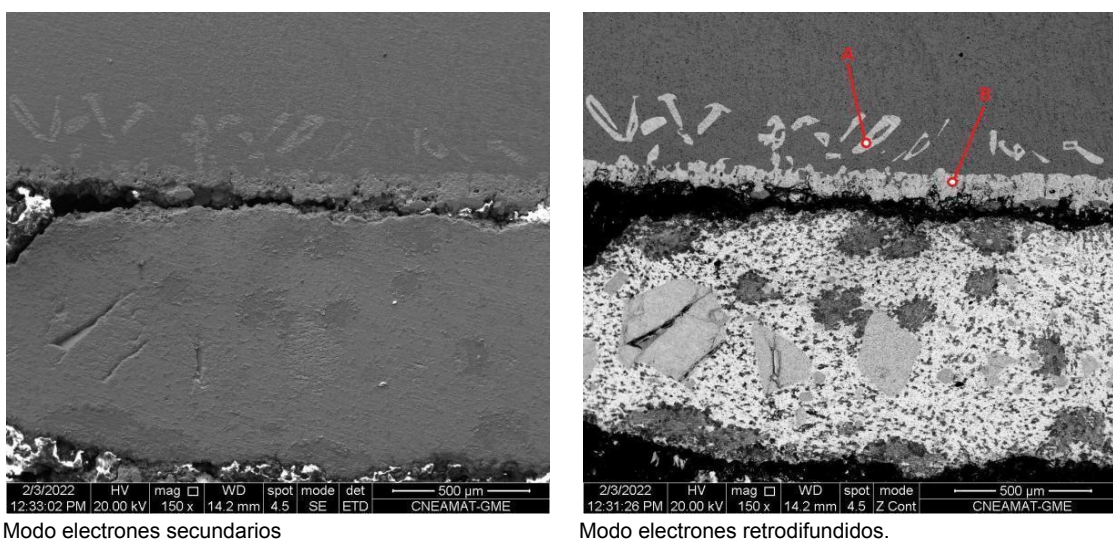


Figura 3-14 Micrografía SEM interfaz Zr20Nb/Er.

Con la intención de estudiar de manera cualitativa la composición de las fases y la difusión de los elementos presentes y, además, tener una vista general de la distribución de los elementos en la interfaz, se realizó un mapeo por medio de EDS. En la Fig. 3-15 se muestra el mapeo en la zona alrededor de la interfaz. Se mapean los elementos Zr, Er y Nb utilizando la línea L de cada uno de ellos. En este mapeo se observa claramente que las fases A y B son ricas en Er y prácticamente no contienen Nb o Zr. Asimismo aparentan tener un contenido de oxígeno mayor al de la matriz Zr₂₀Nb.

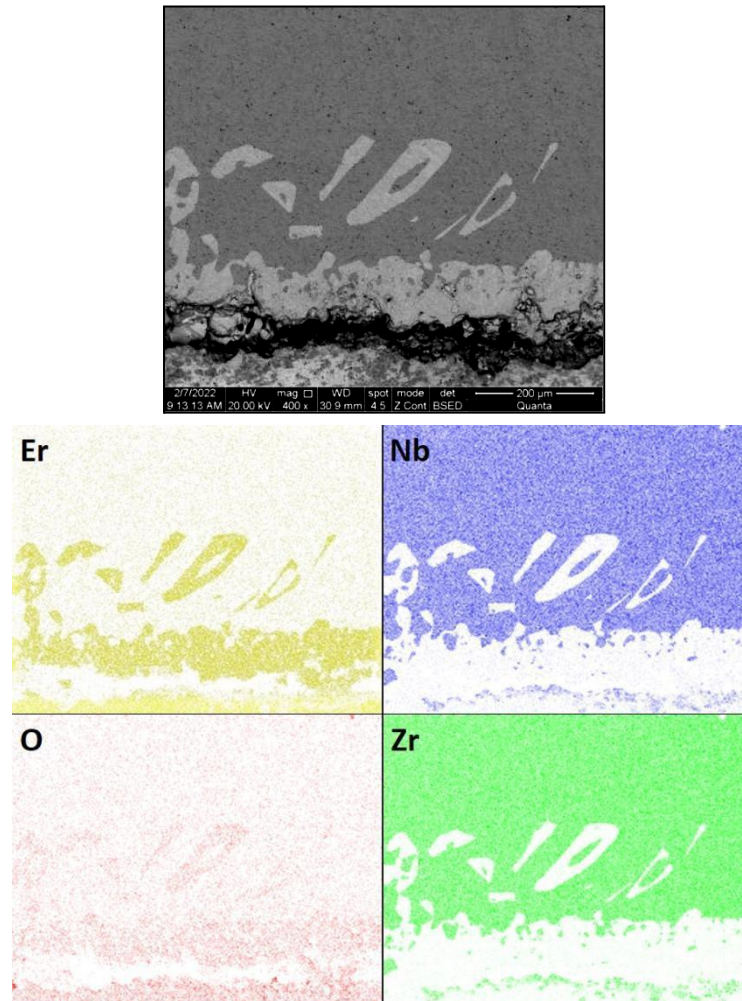
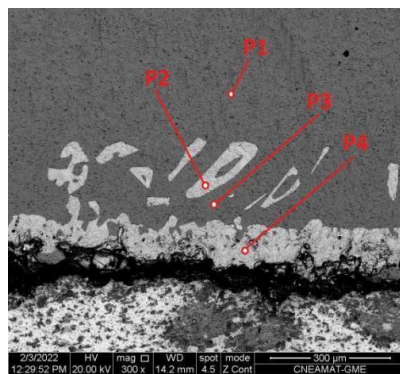


Figura 3-15 Mapeo de los elementos Zr, Er y Nb en la zona de interfaz Er-Zr₂₀Nb.

Adicionalmente, en la Fig 3-16 se presentan los resultados obtenidos al realizar un microanálisis de la composición en cuatro puntos representativos de las estructuras observadas en la interfaz. En el primer punto (P1) se midió la composición en la matriz Zr20Nb fuera del área en donde se encontraron los precipitados. En el espectro correspondiente a este punto, aparecen claramente Zr y Nb (como era de esperar), aunque también se identificó el pico correspondiente a Er. La cuantificación arrojó un contenido de Er de 5.5%at. El segundo punto medido (P2) corresponde a los precipitados encontrados en la interfaz. Dentro de los precipitados se detectan las líneas características de Er y O. No se identifican líneas de Zr o Nb, el contenido de Er medido por EDS es cercano a 100%at. En el caso de la matriz Zr20Nb en la zona de los precipitados (P3), el EDS detecta solamente Zr-L. En este punto (también en P1) podrían haber estado solapadas las líneas Zr-L y Nb-L, pero, no fue posible detectar la línea Zr-k para ser utilizada como referencia. El contenido de Er medido por EDS en este punto fue de 3.3%at. Finalmente, el punto P4 corresponde a la fase observada en el plano de contacto Er/Zr20Nb. En este punto EDS arroja la misma concentración que los precipitados (Er: 100%at). Al respecto, hay que resaltar que si bien no se incluyó al oxígeno en la cuantificación de los elementos, el mismo aparece en los espectros correspondientes a las zonas ricas en Er.



| | Elemento | %wt | %at |
|----|----------|-------|-------|
| P1 | ZrL | 78.42 | 82.16 |
| | NbL | 12.04 | 12.39 |
| | ErL | 09.54 | 05.45 |
| P2 | ZrL | 00.00 | 00.00 |
| | NbL | 00.22 | 00.40 |
| | ErL | 99.78 | 99.60 |
| P3 | ZrL | 67.01 | 69.16 |
| | NbL | 27.24 | 27.60 |
| | ErL | 05.75 | 03.24 |
| P4 | ZrL | 00.00 | 00.00 |
| | NbL | 00.22 | 00.40 |
| | ErL | 99.78 | 99.60 |

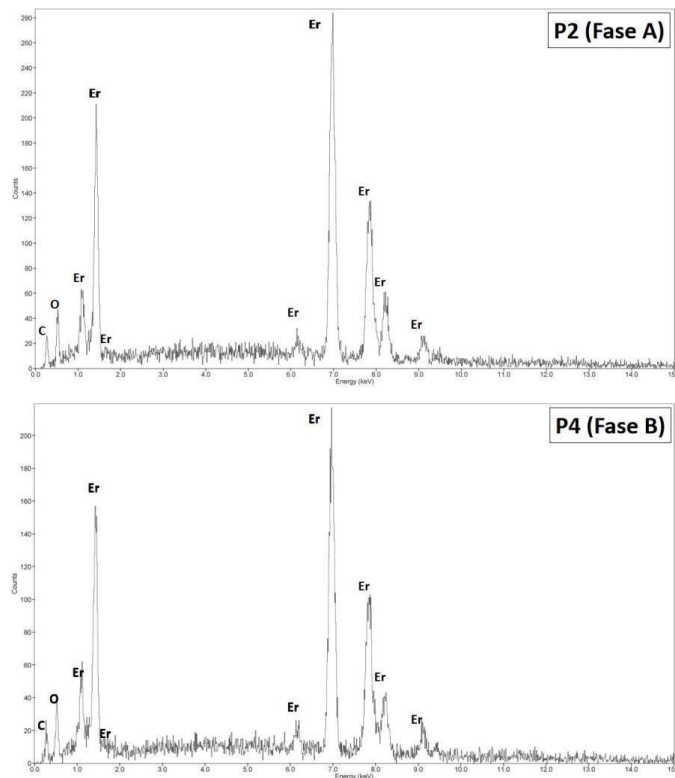


Figura 3-16 EDS interfaz Er/Zr20Nb.

En la Fig. 3-17 se presentan los espectros obtenidos al analizar con EDS dentro del Er del arreglo. En estos espectros no se identifican líneas correspondientes a Nb. Este dato reviste gran importancia ya que, dada la gran duración del tratamiento térmico, da un fuerte indicio de la baja movilidad de este elemento en Er. Más adelante LIBS arrojará más evidencia en esta dirección. Respecto al Zr, se detectó el mismo solo en una de las zonas estudiadas (zona con forma de inclusión); en la zona blanca (recubierta de lo que podría ser óxido) no se identificó ninguna de las líneas características de Zr. En ambas zonas se detecta la presencia de oxígeno y carbono.

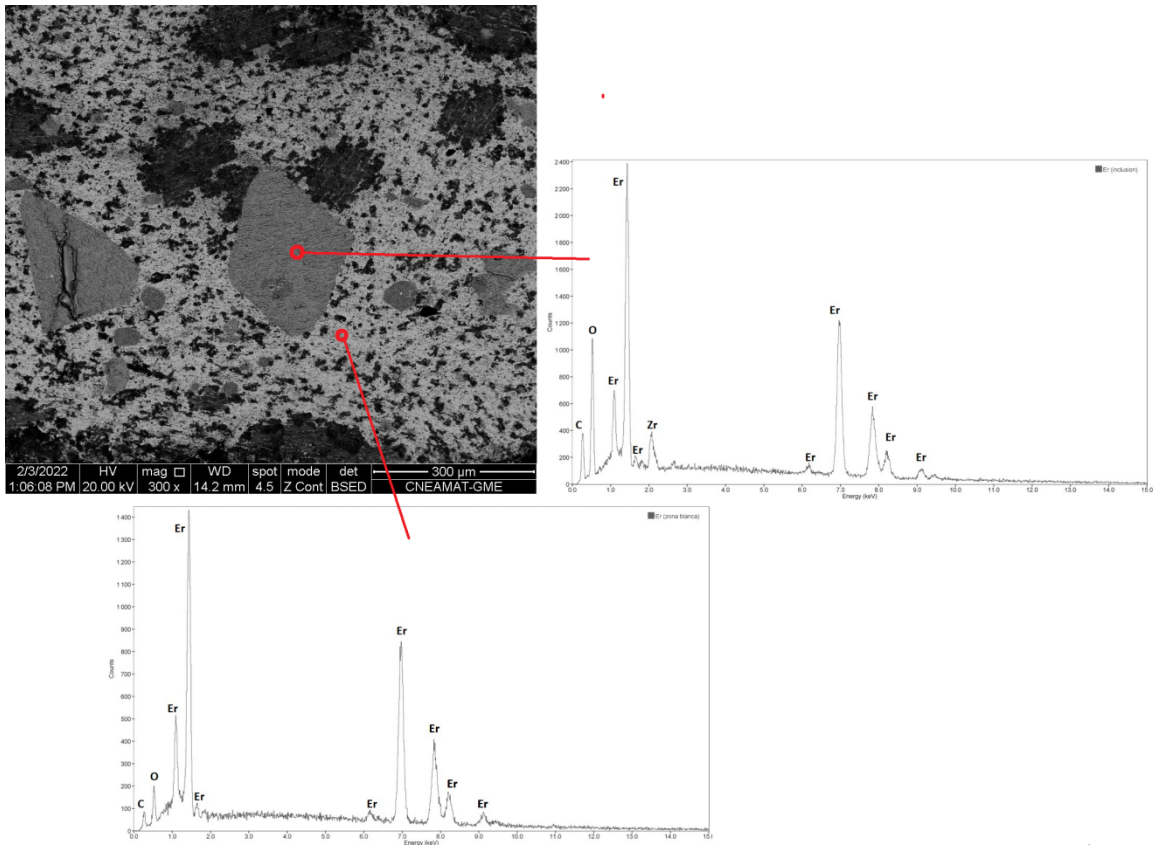


Figura 3-17 EDS en Erblio del arreglo tipo sándwich.

Continuando con el estudio del arreglo, en la Fig 3-18 se presenta una micrografía en modo de electrones retrodifundidos de la interfaz Er/Zr. A diferencia de la interfaz Er/Zr20Nb, esta micrografía no se observa crecimiento de fases intermedias. La ausencia de crecimiento de fases en esta interfaz está en relación con el diagrama de fases Er-Zr [Jourdan 2010] en donde, para la temperatura 950°C, el Zr se encuentra en fase cúbica β -Zr y tiene una solubilidad de Er de aproximadamente 7%at.

Examinando con atención la zona correspondiente al Zr puro se encontraron pequeños precipitados de coloración más clara (o grupos de los mismos). Siendo la micrografía de electrones retrodifundidos, estos precipitados serían, como primera aproximación, ricos en Er. Estos precipitados se encontraron en todo el volumen de Zr, lo que evidencia que la difusión del Er tuvo un gran alcance.

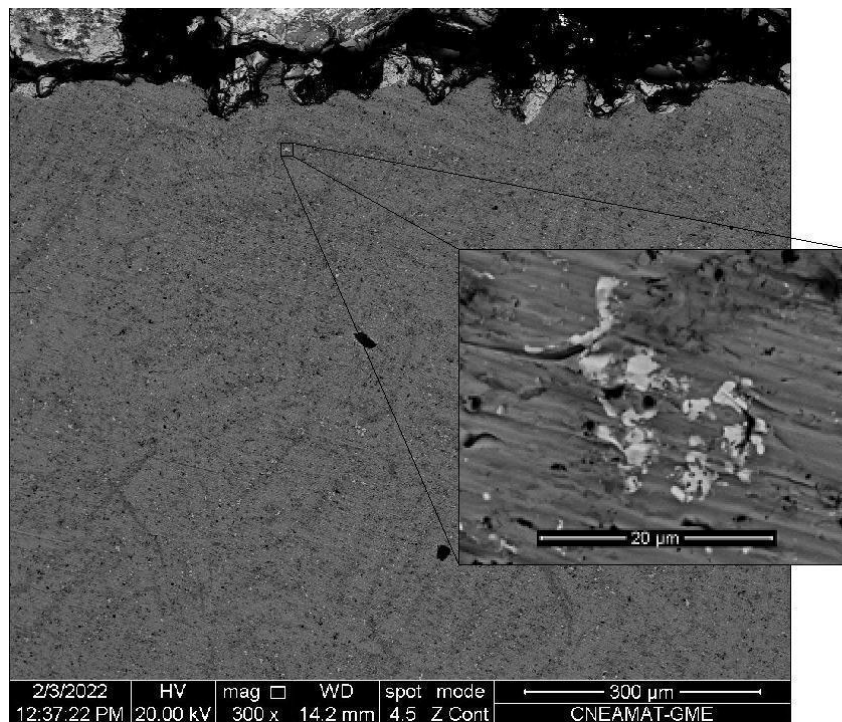
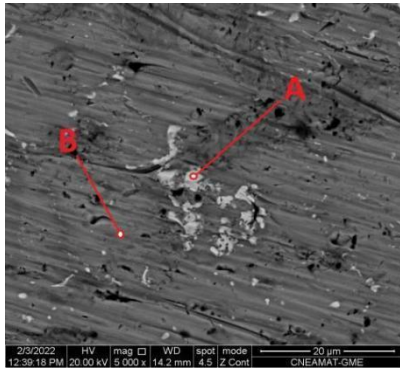


Figura 3-18 Micrografía SEM interfaz Er/Zr. Modo electrones Retrodifundidos.

Al realizar análisis EDS dentro de los precipitados, se detectó la presencia de Zr, Er y Cu. El Cu sería un elemento contaminante en el Zr en el presente caso por lo que sigue. El Zr utilizado se obtuvo a partir de esponja de Zr que fue fundido en horno de arco utilizando un crisol de cobre. Esta sería la fuente de contaminación con Cu detectada en los precipitados. Por otro lado, el análisis EDS realizado en la zona correspondiente a la matriz de Zr (zona gris), detecta Zr y Er, pero, no detecta Cu.

De manera similar al enfoque utilizado en la interfaz Er/Zr20Nb, en la Fig. 3-20 se muestra el mapeo que se realizó en la zona alrededor de la interfaz Er/Zr. Se observa que el Er presenta una distribución uniforme en la matriz de Zr, de nuevo, en línea con lo esperado del diagrama de fases. La zona blanca corresponde a la interfaz que fue arrancada durante el corte y posterior pulido del arreglo. Este espacio fue luego ocupado por la resina y la misma reaccionó dentro de la cámara de vacío del SEM provocando un aumento de volumen. Razón por la cual se aprecia gran irregularidad en el límite del Zr (resina escapando de la cavidad). Este fenómeno provocó gran deterioro en el arreglo que luego imposibilitaría la realización de mediciones con microsonda en el lado Zr.



| | Elemento | %wt | %at |
|---|----------|-------|-------|
| A | ZrL | 12.56 | 15.29 |
| | ErL | 62.82 | 41.70 |
| | CuK | 24.62 | 43.01 |

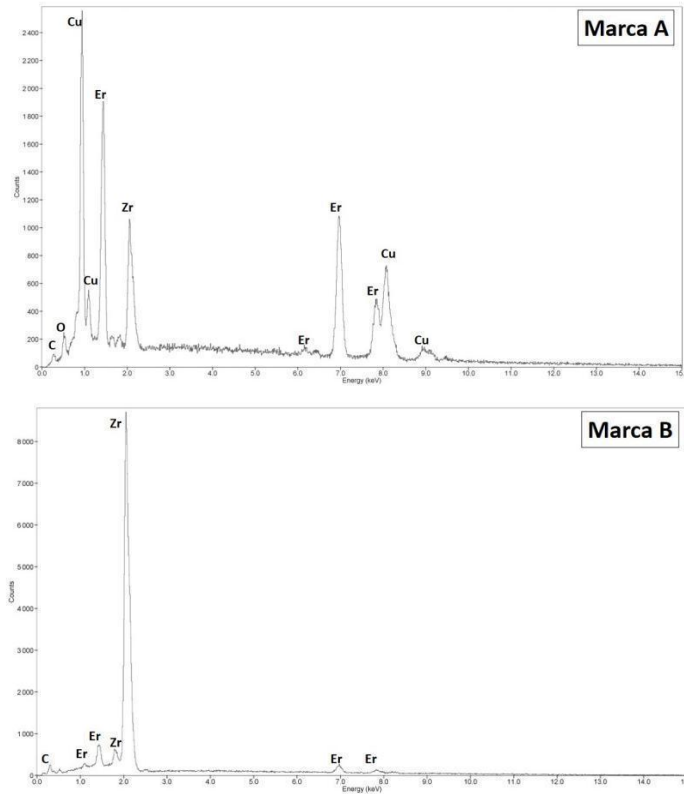


Figura 3-19 Microanálisis a precipitados y matriz Zr.

