

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

Difusión por caminos rápidos en Zr y aleaciones Zr-Nb ^(*)

por Ing. Carolina Corvalán Moya

Directores

Dra. Fanny Dymont
Dr. Manuel Iribarren

^(*)Tesis para optar al título de *Doctora en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales*

República Argentina

2007

RESUMEN

Dentro de un marco general de investigaciones sobre la difusión en caminos rápidos de distintos elementos en aleaciones de base Zr, se estudió la difusión de Co y Cr en bordes de grano de Zr puro (α) y Zr-20%Nb (β). Se emplearon técnicas experimentales convencionales de seccionamiento directo con radiotrazadores, diseñando los experimentos a fin de poder aplicar diferentes cinéticas de difusión por borde de grano. El empleo de la cinética C permitió medir y separar, en forma experimental y por primera vez en estos materiales, el factor de segregación del coeficiente de difusión en borde de grano propiamente dicho.

Tanto el Co como el Cr se comportan como difusores rápidos en los cortocircuitos estudiados, dando información sobre posibles mecanismos de difusión, diferentes a los atribuidos a la autodifusión por estos mismos caminos. La segregación se manifiesta mucho más importante para el Co que para el Cr en la fase α , mientras que se verificó que en la fase β la segregación es menos relevante, a partir de la alta solubilidad relativa de los difusores estudiados en dicha fase.

Por último se hace un análisis completo de toda la información disponible en auto y heterodifusión en bordes de grano e interfases en distintas aleaciones de base Zr de interés nuclear.

ABSTRACT

Co and Cr diffusion along pure α -Zr and β -Zr-20%Nb grain boundaries was studied in the frame of previous investigations related to grain and interphase boundaries diffusion in Zr based alloys. Conventional direct serial sectioning techniques were employed with the use of radiotracers; the experiments were designed in order to apply different grain boundaries diffusion kinetics. The employment of type C kinetics allowed us to measure, for the first time in these materials, the segregation factor and the proper grain boundary diffusion coefficient, both separately.

Co and Cr are fast diffusors in all the short-circuits studied, giving information about possible diffusion mechanisms different from those related to self-diffusion. Segregation is more important for Co than for Cr diffusion in α -Zr, while is not relevant in the β phase studied, in agreement with the relatively high solubility of both elements in that phase.

Finally, a complete analysis concerning all the available information about self and heterodiffusion along grain and interphase boundaries in nuclear materials is presented.

Para mis amados padres...

AGRADECIMIENTOS

Es mi deseo agradecer a todo el grupo de Difusión del Dpto. de Materiales por la constante colaboración, apoyo y buena predisposición (dentro y fuera del marco del trabajo de tesis). En particular quiero agradecer a Fanny y a Manuel por haberme guiado, aconsejado y colaborado a lo largo de todo el trabajo doctoral. A Nicolás agradezco su compañerismo y a los distintos grupos del Dpto. de Materiales, que colaboraron en la parte experimental y en el análisis de los datos obtenidos, agradezco la siempre buena voluntad mostrada.

Quiero expresar también mi agradecimiento al Instituto Sabato por la formación brindada y al Dpto. de Materiales por permitirme utilizar sus instalaciones.

Los fondos que solventaron la presente tesis, y a mí misma, provinieron de la Comisión Nacional de Energía Atómica y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Para ambas instituciones, mi profundo reconocimiento.

A mi nación, agradezco la educación pública y gratuita.

INDICE

I- INTRODUCCIÓN	I-1
I.1 Motivaciones y Objetivos	I-1
I.2 Antecedentes	I-3
Contexto general de la difusión en el volumen de Zr	I-3
Fase β – Autodifusión y difusión sustitucional	I-4
Fase α – Autodifusión y difusión sustitucional	I-9
Difusión rápida	I-12
REFERENCIAS	I-16
II. TEORÍA DE LA DIFUSIÓN	II-1
II.1 DIFUSIÓN POR CAMINOS RÁPIDOS	II-1
Difusión en volumen	II-1
Fuente Instantánea	II-3
Fuente Constante o Concentración Superficial Constante	II-4
Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura	II-4
Difusión por bordes de grano	II-5
Desarrollo histórico	II-5
Modelo de borde aislado	II-8
Solución de Fisher para fuente constante	II-11
Solución de Whipple. Fuente constante	II-13
Solución de Suzuoka. Fuente instantánea	II-14
Concentración media $\langle C(x,t) \rangle$	II-15
II.2 CINÉTICAS DE DIFUSIÓN	II-19
Cinética de tipo A	II-20
Cinética de tipo B	II-21
Cinética de tipo C	II-23
Cinéticas en materiales con tamaño de grano pequeño	II-23
II.3 HETERODIFUSIÓN EN BORDE DE GRANO, AUTO Y	
HETERODIFUSIÓN EN BORDE DE INTERFASE	II-27
Segregación	II-27
Heterodifusión en borde de grano	II-30
Auto y heterodifusión en bordes de interfase	II-31
Dependencia del coeficiente de difusión en borde de grano con la temperatura	II-33
Desviaciones de la linealidad de un gráfico de Arrhenius para difusión por caminos rápidos	II-34
REFERENCIAS	II-37
III MATERIALES ESTUDIADOS	III-1

III.1 EL SISTEMA Zr-Nb	III-1
Diagrama de equilibrio	III-1
Puntos especiales del diagrama de fases del sistema Zr-Nb	III-3
La aleación Zr-2.5%Nb	III-4
Fabricación de la aleación Zr-2.5% Nb	III-6
III.2 SISTEMAS Zr-Cr y Zr-Co	III-8
III.3 CARACTERÍSTICAS DE ELEMENTOS DIFUSORES RÁPIDOS EN Zr: Cr, Fe, Co y Ni	III-10
REFERENCIAS	III-11
IV DESARROLLO EXPERIMENTAL	IV-1
IV.1 Preparación de probetas	IV-2
IV.1.1 Zr puro	IV-2
IV.1.2 Zr-20%Nb	IV-4
IV.1.3 Zr-2.5%Nb	IV-9
IV.2 Obtención del radiotrazador	IV-11
IV.2.1 ^{60}Co	IV-11
IV.2.2 ^{51}Cr	IV-12
IV.3 Limpieza de las probetas y formación del par de difusión	IV-13
IV.4 Tiempos y temperaturas de recocido	IV-13
IV.5 Sellado de las muestras	IV-13
IV.6 Realización de tratamientos térmicos	IV-14
IV.7 Seccionamiento de las probetas y medición de la variación de peso	IV-15
IV.8 Medición de la actividad de c/u de las capas seccionadas.	IV-17
IV.9 Determinación de los coeficientes de difusión	IV-18
IV.10 Realización de gráficos tipo Arrhenius	IV-19
REFERENCIAS	IV-20
V RESULTADOS	V-1
Difusión de ^{60}Co en BG de Zr (α), cinética B	V-2
Difusión de ^{60}Co en BG de Zr (α), cinética C	V-4
Difusión de ^{60}Co en BG de Zr-20%Nb (β), cinética B	V-8
Difusión de ^{51}Cr en BG de Zr (α), cinética B	V-12
Difusión de ^{51}Cr en BG de Zr (α), cinética C	V-14
Difusión de ^{51}Cr en BG de Zr20%Nb (β), cinética B	V-18
REFERENCIAS	V-21
VI DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	VI-1
VI.1 DIFUSION DE Co EN BORDES DE GRANO DE Zr- α	VI-1
VI.1.1 Difusión de Co en volumen de Zr- α	VI-4
VI.1.2 Influencia del factor de segregación en la difusión por	

borde de grano	VI-6
VI.1.3 Análisis del gráfico de Arrhenius	VI-7
VI.2 DIFUSION DE Co EN BORDES DE GRANO DE Zr-20%Nb, FASE β -ZrNb	VI-13
VI.3 DIFUSIÓN DE Cr EN BG DE Zr- α	VI-15
VI.3.1 Análisis del gráfico de Arrhenius	VI-17
VI.4 DIFUSION DE Cr EN BORDES DE GRANO DE Zr-20%Nb, FASE β -ZrNb	VI-22
VI.5 Difusión por BG en Zr-20%Nb, fase β . Solutos Cr y Co	VI-24
VI.6 ANALISIS CONJUNTO DE LA DIFUSIÓN POR CAMINOS RÁPIDOS EN ALEACIONES DE BASE Zr	VI-27
VI.6.1 La difusión de Zr en BG de Zr- α	VI-28
VI.6.2 La difusión de Zr en los BI α/β del Zr-2.5%Nb	VI-29
VI.6.3 Difusión de Nb en los BG de Zr- α	VI-31
VI.6.4 Difusión de Nb en los BI α/β del Zr-2.5%Nb	VI-33
VI.7 HETERODIFUSIÓN POR BG EN Zr(α), BI EN Zr-2.5%Nb(α/β) Y BG EN Zr-20%Nb(β)	VI-35
VI.7.1 Difusión de Fe, Co, Ni y Cr en BG de Zr(α)	VI-35
VI.7.2 Difusión de Co, Ni y Cr en BI de Zr-2.5%Nb(α/β)	VI-36
VI.7.3 Difusión de Co y Cr en BG de Zr-20%Nb (β)	VI-41
VI.7.4 BG Zr- α	VI-44
VI.7.5 BI α/β del Zr-2.5%Nb	VI-45
VI.7.5.1 Ni en BI α/β	VI-46
VI.7.5.2 Co en BI α/β	VI-46
VI.7.5.3 Cr en BI α/β	VI-47
VI.7.6 BG (β) en Zr-20%Nb	VI-48
VI.7.7 INFLUENCIA DEL FACTOR DE SEGREGACIÓN Y EL CONTENIDO DE Nb	VI-49
VI.7.7.1 La segregación en bordes de grano y su relación con el transporte neto de masa	VI-51
VI.7.7.2 Influencia del agregado de Nb	VI-54
VI.7.8 MECANISMOS	VI-56
REFERENCIAS	VI-59
VII CONCLUSIONES	VII-1
A-1 MECANISMOS DE DIFUSIÓN	A-1-1
A-2 MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA	A-2-1
PUBLICACIONES Y CONGRESOS	

I INTRODUCCIÓN

I.1 Motivaciones y Objetivos

El Zr es el material utilizado por excelencia en los reactores PWR (reactores de agua a presión) y PHWR (reactores de agua pesada a presión) debido a sus buenas propiedades mecánicas, baja sección eficaz de captura neutrónica y su buena resistencia a la corrosión. Presenta dos fases cristalinas: α , hexagonal compacta (hcp) a bajas temperaturas, hasta 863 °C y β , cúbica de cuerpo centrado (bcc) desde la temperatura mencionada anteriormente hasta la temperatura de fusión.

Se desarrollaron varias aleaciones comerciales de base Zr siendo las más comunes: Zircaloy-2 (0.3% en peso (Fe+Cr+Ni), 0.1% en peso de O y 1.5% en peso de Sn) y Zircaloy-4 (0.3% en peso de (Cr+Fe), 0.1% en peso de O y entre 1.2 y 1.7% en peso de Sn) y las aleaciones Zr-Nb; dentro de estas últimas, el Zr-2.5%Nb se utiliza en los tubos de presión de los reactores CANDU.

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

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

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

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

Son ampliamente conocidas las características de difusores rápidos en el volumen del Zr de elementos tales como Fe, Co, Ni y Cr. Estos metales se encuentran normalmente presentes en los materiales estructurales de los reactores de potencia, por lo que su estudio se torna necesario.

En el grupo Difusión de la CNEA, y con la colaboración de otros laboratorios del exterior, se ha investigado, desde hace varios años, la autodifusión (Zr y Nb) y heterodifusión de distintos elementos en aleaciones de base Zr, a lo largo de caminos rápidos.

En la presente tesis se realizaron experimentos de difusión en distintas cinéticas con el objeto de aclarar los interrogantes en cuanto al rol de la segregación en la difusión por caminos rápidos. Esto es de suma importancia porque permitirá obtener el verdadero valor del coeficiente de difusión en borde de grano.

Se presentan mediciones de heterodifusión de elementos rápidos: ^{51}Cr y ^{60}Co , en bordes de grano de Zr- α , en distintas cinéticas de difusión (siendo las de cinética C, las primeras realizadas en su tipo en dicha matriz); ^{51}Cr y ^{60}Co en bordes de grano de Zr-20%Nb en la fase β .

El análisis realizado en esta tesis del conjunto del cuerpo de datos obtenido por el grupo de Difusión desde el inicio de la línea de investigación, permite una mejor comprensión de los sistemas en estudio y de los mecanismos de difusión operantes.

I.2 Antecedentes

Contexto general de la difusión en el volumen de Zr

El comportamiento difusivo de los elementos del grupo IVB, Ti, Zr y Hf, no concuerda con el que muestran la mayoría de los metales, tanto en autodifusión como en la heterodifusión de elementos sustitucionales e intersticiales. Esto se refiere tanto a la fase α , hcp, como a la fase β , bcc.

En la década del 60 del siglo pasado sólo se conocía la autodifusión en la fase β de Ti y Zr [FED63], cuyos gráficos de Arrhenius presentaban una curvatura que en esos tiempos no se pudo justificar. En la figura 1 [HER93] se puede observar el comportamiento destacadamente singular de Ti y Zr entre los metales de estructura bcc representados. También se conocía la autodifusión de Zr en su fase α , en rangos muy pequeños de temperaturas, que mostraba variaciones muy grandes entre los diversos trabajos [GRU58, BOR58, LYA59, FLU63], atribuibles a razones experimentales. En esa década, en el entonces Dpto. de Metalurgia de la CNEA, F.Dyment [DYM68] comenzó a investigar la autodifusión en volumen de Ti, Zr y Hf en fase α . En Zr- α pudo estudiar la autodifusión, separando la contribución de la difusión de ^{95}Nb , utilizando los primeros detectores de Ge-Li que se desarrollaron en esa época. Así logró medir correctamente, si bien en un rango pequeño de temperaturas, la difusión de ^{95}Zr y ^{95}Nb . Se encontró que la difusión en la fase α , al igual que en la fase β , presentaba características "anómalas" respecto al comportamiento del grueso de los metales investigados hasta ese momento.

En orden histórico, la fase β fue la que se estudió primeramente, en virtud de que los órdenes de magnitud de los coeficientes de difusión involucrados eran accesibles experimentalmente con las técnicas convencionales existentes en esa época.

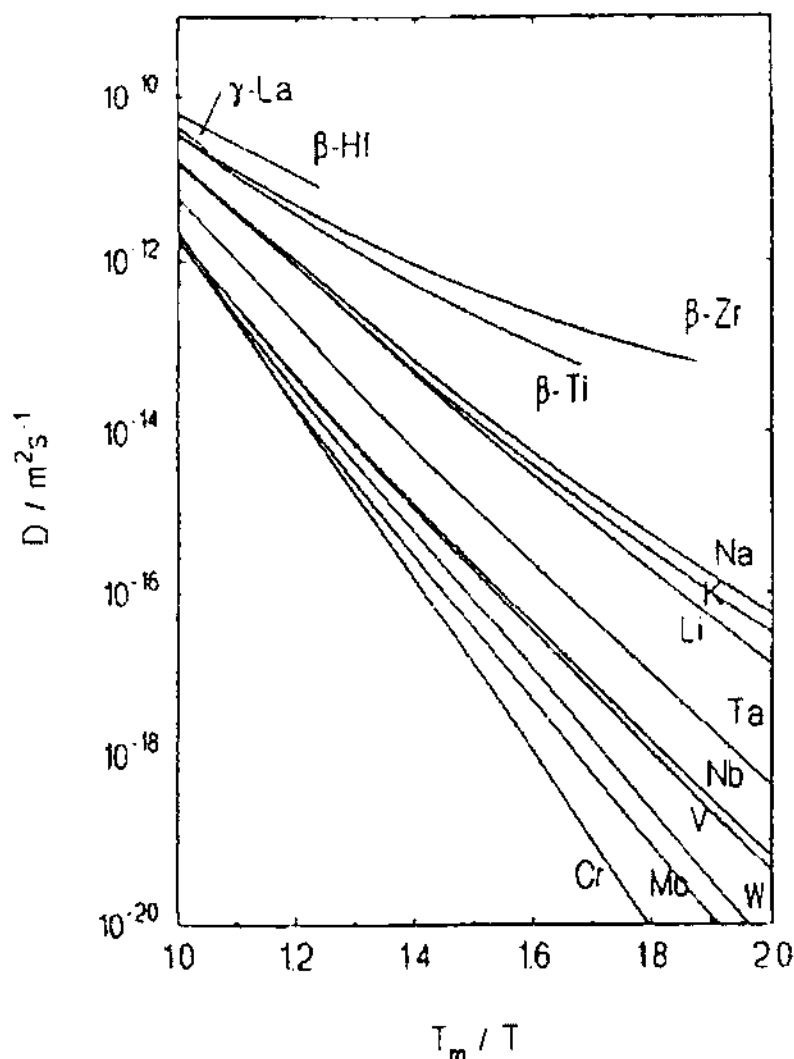


Figura 1. Autodifusión en metales bcc [HER93]

Fase β

Autodifusión y difusión sustitucional

Para la autodifusión en fase β de Ti y Zr, los gráficos de Arrhenius muestran una importante curvatura en el extendido rango de temperaturas que ambos poseen en dicha fase [FED63]; no así el Hf, que tiene un rango muy angosto de existencia de su fase β . Dichas curvaturas muestran un incremento en los valores de los coeficientes de difusión hacia bajas temperaturas, dando lugar a energías de activación, Q , y factores de frecuencia, D_0 , mucho menores que los de la mayoría de los metales. En particular, los muy bajos valores de D_0 no pueden ser explicados si se supone que el mecanismo de difusión operante es el de vacancias [SEE97].

Desde la década del 60 fueron muchos los trabajos publicados en los que se intentó dar una explicación a la difusión "anómalamente" incrementada hacia bajas

temperaturas, particularmente cerca de la de transición $T_{\beta \rightarrow \alpha}$. La existencia de un segundo tipo de defecto, que operara junto con las vacancias, fue considerada desde el comienzo: exceso de vacancias producido por impurezas [KID63], divacancias [PEA67, SEE70], dislocaciones [LEC70], intercambio directo de átomos [SEE96] ó saltos a segundos vecinos [NEU97]. Otra aproximación al problema consistió en explicar la curvatura como resultado de un cambio en las entalpías de formación y/o migración de las monovacancias [GIL75, SAN75, KOE88, NEU89, NEU97, SEE97]. Seeger [SEE97] señaló que el cambio de entalpía de formación de mono-vacancias con la temperatura debe ser tomado en cuenta inevitablemente, si se quiere obtener resultados aceptables de la concentración de vacancias a la temperatura de fusión.

No se desarrollarán todas las posibles explicaciones que se intentaron; se dará sólo la más aceptada actualmente.

En [KOE88] y [HER93] se ha mostrado que el comportamiento "anómalo", en autodifusión en la fase β , se relaciona con características específicas del espectro fonónico de estos metales bcc; principalmente a la amplitud de los fonones relevantes para la difusión en la vecindad de los longitudinales LA $2/3 \langle 111 \rangle$ y transversales TA $1/2 \langle 110 \rangle$. El ablandamiento de estos modos se incrementa con la temperatura decreciente en el grupo IV de los metales bcc [HER93] y puede facilitar el salto atómico conduciendo a un incremento de la difusividad [HER87a] y, por consiguiente, a la curvatura del gráfico de Arrhenius. El grado de esta curvatura, y paralelamente el ablandamiento fonónico, decrece sistemáticamente desde el grupo IV al grupo VI de los metales de transición; esto es acompañado por un incremento en la concentración de electrones d.

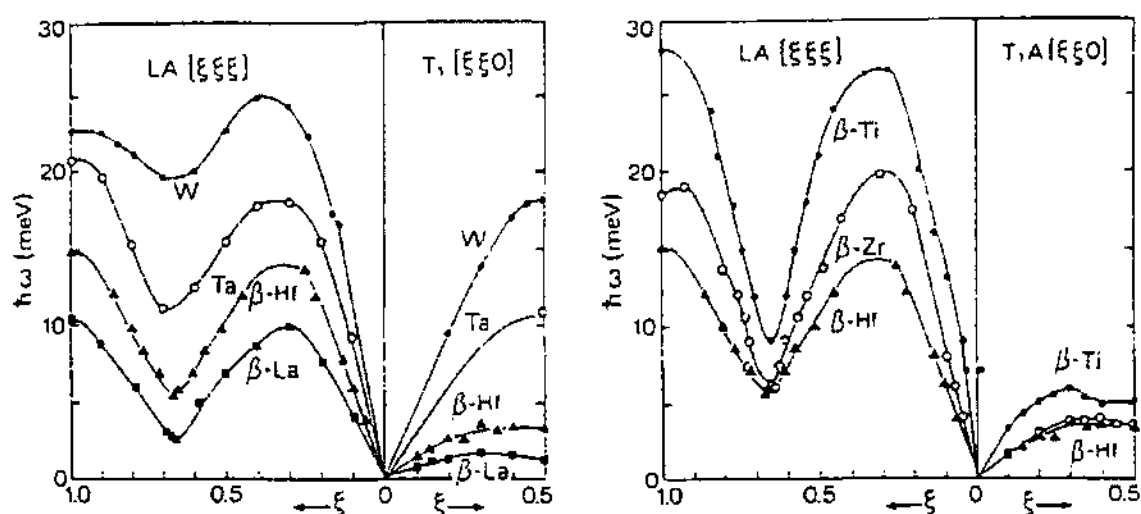


Figura 2. Modos de vibración fonónica en metales bcc [HER93].

El estudio de la dispersión fonónica en todos los metales de transición, muestra que el grado de ablandamiento de los fonones de baja energía como los modos longitudinal $L2/3[111]$ y transversal $T_{1/2}[110]$, dependen de la concentración de electrones d (ver figura 2). En efecto, el ablandamiento de estos modos se incrementa sistemáticamente del grupo VI al grupo III, en concordancia tanto con la disminución de la masa atómica y el aumento de las velocidades de difusión.

Se espera que el aleado de los metales bcc, cambiando la concentración de electrones d , afecte a la difusividad del solvente y del soluto y a las características de los espectros fonónicos. Este razonamiento permitió analizar [HER99] estudios sistemáticos de difusión de Zr y de Nb realizados por [HER79] [HER87b] en los metales Zr y Nb puros y en aleaciones de Zr-5.5 at% Nb, Zr-16.3 at% Nb y Zr-28.1 at% Nb, en el rango de temperaturas de 1035 a 1871 K. Ver figuras 3 y 4.