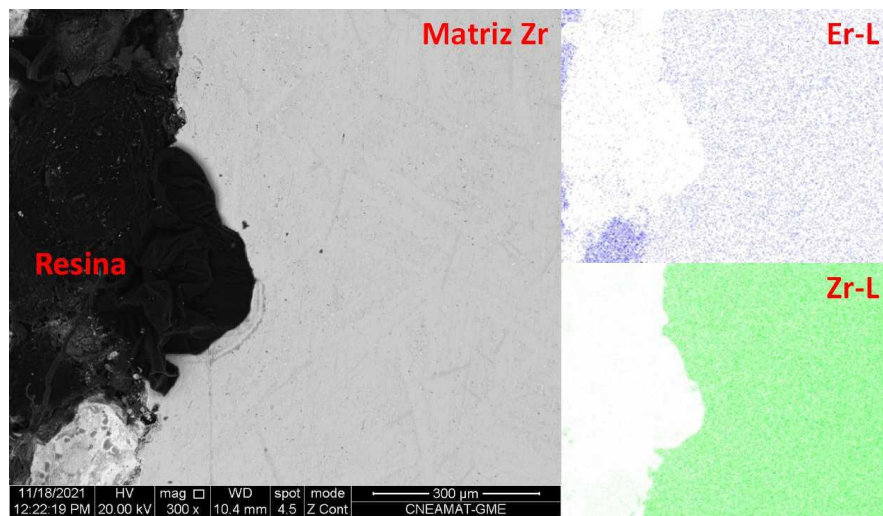


Figura 3-20 Mapeo de los elementos Zr y Er en la zona de interfaz Er-Zr.

A la vista de los resultados obtenidos, se trató de una experiencia de difusión exitosa. Se obtuvo evidencia de la gran movilidad del Er en ambas matrices. Por el contrario, no se detectó penetración de Nb en el Er.

Respecto al Zr, el mismo fue detectado mediante EDS dentro de la matriz Er.

Desde los primeros estudios metalográficos se pudo apreciar el crecimiento de dos fases en el par Er/Zr20Nb, hecho que fue luego confirmado por medio de SEM. Estas fases, de acuerdo a los análisis EDS, son extremadamente ricas en Er, no habiéndose detectado una presencia significativa de Zr o Nb en las mismas.

Por otra parte, en la matriz de Zr se detecta Er en solución sólida y en forma de precipitados. Dado que EDS solo detecta cobre en los precipitados, el mismo podría haber propiciado la precipitación del Er que se encontraba previamente en solución. Esta propuesta se apoya en experiencias previas del grupo [Carricondo 2018] en donde se realizaron pares de difusión Er/Zr pero, utilizando Zr de otra fuente, y no se encontraron precipitados de Er en el Zr.

e. Mediciones LIBS

La técnica Laser Induced-Breakdown Spectroscopy (LIBS) fue utilizada para la obtención de los perfiles de interdifusión. Los barridos fueron realizados tal como se muestran en la Fig 3-29. Se realizaron tres barridos en paralelo a la dirección de difusión y dos barridos a 45° para lograr una mayor densidad de puntos. Se tomó la metodología desarrollada por el equipo de trabajo para otros sistemas [Ararat 2013]. Esta metodología permitió realizar los barridos rápidamente y con poca preparación de la muestra. Cada cordón de mediciones constó de aproximadamente 225 espectros utilizando un paso de 40 μm . Cada espectro analizado corresponde a un promedio de 10 disparos en el mismo punto, después de realizar un primer disparo de limpieza que es descartado.

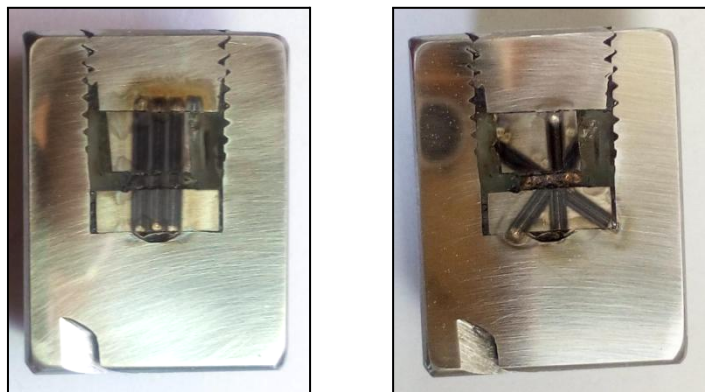


Figura 3-29 Barridos LIBS.

Como se mencionó en el marco teórico, el primer paso para la realización del estudio de difusión por medio de LIBS, es necesario seleccionar las líneas de emisión que se usarán para describir el comportamiento de cada uno de los elementos presentes en el arreglo. Para seleccionar las líneas adecuadas, se obtuvieron espectros correspondientes a Zr, Er y Nb a partir de los materiales utilizados para armar el arreglo tipo sándwich (Fig 3-30).

Los espectros de los elementos puros fueron superpuestos y se estudiaron los picos característicos para cada elemento que pudieran tener baja probabilidad de interferencia al ser medidos juntos. Para considerar como válida una línea de emisión se debe cumplir:

- No generar solapamientos o interferencia con picos del propio espectro o del espectro de otros elementos con los que podría interactuar durante el experimento.
- Tener una intensidad suficiente para poder ser detectada por encima del ruido de fondo, aún cuando su concentración relativa sea baja.

Al superponer los espectros se eligieron las líneas de emisión 369.1nm para el Er, 357 nm para el Zr y 322.4nm para el Nb (Fig 3-31). Estas líneas cumplen con los requerimientos antes citados y, por tanto, se consideran válidas para seguir el comportamiento de los elementos. A partir de estas líneas se obtiene un valor representativo de la concentración relativa de Er a partir de las ecuaciones 27 y 28 [Ararat 2014].

$$\left(\frac{C}{C_0}\right) \propto \left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \text{Ec. 27}$$

$$I_{Er} = \frac{A_{Er}}{A_T} \quad \text{Ec. 28}$$

- I_{Er} : concentración relativa de Er
- A_{Er} : área debajo de la línea 369 nm característica del Er
- A_T : área total ($A_{Er} + A_{Nb} + A_{Zr}$)

Es importante destacar que para hacer uso de la relación de proporcionalidad entre concentración e intensidad (Ec. 27) en el estudio de experiencias de difusión, la misma debe ser constante para todo el rango de concentración estudiado. Hecho que suele verificarse a bajas concentraciones [Miziolek 2006], esto hace de la técnica especialmente adecuada para el estudio, por ejemplo, de la difusión a dilución infinita (trazas del elemento estudiado). Sin embargo, cuando la experiencia involucra un rango de concentraciones más amplio, se debe tener en cuenta el llamado “efecto matriz”: las diferencias de electronegatividad y potencial de ionización entre los componentes atómicos de la muestra suelen dar lugar a fenómenos de competencia que inducen no linealidades en la intensidad de la línea espectral en función de la concentración del elemento.

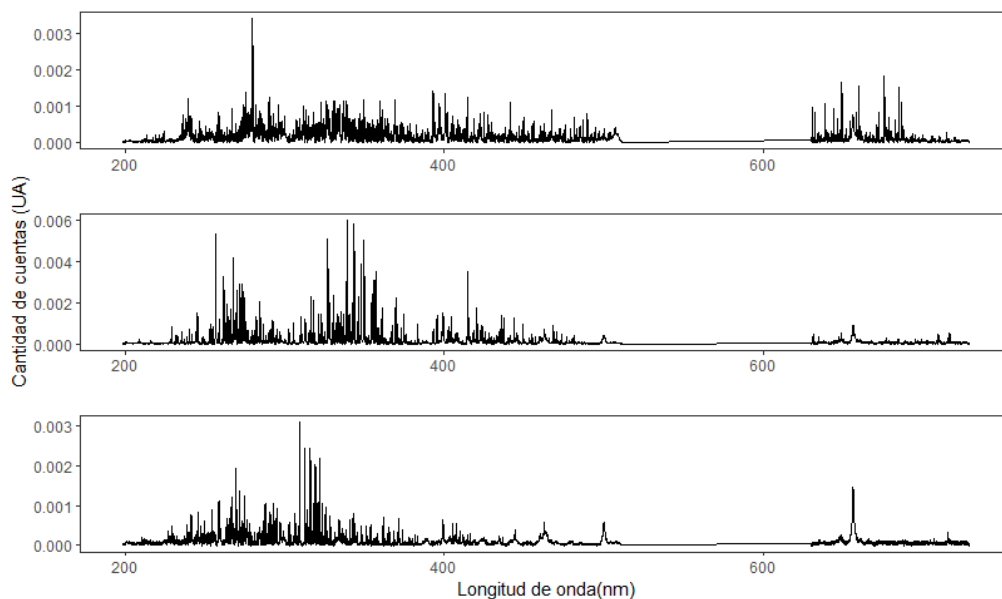


Figura 3-30 Espectros medidos de elementos puros. Er (superior). Nb (centro). Zr (inferior).

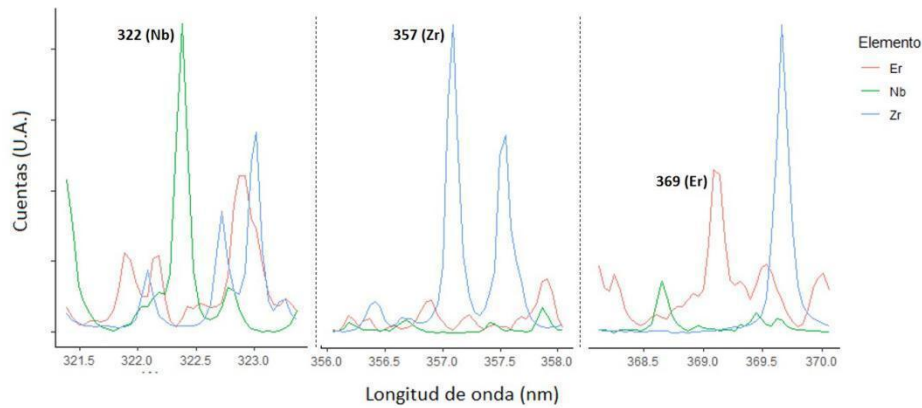


Figura 3-31 Líneas de emisión elegidas.

En la Fig. 3-32 se presentan los perfiles de concentración para Zr, Nb y Er comparados con una micrografía del arreglo. En los perfiles de interdifusión se observa que hubo penetración total del Er tanto en el Zr como en Zr₂₀Nb, confirmando así las observaciones del SEM. Cerca de las interfaces es difícil trazar un perfil de concentración debido al daño en estas zonas producto del corte y posterior preparación metalográfica. En línea con los resultados del análisis EDS, LIBS no detecta Nb en la matriz de Er. Este resultado es muy importante dada la capacidad de LIBS para detectar trazas de elementos. Adicionalmente, LIBS es capaz de separar la detección de Nb y Zr, algo particularmente problemático en las mediciones EDS, en donde las líneas características de estos elementos se encuentran superpuestas. Respecto a la movilidad del Nb, el diagrama Er-Nb presentado por [Love 1961] plantea la inmiscibilidad de estos dos elementos, en consecuencia, la ausencia de Nb en el Er está en armonía con este diagrama. Por otro lado, LIBS identifica Zr en la matriz de Er; este resultado también armoniza con el diagrama de fases presentado en el marco teórico. A 950°C la solubilidad del Zr en Er es de 17%at.

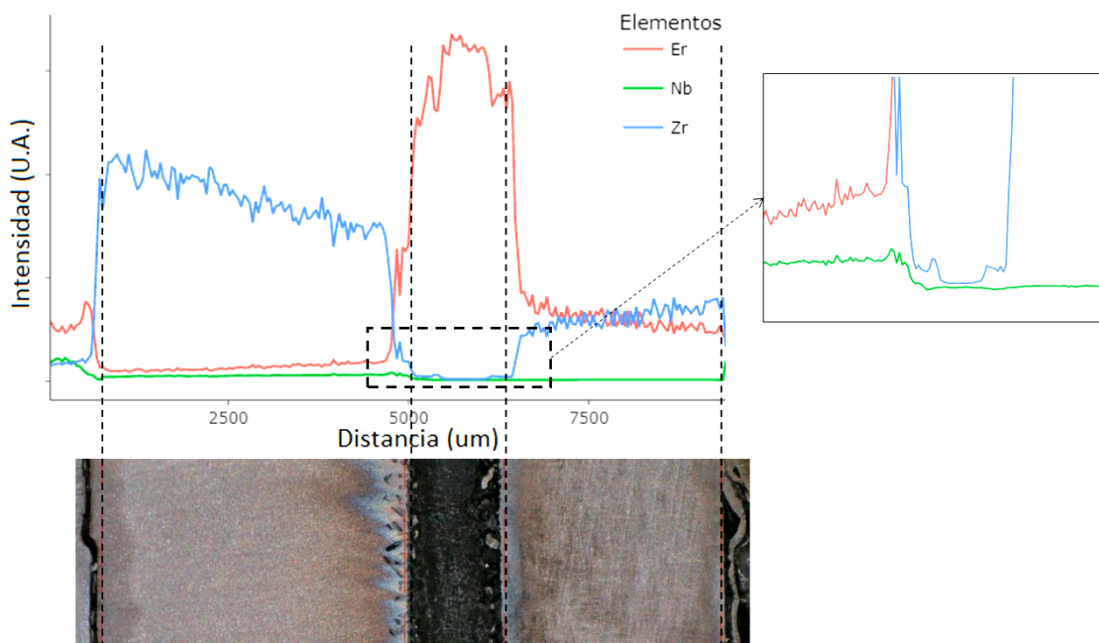


Figura 3-32 Perfiles de concentración de Er, Nb y Zr.

Como se dijo anteriormente, en experiencias de difusión realizadas utilizando la técnica de pares de difusión, el tiempo del tratamiento térmico suele restringirse a valores que garantizan que el material actúa como una muestra semiinfinita. Esto, sumado a la concentración superficial

constante, permite la utilización de la función tipo error como solución a la segunda ley de Fick (ver apartado 2.a.iii) para obtener el valor del coeficiente de difusión propio del caso estudiado.

En el caso de los pares de difusión estudiados en esta tesis, tanto para el par Zr/Er como el par Zr20Nb/Er, el perfil de concentración de Er no muestra una zona de pendiente 0 (Fig 3-33). Este comportamiento sería indicación de que el Er difundió hasta el final de la muestra y, por tanto, ninguno de los pares se comportó como una muestra semiinfinita. Esto se debe a la larga duración del tratamiento térmico. Como referencia, en la tabla 3-3 se presenta el camino cuadrático medio del trazador ⁹⁵Zr en aleaciones Zr-Nb para un tratamiento térmico de 180 días.

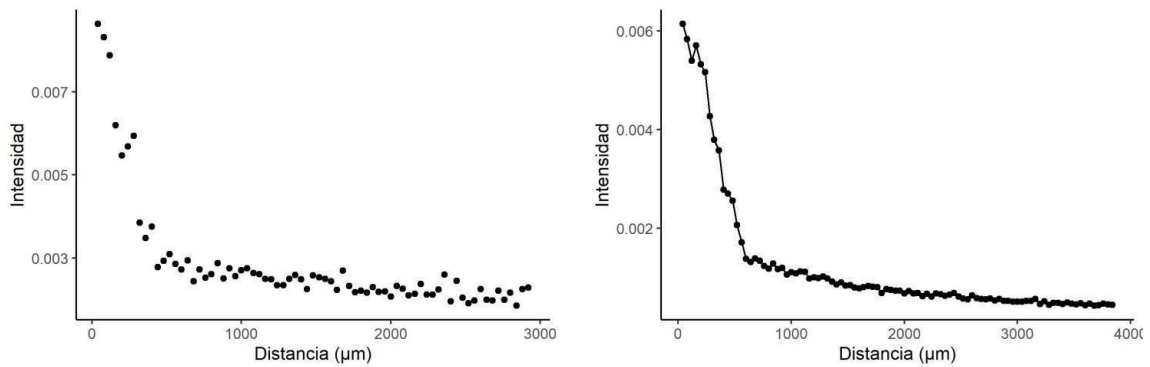


Figura 3-33 Perfil Er en Zr (Izq). Perfil Er en Zr20Nb (Der)

| Temperatura | Difusor | Matriz | $D_{95\text{Zr}}^*$ [m^2/s] (Herzing 1999) | (*) L_{med} [mm] (180 días) |
|-------------------|------------------|------------|---|---|
| 950°C (1223 K) | ⁹⁵ Zr | β Zr | 1E-13 | 2.49 |
| | ⁹⁵ Zr | Zr-5.5Nb | 7E-14 | 2.08 |
| | ⁹⁵ Zr | Zr-16.3Nb | 2.50E-14 | 1.24 |
| | ⁹⁵ Zr | Zr-28.1Nb | 7.00E-15 | 0.66 |

Tabla 3-3 Coeficientes de difusión ⁹⁵Zr en aleaciones Nb-Zr. (*) Camino cuadrático medio.

La metodología normalmente empleada para resolver este tipo de situaciones en las que la muestra no cumple la condición de muestra semiinfinita, consiste en aplicar soluciones reflejadas y resolver para las condiciones iniciales y de contorno correspondientes [Dyment 2002]. Adicionalmente, tal como se dijo en el marco teórico, la solución normalmente utilizada en los casos en que la concentración superficial permanece constante es una función tipo error. Sin embargo, utilizando soluciones reflejadas de la función error para las condiciones del par de difusión aquí estudiado se genera una situación en la que no es posible mantener constante el valor de la concentración superficial ($C_s = f(t)$). Esta situación hace necesaria la utilización de la solución general a la segunda ley de Fick para difusión unidireccional en sólidos finitos (Ver apartado 2.a.iii). En la Fig. 3-34 se observa que al aplicar una solución reflejada la situación a resolver es simétrica y cumple con las condiciones planteadas para sólidos finitos presentadas en el marco teórico. por lo que es posible la utilización de la función tipo desarrollo en serie de Fourier senoidal de la solución general (Ec. 27).

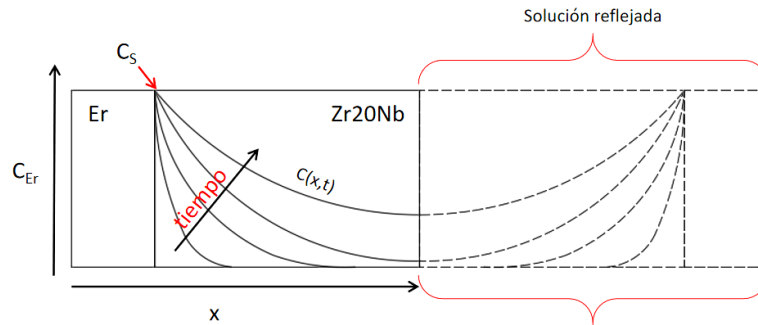


Figura 3-34 Esquema de perfil de difusión a resolver.