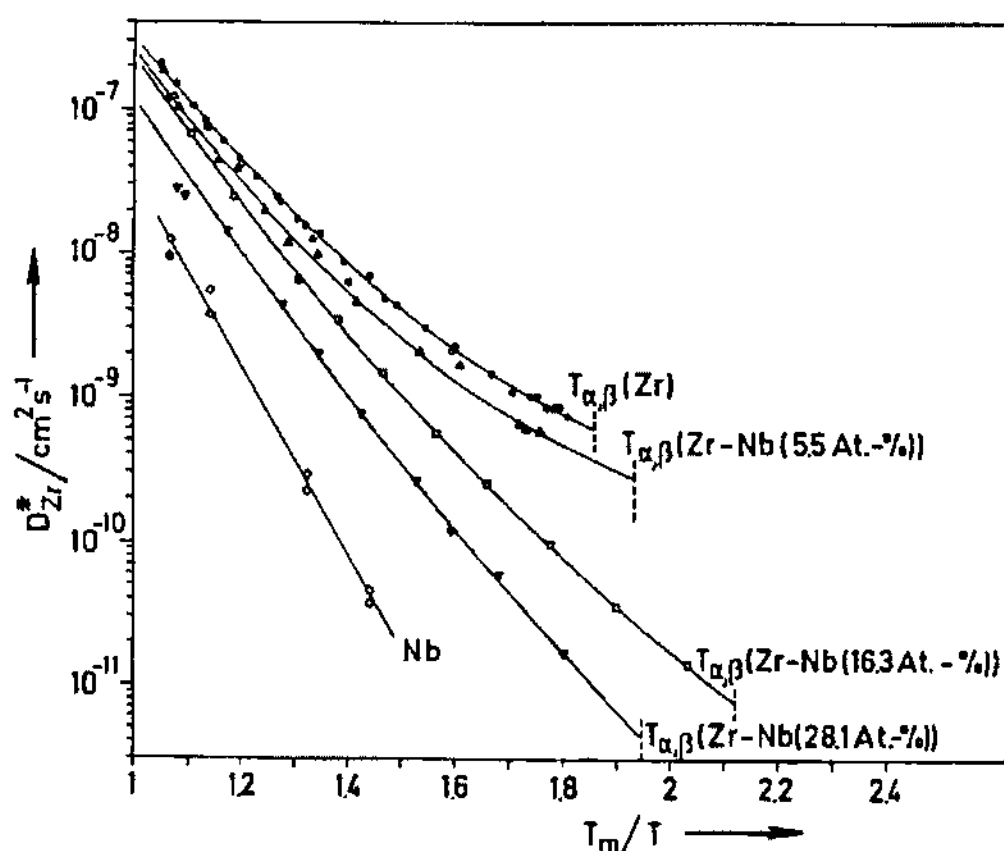


Figura 3. Difusión de Zr en Zr- β , distintas aleaciones de Zr-Nb y Nb puro [HER79][HER87b].

De ese estudio se extrajeron importantes resultados: a) la difusividad del Zr y Nb disminuye a medida que aumenta el contenido de Nb, siendo esta disminución

más evidente a medida que la temperatura baja; b) los gráficos de Arrhenius para la difusión de Zr y de Nb, tanto en Zr-β como en la fase β de las aleaciones Zr-5.5%Nb, Zr-16.3%Nb y Zr-28.1%Nb son curvos, con concavidad positiva, es decir, con una tendencia a disminuir la pendiente a medida que la temperatura disminuye. Debe notarse que la representación de las difusividades en términos de las temperaturas normalizadas permite una comparación directa de los datos de todas las aleaciones estudiadas. Comparando con la autodifusión en Zr puro, la difusión de Zr se reduce significativamente en las aleaciones de Zr-Nb, especialmente a temperaturas cercanas a la transición de fase β→α. El mismo efecto se ve en la difusión de Nb en las aleaciones consideradas; particularmente se hace más notable a bajas temperaturas.

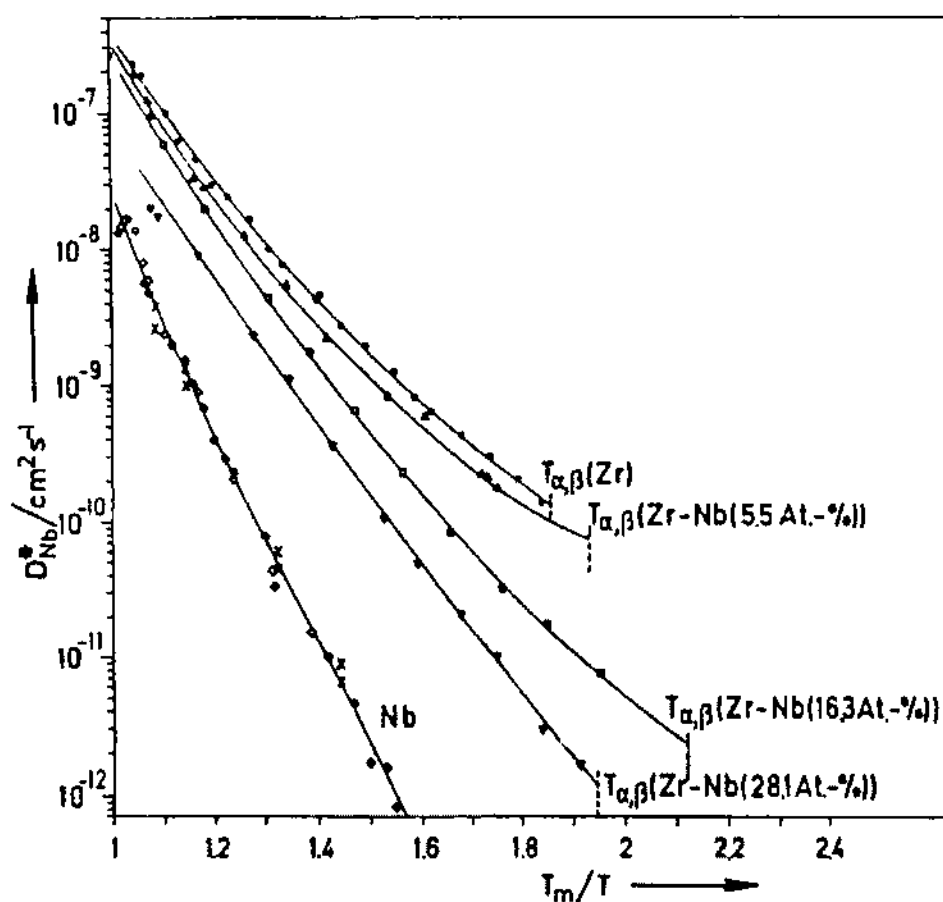


Figura 4. Difusión de Nb en Zr-β, distintas aleaciones de Zr-Nb y Nb puro [HER79] [HER87b].

La reducción de la difusión, que resulta del agregado de Nb, obedece a que cuando se produce una aleación con una impureza difusora más lenta, decrece la autodifusión; en este caso el Nb difunde entre 2 y 3 veces más lento que el Zr en Zr-β. El efecto contrario produce alea con un componente difusor más rápido, en [HER87a] se muestra que el agregado de Sc a Zr incrementa la difusión de Zr en

las aleaciones β -Zr-Sc. El alear con Nb no puede producir solamente cambios locales en las interacciones átomo-vacancia, pues no sólo se reducen las magnitudes de los coeficientes de difusión sino también la curvatura correspondiente del gráfico de Arrhenius (ver figuras 3 y 4). Esto sugiere que la aleación con Nb produce además un cambio en la cinética de difusión. El cambio en la concentración de electrones d con el agregado de Nb produce un efecto sobre la dinámica de la red de la aleación que resulta en un cambio de la curvatura de los gráficos de Arrhenius, que disminuye con el incremento de la concentración.

Las significativas curvaturas obtenidas en el gráfico de Arrhenius para la difusión de Zr y Nb en Zr puro y en las aleaciones Zr-Nb (figura 3 y 4) fueron analizadas de dos maneras distintas. Una considera que la difusión procede por dos mecanismos distintos revelados por las energías de activación (I) y (II) [NEU90, NEU91] y se expresa como:

$$D = D_0^{(I)} \exp\left\{-Q^{(I)}/kT\right\} + D_0^{(II)} \exp\left\{-Q^{(II)}/kT\right\} \quad (1)$$

La otra aproximación [SAN75, GIL75, VAR86, HER79, HER87a, HER93,] considera una entalpía de activación efectiva dependiente de la temperatura y representa al coeficiente de difusión como:

$$D = D_0 \exp\left\{-Q/kT\right\} \exp\left\{\alpha \cdot T_m^2/T^2\right\} \quad (2)$$

El parámetro adimensional α mide la curvatura del gráfico de Arrhenius y la temperatura de fusión T_m se introduce en la segunda exponencial para normalizar. El significado físico de la ecuación (2) es distinto al de la (1), pues incluye la posibilidad de un cambio en la energía libre de formación y/o de migración de vacancias con la temperatura y considera que **siempre** la difusión opera por un único mecanismo. Las distintas razones expuestas fueron: anarmonicidad de los modos de la red [GIL75, VAR86] o inestabilidad en la estructura bcc a medida que la temperatura se aproxima a la transformación de fase [SAN75].

Herzig y colaboradores [HER99] han optado por considerar apropiada la ecuación (2), asimilable a una difusión normal por vacancias. Realizaron un ajuste de los 3 parámetros experimentales de la ecuación (2) sin ninguna suposición *a priori*, obteniendo parámetros considerados razonables.

Fase α

Autodifusión y difusión sustitucional

Las primeras mediciones de autodifusión en volumen en la fase α arrojaron resultados dispares para Q y D_0 . Esto quedó evidenciado en distintos trabajos [GRU58, BOR58, LYA59, FLU63, DYM68]. Las causas son varias: por un lado el diverso contenido de impurezas; por otra parte, la utilización exclusiva de detectores de INa(TI) que no permitían la ya mencionada separación del ^{95}Zr del ^{95}Nb , hija radioactiva del ^{95}Zr (excepto en [DYM68]) y fundamentalmente, al estrecho rango de temperaturas estudiado, dado que la velocidad de migración del Zr en Zr- α requería de la implementación de técnicas más finas. En un estudio posterior, [HOR84], la utilización de una técnica experimental distinta (Ion Beam Sputtering) permitió la determinación de la autodifusión en monocristales de Zr, en un amplio rango de temperaturas.

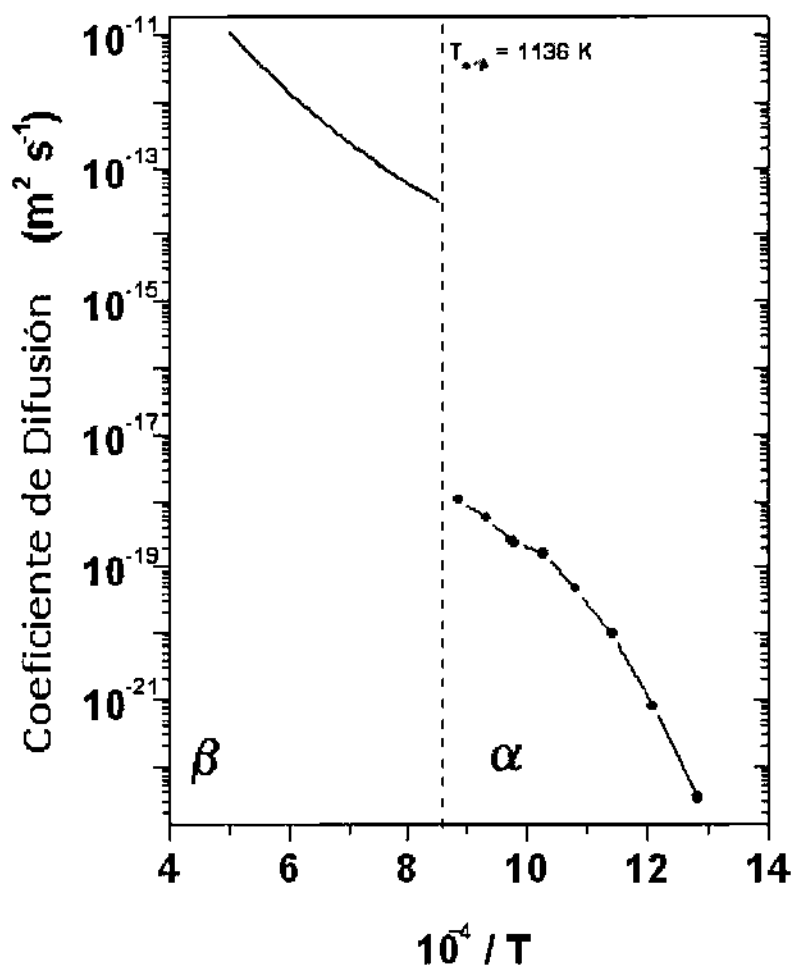


Figura 5. Autodifusión en Zr- α [HOR84].

Se pudo detectar claramente la naturaleza "anómala" de la autodifusión en Zr- α , con una marcada curvatura negativa (figura 5). Esta "anomalía" conduce a parámetros Q y D_0 nuevamente muy bajos en la región próxima a la temperatura de cambio de fase, creciendo ambos a medida que la temperatura disminuye. Los modelos propuestos para explicarla pueden verse en [HOO85, FRA91, PER03].

Solutos que difunden sustitucionalmente en la matriz de Zr- α mostraron un comportamiento "anómalo" similar como se puede apreciar en la figura 6.

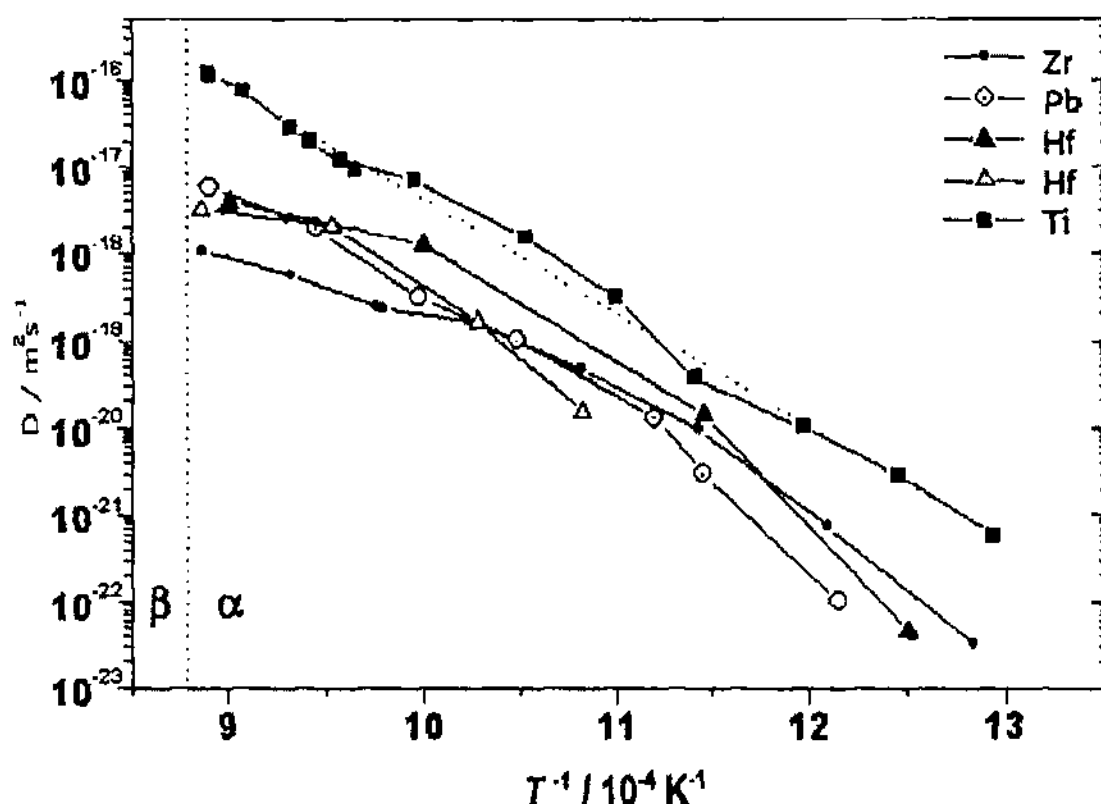


Figura 6. Difusión sustitucional en Zr- α . Zr [HOR84], Pb [PER99], Hf [HOO92] [PER03], Ti [HOO94].

Se conoce que la difusión de elementos en una determinada matriz metálica puede estar afectada por la presencia de impurezas. En particular, la difusión en la matriz de Zr- α se encuentra fuertemente afectada por ciertas impurezas (al igual que sucede con el Ti- α) que tienen la característica de difundir con velocidades muy elevadas. Como ejemplos de estos solutos rápidos en Zr- α se pueden mencionar: Fe [NAK88], Co [KID81] y Ni [HOO87]. En particular la difusión de elementos sustitucionales como los que se muestran en la figura 6 se ve fuertemente afectada por el contenido de Fe, impureza prácticamente inevitable en la matriz de Zr. La misma genera valores sobredimensionados del proceso difusivo dependiendo del contenido de Fe como se puede observar en la figura 7.

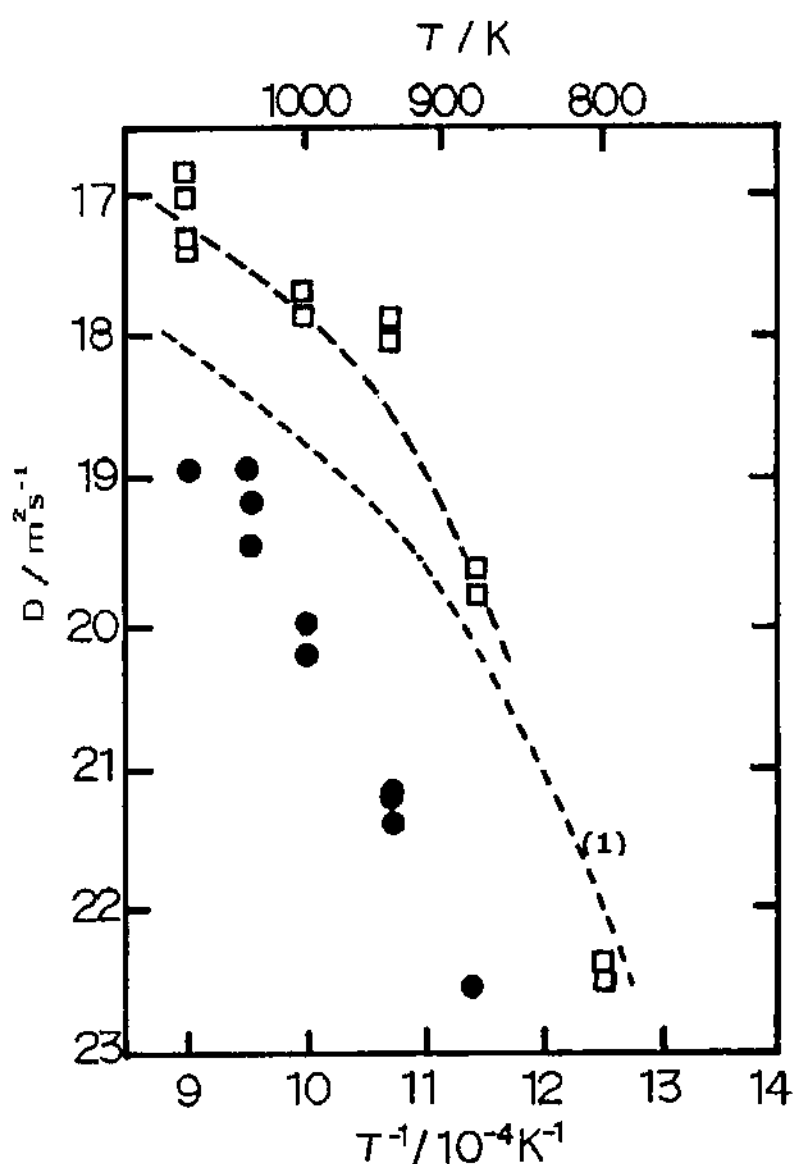


Figura 7 Difusión de Hf en Zr- α de alta pureza con contenido de Fe menor a 20 ppm at. (círculos) [HOO92] y en Zr- α de pureza llamada nominal con contenido de Fe entre 24 y 98 ppm at. (cuadrados) [HOO92]. La autodifusión de Zr- α se indica en (1) con línea cortada.

En la figura 6 se puede apreciar que el coeficiente de difusión de los solutos sustitucionales, que difunden en Zr- α , no difiere en más de un orden de magnitud del coeficiente de autodifusión; esto indica que la difusión procede por un mecanismo de vacancias. Como se verá a continuación, la situación es distinta cuando la velocidad de difusión de un soluto excede la de autodifusión por mucho más de un orden de magnitud; en particular, solutos como Fe, Co, Ni y Cr, tienen una velocidad de difusión más de 5 órdenes de magnitud superior a la de autodifusión en Zr- α y más de 2 órdenes de magnitud, en Zr- β .

Difusión rápida

La difusión rápida de un soluto metálico en una matriz también metálica fue observada por primera vez para la difusión de Au en Pb por Roberts-Austen [ROB1896]. Esa medición constituye la primera experiencia cuantitativa en el campo de la difusión en sólidos y pudo realizarse gracias a la elevada velocidad de difusión del Au en Pb. En la década del 60 del siglo pasado, se encontró que algunos sistemas exhiben difusión muy rápida de ciertos elementos. El fenómeno de disolución y difusión intersticial térmicamente activado en los sistemas metálicos fue, por ese entonces, objeto de numerosos trabajos de investigación, utilizando particularmente Pb como solvente [ANT68, ANT70, MUN74, DEC75, WAR75]. En un intento de clasificar los sistemas que presentaban este fenómeno, se sugirió que una condición necesaria, pero insuficiente para la disolución y difusión intersticial, es que no exista superposición de núcleos iónicos [DYS66, ANT70]. En [TEN75, HOO78, HOO81], se sugieren otras condiciones importantes para ser tenidas en cuenta, como ser: la solubilidad del soluto en la matriz considerada, la electronegatividad y su valencia.

Elementos de transición tales como Fe, Co y Ni, mostraron ser difusores muy rápidos en Ti, Zr, y Hf. Una revisión más reciente de este tema en Zr- α , se puede ver en [PER03].

A continuación se presenta el gráfico de Arrhenius de difusores rápidos en Zr (fase α y β) y para su comparación los correspondientes valores de autodifusión en cada una de las fases (figura 8). Si bien se muestran gráficos de Arrhenius rectos para la difusión de Co, Ni e Fe en el volumen de la fase α , estos tres elementos presentan desviaciones de la linealidad. Sin embargo, el rango de temperaturas representado es lo suficientemente corto, limitado a uno cercano a la temperatura de transformación, siendo válido considerar un comportamiento lineal.

En la figura 8 se agregó con fines comparativos la difusión de gases como hidrógeno y oxígeno, para los cuales se conoce que normalmente difunden mediante un mecanismo de tipo intersticial. Nótese que la velocidad de difusión en la fase α de los elementos sólidos Fe, Co y Ni, es relativamente similar a la velocidad de difusión de hidrógeno, y alrededor de cinco órdenes de magnitud superior a la del oxígeno. El Cr, si bien muestra velocidades de difusión de alrededor de cuatro órdenes de magnitud inferiores que las velocidades correspondientes al hidrógeno, difunde en la matriz α un orden de magnitud más rápido que el oxígeno.