Las condiciones iniciales y de contorno para el problema esquematizado en la Fig. 3-34 son:

- $C = 0$ si $0 < x < L$ para $t = 0$
- $C = C_s$ si $x = 0, L$ para $t > 0$

aplicando estas condiciones a la Ec. 27, se obtiene:

$$C(x, t) = C_0 \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^N \frac{1}{2n+1} \text{sen} \left(\frac{(2n+1)\pi x}{L} \right) e^{-(n\pi/L)^2 D t} \right) \quad \text{Ec. 30}$$

En donde

C_s ... Concentración superficial

D Coeficiente de difusión

N Número de términos de la serie trigonométrica

luego, haciendo uso de la Ec. 30 podemos escribir

$$\frac{I_{Er}(x,t) - I_{fondo}}{I_{Er_s}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^N \frac{1}{2n+1} \text{sen} \left(\frac{(2n+1)\pi x}{L} \right) e^{-(n\pi/L)^2 D t} \quad \text{Ec. 31}$$

En dónde I_{Fondo} corresponde a la intensidad de la línea espectral cuando la concentración de Er es 0. Sin embargo, en la experiencia estudiada no fue posible obtener este valor ya que se encontró Er en toda la muestra (en ambos pares). Como primera aproximación a la solución del problema consideraremos I_{Fondo} como 0, situación que luego corregiremos usando datos medidos con microsonda.

Dada la dispersión en los datos (más adelante se usará también para ajustar datos de la microsonda/WDS), se desarrolló un algoritmo que permite variar los datos de C_s y D hasta lograr el mejor ajuste. Tanto en los datos del lado Er/Zr como en los de Er/Zr20Nb, los mismos se ajustaron utilizando 100 términos ($N=100$) para la serie trigonométrica.

En la Fig. 3-35 se presenta el ajuste de los datos LIBS para el perfil de Er en Zr. El ajuste presentado en la figura corresponde a un $D_{Er-Zr} \leq 2.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$; el símbolo menor o igual indica que, al no haberse podido descontar el fondo, el valor obtenido puede estar siendo sobreestimado, el igual correspondería sólo si el valor del fondo fuese realmente cero. Comparando este resultado con el coeficiente de autodifusión del Zr a 950°C , puede observarse que el valor obtenido se encuentra dentro del orden de magnitud (tabla 3-3). Considerando la magnitud de este coeficiente, este resultado podría deberse a un mecanismo de difusión sustitucional del Er en la matriz Zr.

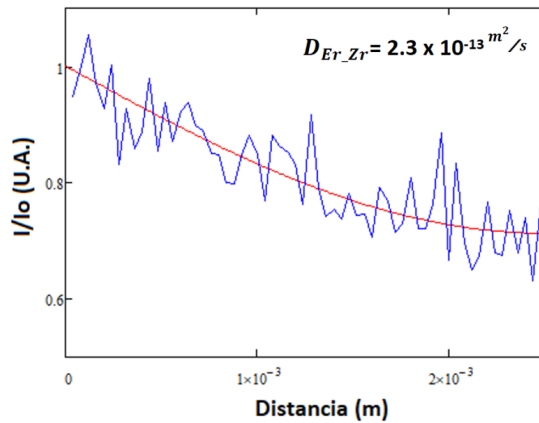


Figura 3-35 Ajuste datos LIBS Er en Zr mediante solución general.

Continuando con el análisis de los datos LIBS, se procedió a ajustar el perfil de concentración de Er en la matriz Zr20Nb utilizando la misma metodología antes descrita. El ajuste de los datos utilizando la serie trigonométrica se muestra en la Fig. 3-36. En este caso, dado que se produjo el crecimiento de al menos una fase intermedia de gran espesor (precipitados), no es posible hablar de un coeficiente de difusión. Por lo tanto, aunque la metodología fue la misma que para el par Er/Zr, se refiere al resultado como coeficiente de reacción-difusión y se denomina k_{RD} . El mejor ajuste se logra para $k_{RD,Zr20Nb}^{Er} \leq 3 \times 10^{-13} \frac{m^2}{s}$. Este resultado también se encuentra en el orden de magnitud del coeficiente de autodifusión del Zr a 950°C.

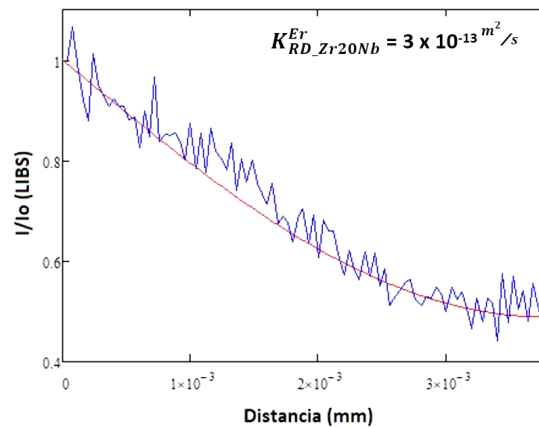


Figura 3-36 Ajuste datos LIBS Er en Zr20Nb mediante solución general.

Comparando D_{Er-Zr} y $k_{RD,Zr20Nb}^{Er}$ se observa que son similares. Obviando el hecho de que hubo crecimiento de una nueva fase en la matriz Zr20Nb, y considerando que a 950°C tanto el Zr como la aleación Zr20Nb se encuentran en fase cúbica, podríamos suponer difusión sustitucional para ambas matrices. Esto explicaría que en ambos casos se haya obtenido prácticamente el mismo coeficiente de difusión. Sin embargo, [Herzing 1999] estudio la difusión de ^{95}Zr y ^{95}Nb en aleaciones Zr-Nb partiendo de Zr puro y luego aumentando el contenido de Nb hasta 28.1%at, y, para ambos difusores, observó que el aumento en el contenido de Nb en la aleación disminuyó su movilidad hasta en un orden de magnitud.

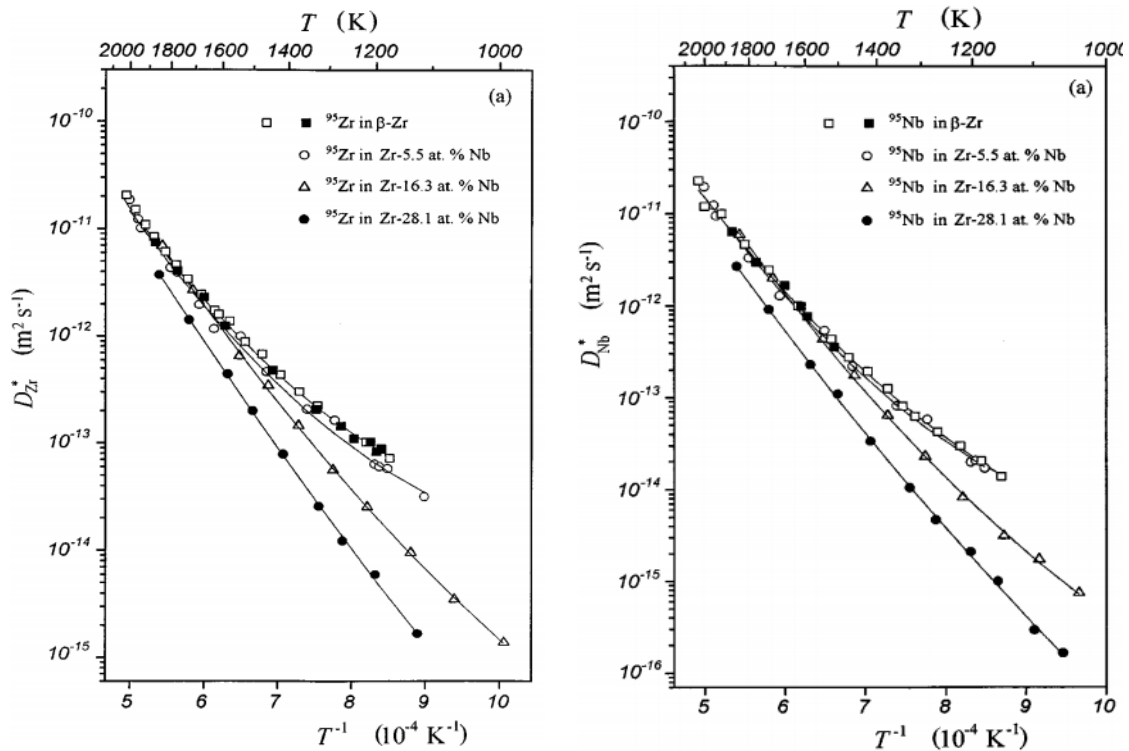


Figura 3-37 Dependencia de la temperatura de coeficientes de difusión de ^{95}Zr (izq) y ^{95}Nb (der) en aleaciones Zr-Nb.

f. Microsonda - WDS

Estudios puntuales

Para finalizar la caracterización del arreglo de difusión, fue posible la utilización de una microsonda electrónica (EPMA por sus siglas en inglés) y la técnica WDS para realizar análisis elemental (Wavelength-dispersive spectroscopy). El equipo utilizado fue una microsonda SXFive perteneciente al Departamento de Transformaciones y Propiedades de la Gerencia de Materiales. Al momento de solicitar turno para el análisis con microsonda (en adelante WDS), la misma no contaba con un patrón de Erblio para realizar la cuantificación del mismo en el arreglo tipo sándwich. Por tanto, el patrón de Er utilizado para las mediciones fue preparado a partir del mismo Er utilizado en la preparación de los pares de difusión.

Como se mencionó en el apartado dedicado a los análisis con el SEM, el arreglo sufrió gran deterioro durante los primeros estudios. Una vez realizados los estudios por medio de microscopía electrónica, la resina que envolvía los materiales del arreglo sufrió una fuerte degradación. En un intento por reacondicionar la resina alrededor del arreglo, los materiales se deslizaron dentro de la prensa. Producto de este deslizamiento y del tiempo disponible para la culminación del trabajo, el estudio con microsonda debió limitarse a la matriz Zr20Nb, quedando para un trabajo futuro la cuantificación del Er en la matriz Zr. En la Fig. 3-38 se observa el deterioro sufrido por el arreglo.

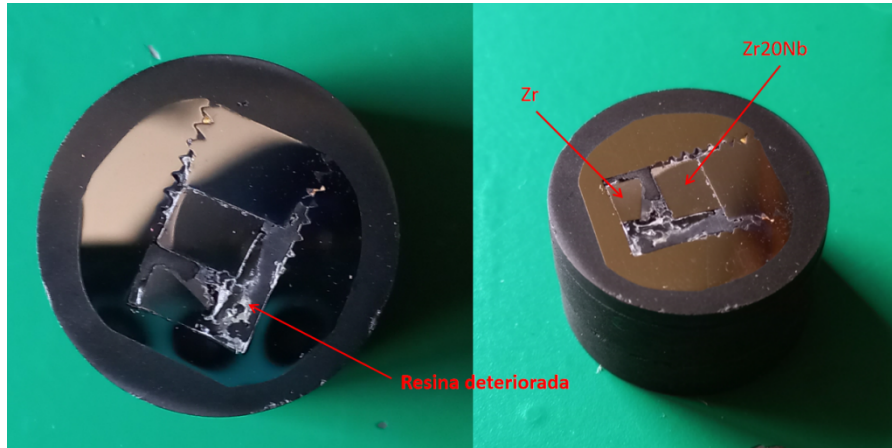


Figura 3-38 Deterioro en el arreglo de difusión.

Para caracterizar el arreglo mediante microsonda primero se realizó la medición de composición en 5 puntos representativos de los fenómenos de crecimiento de fase observados en la interfaz Er/Zr20Nb. Los resultados se muestran en la Fig. 3-39.

Analizando primero los resultados obtenidos en los puntos 1, 3 y 5 (zonas grises), se observa que las mediciones, en primera instancia, parecen correctas; en primer lugar, el total de la suma de las concentraciones de los distintos elementos se encuentra en $100\% \pm 1\%$, además, las mediciones de concentración para los elementos Zr y Nb son cercanas al valor nominal (80%Zr y 20%Nb). Por el contrario, al medir la composición de las zonas blancas (ricas en Er), se encontró que la suma de los elementos medidos no totalizó 100% (82% para el punto 2 y 81% para el punto 4).

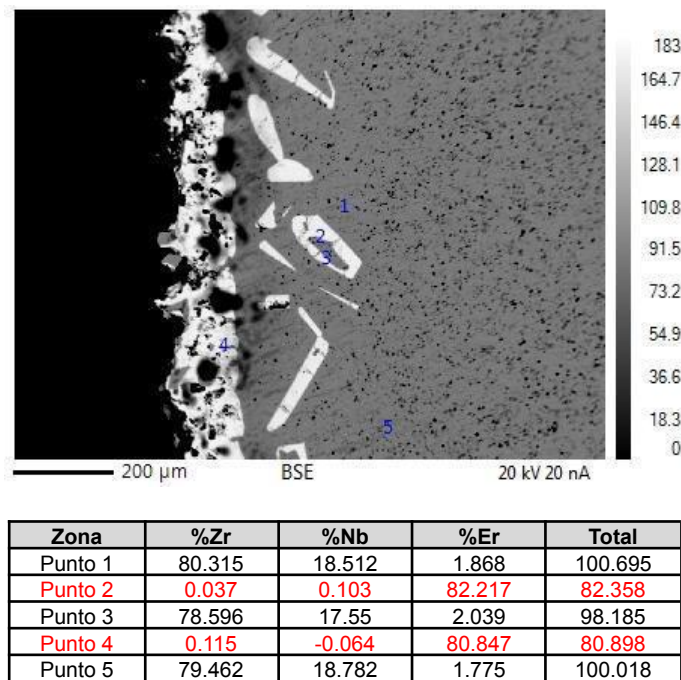


Figura 3-39 Composición medida con microsonda/WDS. % en peso. Micrografía en modo electrones retrodifundidos.

Como primera hipótesis se planteó la contaminación del arreglo durante la preparación del mismo, por lo que uno o varios elementos estarían siendo excluidos de la medición. Pero, luego de revisar el patrón de Er utilizado para realizar las mediciones por medio de WDS, se encontró que el mismo contenía oxígeno. El oxígeno introduce un error en las mediciones de las concentraciones de Er en la muestra, sin embargo, debido a los plazos disponibles para la entrega de este trabajo,

se presentan los resultados obtenidos. Dada la presencia de oxígeno en el patrón, las concentraciones de Er reportadas en este apartado deben ser interpretadas de forma cualitativa. Al momento de la entrega de este informe, se está avanzando en la preparación de patrones de Er libre de oxígeno.

En este punto es importante comparar estos resultados con los obtenidos a través de las distintas técnicas usadas para estudiar el par Er/Zr20Nb. Respecto al crecimiento de las fases A y B en la interfaz Er/Zr20Nb, en algunas de las micrografías SEM y microscopía óptica, se detectaron puntos de contacto entre estas fases (Fig. 3-40), por lo que podría tratarse de la precipitación de la fase originalmente creciendo en la dirección de ID. Dado que se trata de un sistema ternario, los grados de libertad permiten el crecimiento de zonas bifásicas. Adicionalmente, a pesar de tratarse del sistema ternario Er-Nb-Zr, la detección de oxígeno en las fases A y B mediante espectros EDS y los problemas encontrados en el Er durante las mediciones WDS, arrojan indicios sobre la posible formación de fases complejas pertenecientes al cuaternario Er-Nb-O-Zr.

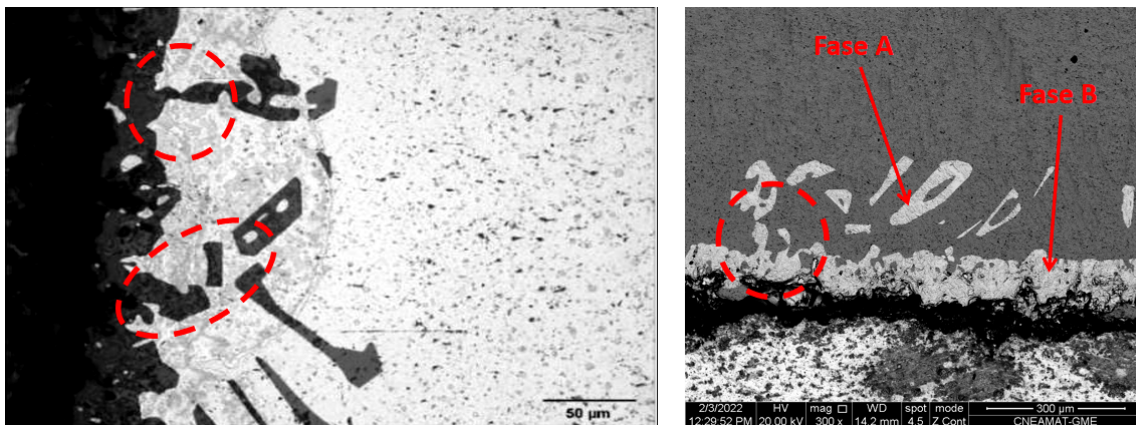


Figura 3-40 Crecimiento de fases en la interfaz Er/Zr20b. Microscopía óptica (Izq) SEM/Electrones retrodifundidos (Der) .

Perfil de Concentración de Er

Aprovechando las capacidades del equipo para realizar barridos y que la cantidad de Er en la muestra es lo suficientemente grande como para ser detectable por la microsonda, se realizó uno en la dirección de difusión de la misma manera en que se realizó utilizando el LIBS. Cabe mencionar que LIBS tiene una sensibilidad de unos pocos ppm atómicos, por lo que se pueden realizar mediciones en experimentos de difusión a dilución infinita que no son posibles con WDS; en este caso al estudiar difusión en muestras masivas, donde las cantidades de difundente son del orden del por ciento, es posible medir con las dos técnicas, comparación que resulta ser una novedad presentada por primera vez en esta tesis.

Este barrido permitió la obtención de un perfil de concentración de Er en la matriz Zr20Nb. Luego, utilizando la misma metodología empleada para hallar el coeficiente de difusión de Er en Zr20Nb mediante los perfiles LIBS, se halló un coeficiente de difusión para los datos obtenidos por medio de WDS. En la Fig. 3-41 se observa que el perfil presenta el mismo comportamiento que el perfil hallado por medio de LIBS, en donde el Er llega al final de la muestra.

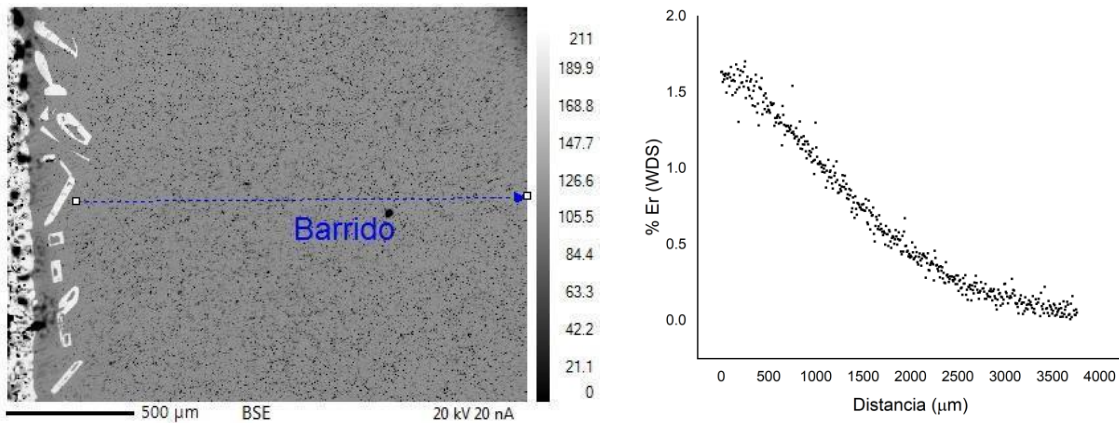


Figura 3-41 Perfil de concentración de Er (500 puntos).