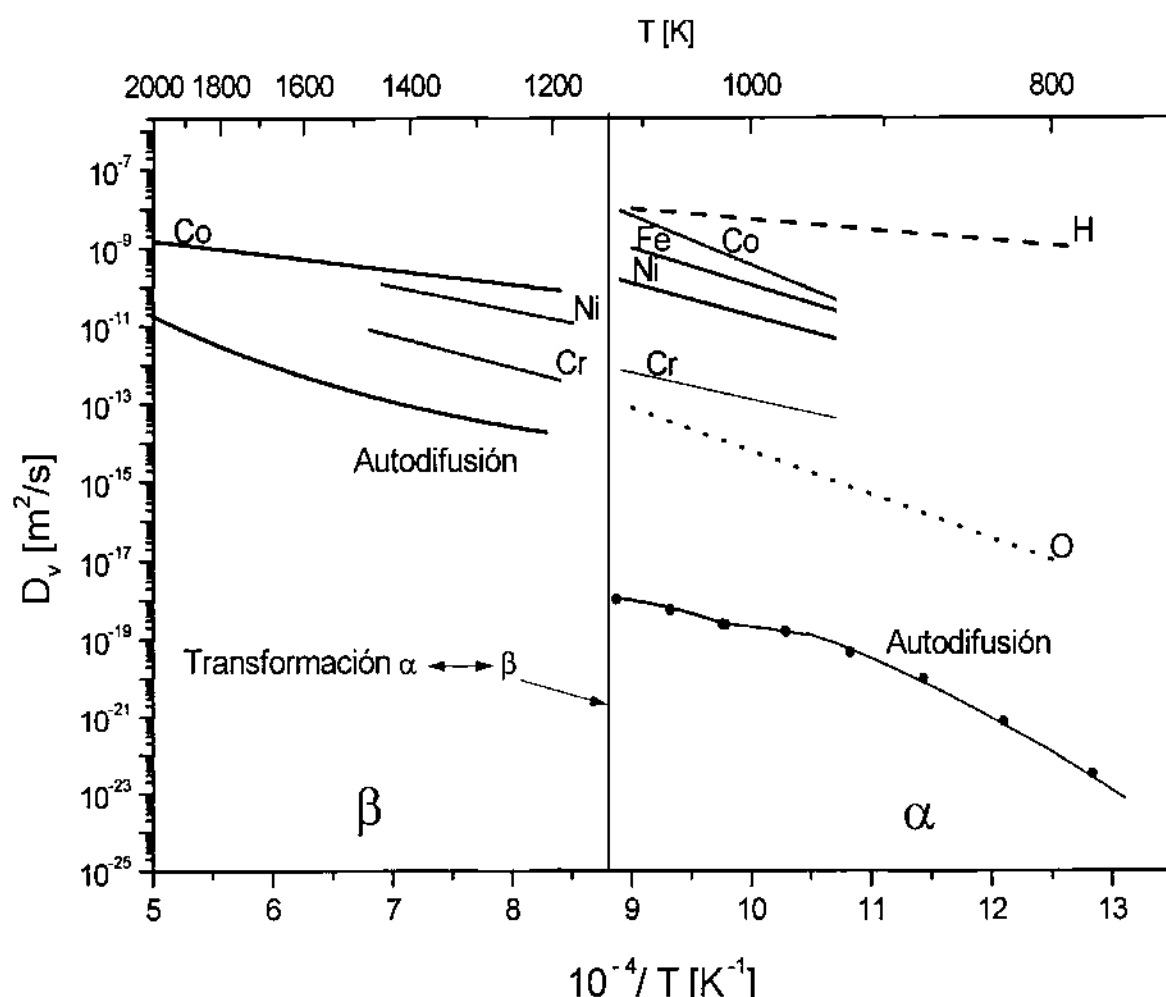


Figura 8. Auto y heterodifusión rápida en Zr puro, fases α y β . Fase β : autodifusión [HER79], difusión de Co [KID69], Ni [AZA95] y Cr [NIC79]. Fase α : autodifusión [HOR84], difusión de Co [KID81], Ni [HOO87], Fe [NAK88] y Cr [TEN72].

En la fase β , Co [KID69], Ni [AZA95] y Cr [NIC79] muestran valores de difusión entre cuatro y dos órdenes de magnitud superiores a los correspondientes a la autodifusión. A diferencia de la fase α , todos estos elementos presentan un comportamiento lineal en los gráficos de Arrhenius, o sea, con una única energía de activación. Sin embargo se debe tener presente que para el caso del Ni, las mediciones realizadas en la fase β son escasas.

Queda evidenciado que la matriz de Zr- α admite difusión rápida de determinados solutos. La velocidad de difusión de elementos como: Co [KID81], Ni [HOO87], Fe [NAK88] y Cr [TEN72] muestra valores entre cinco y ocho órdenes de magnitud superiores que los correspondientes a la autodifusión en volumen. Esto implica aceptar que dichos solutos pueden estar presentes en posiciones parcialmente sustitucionales e intersticiales, lo que fue corroborado experimentalmente (para otros sistemas que muestran la misma característica de difusión ultrarrápida) en dos trabajos que involucraron técnicas distintas como la de

difusión asistida por centrifugación [BAR69] y la técnica de TDPAC (Time Differential Perturbed Angular Correlation) [LOP79]. Cabe acotar que estas investigaciones involucraron matrices y difusores que cumplen las mismas reglas de tamaño atómico, iónico, solubilidad y electronegatividad que los considerados en este trabajo.

Para el análisis de la relación velocidad de difusión-tamaño atómico [HOO78] [HOO81] [TEN87], se presenta a continuación un gráfico de la variación de la velocidad de difusión en volumen de Zr- α en función del radio atómico (figura 9). Los datos en monocristales se encuentran indicados mediante barras, siendo el valor límite superior indicativo de la difusión paralela al eje c ($D_{||}$) de la estructura hcp de la fase α , y el valor inferior perpendicular a dicho eje ($D_{\perp}$). Asimismo queda evidenciada la característica anisotrópica de la difusión, siendo $D_{||} > D_{\perp}$.

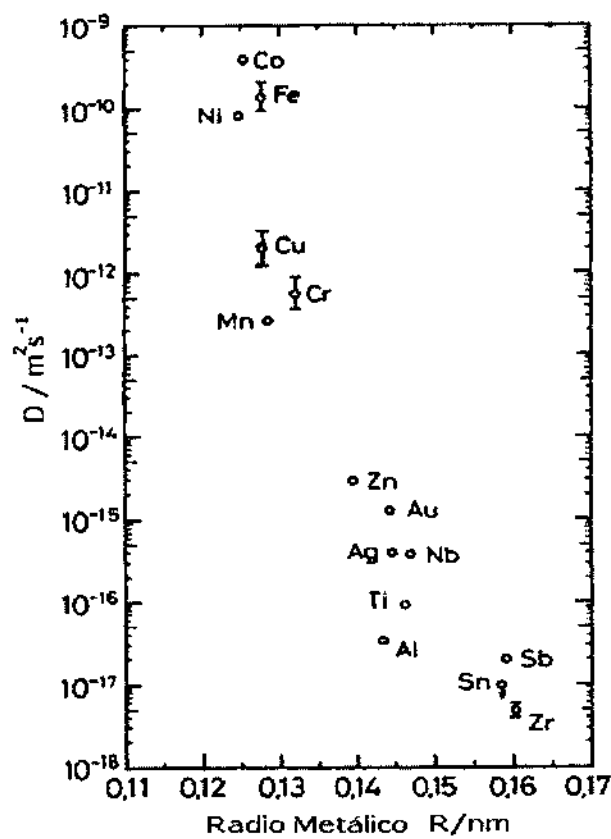


Figura 9. Difusividad vs. Radio atómico a 1100K en Zr- α [HOO78] [HOO81] [TEN87] [PER03]

En la figura 9 se puede apreciar la fuerte tendencia a disminuir la velocidad de difusión a medida que el radio atómico del soluto aumenta. Esto se verifica estrictamente al comparar los valores del conjunto Fe, Co, y Ni (con sus

respectivos valores de radios atómicos muy próximos) con los valores de Cr; teniendo este último un radio atómico claramente superior posee una velocidad de difusión inferior. Sin embargo, para elementos con valores de radios atómicos similares como por ej. el conjunto Cu, Cr y Mn o Fe, Co y Ni, esta relación no se cumple.

Para el análisis de la relación difusión-solubilidad se presenta a continuación un gráfico de la variación de la velocidad de difusión en volumen de Zr- α en función de la solubilidad (figura 10). Los datos en monocristales se encuentran indicados mediante barras, siendo el valor límite superior indicativo de la difusión paralela al eje c y el valor inferior perpendicular a dicho eje.

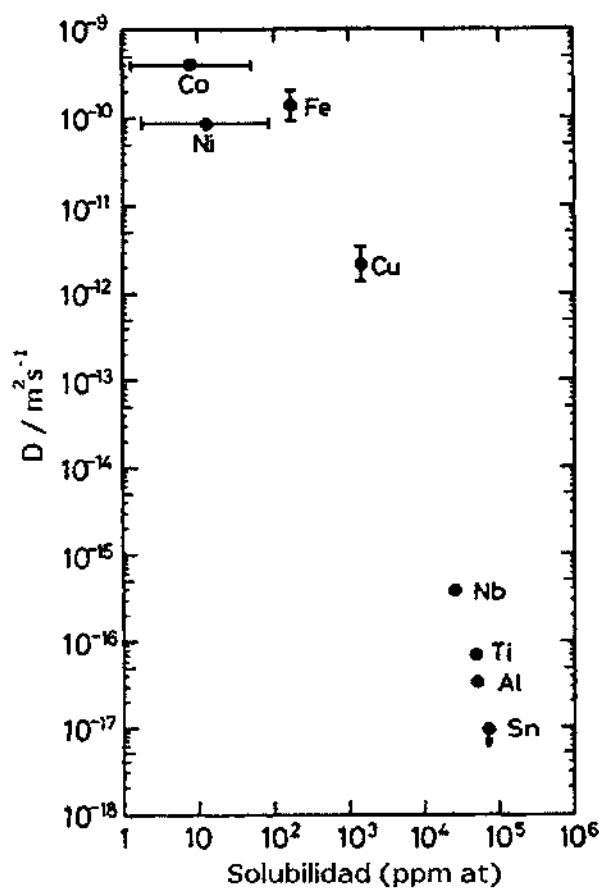


Figura 10. Difusividad vs. Solubilidad a 1100K en Zr- α [PER03].

La figura 10 muestra una fuerte tendencia a disminuir la velocidad de difusión a medida que la solubilidad del difundente aumenta. Sin embargo, para elementos con valores de solubilidad en principio similares, como por ejemplo Fe, Co y Ni, esta relación no se verifica. De todos modos el análisis de los datos en conjunto permite aseverar que cuanto menor es la solubilidad del soluto en la matriz, mayor será su velocidad de difusión.

De lo presentado anteriormente se puede inferir que la difusión de impurezas en Zr- α de átomos de tamaño pequeño y baja solubilidad, se caracteriza por ser rápida, operando un mecanismo con una fuerte componente intersticial.

A continuación se presentan en la tabla 1 y 2 los parámetros de difusión para los elementos anteriormente analizados, tanto en fase β como α .

Tabla 1. Parámetros de auto y heterodifusión de Co, Ni y Cr en Zr- β .

Elem.\Parám.	Q [kJ/mol]	D ₀ [m ² /s]	Rango de T[K] *	Ref.
Co	218	3.2 x 10 ⁻⁷	1193-1973	[KID69]
Ni	121	2.8 x 10 ⁻⁶	1175-1448	[AZA95]
Cr	142	7 x 10 ⁻⁷	1187-1513	[NIC79]

* Se indica el rango total de temperaturas estudiado

Tabla 2. Parámetros de auto y heterodifusión de Fe, Co, Ni y Cr en Zr- α .

Elem.\Parám.	Q [kJ/mol]	D ₀ [m ² /s]	Rango de T[K] *	Ref.
Fe	165	3.9 x 10 ⁻²	765-1193	[NAK88]
Co	214	3.8 x 10 ⁻¹	825-1103	[KID81]
Ni	177	3.7 x 10 ⁻²	673-1123	[HOO87]
Cr	126	4.9 x 10 ⁻⁷	838-623	[TEN72]

* Se indica el rango total de temperaturas estudiado

REFERENCIAS

[ANT68] Anthony T.R., Dyson B.F. and Turnbull D.; J.appl.Phys. **39** (1968) 1391.
 [ANT70] Anthony T.R.; "Vacancies and Interstitials in Metals" Ed. A.Seeger, D. Schumacher, W. Schilling and J.Diel (Amsterdam:North-Holland) (1970) p.8.
 [AZA95] Azar J.L.; Tesis de Maestría, Instituto Sabato, UNSAM-CNEA (1995).
 [BAR69] Barr L.W. and Le Claire A.D.; Phil. Mag. **20** (1969) 1289.
 [BOR58] Borisov E.V., Godin Yu. G., Gruzin P.L., Yevstyukin A.I. and Emelyanov V.S.; Metll. Metallov. Isdatel'stvo Akad. Nauk. SSSR (1958) 196; Isotopes Utilisation Conf. (Moscow 1958) 291.
 [DEC75] Decker D.L., Candland C.T. and Vanfleet H.B.; Pphys.rev. **B11** (1975) 4885.
 [DYM68] Dymant F. and Libanati C.M.; J. Mater. Sci. **3** (1968) 349.
 [DYS66] Dyson B.F., Anthony T.R. and Turnbull D.; J. Api. Phys. **37** (1966) 2370.

- [FED63] Federer J.I. and Lundy S.; Trans. AIME **227**, (1963) 592.
- [FLU63] Flubacher P.; EIR-Berich **49** (1963).
- [FRA91] Frank W.; Philos. Mag. **A63** (1991) 897.
- [GIL75] Gilder H. M. and Lazarus D.; Phys. Rev. **B11**, (1975) 4916.
- [GRU58] Gruzin P.L., Emelyanov V.S., Riabova G. and Fedorov G.B.; Second UN Intern. Conf. for Peacefull Uses of Atomic Energy **19** (1958) 187.
- [HER79] Herzig Chr. and Eckseler H.; Z. Metallkd. **70** (1979) 215.
- [HER87a] Herzig Chr. and Koehler U.; Acta Metall. **35** (1987) 1831.
- [HER87b] Herzig Chr. and Koehler U.; Mater. Sci. Forum **15-18** (1987) 301.
- [HER93] Herzig Chr.; Defect and Diff. Forum **95-98** (1993) 203.
- [HER99] Herzig Chr., Koehler U. and Divinski S.V.; J. of Appl. Phys. **85** (1999) 8119.
- [HOO78] Hood, G.M.; J. Phys. **F8** (1978) 1677.
- [HOO81] Hood, G.M.; Phys. Rev. **B23** (1981) 4253.
- [HOO85] Hood G.M.; J. Nucl. Mater. **135** (1985) 292.
- [HOO87] Hood G. M. and Schultz R. J.; Mater. Sci. Forum **15-18** (1987) 475.
- [HOO92] Hood G. M., Zou H., Schultz R.J., Roy J.A. and Jackman J.A.; J. Nucl. Mater. **189** (1992) 226.
- [HOO94] Hood G. M., Zou H., Schultz R.J., Bromie E.H. and Jackman J.A.; J. Nucl. Mater. **217** (1994) 229.
- [HOR84] Horvath J., Dymont F. and Mehrer H.; J. of Nucl. Mat. **126** (1984) 206.
- [KID63] Kidson G. V.; Can. J. Phys. **41** (1963) 1563.
- [KID69] Kidson G.V. and Young G. J.; Phil. Mag. **20** (1969) 1047.
- [KID81] Kidson G.V.; Phil. Mag. **A44** (1981) 341.
- [KOE88] Koehler U. and Herzig Chr.; Philos. Mag **A58** (1988) 769.
- [LEC70] Le Claire D.; "Diffusion in BCC Metals American Society for Metals", Metals Park, OH, (1970) 3.
- [LOP79] López García A.R., Biblioni A.G., Caracoche C.M., Martínez J.A., Mendoza Zelis L.A., Mercader R.C., Pasquevich A.F. and Dymont F.; J.Phys.F.Metal Phys. **9** (1979) 1283.
- [LYA59] Lyashenko V.S., Bikov B.N. and Pavlinov L.V.; Phys. Metall. Metallov. **8** (1959) 362.
- [MUN74] Mundy J.N., Miller J.W. and Rothman S.J.; Phys. rev. **B10** (1974) 2275.
- [NAK88] Nakajima H., Hood G. M. and Schuitz R. J.; Phil. Mag. **B58** (1988) 319.
- [NEU89] Neumann G.; Defect Diffusion Forum **66-69** (1989) 43.
- [NEU90] Neumann G. and Tölle V.; Philos. Mag. **A61** (1990) 563.
- [NEU91] Neumann G. and Tölle V.; Z. Metallkd. **82** (1991) 741.

- [NEU97] Neumann M., Scharwaechter P., Seeger A., Frank W., Freitag K., Konuma M. and Majer G.; Defect Diffus. Forum **143-147** (1997) 85.
- [NIC79] Nicolai L. I., Tendler R. H.; J. of Nucl. Mat. **82** (1979) 439.
- [PEA67] Peart R.F and Askill J.; Phys.Status Solidi **23** (1967) 263.
- [PER99] Pérez R.A. and Dymont F. : Appl. Phys. **A68** (1999) 667.
- [PER03] Pérez R.A., H.Nakajima H. and Dymont F.; Mat. Trans. **44(1)** (2003) 2.
- [ROB1896] Roberts-Austen W. C.; *Proceedings of the Royal Society of London* **59** (1895/1896) 281.
- [SAN75] Sánchez J.M. and De Fontaine D.; Phys.Rev. Lett. **26** (1975) 227.
- [SEE70] Seeger A. and Mehrer H.; "Vacancies and Interstitials in Metals" eds. Seeger A., Schumacher D., Schilling W. and Diehl J. North Hollans Publ. Comp. Amsterdam (1970) 1.
- [SEE96] Seeger A.; "*Ultra High Purity Base Metals*", edited by K.Abiko, K.Hirokawa and S. Takaki. The Japan Institute of Metals, Sendar (1996) 27.
- [SEE97] Seeger A.; Def. and Diff. Forum **143-147**, (1997) 21.
- [TEN72] Tendler R. and Varotto C.F.; J. of Nucl. Mat. **44** (1972) 99.
- [TEN75] Tendler R., Santos E., Abriata J.P. and Varotto C.F.; Thermodynamics of nuclear Materials 1974, **II** (1975) IAEA Vienna 71.
- [TEN87] Tendler R. and Abriata J.P.; J. of Nucl. Mat. **150(3)** (1987) 251.
- [VAR86] Varotsos P.A. and Alexopoulos K.D.; "Thermodynamics of points defects and their relation with bulk properties" North Holland Publ. Comp. Amsterdam (1986).
- [WAR75] Warburton W.K. and Turnbull D.; "Diffusion in solids", Recent Developments Ed. Nowick A.S. and Burton J.J. (New York:Academic Press) (1975) p.171.

II TEORÍA DE LA DIFUSIÓN

II.1 DIFUSIÓN POR CAMINOS RÁPIDOS

Para hacer un análisis de los procesos difusivos que tienen lugar por caminos rápidos, ya sean por borde de grano o borde de interfase, se debe previamente hacer referencia a la difusión por volumen, de forma tal de seguir un camino natural para la evaluación de la modelización de la difusión por caminos rápidos.

Difusión en volumen

Un proceso difusivo en sólidos se puede evaluar desde un punto de vista mecanicista, en el cual se considera a la materia como discreta permitiendo analizar mecanismos de difusión; o desde un punto de vista fenomenológico, empírico.

A partir del estudio fenomenológico de la difusión, en el cual se supone a la materia como un continuo, se obtienen ecuaciones diferenciales apropiadas para definir el "coeficiente de difusión" (parámetro que caracteriza la difusión en el sistema). La ventaja de este tipo de estudio es su aplicación general. A. Fick en 1855, reconociendo semejanzas entre la difusión en la materia (transferencia de difundente) y la transferencia de calor por conducción, propuso las leyes detalladas más abajo (conocidas como Leyes de Fick). Todos los desarrollos posteriores de la teoría de sólidos no afectaron la validez de las ecuaciones encontradas.

1) Primera Ley de Fick (1)

En un material isótropo, el flujo de difundente (J) es proporcional al gradiente de concentración del difundente (C), en la dirección de difusión:

$$\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla} C \quad (1)$$

donde D es una constante de proporcionalidad llamada coeficiente de difusión, que expresa una medida de la velocidad de difusión de los átomos difundentes; y ∇ es el operador gradiente. Esta ley expresa que para que exista difusión, o dicho de otra forma, para que el flujo de difundente sea distinto de cero, debe haber un gradiente de concentración; es decir, la concentración del difundente no debe ser homogénea en la muestra. Además, el signo negativo indica que el flujo de difundente está dirigido de la zona de mayor concentración a la de menor concentración. En el Sistema Internacional D debe expresarse en m^2/s . Debemos mencionar que D puede ser en general dependiente de la concentración, y por

consiguiente de las coordenadas espaciales y temporales. Para difusión unidireccional la expresión (1) se reduce a:

$$J_x = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

La mayoría de las determinaciones experimentales de difusión se logran solamente bajo condiciones de flujo unidireccional.

2) Dependencia del tiempo. "Segunda Ley".

La primera Ley es adecuada para tratar problemas en régimen estacionario, típicamente empleada para problemas de difusión de gases a través de paredes metálicas. En cambio las condiciones experimentales usuales para la difusión en sólidos no son estacionarias (dependen del tiempo), tanto el flujo como el gradiente de concentración; por lo cual la ecuación (1) no es aplicable. Una forma más conveniente de la ecuación (1), bajo condiciones no estacionarias, se obtiene si se considera el balance de difundente a través de un elemento de volumen de la matriz, de forma de obtener:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \cdot \bar{J} \quad (3)$$

Si suponemos que D no depende de la posición, lo que implica independencia de la concentración y del tiempo, la combinación de las ecuaciones (1) y (3) conduce a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 C \quad (4)$$

donde ∇^2 es el operador Laplaciano. Esta expresión es conocida como 2da Ley de la difusión o 2da Ley de Fick.

Diferentes soluciones analíticas de la segunda ley de la difusión pueden ser obtenidas a partir de variadas condiciones iniciales y de contorno. En particular haremos referencia a las relacionadas directamente con la difusión por caminos rápidos. Se considera que los coeficientes de difusión son constantes (independientes de la concentración, posición y tiempo) y que la matriz está constituida por un medio semi-infinito, homogéneo e isótropo; además los

experimentos son diseñados de modo tal que se considera que la difusión es unidireccional, con lo cual la ecuación (4) se reduce a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5)$$

Las condiciones de contorno que analizaremos son las referidas como fuente instantánea y fuente constante.