El coeficiente de reacción-difusión obtenido, ajustando la serie trigonométrica con 100 términos, es

$$k_{RD-Zr20Nb}^{Er} = 7.5 \times 10^{-14} \frac{m^2}{s}$$

Este coeficiente se encuentra en gran acuerdo con los valores reportados por [Herzing 1999] (ver Fig 3-37) para los trazadores ^{95}Zr y ^{95}Nb en aleaciones Zr-Nb. A pesar de la simplificación hecha en este modelo (dejando fuera a la franja con la fase precipitada), este resultado apunta fuertemente en dirección de un mecanismo sustitucional para la difusión de Er en la matriz Zr20Nb. Herzing reporta un valor aproximado de $3 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ para la difusión de Zr en Zr16Nb. En la Fig 3-42 se muestra el modelo y los datos de concentración normalizada (C/C_0). En esta figura se aprecia un importante cambio en el comportamiento de la concentración de Er en la zona adyacente a los precipitados, este comportamiento posiblemente sea consecuencia del crecimiento de precipitados ricos en Er y el consecuente empobrecimiento de las zonas adyacentes a estos (Fig. 3-43).

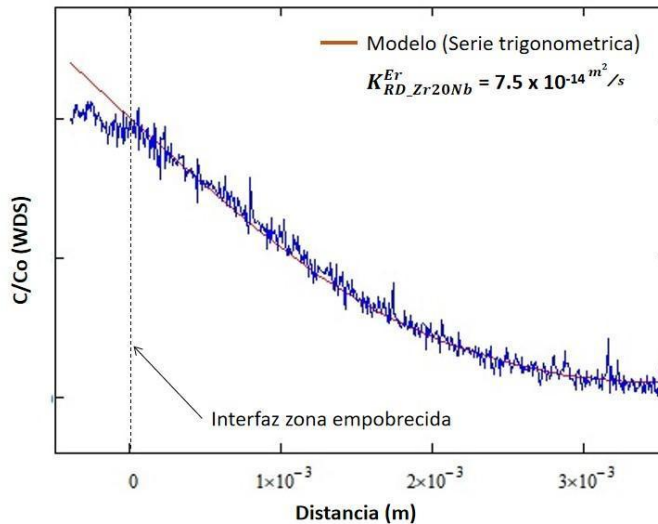


Figura 3-42 Ajuste de datos WDS de Er en Zr20Nb mediante solución general.

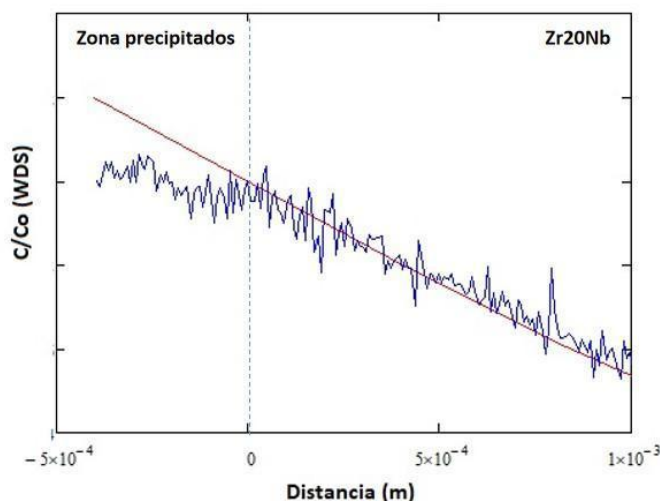


Figura 3-43 Zona empobrecida en Er alrededor de los precipitados.

g. Comparación de los resultados LIBS y WDS

En la tabla 3-8 se comparan los coeficientes obtenidos a partir de los perfiles LIBS y WDS. En ambos casos el coeficiente se obtuvo empleando la misma metodología; ajustando una serie trigonométrica con 100 términos para los datos obtenidos a partir de la línea que separa la matriz Zr20Nb y la zona en donde se detectaron los precipitados. Esta simplificación introduce un error en la obtención del coeficiente de difusión ya que se fija el 0 de coordenadas en la línea mencionada, sin embargo, nos permite comparar las técnicas LIBS y WDS con el objetivo de ganar información acerca de la relación entre intensidad y concentración real de los elementos estudiados.

| Técnica | $k_{RD, Zr20Nb}^{Er}$ [m ² /s] |
|----------------|---|
| LIBS | $\leq 3 \times 10^{-13}$ |
| Microsonda/WDS | 7.5×10^{-14} |

Tabla 3-8 Coeficientes de reacción difusión LIBS y microsonda.

Como se mencionó anteriormente, el uso de la técnica LIBS para la medición de coeficientes de difusión se justifica en la relación de proporcionalidad existente entre la concentración real del elemento estudiado y la intensidad de sus líneas espectrales [Ararat 2014]. Sin embargo, esta relación es hoy un tema de estudio abierto, existiendo fenómenos que afectan al comportamiento de la intensidad del elemento. Resulta particularmente interesante el llamado efecto matriz. De acuerdo a este fenómeno, un elemento presente en dos muestras de distinto material, pero, con la misma concentración, presentaría intensidades diferentes en los correspondientes espectros. Más importante aún, este efecto puede manifestarse incluso al variar la proporción de los elementos del medio y manteniendo constante la del elemento de interés [Miziolek 2006]. Por esta razón, el método más utilizado para realizar análisis cuantitativo mediante LIBS es la utilización de curvas de calibración. Para rangos de concentración cortos, este comportamiento se ve bien descrito por una recta (Ec. 32).

$$I_{elemento} = m C_{elemento} + b \quad \text{Ec. 32}$$

En el caso del estudio de la difusión mediante la técnica de pares masivos de difusión, las experiencias generalmente se realizan utilizando muestras de longitudes tal que, para los tiempos del experimento, se comporten como muestras semiinfinitas. Esto permite que el término b sea

simplificado en la Ec. 32 al restar el valor de la intensidad cuando la concentración del elemento difundente es cero (fondo del espectro). Quedando la relación entre intensidad y concentración:

$$I_{\text{elemento}} = m C_{\text{elemento}} \quad \text{Ec. 33}$$

Por ejemplo, en el caso de soluciones tipo función error, y siempre que no se presente efecto matriz en el rango de composiciones estudiada (cambio en la pendiente), la relación anterior nos permite establecer:

$$\frac{C(x,t)}{C_s} = \frac{I(x,t) - I_{\text{Fondo}}}{I_s} = \text{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad \text{Ec. 34}$$

Expresión que permite obtener fácilmente el coeficiente de difusión a partir de un perfil LIBS. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, en la experiencia desarrollada en este trabajo los pares de difusión no se comportaron como muestras semiinfinitas; la concentración en el extremo de la matriz Zr20Nb es mayor a 0 de acuerdo a las mediciones de LIBS y de WDS. Esto imposibilitó la sustracción de I_{Fondo} a los datos obtenidos, y, en consecuencia, llevó a la posible sobrestimación del coeficiente de reacción-difusión k_{RD} .

El objetivo en este apartado es, como se mencionó anteriormente, obtener información sobre la sobrestimación del coeficiente k_{RD} y, más importante aún, de la relación existente entre la concentración real y la intensidad de la línea espectral del Er y verificar si el efecto matriz es despreciable o no en nuestro sistema. Para esto se tomaron los datos obtenidos de la microsonda/WDS y se los utilizaron para obtener una curva de calibración (I_{Er} vs %Er). Aunque los datos WDS presentan cierto error producto de la presencia de oxígeno en el patrón, los mismos son representativos de la concentración real y, por tanto, de la distribución real del Er en la matriz Zr20Nb.

Los barridos LIBS y WDS fueron realizados a distintos pasos, en consecuencia, para la construcción de la curva de calibración, se tomó como referencia el extremo de la muestra Zr20Nb y se registró la concentración de Er reportada por WDS (%Er) y la Intensidad LIBS (I_{Er}) en los puntos en que las coordenadas X_{LIBS} y X_{WDS} coincidieron. En la Fig 3-44 se presenta la curva de calibración obtenida y los parámetros de ajuste de la misma.

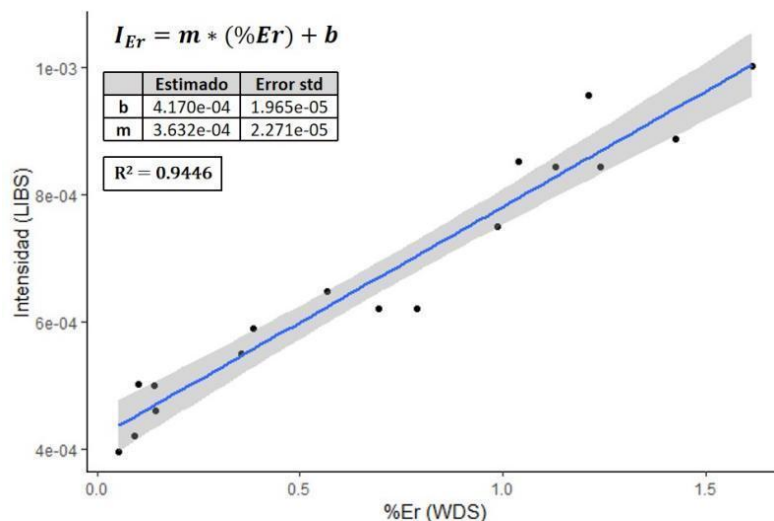


Figura 3-44 Recta de calibración LIBS vs Microsonda/WDS.

La característica más importante de la figura anterior es el carácter lineal de la relación entre I_{Er} y %Er para todo el rango de concentración estudiado. Esto confirma la suposición hecha no solo en este trabajo, sino también en trabajos previos desarrollados por la división, sobre la proporcionalidad entre intensidad de la línea espectral y concentración real del elemento estudiado. Adicionalmente, muestra que la relación lineal, en algunos materiales, podría extenderse al rango de porcentos y no solo a trazas del elemento como hasta ahora se supuso. Este es un dato importante ya que nos permite afirmar que, en este tipo de aleaciones de Zr, la aplicación de LIBS a experiencias de difusión química puede hacerse en forma análoga al caso de la difusión a dilución infinita.

En la Fig 3-45 se comparan los perfiles de concentración normalizados obtenidos por WDS y LIBS una vez convertidos los datos por medio de la curva de calibración obtenida. En este gráfico, como se esperaba dada la relación lineal entre LIBS y %Er, el perfil LIBS describe el mismo comportamiento que el perfil de concentración WDS. De esta manera, los coeficientes de reacción-difusión obtenidos mediante ambas técnicas son similares. En la Fig. 3-46 se presentan los datos LIBS convertidos a concentración de Er y el modelo ajustado con un el coeficiente $k_{RD,Zr20Nb}^{Er} \leq 7.5 \times 10^{-14} \frac{m^2}{s}$.

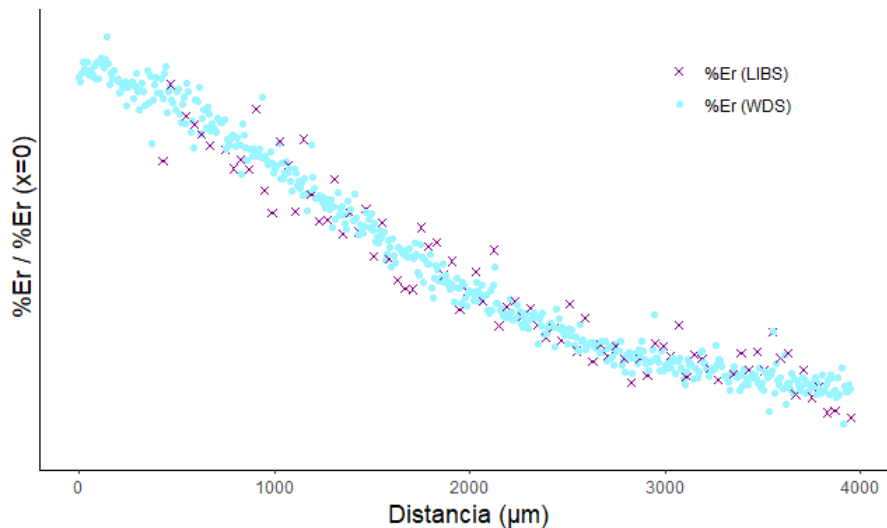


Figura 3-45 Comparación perfiles LIBS y WDS.

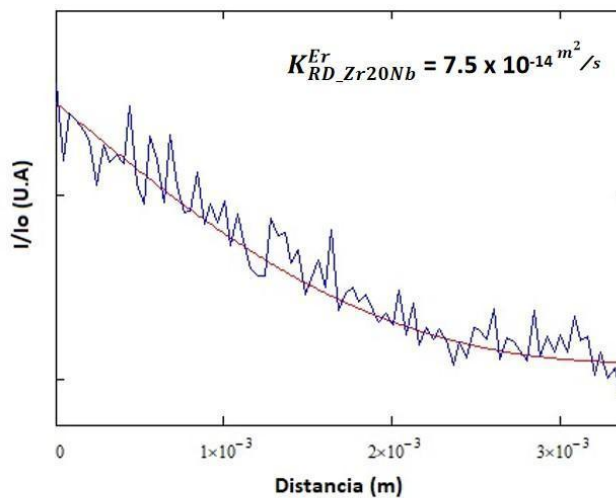


Figura 3-46 Ajuste datos LIBS corregidos.

h. Conclusiones Particulares de este Apartado

Para la caracterización de los fenómenos ocurridos durante la experiencia de reacción-difusión en los pares Er/Zr y Er/Zr20Nb se utilizaron las técnicas LIBS, análisis metalográfico, SEM/EDS y microsonda/WDS. Cada una de ellas aportó información valiosa, desde distintos ángulos, para la comprensión de los fenómenos observados. Además de la utilización de las técnicas de caracterización, se adquirió experiencia sobre la manipulación de tierras raras, preparación de pares de difusión y tratamientos térmicos.

La técnica LIBS permitió estudiar la movilidad de los elementos presentes. Aportó información valiosa sobre la baja solubilidad del Nb en Er; el mismo no fue identificado fuera de la matriz Zr20Nb, esto a pesar del prolongado tratamiento térmico. Este resultado se encuentra en concordancia con lo descrito en el diagrama de fases Er-Nb y tiene importantes implicaciones tecnológicas; por ejemplo, en el caso de aleaciones en contacto conteniendo estos elementos, los mismos se mantendrían estables por un largo periodo de tiempo.

LIBS arroja más información sobre la solubilidad y la gran movilidad que presenta el sistema Er-Zr. Se detectó Er en todo el volumen de Zr y se obtuvo un valor para el coeficiente de ID de Er en Zr. Este es del mismo orden de magnitud, pero ligeramente superior al coeficiente de autodifusión de Zr. La falta de crecimiento de fases en la interfaz Er/Zr armoniza con lo descrito en el diagrama de fases propuesto por [Jourdan 2010] en donde el Er tendría una solubilidad en Zr a 950°C (β Zr) de aproximadamente 7%at.

Respecto al par Er/Zr20Nb, desde el inicio las observaciones SEM y los análisis metalográficos dejaron claro que el fenómeno a estudiar en la interfaz no se trataba de una experiencia de difusión a dilución infinita, sino que, por el contrario, se habían desarrollado importantes procesos de interdifusión y transformaciones de fase. Estos fenómenos son un gran ejemplo de procesos de reacción-difusión, logrando altas concentraciones y crecimiento de fases intermedias [Dyment 2002]. Las observaciones por medio de microscopía óptica y electrónica mostraron el crecimiento de dos fases en la interfaz Er/Zr20Nb, ambas siendo extremadamente ricas en Er, de acuerdo a las mediciones LIBS, EDS y WDS. En relación al estudio de la ID en este par, teniendo en cuenta el crecimiento de fases observado, se realizaron simplificaciones que permitieron obtener un valor representativo de la experiencia de reacción-difusión observada ($k_{RD,Zr20Nb}^{Er} = 7.5 \times 10^{-14} \frac{m^2}{s}$).

El coeficiente $k_{RD,Zr20Nb}^{Er}$ se obtuvo sin tomar en cuenta la reacción encontrada en la interfaz. Para caracterizar correctamente este proceso de reacción-difusión sería necesaria la inclusión en el modelo de un término descriptivo de la cinética de la transformación observada. Sin embargo, la obtención de los datos necesarios para describir este proceso involucraría la realización de experiencias de difusión más cuidadosas que están fuera de los tiempos disponibles para la realización de este trabajo. Aun así, el coeficiente $k_{RD,Zr20Nb}^{Er}$ se encuentra en el orden de magnitud del coeficiente de autodifusión a la temperatura del tratamiento. En particular, el $k_{RD,Zr20Nb}^{Er}$ obtenido se encuentra en gran acuerdo con los datos reportados por [Herzing 1999] para la difusión de Zr en aleaciones Zr-Nb, lo que apunta a un proceso de difusión sustitucional.

La comparación entre los datos obtenidos por LIBS y WDS, permitió estudiar la relación entre la intensidad de la línea espectral de Er y la concentración real del mismo. Los resultados obtenidos confirmaron la suposición de la relación lineal entre intensidad y concentración para todo el rango estudiado y validan a la técnica LIBS para su uso no solo en experiencias de difusión, sino, además, para la caracterización de materiales en general.

Debido al deterioro del arreglo no fue posible realizar mediciones mediante microsonda en la interfaz Er/Zr, lo que habría aportado información muy valiosa sobre la solubilidad del Er en Zr a 950°C. Sin embargo, es un trabajo que se prevé realizar en el futuro. Además de lo anterior, un perfil de concentración de Er en Zr permitirá realizar un análisis similar al realizado en la matriz Zr20Nb sobre la relación entre la intensidad LIBS y la contenido real de Er. Dos puntos importantes podrían ser estudiados a partir de esta experiencia; primero, dado que las señales LIBS podrían sufrir de efecto matriz, permitiría obtener información sobre si dicho efecto puede ser despreciado también en la matriz Zr, segundo, permitiría observar si el Er presenta el mismo comportamiento que el Zr y el Nb en relación a la disminución de su movilidad con el aumento de Nb en solución.

SEM permitió la identificación de Cu como contaminante en el Zr utilizado, aunque esto introdujo cierto error en los resultados obtenidos, reviste gran interés tecnológico. Recordando los resultados obtenidos (ver Fig 3-18), el Cu se encontró solo en los precipitados de Er observados en la matriz Zr lo que podría sugerir que el Cu ayudó a la formación de los mismos. En consecuencia, podría estudiarse si el Cu es útil como elemento con potencial para realizar control de precipitados de Er en aleaciones base Zr. Esta propuesta encuentra soporte en experiencias previas [Carricondo 2018, Iofrida 2018] de pares de difusión Er/Zr en las que se utilizó Zr de otras fuentes (libre de Cu) y no se detectó la formación de precipitados de Er.

4. ESTUDIO DE ALEACIONES Zr-Er-Nb

En este apartado se describe el trabajo realizado para comenzar a estudiar experimentalmente el diagrama de fases Er-Nb-Zr. Utilizando un horno de arco se prepararon dos aleaciones que luego fueron sometidas a tratamientos térmicos de homogeneización por 16 meses (este tiempo fue posible en virtud del paréntesis forzado por la pandemia COVID-19). Para el estudio de las aleaciones se utilizaron las técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. El objetivo principal con el estudio de aleaciones Er-Nb-Zr, dada la falta de información publicada para este sistema, fue obtener datos sobre la estabilidad de las fases presentes a 800°C y, además, su relación con lo observado en el arreglo de difusión.

a. Preparación de Muestras

Tomando como referencia trabajos previos del grupo se decidió preparar un botón de Zr-Er-Nb (botón 1) y someterlo a un tratamiento térmico a temperatura constante. El objetivo era estudiar las fases que pudiera presentar el mismo y su relación con lo observado en el arreglo de difusión. Este botón fue calculado para tener una composición de 21% Er, 16% Nb y 63% Zr (en masa), y se fundió a partir de Zr20Nb y Er puro. Los materiales fueron fundidos utilizando horno de arco, atmósfera de argón y crisol de cobre. El botón se giró y refundió en repetidas ocasiones para integrar correctamente todos los elementos. Una vez fundido el botón 1, se corta el mismo a la mitad. Una de las mitades sería estudiada con microscopio óptico y SEM (estudio as-cast). La mitad restante fue sometida a un tratamiento térmico de homogeneización, y, una vez finalizado, se realizó su caracterización por medio de microscopía óptica, SEM y difracción de rayos X.