Fuente Instantánea

La condición experimental que se debe satisfacer es la conocida como depósito delgado en muestra semi-infinita. El depósito delgado es la fuente constituida por una delgada capa del material a difundir, ubicado sobre la superficie de la muestra ($x=0$) que inicialmente se encontraba libre de difundente, $C(x,0) = 0$ para $x>0$. El espesor de la penetración por difusión debe ser en este caso mucho menor que el espesor de la muestra. La solución de la ecuación (5), conocida como "gaussiana", resulta:

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right) \quad (6)$$

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

$$\langle C(x,t) \rangle = A \cdot C(x,t) \quad (7)$$

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

$$\frac{d\langle \ln(C) \rangle}{d(x^2)} = -\frac{1}{4 \cdot D \cdot t} \quad (8)$$

permite obtener finalmente D:

$$D = - \frac{1}{4 \cdot t \cdot \frac{d\langle \ln(C) \rangle}{d(x^2)}} \quad (9)$$

Fuente Constante o Concentración Superficial Constante

Si durante todo el tiempo que dura el experimento de difusión existe material a difundir en la superficie de la muestra, se considera que se tiene en $x=0$ una fuente constante, donde $C(0,t) = C_0$ para todo t . En esta situación, la solución de la ecuación (5) es la llamada función error complementaria:

$$C(x,t) = C_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \quad (10)$$

El coeficiente de difusión D puede ser obtenido comparando la expresión de la concentración media con las mediciones experimentales de la distribución del difundente. Puede verse que para ambos tipos de soluciones (fuente instantánea y constante) el argumento contiene la misma relación $x^2/4Dt$, característico de un proceso de movimiento aleatorio.

Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura

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

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right) \quad (11)$$

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

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

$$Q = \Delta H_f + \Delta H_m \quad (13)$$

donde α es un factor geométrico, a es el parámetro de red de la matriz, ν_D es la frecuencia de Debye y 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. Un análisis más detallado de las ecuaciones de la difusión y sus condiciones de contorno e iniciales más frecuentes, puede ser consultado en [CAR47,CRA64].

Difusión por bordes de grano

Desarrollo histórico

Una de las más antiguas evidencias sobre la ocurrencia de procesos de difusión por borde de grano data de 1927. Clausing [CLA27] interpretó parte de sus resultados sobre electroemisión en alambres de tungsteno toriado sobre la base de difusión preferencial de Torio a lo largo de los bordes de grano en alambres de Tungsteno, coincidiendo con sugerencias que al respecto habían ensayado Dushman y Koller en el mismo sistema tres años antes.

Sin embargo, sólo diez años más tarde, Langmuir [LAN34] reportó la primera interpretación cuantitativa del fenómeno. En efecto, utilizando los datos de Dushman y Koller, señaló que los coeficientes de difusión de Th en bordes de grano de W eran 10^3 veces mayores que los correspondientes al volumen en el rango de temperatura estudiado, (1900-2400) K. La energía de activación en borde de grano Q_{bg} por él calculada resultaba ser considerablemente menor que la correspondiente al volumen, Q , dando $Q_{bg}/Q = 0.75$. Consideró a ésta como una prueba de la existencia de dos mecanismos diferentes de difusión en los alambres de tungsteno toriado. Los valores de la energía de activación y del factor de frecuencia en borde de grano, D_{ob} , publicados por Langmuir: $Q_{bg} = 376.6$ kJ/mol y $D_{obg} = 7.41 \times 10^{-5}$ m²/s, constituyen probablemente, los primeros resultados experimentales publicados en la literatura sobre difusión en borde de grano.

Por aquellos años, se registraron diferentes evidencias de la difusión por bordes de grano, todos los experimentos tuvieron carácter de cualitativos. Con el empleo de los isótopos radioactivos a nivel experimental, comenzó a advertirse en

forma directa por métodos autorradiográficos el papel de los bordes como caminos preferenciales para la difusión. En este sentido, podemos citar los trabajos de Montel, Fensham y Barnes [MON29, FEN50, BAR50]. Fueron precisamente los datos obtenidos por las autorradiografías de Barnes, quien estudiaba la difusión de Cu en Ni, los que posibilitaron a Le Claire [LEC51], años más tarde, interpretar correctamente el fenómeno y establecer que: $D_{bg}/D = 8 \times 10^5$ a 1273 K, para la difusión de Cu en Ni.

Ya por esos años, otros fenómenos relacionados con el transporte atómico, mostraban que los valores de los coeficientes de difusión en volumen medidos eran varios órdenes de magnitud menores que los necesarios para explicar fenómenos tales como el crecimiento de precipitados laminares durante la precipitación discontinua. Por otra parte ya estaba aceptado que las soluciones para la difusión en volumen en materiales homogéneos, no se podían aplicar directamente a la evaluación de los coeficientes de difusión en borde de grano, ya que la migración del difundente a lo largo del borde de grano estaba invariablemente acompañada por fenómenos de difusión lateral hacia los granos adyacentes, lo que tornaba altamente anisótropo al proceso de difusión. Sólo luego del primer modelo teórico sobre difusión en borde de grano, propuesto por Fisher [FIS51] en 1951, fue posible sistematizar los métodos experimentales de forma tal de obtener resultados cuantitativamente confiables.

Fisher consideró al borde de grano como una estrecha región uniforme de ancho δ de dimensiones atómicas, embebida en un cristal semi-infinito, en el que el coeficiente de difusión D_{bg} dentro del borde era mucho mayor que el correspondiente al resto del cristal, D . Resolvió este problema considerando la difusión del material hacia los laterales del borde, pero despreciando la contribución del difundente que hubiera provenido directamente por volumen desde la superficie libre del cristal. Mostró además que bajo las condiciones en que la difusión por borde de grano predomina, $D_{bg}/D > 10^5 - 10^6$, se verificaba una relación lineal entre el logaritmo de la concentración media de una capa delgada paralela a la superficie libre del cristal ubicada a una profundidad x , $\langle c(x,t) \rangle$, con la penetración x . Esto marcó una diferencia con el caso de difusión en volumen donde esta relación es parabólica. La solución de Fisher a pesar de no ser exacta (pues realiza una considerable serie de aproximaciones) es extremadamente simple y confiable, hecho demostrado por ser aún extensamente empleada para la evaluación de los coeficientes de difusión en borde de grano.

Soluciones exactas para la difusión en borde de grano fueron desarrolladas por Whipple [WHI54] en 1954 para fuente constante, y por Suzuoka [SUZ61] en 1961 para fuente instantánea. A pesar de ser trabajos importantes desde un punto de vista básico, la matemática que conllevan los hacen poco aptos para una utilización experimental directa. Estos estudios sobre difusión en borde de grano fueron seguidos en tiempo por otro muy importante de Levine y McCallum [LEV60], quienes desde un punto de partida diferente demostraron que en la región donde predomina la difusión por borde de grano, $\ln\langle c \rangle$ varía linealmente con $x^{6/5}$ y no con x . Un muy importante análisis de los trabajos de Fisher, Whipple y Suzuoka por parte de Le Claire [LEC63] permitió extraer conclusiones que, junto con el trabajo de Levine y McCallum, constituyen la base de la rutina de aplicación de los modelos a las técnicas experimentales actuales.

De todas formas, la aplicación de los modelos anteriormente mencionados permite obtener el valor δD_{bg} y son estrictamente válidos para el caso de autodifusión en bordes de grano de materiales puros. Para heterodifusión y para difusión en sistemas multicomponentes, debemos tener en cuenta los problemas de segregación en los bordes de grano, siendo la segregación una variación localizada de concentración. El primer trabajo en el que se incorporan los efectos de la segregación en bordes de grano es de Bokshtein, Magidson y Svetlov [BOK58] en 1958, pero el desarrollo principal se debe a los trabajos de Gibbs [GIB66], estableciéndose que δD_{bg} debe ser reemplazado por $s\delta D_{bg}$, donde s es el factor de segregación. La dificultad de conocer el valor de s en función de la temperatura para distintos sistemas hace que la determinación de cada uno de los parámetros que conforman la expresión $s\delta D_{bg}$ resulte complicada.

La relación entre la estructura de los bordes de grano y los parámetros de difusión ha sido estudiada al presente principalmente en bicristales, aunque el cuerpo de datos experimentales es relativamente escaso como para sustentar una teoría definitiva al respecto, ya que la cantidad de experimentos que es necesario cubrir es muy alta. La relación entre la estructura de los bordes de grano y los parámetros de difusión en policristales en general y no en bicristales, no es tan clara, ya que en este caso dichos parámetros constituyen un promedio estadístico de los bordes entre los diferentes granos.

Tal como fue dicho anteriormente, y a pesar de que debido a recientes desarrollos tanto teóricos como experimentales, el conocimiento de la difusión en borde de grano se ha incrementado notablemente, muchas cuestiones, tales como la

influencia de las impurezas, segregación y estructura están sólo parcialmente respondidas. Importantes campos, además, tales como difusión en borde de grano en no-metales y, particularmente, la difusión a lo largo de bordes de interfase en aleaciones policristalinas se encuentran actualmente en etapa de desarrollo.

Modelo de borde aislado

Propuesto inicialmente por Fisher [FIS51], es el modelo en el cual están basados la mayoría de los desarrollos matemáticos de difusión por borde de grano.

En este modelo el borde es tratado como una región de alta difusividad, semi-infinita e isótropa, perpendicular al plano de la superficie de la muestra, de ancho uniforme, que delimita dos regiones cristalinas de baja difusividad comparadas con el borde.

Si consideramos al plano de la superficie de la muestra (que contiene el depósito del material por difundir) como el plano yz (figura 1), ante un tratamiento térmico el material se transportará a lo largo del eje x , siendo la dirección x perpendicular al plano de depósito. El transporte de material será tanto por volumen como por borde de grano; sin embargo, como la difusividad de éste último es mucho mayor que la del volumen, el material penetrará mucho más profundamente por el borde que por el volumen. Se genera entonces un gradiente de concentración en la dirección " y ", por lo que el difundente empieza a filtrarse desde los bordes de grano hacia el interior de los cristales adyacentes (el modelo supone simetría respecto del plano xz). Por consiguiente, la cantidad de material en un punto de coordenada (x,y) de la figura 1, estará dada por la contribución del difundente proveniente directamente de la superficie y también por la contribución proveniente del borde de grano. Como la difusividad por el BG es mucho mayor que la del volumen del cristal, para valores de x suficientemente grandes, la cantidad de difundente proviene casi enteramente del borde.

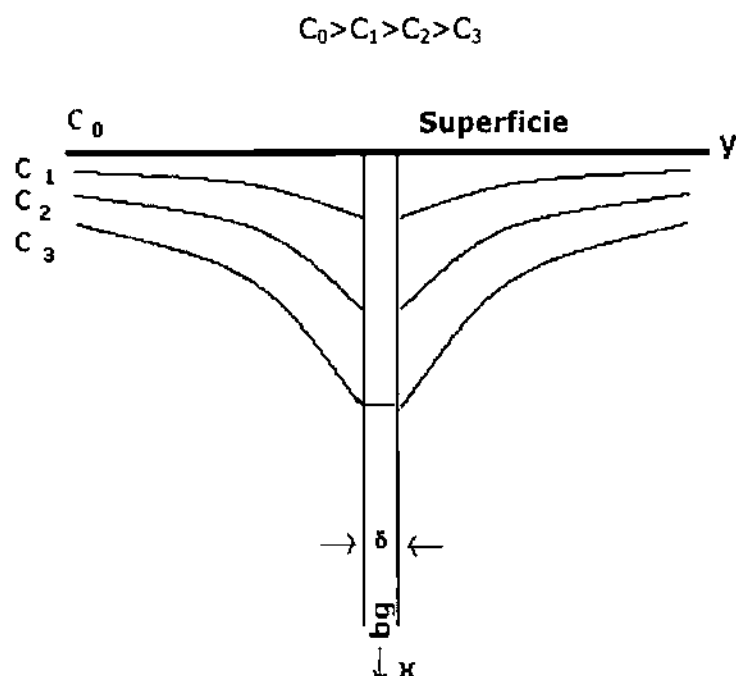


Figura 1. Difusión por borde de grano. Modelo de borde aislado

La aplicación de las leyes de Fick al modelo de borde aislado se hace sobre la base de las siguientes hipótesis [KAU88a]:

- 1) Las ecuaciones de Fick para la difusión se cumplen tanto en el cristal como en el borde de grano.
- 2) Los coeficientes de difusión en volumen (D) y en borde de grano (D_{bg}), son isotrópicos e independientes de la concentración, posición y tiempo.
- 3) La concentración y el flujo del difundente son continuos en la interfase borde/cristal ($y = \pm \delta/2$).
- 4) El ancho del borde de grano es tan pequeño que la variación de concentración en él (en la dirección y) es despreciable.