Figura 4-1 Preparación del botón 1 en horno de arco.

b. Estudios As-Cast

En la Fig. 4-2 se muestran micrografías ópticas de la parte del botón 1 sin homogeneizar (botón 1 As-Cast). El botón fue incluido en resina conductora, previendo estudios SEM, y la superficie fue preparada utilizando papel esmeril. Como paso de pulido final se utilizó dicromato de potasio en cenizas y solución de HF 0.05% en agua destilada. En las micrografías se observa una microestructura de tipo dendrítica. Además, se observa lo que podría ser macrosegregación y microsegregación. Estas características no fueron inesperadas dado el tipo de proceso de fundición utilizado.

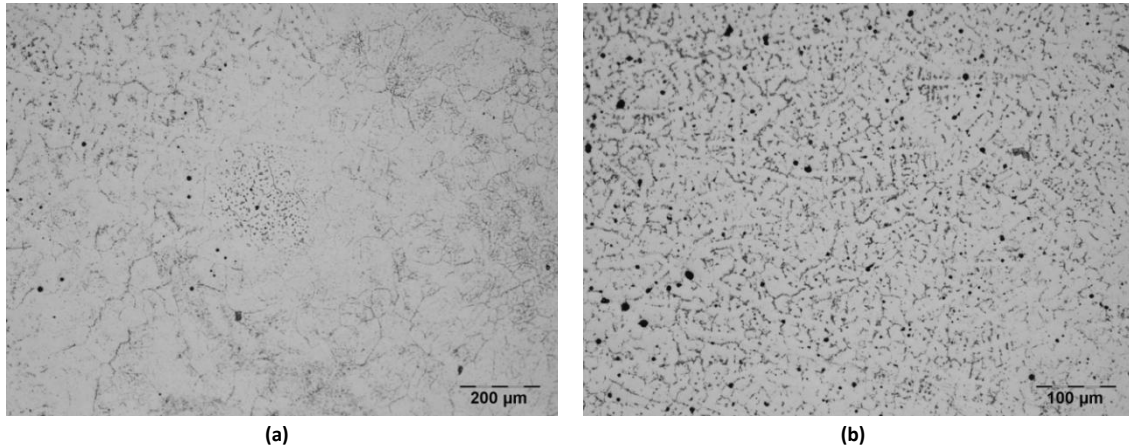


Figura 4-2 Micrografías ópticas del botón 1.

Siguiendo con el estudio de la parte del botón 1 As-Cast, se estudió la misma por medio de SEM. En la Fig. 4-3 se muestran algunas micrografías obtenidas en modo de electrones retrodifundidos. De la misma forma que en las micrografías ópticas, se aprecia una microestructura de tipo dendrítica (estructura típica encontrada en aleaciones obtenidas por fundición en horno de arco). Además, se observa la precipitación de una fase en borde grano (marca A). Esta fase era removida durante la preparación metalográfica del botón, por lo que se presume una dureza elevada. Adicionalmente, al presentar una coloración más clara, se esperaba que ésta fase fuese rica en Er. Al observar estas estructuras con mayor aumento, se revela una segunda fase en forma de agujas o listones (marca B) alrededor de la fase originalmente observada en borde de grano. Esta fase también tendría un contenido de Er superior al contenido en el volumen del grano.

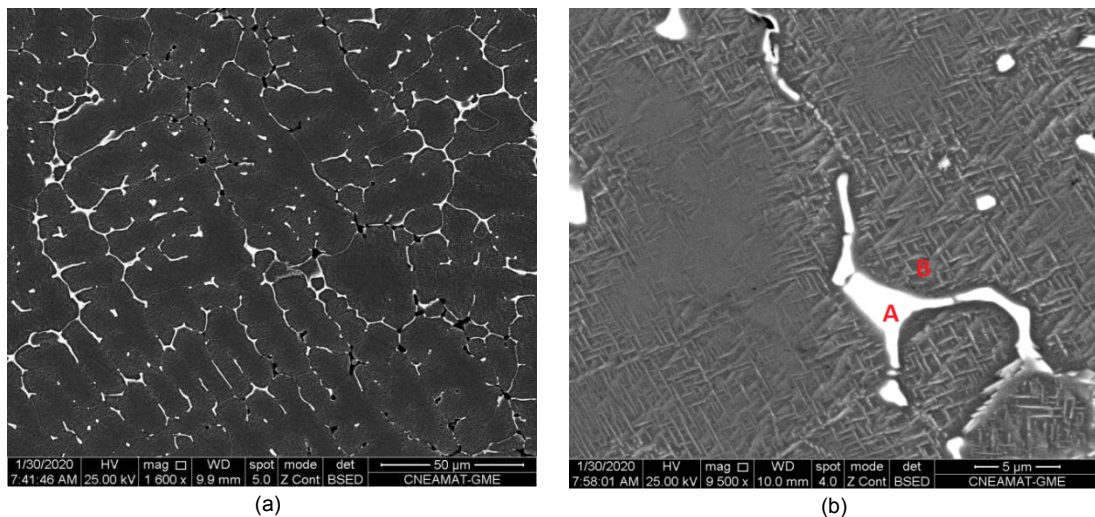
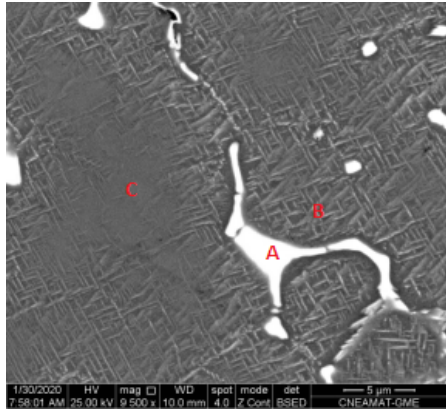


Figura 4-3 Micrografía SEM. Modo electrones retrodifundidos.

Para complementar las observaciones anteriores se realizó microanálisis (EDS) en tres puntos que corresponden a los tres componentes observados (Fig. 4-4). Efectivamente, se observó que la fase en borde de grano es rica en Er; el análisis EDS arrojó un contenido de Er de aproximadamente 66% en masa. La fase con forma de agujas también presentó un contenido de Er superior a la matriz, pero, se encuentra en un valor cercano al valor esperado para el botón. Dado este resultado, se decidió preparar un nuevo botón (botón 2) con una composición de 67% Er, 7% Nb y 26% Zr (en masa) a fin de estudiar la estabilidad de la fase observada en borde grano.



| Marca | Elemento | %wt | %at |
|-------|----------|-------|-------|
| C | Zr-L | 66.74 | 71.17 |
| | Nb-L | 20.37 | 21.33 |
| | Er-L | 12.90 | 7.50 |
| B | Zr-L | 62.7 | 68.79 |
| | Nb-L | 18.58 | 20.01 |
| | Er-L | 18.73 | 11.20 |
| A | Zr-L | 25.78 | 37.02 |
| | Nb-L | 7.77 | 10.95 |
| | Er-L | 66.45 | 52.03 |

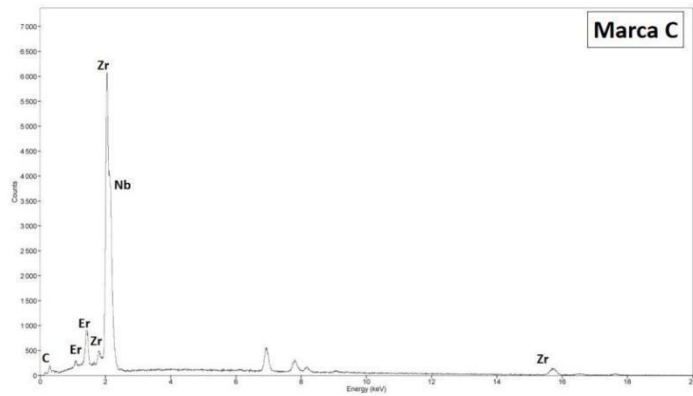
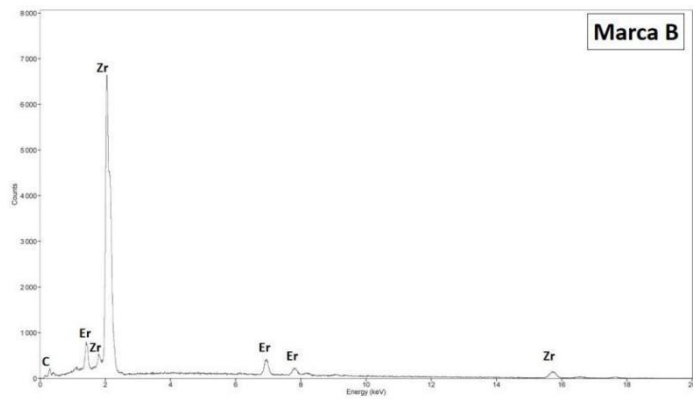
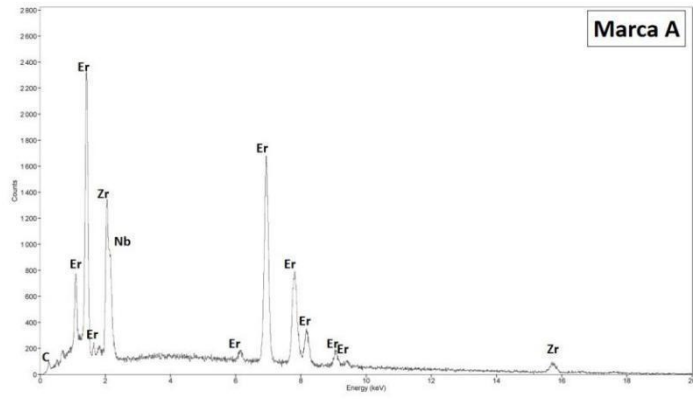
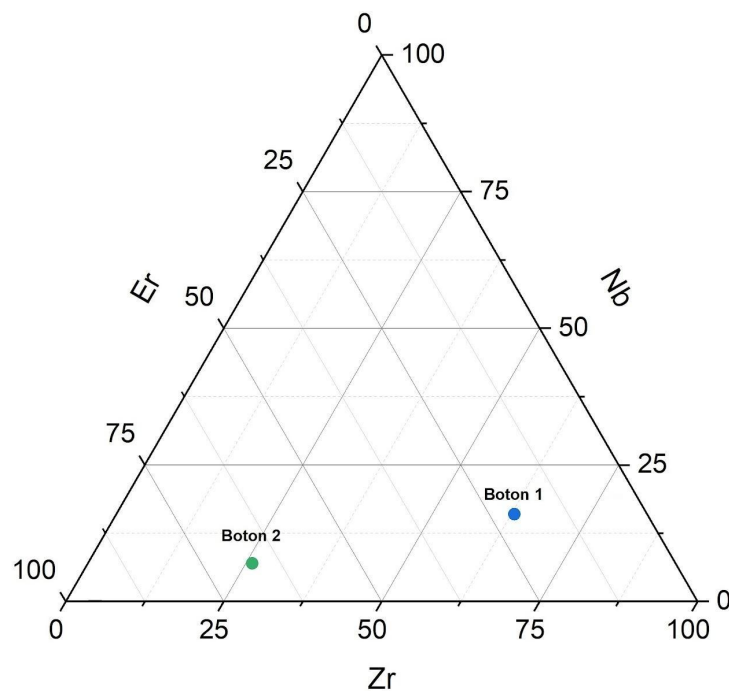


Figura 4-4 Análisis EDS sobre fases observadas.

c. Tratamiento Térmico de Homogeneización

Tanto el Botón 1 (21% Er, 16% Nb y 63% Zr en masa) como el Botón 2 (67% Er, 7% Nb y 26% Zr en masa) fueron sometidos a tratamientos térmicos cuyo objetivo fue la homogeneización tanto de la estructura como de la composición. Cada botón fue primero envuelto en papel de tantalio y luego encapsulado en atmósfera de argón utilizando para ello tubos de cuarzo. Originalmente los botones serían sometidos a una temperatura constante de 800°C durante tres meses para lograr la homogeneización de los mismos. Sin embargo, al igual que con el arreglo de difusión estudiado en el capítulo anterior, se aprovechó la oportunidad de realizar tratamientos térmicos de larga duración. Por tanto, botón 1 y botón 2 fueron mantenidos a 800°C durante 16 meses y luego enfriados dentro del horno. Este tratamiento prolongado aporta información muy valiosa desde el punto de vista tecnológico. Una vez finalizado el tratamiento térmico los botones fueron estudiados mediante técnicas metalográficas, microscopía electrónica y difracción de rayos X.



| | Botón 1 | Botón 2 |
|--------|---------|---------|
| %wt Er | 21% | 67% |
| %wt Nb | 16% | 7% |
| %wt Zr | 63% | 26% |

tabla 4-1 Composiciones nominales botón 1 y 2.

d. Caracterización del Botón 1 - Homogeneizado

Estudio Metalográfico

En la Fig. 4-5 se muestran algunas micrografías ópticas del botón 1. Este botón fue pulido utilizando paño con pasta de alúmina primero de 6 μ m y luego de 1 μ m. En estas micrografías se observa claramente el cambio microestructural que sufrió el botón. Primero, resultó evidente el cambio desde la microestructura dendrítica de fundición a una con granos equiaxiales producto del tratamiento de homogeneización (Fig. 4-6). Segundo, se aprecia la precipitación de una fase distribuida homogéneamente en borde de grano y en el interior de los mismos. Estos precipitados tienen un tamaño aproximado de 3 μ m para los que se ubican en el interior del grano, y ligeramente mayor para los localizados en borde de grano. En el estudio metalográfico sólo fueron identificadas dos fases uniformemente distribuidas. Esto, junto a la prolongada duración del tratamiento térmico, apunta a la existencia de una región bifásica a 800°C en el ternario Er-Nb-Zr.

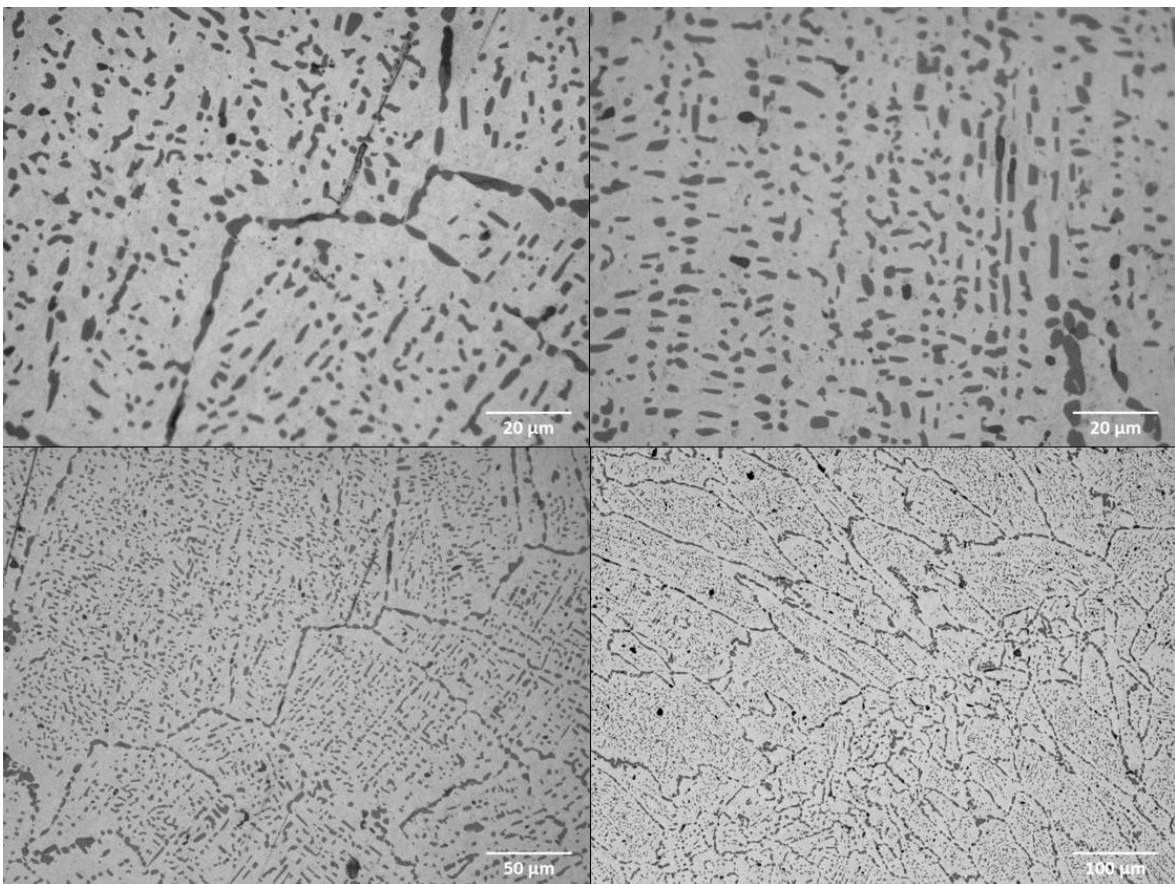


Figura 4-5 Micrografías ópticas Botón 1 homogeneizado.

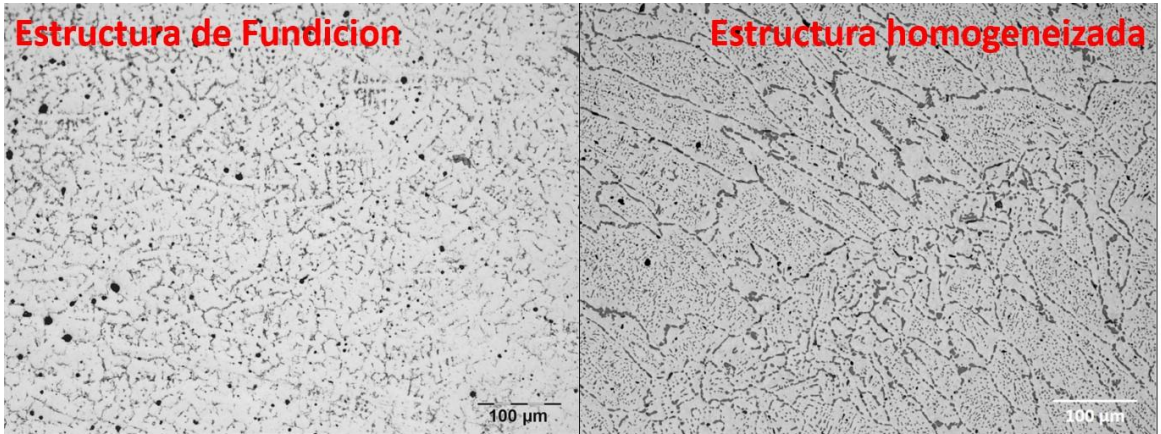


Figura 4-6 Micrografías ópticas Botón 1 homogeneizado. Modo luz polarizada.

Microscopía Electrónica de Barrido

La exploración del botón 1 mediante SEM no reveló fases adicionales a las vistas mediante microscopía óptica. Por tanto, se realizó microanálisis EDS en las mismas. En la Fig. 4-7 se presentan los resultados del microanálisis. La fase matriz (marca A), está compuesta principalmente por Zr y Nb, con un bajo contenido de Er (EDS arroja 10%wt). La segunda fase corresponde a los precipitados tanto en borde de grano como en el interior de los mismos. Los análisis EDS a esta fase arrojaron un contenido extremadamente alto de Er (87%wt). Debido al solapamiento de las líneas Zr-L y Nb-L, estos resultados no permiten asegurar la presencia de Nb en los precipitados de Er. En el siguiente apartado se obtienen (microsonda/WDS) datos al respecto.

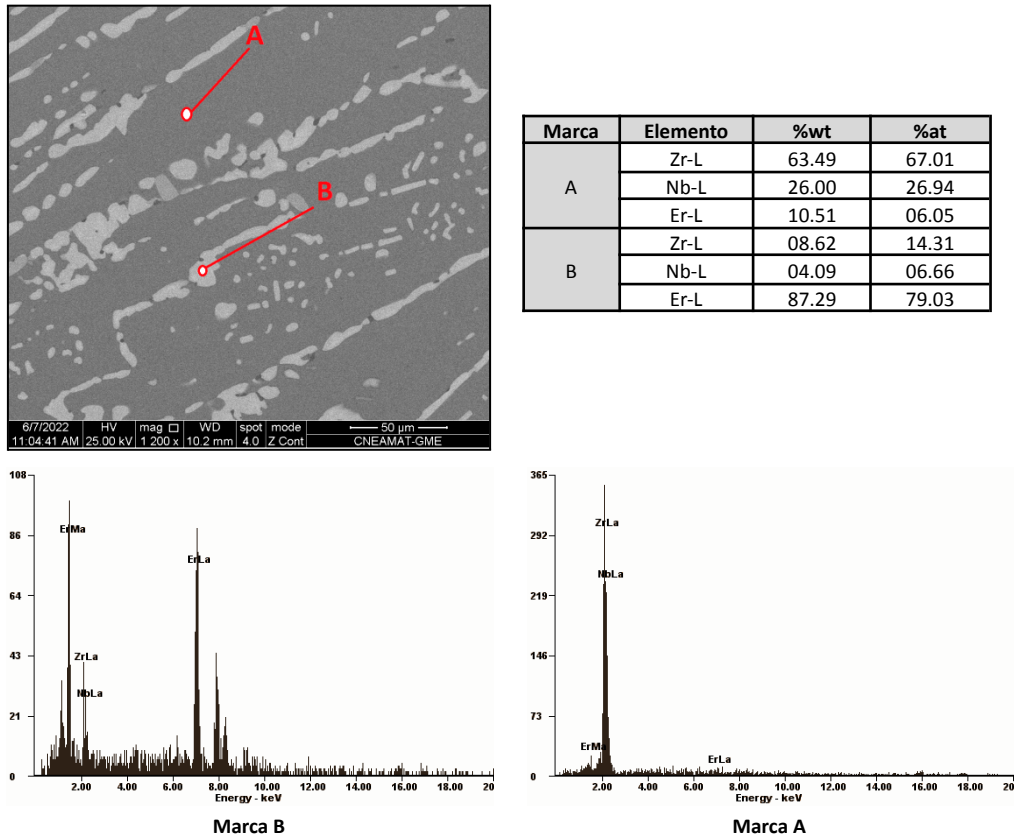


Figura 4-7 Microanálisis Botón 1.

Microsonda/WDS

Para complementar la caracterización de este botón fue posible la realización de mediciones de composición utilizando microsonda/WDS. El equipo utilizado fue el mismo antes descrito para las mediciones del arreglo de difusión. De la misma forma, hay que recordar que el patrón de Er presentó contaminación con oxígeno, por tanto, la cantidad de Er detectada sólo puede ser interpretada en forma cualitativa. Sin embargo, en los resultados se observa que la suma total para las 6 mediciones realizadas es cercana al 100%. En la tabla 4-2 se presentan los resultados obtenidos al medir concentraciones de Er, Nb y Zr. Estas mediciones fueron distribuidas en las dos fases previamente identificadas mediante análisis metalográfico y SEM (3 mediciones en la fase matriz y 3 mediciones en los precipitados). Dado que el único patrón contaminado fue el de Er, las mediciones en la fase con menor cantidad de Er presentan una totalización que en la práctica se considera confiable ($100\% \pm 1\%$).

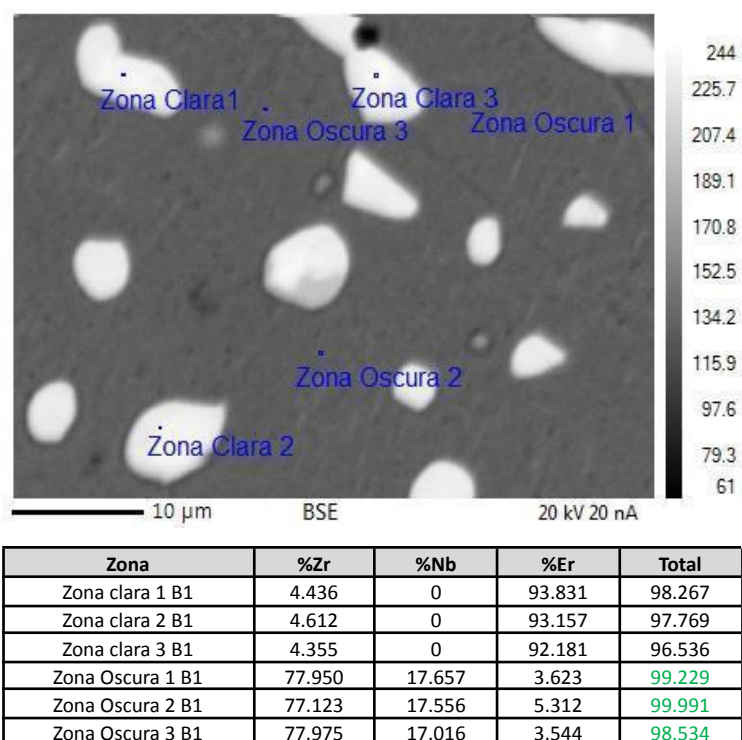


Tabla 4-2 Composición medida con microsonda-WDS (%wt). Micrografía en modo electrones retrodifundidos.

Los resultados de estos análisis están en concordancia con lo observado previamente mediante SEM. No obstante, a diferencia de lo observado por EDS, WDS no detecta Nb en los precipitados, estando estos compuestos exclusivamente por Zr y Er. Esta diferencia, como se mencionó en el apartado anterior, se debe al solapamiento de las líneas Zr-L y Nb-L en los espectros EDS (no fue posible realizar mediciones usando la línea Zr-K). WDS reporta una concentración de Er de 93%wt para la fase precipitada. De acuerdo al diagrama de fases Er-Zr presentado en el marco teórico, a 800°C el Zr tiene un límite de solubilidad en Er de aproximadamente 8%wt, en consecuencia, esta fase corresponde a hcp-Er con Zr en solución sólida..

Respecto a la fase matriz, los resultados arrojan que está compuesta principalmente por Zr y Nb conteniendo una cantidad mucho menor de Er (4%wt). En esta fase, dado el contenido mayoritario de Zr y Nb, el error en la totalización de la concentración de los elementos fue minimizado. De acuerdo al diagrama de fases Nb-Zr, estos forman la fase cúbica «βZr,Nb» en el rango 4%wt - 33%wt de Nb, por lo que esta fase podría ser «βZr,Nb» conteniendo Er en solución. Esta propuesta se discute al final de este capítulo.

Difracción de Rayos X

Se completó el estudio del botón 1 con difracción de rayos X. Se utilizó tubo Cu lineal 40 kV y 40 mA, el barrido del ángulo 2theta se realizó en el rango 20°- 120° con paso de 0.02° y conteo de 1 segundo por paso.

En la Fig. 4-8 se observa el difractograma obtenido del botón 1. El software identifica tres fases; la primera corresponde ZrO_2 (FCC), la segunda fase identificada fue la fase cúbica « $\beta Zr,Nb$ » y finalmente se encontró grafito. El grafito fue detectado en el difractograma debido al gran ángulo barrido durante la caracterización (20°-120°) lo que resultó en la iluminación de la resina en la cual fue incluida la muestra (resina conductora con gráfico).

Finalmente, de acuerdo a los resultados obtenidos por WDS y al diagrama de fases Er-Zr, la fase precipitada corresponde a Er (HCP) conteniendo Zr en solución, sin embargo, la misma no pudo ser identificada mediante DRX.

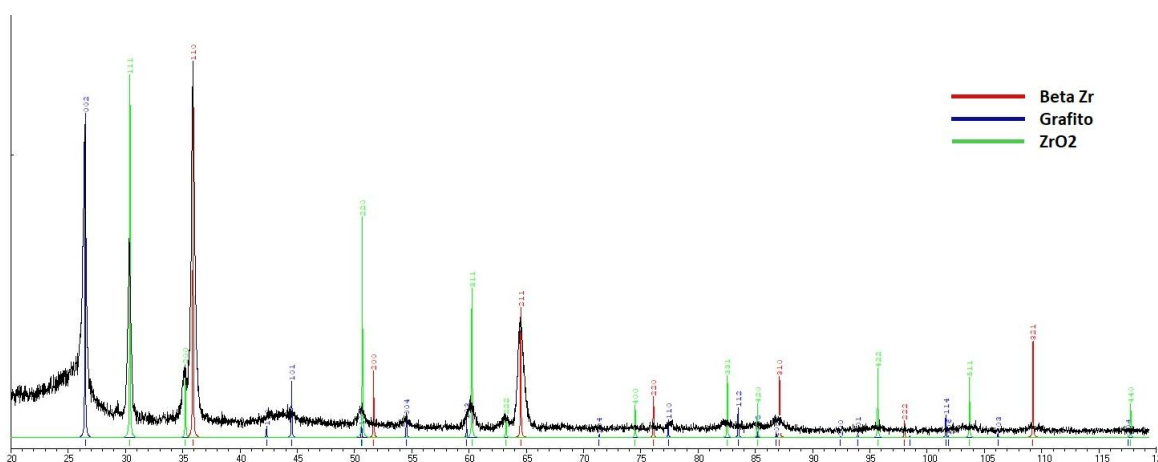


Figura 4-8 Patrón de difracción botón 1.

| 2theta | Fase |
|--------|-------------------|
| 26.41 | Grafito |
| 30.31 | ZrO2 |
| 35.11 | ZrO2 |
| 35.86 | « $\beta Zr,Nb$ » |
| 50.55 | ZrO2 |
| 54.45 | Grafito |
| 60.08 | ZrO2 |
| 63.07 | ZrO2 |
| 64.48 | « $\beta Zr,Nb$ » |

Tabla 4-3 Identificación de picos Botón 1.

e. Caracterización del Botón 2 - Homogeneizado

Estudio Metalográfico

Siguiendo con el estudio de las aleaciones Zr-Nb-Er, se procedió al estudio del botón 2. Como se dijo anteriormente, este botón tiene una composición (esperada) de 67% Er, 7% Nb y 26% Zr en masa, y la misma fue definida en relación a lo observado en los análisis SEM-EDS de los precipitados en borde de grano del botón 1 As-Cast. A diferencia del botón 1, el botón 2 se fundió a partir de elementos puros Zr, Er y Nb. Este botón se fundió utilizando horno de arco, atmósfera de argón y crisol de cobre. Al igual que en la fabricación del botón 1, el botón 2 se giró y refundió varias veces para integrar correctamente todos los elementos presentes. Una vez finalizado el tratamiento térmico (temperatura constante de 800°C durante 16 meses), y habiendo enfriado el botón dentro del horno, el mismo fue incluido en resina conductora para su posterior estudio.



Figura 4-10 Botón 2 (67% Er, 7% Nb, 26% Zr)

Para la preparación metalográfica de este botón, primero se realizó abrasión mecánica con papel esmeril. Luego, para mejorar el acabado superficial, se procedió a realizar pulido mecánico utilizando paño con alúmina de 1 μ m y etilenglicol como lubricante. En la Fig. 4-11 se aprecia la microestructura resultante del tratamiento de homogeneización. En esta micrografía se distinguen claramente dos componentes metalográficos, marcas A y B, y posiblemente una tercera, marca C.

Al recorrer la superficie del botón 2 se observó la existencia de una inclusión macroscópica (Fig. 4-12). Haciendo uso de la técnica LIBS (Fig. 4-13), se encontró que esta inclusión correspondía a un trozo de niobio que, a pesar de la secuencia de giro y refundido, no fue integrado a la aleación durante la fabricación del botón. Esto es producto de la gran diferencia entre los puntos de fusión de los tres elementos (Er: 1529°C, Zr: 1855°C, Nb: 2469°C). Adicionalmente, LIBS detectó la difusión de Er y Zr dentro de la inclusión de Nb; se identificaron las líneas de emisión 357nm (Zr) y 369nm (Er). Producto de la falta de fusión del niobio en el botón 2, la composición final del mismo debe ser distinta a la esperada, teniendo un contenido mayor de Er y Zr, y mucho menor de Nb. Un resultado interesante, dada la falta de fusión del niobio, fue la posible formación de una fase en la interfaz entre matriz e inclusión de Nb (Fig 4-12b).

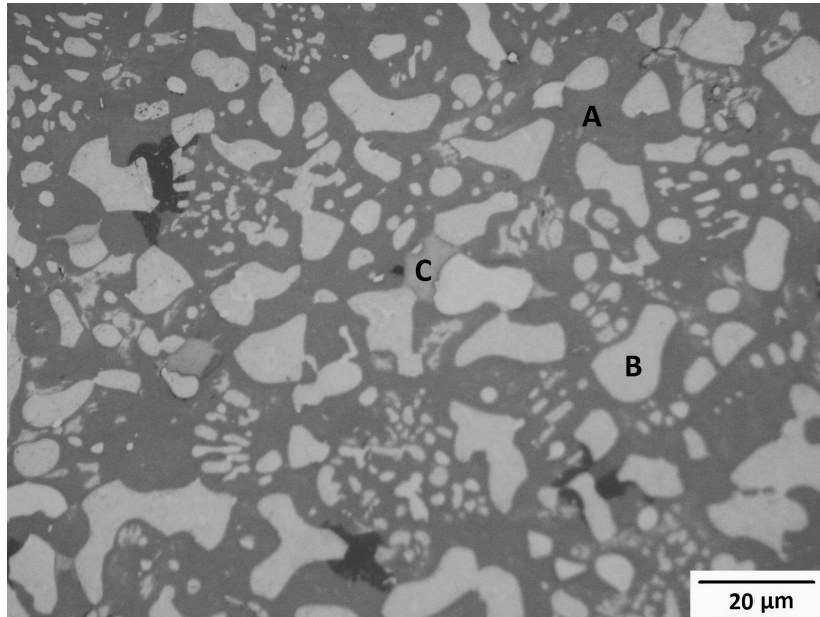
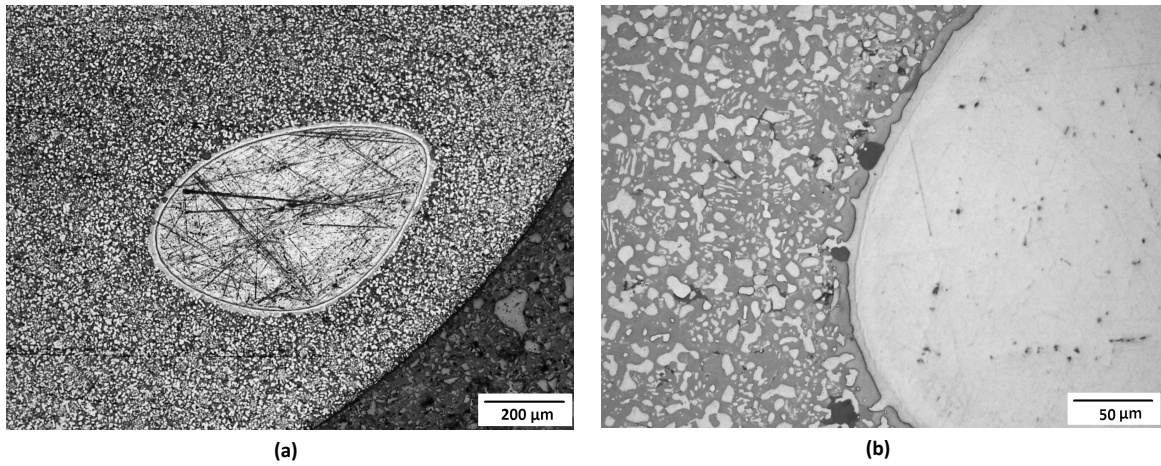


Figura 4-11 Micrografía óptica de la microestructura del botón 2.



(a)

(b)

Figura 4-12 Micrografía óptica botón 2 (Inclusión Niobio).

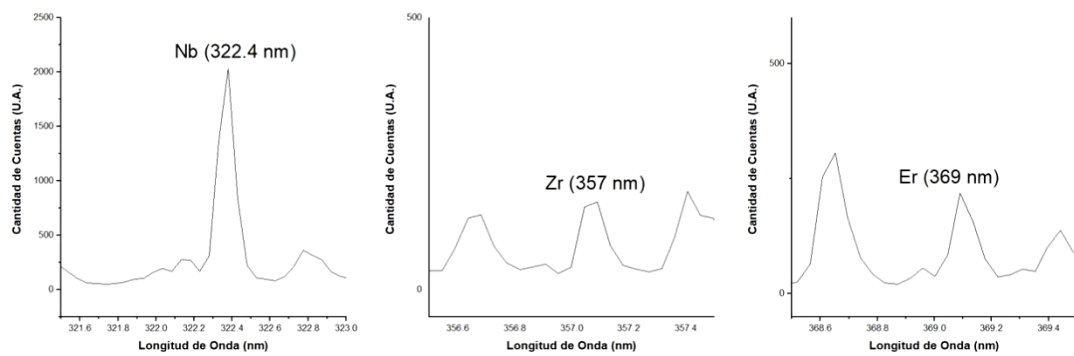


Figura 4-13 Identificación de inclusión de Nb mediante LIBS.

Microscopía Electrónica de Barrido

Profundizando el estudio del botón 2, se procedió a su análisis mediante SEM. En la Fig. 4-14 se presenta una micrografía SEM en modo electrones retrodifundidos alrededor de la inclusión. En esta micrografía se observa que la matriz del botón está formada por dos fases, en lugar de las 3 observadas bajo el microscopio óptico. Además, sugiere la existencia de una tercera fase alrededor de la inclusión. Recordando que este botón tiene un contenido aproximado de 67% de Er, la fase más clara de la matriz sería rica en dicho elemento.

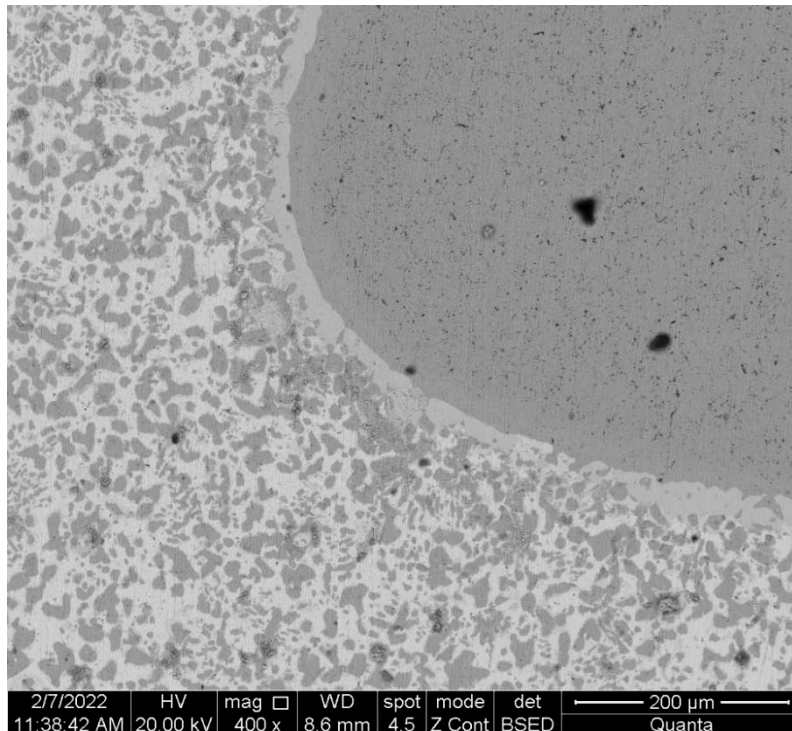


Figura 4-14 Micrografías SEM botón 2. Modo electrones retrodifundidos.

Aprovechando las capacidades del SEM, se pasó a realizar un mapeo mediante EDS para observar la distribución de los tres elementos. En la Fig. 4-15 se muestra el resultado del mapeo realizado sobre la zona alrededor de la interfaz entre la inclusión y la matriz; en esta zona es posible observar las distintas fases presentes en el botón. Tomando en cuenta que este botón se fabricó partiendo de elementos puros, y que el Zr utilizado es el mismo que se utilizó en el arreglo de difusión (para el cual se detectó contaminación con Cu), además de analizar por EDS en búsqueda de Er, Nb y Zr, en todos los puntos analizados se incluyó al cobre. En la Fig 4-16 se presentan los resultados de los microanálisis realizados a las distintas fases observadas.

En primer lugar, en el mapeo se observa que el botón está compuesto por dos fases. La fase más oscura (fase B) Es una fase que contiene Zr y Nb, y, dada la distribución de los elementos, el contenido de Er sería bajo. EDS arroja un contenido de Er de aproximadamente 13%wt para esta fase. Respecto a la fase más clara (fase A), el mapeo presenta Er prácticamente puro. EDS arroja un contenido de Er aproximado de 90%wt. Dada la falta de fusión del Nb, esta fase podría ser Er conteniendo bajas cantidades de Zr en solución.

Analizando la interfaz entre la inclusión y el botón, en el mapeo se observa que la misma podría estar formada exclusivamente por Erblio; sin embargo, EDS arroja alto contenido de Er y Cu (70%wt y 23%wt respectivamente), y bajas cantidades de Zr y Nb. Este comportamiento resulta interesante porque parece mostrar, junto a la formación de precipitados ricos en Er y Cu en el

arreglo de difusión, la gran estabilidad de los compuestos Er-Cu. Es importante destacar que el Cu presente en este botón sólo fue detectado en la interfaz con la inclusión, en ninguno de los otros espectros fueron identificadas las líneas de Cu.

Finalmente, los análisis EDS confirman los resultados de los análisis LIBS, detectando la presencia de Zr y Er dentro de la inclusión de Nb. En este caso EDS arroja un contenido de Er de 8%wt.

Estos resultados apuntan fuertemente a la formación de dos fases; la primera de ellas sería Er con Zr en solución; la segunda, podría corresponder a una fase de tipo « β Zr,Nb» conteniendo Er en solución. Este punto se retoma en la discusión.

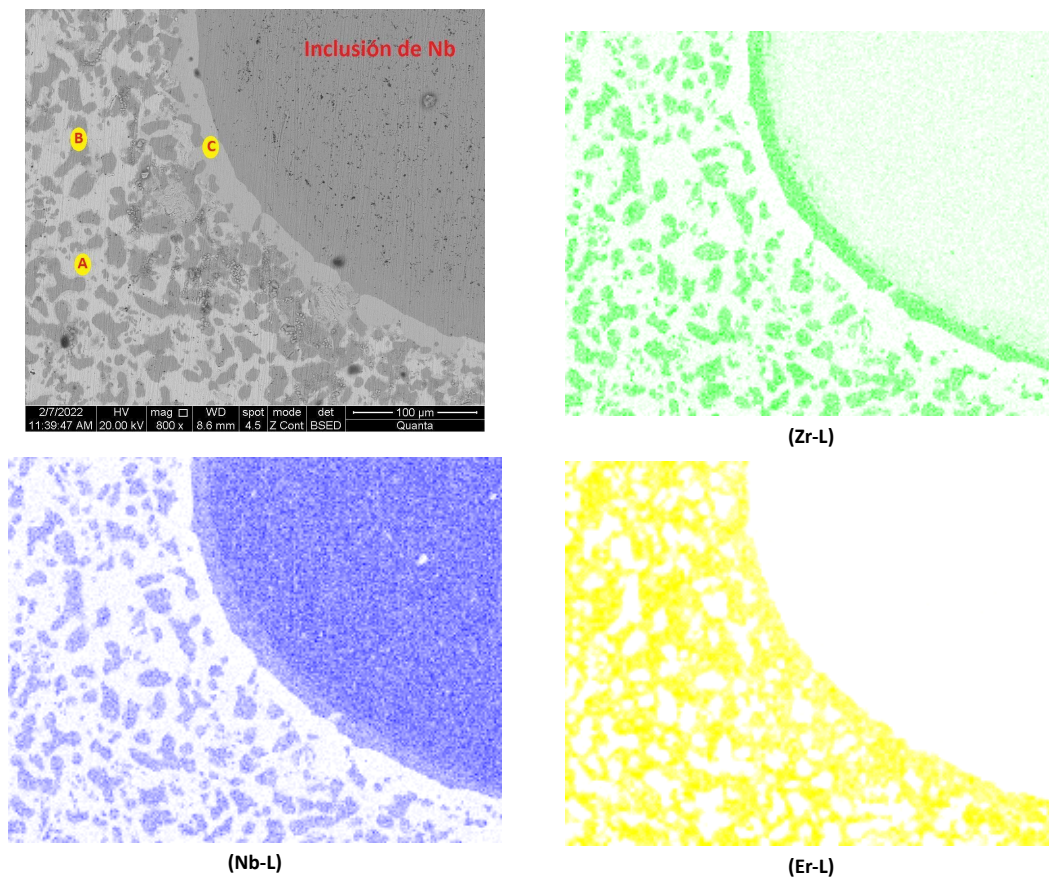
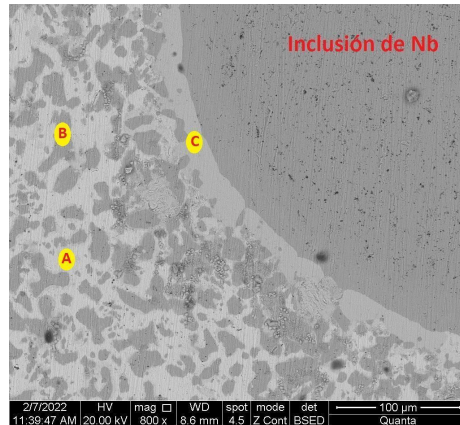
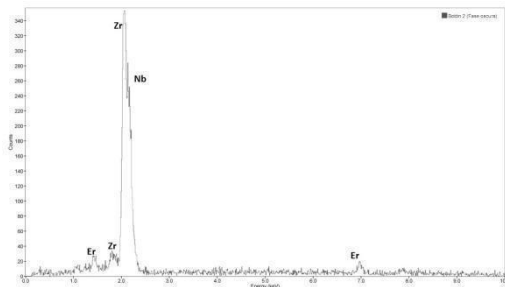


Figura 4-15 Mapeo de los elementos Zr, Nb y Er en el botón 2.



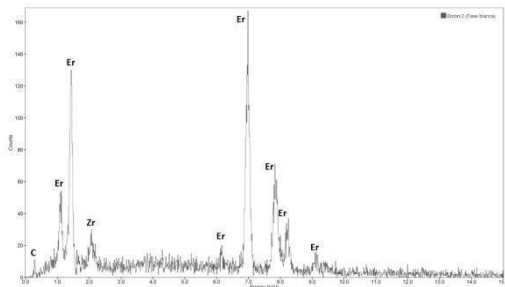
B



| Element | Wt % | At % |
|---------|-------|-------|
| ZrL | 58.18 | 61.57 |
| NbL | 26.90 | 27.95 |
| ErL | 12.96 | 07.48 |
| CuK | 01.97 | 03.00 |

* No se Cu detectó en el espectro

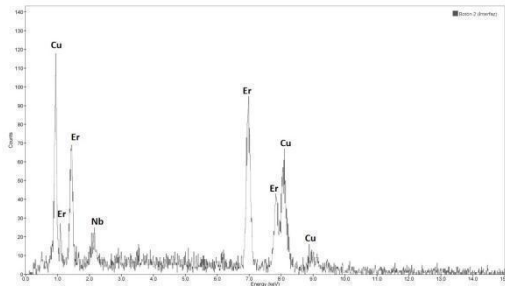
A



| Element | Wt % | At % |
|---------|-------|-------|
| ZrL | 05.22 | 08.80 |
| ErL | 92.01 | 84.52 |
| CuK | 02.76 | 06.68 |

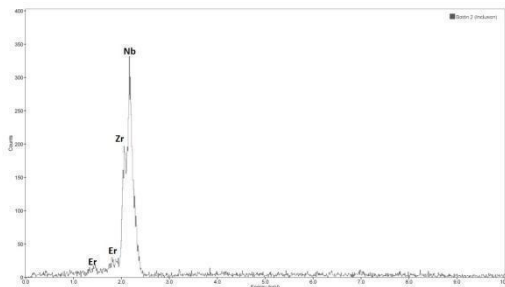
* No se Cu detectó en el espectro

C



| Element | Wt % | At % |
|---------|-------|-------|
| ZrL | 02.94 | 03.78 |
| NbL | 03.22 | 04.06 |
| ErL | 70.73 | 49.55 |
| CuK | 23.11 | 42.62 |

Nb



| Element | Wt % | At % |
|---------|-------|-------|
| ZrL | 35.56 | 37.46 |
| NbL | 55.47 | 57.38 |
| ErL | 08.97 | 05.16 |

* No se Cu detectó en el espectro

* La gran cantidad de Zr presentada en esta cuantificación es producto del solapamiento de las líneas ZrL y NbL. No fue identificada la línea ZrK.

Figura 4-16 Microanálisis Botón 2.

Difracción de Rayos X

Siguiendo la misma metodología aplicada al botón 1, se completa el estudio de este botón con difracción de rayos X. Para este botón se realizó la identificación de fases utilizando QualX y la base de datos COD. Adicionalmente, se utilizó el software PowderCell para ajustar los parámetros de red de las fases encontradas.

Teniendo en cuenta que se encontró una inclusión de Nb dentro del botón, se obtuvieron dos difractogramas. El primero se obtuvo del volumen del botón y el segundo directamente sobre la inclusión (dadas las características de colimación del haz, este difractograma también toma las fases presentes en el volumen). En la Fig 4-17 muestran las zonas estudiadas.

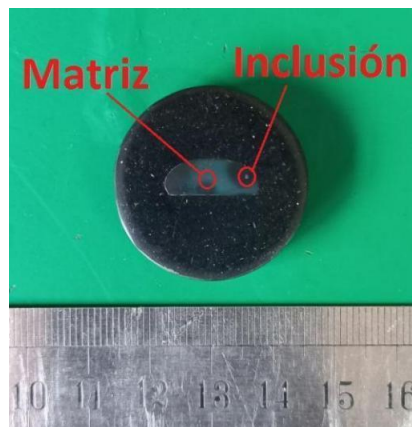


Figura 4-17. Botón 2 - Áreas estudiadas con DRX.

El primer paso fue comparar los patrones de difracción obtenidos del volumen y la inclusión. En la Fig 4-18 se superponen estos difractogramas. En la figura se observa que no existen diferencias en la posiciones de los picos característicos detectados en ambos patrones, sin embargo, se identifica un importante aumento en la intensidad de un pico ubicado en 38.5° . Comparando con los patrones de difracción disponibles de Nb puro, y como era de esperar dadas las mediciones con LIBS, se concluyó que este pico corresponde a la estructura del Nb de la inclusión. Dado que no existen cambios en las posiciones de los picos característicos de estos difractogramas, en adelante las restantes comparaciones se harán utilizando el difractograma tomado sobre la matriz.

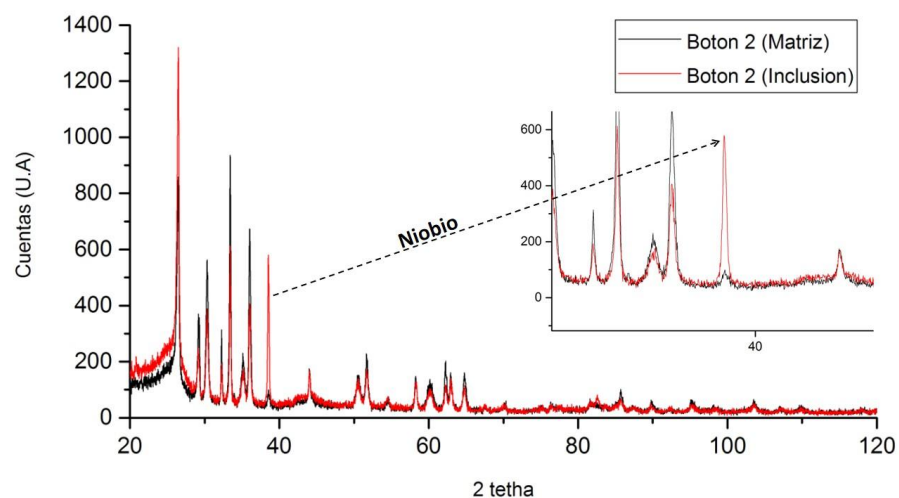


Figura 4-18 Comparación difractogramas sobre matriz e inclusión.

De manera similar al botón 1, el software utilizado solo identificó los picos correspondientes a ZrO_2 y grafito (resina de inclusión de la muestra). Por esta razón, la comparación con los materiales de partida fue de suma importancia para proponer estructuras que pudieran explicar el patrón de difracción obtenido.

Al observar la Fig 4-19 salta a la vista la similitud entre un grupo de picos del botón 2 (en negro) y aquellos pertenecientes al Er (en verde). En consecuencia, recordando que los resultados obtenidos mediante SEM-EDS para este botón (ver Fig 4-15 y Fig 4-16 Marca B) sugieren la existencia de una fase para la cual el contenido de Er es mayoritario y extremadamente alto (aproximadamente 90%wt), se propone la existencia de la fase hcp-Er conteniendo Zr y/o Nb en solución sólida. El corrimiento de los picos sería producto de la incorporación de estos elementos. Utilizando el software PowderCell para ajustar los parámetros de red de la estructura hcp del Er ($a = 3.531$, $c = 5.5568$). En la figura 4-20 y tabla 4-2 se muestra el resultado de la indexación del difractograma del botón 2.

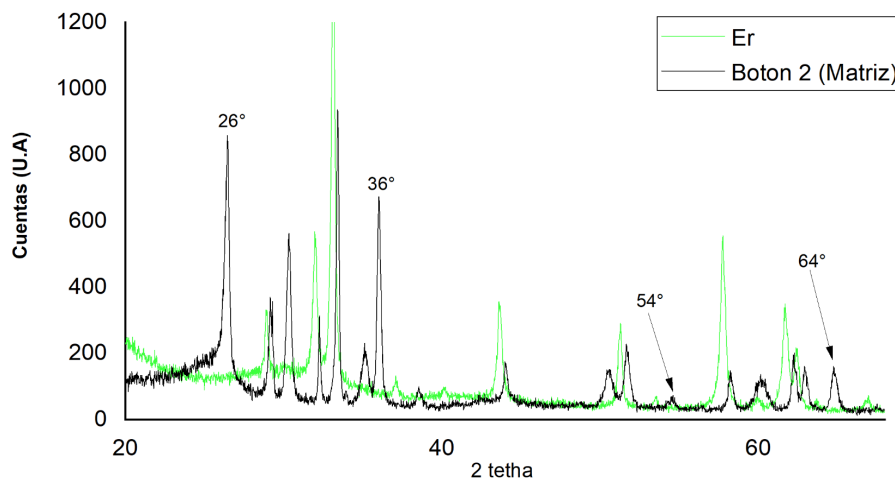


Figura 4-19 Difractograma botón 2 y Erbio.

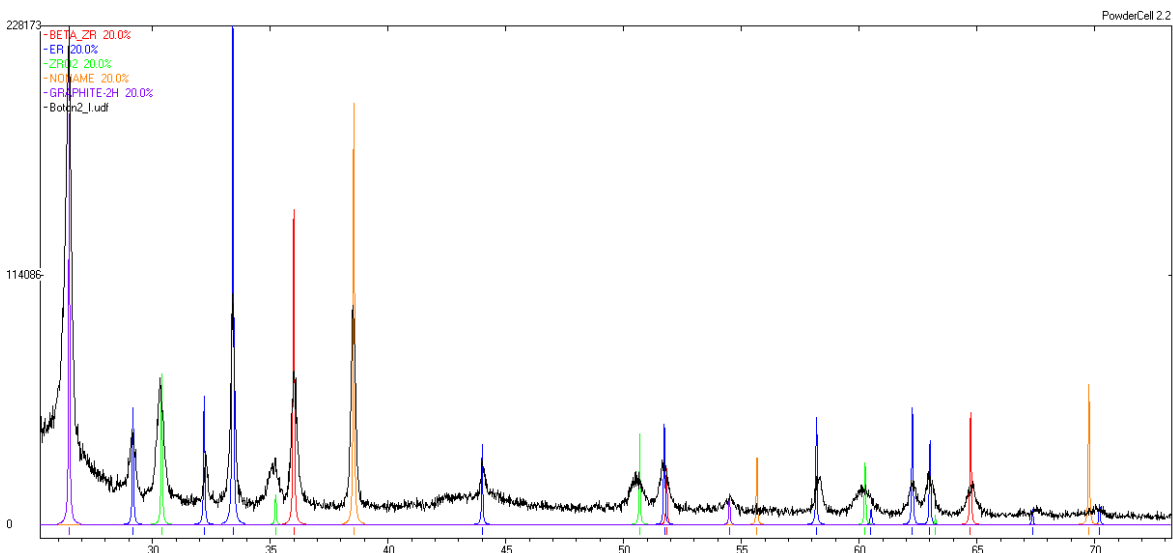


Figura 4-20 Difractograma botón 2 y Erbio.

| 2theta | Fase |
|--------|----------|
| 26.43 | Grafito |
| 29.15 | Er |
| 30.33 | ZrO2 |
| 32.26 | Er |
| 33.40 | Er |
| 35.11 | ZrO2 |
| 36.01 | «βZr,Nb» |
| 38.51 | Nb |
| 44.00 | Er |
| 50.52 | ZrO2 |
| 51.67 | Er |
| 54.46 | Grafito |
| 58.24 | Er |
| 60.11 | ZrO2 |
| 62.22 | Er |
| 62.94 | Er |
| 64.72 | «βZr,Nb» |
| 67.50 | Er |
| 70.04 | Er |
| 82.52 | ZrO2 |

Tabla 4-2 Identificación ángulos 2 theta Botón 2.

f. Discusión - Caracterización de aleaciones Er-Nb-Zr

En la figura 4-21 se resume la información obtenida de cada técnica utilizada respecto a la identificación de las fases presentes en el botón 1. Las observaciones mediante microscopía óptica y SEM del Botón 1 (Er:21%wt, Nb: 16%wt, Zr: 63%wt) revelaron la presencia de 2 componentes metalográficos. Posteriormente, los análisis mediante WDS arrojaron resultados que indican que una de estas fases está compuesta exclusivamente por Er y Zr (Zr: 4.5%wt, Er: 94%wt); y la otra por Zr-Er-Nb (Zr: 78.3%wt, Nb: 17.5%wt, Er: 4.2%wt). La composición arrojada por WDS y el diagrama de fases Er-Zr (Marco teórico - Fig.2-8), indican que la fase Er-Zr corresponde a hcp-Er conteniendo Zr en solución (el límite de solubilidad de Zr en Er a 800°C es 7%wt), sin embargo, la misma no fue identificada mediante DRX.

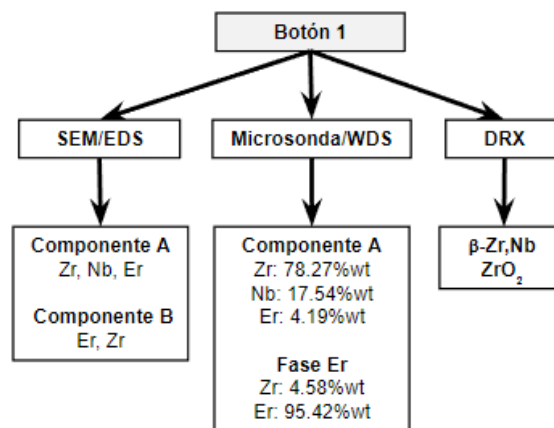


Figura 4-21 Caracterización botón 1.

De manera similar a los observado en el botón 1, las observaciones mediante microscopía óptica y SEM del Botón 2 (Er: 67%wt, Nb: 7%wt, Zr: 26%wt) revelaron que la aleación estaba compuesta por dos componentes metalográficos. Los análisis por difracción de rayos X permitieron la identificación de 2 fases presentes en el botón 2. La primera de estas es la fase « β -Zr,Nb», la otra es la fase **hcp-Er**. Respecto a la composición de estas fases, en primer lugar hay que mencionar que no fue posible la realización de una caracterización utilizando microsonda. En consecuencia, para el botón 2 solo se cuenta con los resultados obtenidos mediante SEM/EDS y que deben ser tomados como cualitativos.

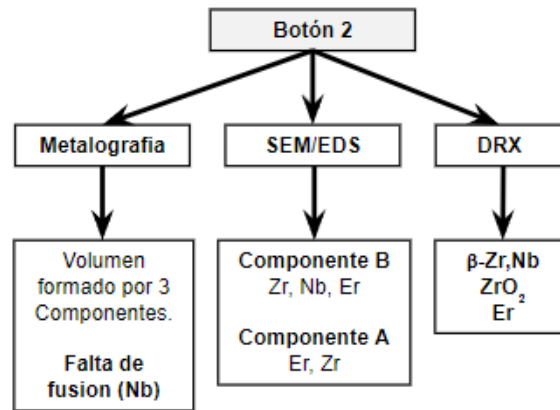


Figura 4-22 Caracterización botón 2.

Finalmente, recordando que el botón 2 se fabricó con el objetivo de estudiar la fase observada en borde de grano del botón 1 As-Cast (fase con 66%wt Er), la misma no fue identificada una vez realizado el tratamiento de homogeneización. Al igual que en el botón 1, se formaron 2 fases y, de acuerdo a los resultados obtenidos en los distintos apartados y discutidos en esta sección, se trata de las mismas fases observadas en el botón 1. Dado este resultado, se plantean dos posibilidades:

- En primer lugar, es probable que la fase observada en el botón 1 hubiera sido una fase metaestable producto de la presencia de líquido retenido durante el proceso de enfriamiento y que luego del largo tratamiento de homogeneización se disolvió en las dos fases observadas.

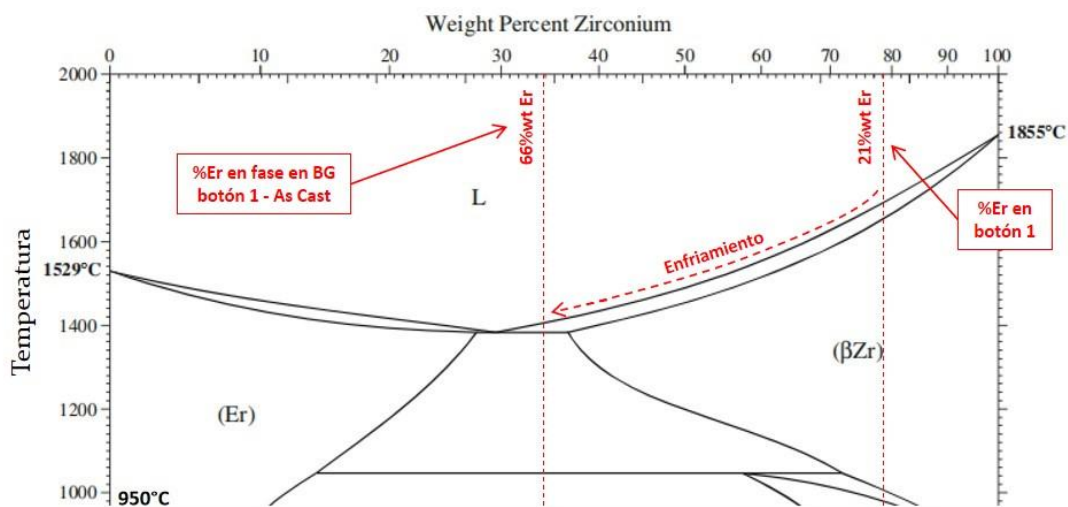


Figura 4-24 Esquema posible ruta de enfriamiento en botón 1 As Cast.

- Por otro lado, podría tratarse de una fase presente solo a alta temperatura (y no a los 800°C del tratamiento térmico) que fue retenida durante el rápido enfriamiento en la preparación del botón 1.

g. Conclusiones Particulares de este Apartado

Dos aleaciones pertenecientes al ternario Er-Nb-Zr fueron fabricadas y sometidas a tratamientos térmicos de larga duración (16 meses). Se adquirió información valiosa en este sentido. En particular, al comparar el proceso de fundición de ambos botones, resulta importante que, en futuras experiencias, el Nb sea incorporado a través de una aleación madre. En el botón 1, el Nb fue incorporado a través del Zr20Nb y se logró la correcta integración de los tres elementos. En el caso del botón 2, se partió de elementos puros, lo que generó falta de fusión en el Nb debido a su alto punto de fusión. En este sentido, LIBS permitió la identificación rápida del Nb que no fue fundido

LIBS, además de lograr la identificación rápida del Nb que no fue fundido, arrojó evidencia de la difusión de Zr y Er en el mismo. Este punto es de particular interés ya que el diagrama de fases presentado en el marco teórico reporta inmiscibilidad en el sistema Er-Nb a 800°C (Fig 4-25 se muestra la zona de interés del diagrama Er-Nb). En este sentido, si bien se trabajó con el sistema ternario Er-Nb-Zr, es conveniente realizar estudios respecto a la solubilidad en el sistema Er-Nb con el objetivo de aportar datos actualizados. Esto a su vez contribuiría a la comprensión del sistema ternario de gran interés nuclear.

En ambos botones se detectó la presencia de óxidos, los mismos pudieron haber sido incorporados durante la fabricación de los botones. En experiencias futuras será importante lograr que los materiales de partida se encuentren libres de los mismos. Esto es particularmente importante en el caso de caracterización mediante DRX, ya que que gran parte de los picos detectados corresponden a óxidos, lo que podría haber enmascarado la información que pudiera obtenerse sobre las fases efectivamente formando parte de estas aleaciones. No obstante, gracias a la combinación de técnicas, fue posible la identificación/proposición de las fases presentes en ambas aleaciones.

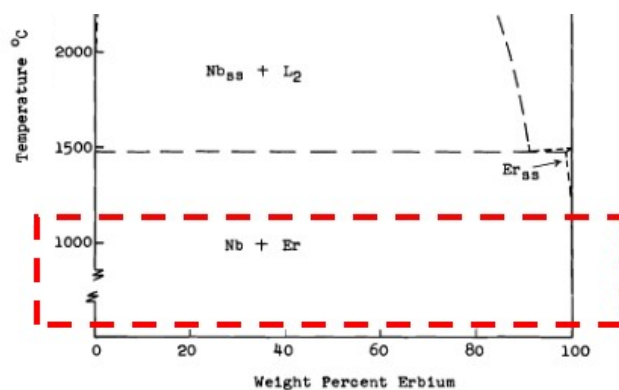


Figura 4-25 Diagrama de fases parcial Er-Nb [Love 1961].

Botón 1 (21%wt Er, 16%wt Nb, 63%wt Zr): Estudios de microscopía óptica y electrónica revelaron la homogeneización de la microestructura de la aleación botón 1 en una estructura bifásica (fig. 4-26). La combinación de microsonda y DRX junto a la información disponible en los diagramas de fase binarios, permitieron la identificación de las fases hcp-Er (conteniendo Zr en solución) y la fase cúbica «βZr,Nb» (conteniendo Er en solución).

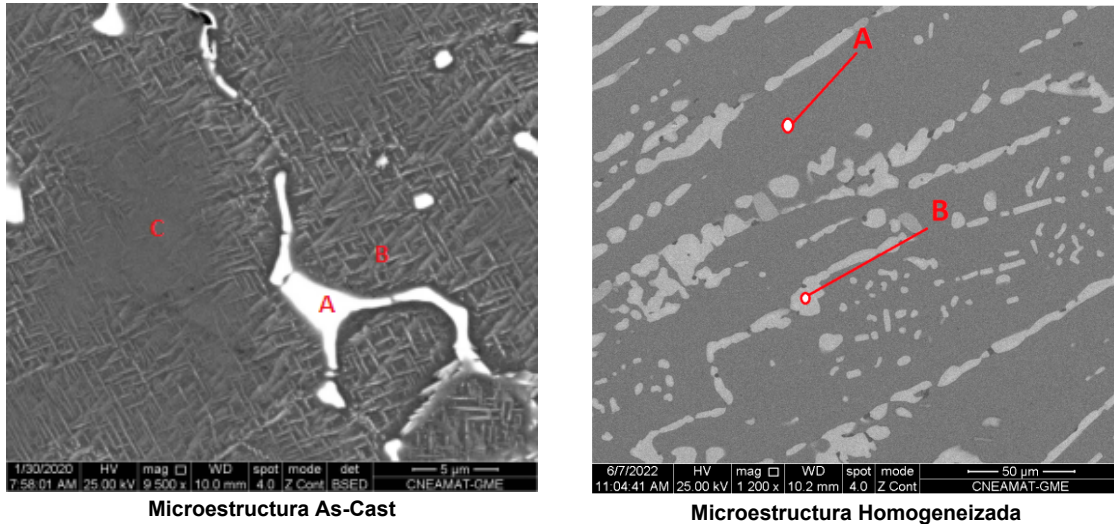


Figura 4-26 Micrografías SEM en modo electrones retrodifundidos.

Botón 2 (67%wt Er, 7%wt Nb y 26%wt Zr): El objetivo de la fabricación de este botón era la estabilización de la fase encontrada en borde de grano del botón 1 As-Cast, sin embargo, la misma no fue encontrada una vez realizado el tratamiento térmico. Por el contrario, se identificaron las mismas fases observadas en el botón 1 una vez homogeneizado (hcp-Er y «βZr,Nb»).

Al comparar los resultados obtenidos de ambos botones surge un dato muy importante relacionado al papel del Nb en este sistema. El Nb se incorporó de maneras distintas en ambos botones (a partir de Zr20Nb en botón 1 y como elemento puro en el botón 2), además, no se logró la fusión completa del Nb en el botón 2 lo que generó que el contenido promedio sea menor al esperado. A pesar de estas diferencias, ambos botones desarrollaron las mismas fases, lo que parece indicar que el Nb no tiene un papel dominante en la formación de fases en este sistema, particularmente en fases involucrando Er.

5. CONCLUSIONES GENERALES

- Se obtuvo un valor máximo de coeficiente de difusión de Er en Zr a 950°C empleando la técnica LIBS. El mismo es $D_{Er-Zr} \leq 2.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. Este valor se encuentra en buen acuerdo con el valor de autodifusión de Zr.
- Se obtuvo un valor máximo de coeficiente de reacción-difusión de Er en Zr20Nb a 950°C empleando la técnica LIBS. El mismo es $k_{RD_Zr20Nb}^{Er} \leq 3 \times 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, el cual, aunque ligeramente superior, es cercano al valor de autodifusión de Zr en aleaciones Zr-Nb reportados en la bibliografía.
- Se realizaron mediciones con microsonda/WDS que permitieron la obtención del coeficiente de reacción-difusión de Er en Zr20Nb a 950°C ($k_{RD_Zr20Nb}^{Er} = 7.5 \times 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$). El valor obtenido es muy cercano (mismo orden de magnitud) al valor de autodifusión de Zr en aleaciones Zr-Nb con porcentajes de Nb superiores al 5%wt.
- WDS confirmó la suposición de linealidad entre la intensidad LIBS y la concentración de Er en todo el rango estudiado en la experiencia de difusión (0%wt-2%wt)
- Con el transcurrir de cada una de las actividades desarrolladas en este trabajo, el Er demostró su alta reactividad frente al oxígeno. Esta información reviste gran importancia y será necesaria la toma de mayores precauciones en la realización de trabajos futuros incorporando este material.
- La gran cantidad de óxidos detectados mediante difracción de rayos X (tanto en el arreglo de difusión como en las aleaciones ternarias) apunta a que los mismos no están simplemente como óxidos superficiales en las distintas muestras, (debido a las condiciones ambientales en las que se almacenaron las muestras) sino que, por el contrario, el oxígeno habría sido incorporado en el volumen de las mismas.
- En futuros trabajos se debe obtener Zr libre de Cu. En particular, se detectaron fuertes indicios de la estabilidad de compuestos ErCu (precipitación de Er en arreglo de difusión y botón 2).
- EDS no arrojó resultados claros respecto a la difusión de Er en Nb (solapamiento de líneas Zr-L y Nb-L) sin embargo, LIBS sí. Esto demuestra una vez más la utilidad de la técnica y, por otro lado, abre las puertas a nuevas investigaciones sobre el sistema Er-Nb, en particular parece haber un rango de solubilidad del Er en Nb no reportado en el diagrama binario.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[Ararat 2013] C.E. Ararat-Ibarguen, Estudio por medio de LIBS de la interdifusión entre aleaciones en base Zr y aceros inoxidable martensíticos de uso nuclear, Tesis de Maestría, CNEA - Instituto Sabato, Argentina (2013).

[Altomare 2015] Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C. , Falcicchio, A. , Moliterni, A. and Rizzi, R.: 'QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD' (2015). J. Appl. Cryst. 48, 598-603.

[Anabitarte 2012] F. Anabitarte, A. Cobo, J.M. Lopez-Higuera, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges, ISRN Spectroscopy, Article ID 285240 (2012) 1-12.

[Ararat 2014] Ararat-Ibarguen, C., Perez, R., Iribarren, M., "Measurement of diffusion coefficients in solids by means of LIBS with direct sectioning", Measurement, 55, 571-580 (2014).

[Ararat 2020] C.E. Ararat-Ibarguen, A. Lucia, C. Corvalan, et al., Laser induced breakdown spectroscopy application to reaction-diffusion studies in nuclear materials, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy (2020).

[Barrer 1951] R.M. BARRER, DIFFUSION IN AND THROUGH SOLIDS, CAMBRIDGE AT THE UNIVERSITY PRESS (1951).

[Brachet 2014] Brachet, J.C., et. al, "Microstructure and properties of a three-layer nuclear fuel cladding prototype containing Erbium as a neutronic burnable poison", Zr in the nuclear industry: 177th international symposium, pp. 184-224 (2014).

[Carricondo, 2018] Carricondo J., Estudio cinético y termodinámico del sistema erbio-niobio, Tesis de Maestría, CNEA - Instituto Sabato, Argentina (2018).

[CEA 2002] Brachet J.C., Noe M., Parmetier P., Porta J., "Zirconium and Erbium alloy comprising Erbium, preparation method and component containing said alloy", US6340536B1 (2002).

[CEA 2010] Brachet J.C., Chabert C., Olier P., Urvoy S., "Erbium-containing zirconium alloy, methods for preparing and shaping the same and structural component containing said alloy", US2010/0040189 A1 (2010).

[Cheadle 1975] B.A. Cheadle , CNRL-1208: The physical metallurgy of zirconium alloys, AECL, Chalk River, Ontario, 1975

[Crank 1975] J. Crank, "Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Clarendon Press, Oxford (1975) 1-27

[Dyment 2002] F. Dyment, M. Iribarren, R. Perez, S. Balart. "Difusión en Sólidos". Instituto Sabato, Argentina (2002).

[Facal 2015] Facal L., Difusión y atrapamiento de hidrógeno en aleaciones Fe-9%Cr, Tesis de Maestría, CNEA - Instituto Sabato, Argentina (2015).

[Guillermet 1991] 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.

[Herzing 1999] Chr. Herzig, U. Kohler, and S. V. Divinski. "Tracer diffusion and mechanism of non-Arrhenius diffusion behavior of Zr and Nb in body-centered cubic Zr–Nb alloys" Journal of Applied Physics. 1999

[Hesketh 2012] Hesketh K., "Burnable Poison-Doped Fuel". Elsevier Ltd. (2012).

[Iofrida 2018] Iofrida M., Estudio de la difusión a dilución infinita y de la reacción-difusión del sistema Erbio-Circonio, Tesis de Maestría, CNEA - Instituto Sabato, Argentina (2018).

[Jourdan, 2010] Jourdan, J., Toffolon-Masclat C., J.M. Joubert. Experimental re-determination and thermodynamic assessment. Journal of Nuclear Materials 402, 102-107 (2010).

[Kato 1960] Kato, H., Armantrout, C. Reactor Core Materials. Quart. Tech. Progr. Rev., 3, No. 2, 20.

[Katz 1971] Katz, G. X-ray diffraction powder pattern of metastable cubic Zr O₂ Journal of the American Ceramic Society, 1971, 54, 531-531

[Kaufman 1970] L. Kaufman and H. Bernstein, "Computer Calculation of Phase Diagram"s, Academic Press, New York (1970)

[Khitrova 1979] Khitrova, V.I.; Klechkovskaya, V.V.; Pinsker, Z.G. Structures with fcc cells in thin films of oxides of Ta and Nb. Kristallografiya, 1979, 24, 1254-1258

[Kleber 1960] Kleber, E., et al., Research Chemicals Division of Nuclear Corp. of America, work sponsored by WAAD under Contract AF33 (616)-6829, Rept. WAAD TR 60-74, Pt. 1 (1960).

[Love 1961] B. Love, "Properties of yttrium and the rare metals: oxygen and alloy systems", Research Chemicals, WADD technical report 61-123.

[Lucia 2020] Lucía A., Iribarren M., Corvalán C., Study of quick diffusion of Fe on α -Zr by sectioning and LIBS techniques. , Journal of Materials Research and Technology, Volume 9, Issue 4 (2020)

[Mehrer 2007] H. Mehrer. "Diffusion in Solids". Springer (2007)

[Miziolek 2006] I. Schechter, A. Miziolek, V. Palleschi, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications, Cambridge University, Cambridge, UK (2006) 1-39, 127-133.

[Neumann 2009] G. Neumann, C. Tuijn, "Self-diffusion and Impurity Diffusion in Pure Metals- Handbook of Experimental Data", Pergamon (2009)

ANEXO I

Uno de los objetivos iniciales de este trabajo era el estudio de la difusión de U en aleaciones Zr-Nb-Er. Sin embargo, como se mencionó en el capítulo introductorio, se encontraron limitaciones que imposibilitaron la realización de esta experiencia en los tiempos requeridos para la realización de este informe. No obstante, se dieron los primeros pasos para la realización de esta actividad, con lo que se plantea como un trabajo futuro. En la A-1 se muestran los 3 botones que fueron fundidos y cuya composición es 97.4%wt Zr, 1.6%wt Er y 1%wt Nb. Esta composición se decidió en función a los datos presentados en [CEA 2002-2010]. Estos botones deben ser homogeneizados y caracterizados, para luego realizar experiencias de difusión de U. El objetivo que se plantea es la obtención de datos acerca de la dependencia de D con la temperatura. Para la obtención de perfiles de concentración se prevé utilizar la combinación de técnicas LIBS y espectrometría- α .



Figura A-1. Botones de aleación ternaria 97.4%wt Zr, 1.6%wt Er y 1%wt Nb.