Aplicando la 2da Ley de Fick tanto dentro del borde de grano como en el volumen (hipótesis 1), bajo la condición que tanto D como D_{bg} se mantengan constantes (hipótesis 2), obtenemos:

$$\frac{\partial C_{bg}}{\partial t} = D_{bg} \nabla^2 C_{bg} \quad |y| \leq \frac{\delta}{2} \quad (14)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad |y| \geq \frac{\delta}{2} \quad (15)$$

donde C y C_{bg} son las concentraciones del difundente en el cristal y en el borde de grano respectivamente. Como el plano xz constituye un plano de simetría (puede verse en la figura 1), las expresiones (14) y (15) se reducen a:

$$\frac{\partial C_{bg}(x, y, t)}{\partial t} = D_{bg} \left[\frac{\partial^2 C_{bg}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{bg}}{\partial y^2} \right] \quad |y| \leq \frac{\delta}{2} \quad (16)$$

$$\frac{\partial C(x, y, t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right] \quad |y| \geq \frac{\delta}{2} \quad (17)$$

La aplicación de la hipótesis de continuidad en la interfase borde de grano-cristal, conduce a las siguientes condiciones de contorno:

$$C_{bg}(\pm \frac{\delta}{2}, x, t) = C(\pm \frac{\delta}{2}, x, t) \quad (18)$$

$$D_{bg} \left[\frac{\partial C_{bg}(x, y, t)}{\partial y} \right]_{|y|=\frac{\delta}{2}} = D \left[\frac{\partial C(x, y, t)}{\partial y} \right]_{|y|=\frac{\delta}{2}} \quad (19)$$

Tomando en cuenta que δ es muy pequeño y que $D_{bg} \gg D$, las ecuaciones (16) y (17) nos muestran que:

$$\left(\frac{\partial C_{bg}}{\partial y} \right)_{|y|=\frac{\delta}{2}} \ll \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{|y|=\frac{\delta}{2}} \quad (20)$$

Si consideramos que:

$$\frac{\partial^2 C_{bg}}{\partial y^2} = \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\partial C_{bg}}{\partial y} \right] \cong \frac{\left. \frac{\partial C_{bg}}{\partial y} \right|_{|y|=\frac{\delta}{2}} - \left. \frac{\partial C_{bg}}{\partial y} \right|_{y=0}}{\delta/2} \quad (21)$$

al ser el perfil de concentración simétrico respecto de $y=0$, $\left(\frac{\partial C_{bg}}{\partial y} \right)_{y=0} = 0$

$$\frac{\partial^2 C_{bg}}{\partial y^2} = \frac{\left. \frac{\partial C_{bg}}{\partial y} \right|_{|y|=\frac{\delta}{2}}}{\delta/2} \quad (22)$$

entonces

$$D_{bg} \frac{\partial^2 C_{bg}}{\partial y^2} = \frac{2}{\delta} D_{bg} \frac{\partial C_{bg}}{\partial y} \Big|_{|y|=\frac{\delta}{2}} = \frac{2}{\delta} D \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{|y|=\frac{\delta}{2}} \quad (23)$$

quedando la ec. (16)

$$\frac{\partial C_{bg}(x, y, t)}{\partial t} = D_{bg} \frac{\partial^2 C_{bg}}{\partial x^2} + \frac{2D}{\delta} \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{|y|=\frac{\delta}{2}} \quad (24)$$

El primer término de esta ecuación representa el cambio de concentración debido a la difusión dentro del borde de grano, mientras que el segundo término representa la variación de concentración debido a la filtración lateral a través de las paredes que constituyen el plano de separación entre el cristal y la región del borde de grano propiamente dicha en $y = \pm \delta/2$. De modo tal que el problema se limita a la solución de la ecuación (17) con las condiciones iniciales y de contorno dadas por el tipo de fuente de difundente elegido para el experimento.

Solución de Fisher para fuente constante

Las condiciones iniciales planteadas fueron:

$$C(0, y, t) = C_0 \cdot H(t) \quad (25)$$

$$C(x, y, 0) = 0 \quad (26)$$

$$C(\infty, y, t) = 0 \quad (27)$$

donde $C(x, y, t)$ representa la concentración instantánea del difundente en un punto cualquiera de la probeta, C_0 es una constante cuyas dimensiones son de densidad volumétrica, y $H(t)$ es la función de Heaviside definida por:

$$H(t) = \begin{cases} 1 & \text{para } t \geq 0 \\ 0 & \text{para } t < 0 \end{cases}$$

para obtener soluciones analíticas Fisher realizó las siguientes aproximaciones:

- 1) La difusión dentro del grano ocurre primariamente normal al borde de grano debido a la filtración del difundente desde el borde. La contribución por difusión directa desde la fuente hacia el interior del grano, a lo largo de la dirección x , se supone despreciable.
- 2) Dentro del borde de grano el régimen es prácticamente estacionario,

$$\frac{\partial C_{bg}}{\partial t}(x,t) \approx 0 \quad \text{para } |y| \leq \frac{\delta}{2},$$

En base a las aproximaciones 1 y 2 y evaluaciones numéricas que pueden verse en [KAU88a] la solución de la ec. (17) puede escribirse como:

$$C(x,y,t) = C_0 \exp \left[- \left(\frac{D}{\pi \cdot t} \right)^{1/4} \left(\frac{2}{\delta D_{bg}} \right)^{1/2} x \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{y - \delta/2}{2 \cdot (D \cdot t)^{1/2}} \right] \quad (28)$$

La concentración media en una delgada capa de material, luego de un recocido durante un tiempo t , a una profundidad x es:

$$\langle C(x,t) \rangle = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} C(x,y,t) dy \quad (29)$$

donde L es la dimensión del cristal en las direcciones yz . Suponiendo que el borde de grano se encuentra en la mitad del cristal y dado que la cantidad de difundente en el borde de grano es despreciable frente a la que existe en el resto de la muestra, la expresión (29) se reduce a:

$$\langle C(x,t) \rangle = \frac{2}{L} \int_{\delta/2}^{L/2} C(x,y,t) dy \quad (30)$$

sustituyendo (28) en (30) se obtiene:

$$\langle C(x,t) \rangle \propto \exp \left[- \left(\frac{D}{\pi \cdot t} \right)^{1/4} \cdot \left(\frac{2}{\delta \cdot D_{bg}} \right)^{1/2} \cdot x \right] \quad (31)$$

el coeficiente en borde de grano viene dado por:

$$\delta \cdot D_{bg} = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \cdot \left(-\frac{\partial \ln \langle C \rangle}{\partial x} \right)^{-2} \quad (32)$$

La expresión (32) es la conocida como solución de Fisher. Establece una dependencia lineal del coeficiente de difusión en borde de grano con la penetración. La solución de Fisher puede ser también utilizada en la práctica en una geometría de fuente instantánea, ya que en la difusión por borde de grano la cantidad de material difundente que se filtra por el borde es relativamente pequeña, con lo cual la capa de difundente actúa como si fuese una fuente constante.

Solución de Whipple. Fuente constante

Esta solución es válida solamente dentro del modelo de borde aislado y cumpliendo las condiciones iniciales y de contorno establecidas para el desarrollo de la solución de Fisher. Fue propuesta inicialmente por Whipple usando transformadas de Fourier-Laplace.

Solución exacta

Definiendo las siguientes cantidades adimensionales y aplicando técnicas de transformada de Fourier-Laplace, la solución puede escribirse como:

$$C(\alpha, \eta, \beta) = C_1(\eta) + C_2(\alpha, \eta, \beta) \quad (33) \quad \text{donde}$$

$$\alpha = \frac{(y - \delta/2)}{(D \cdot t)^{1/2}} \quad (34)$$

$$\eta = \frac{x}{(D \cdot t)^{1/2}} \quad (35)$$

$$\beta = \frac{(\Delta - 1) \cdot \delta}{2 \cdot (D \cdot t)^{1/2}} \approx \frac{\delta \cdot D_{bg}}{2 \cdot D^{3/2} t^{1/2}} \quad (36)$$

$$\Delta = \frac{D_{bg}}{D} \quad (37)$$

Siendo C_1 la contribución de la difusión por volumen desde una fuente constante en $x=0$, y C_2 la contribución a partir del borde de grano.

$$C_1 = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right) \quad (38)$$

$$C_2 = \frac{C_0 \eta}{2\pi^{1/2}} \int_1^{\Delta} \frac{\exp(-\eta^2/4\sigma)}{\sigma^{3/2}} \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma}\right)^{1/2}\left(\xi + \frac{\Delta-1}{\beta}\right)\right] d\sigma \quad (39)$$

Las cuatro cantidades definidas en (34), (35), (36) y (37) son muy convenientes a fin de formular una descripción analítica de la difusión por borde de grano. En términos físicos $C_1(\eta)$ representa la contribución, a una dada profundidad, de la difusión directa por volumen proveniente desde la superficie. $C_2(\alpha)$ representa (en un proceso de autodifusión en un elemento puro, ya que de lo contrario deberá agregarse el factor de segregación) la contribución de la difusión por volumen cuyo difundente proviene del borde de grano. Δ representa simplemente la relación entre la difusividad en borde de grano comparada con la de volumen. Su valor debe ser siempre $\gg 1$.

Puede estimarse para la determinación experimental, que un valor de $\beta > 10$ garantiza una determinación confiable de D_{bg} .

Solución de Suzuoka. Fuente instantánea

Las condiciones de contorno e iniciales supuestas para obtener esta solución exacta son:

$$C(x, y, 0) = M\delta(x) \quad (40)$$

$$C(0, y, t) = C(y, t) \quad (41)$$

$$C(\infty, y, t) = 0 \quad (42)$$

$$\left. \frac{\partial C(x, y, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (43)$$

donde M es la cantidad de difundente depositado por unidad de área.

$C(x, y, 0) = M\delta(x)$ es válido cuando el espesor depositado puede ser considerado igual a cero. En la práctica, bajo diferentes técnicas de deposición superficial mediante las cuales se obtienen espesores muy finos, se logra que esta condición sea cumplida.

Utilizando transformadas de Fourier-Laplace, la solución exacta propuesta por Suzuoka para difusión por borde de grano aislado es:

$$C(\alpha, \eta, \beta) = C_1(\eta) + C_2(\alpha, \eta, \beta) \quad (44)$$

donde

$$C_1 = \frac{M \exp(-\eta^2 / 4)}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \quad (45)$$

$$C_2 = \frac{M}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \int_0^\Delta \left(\frac{\eta^2}{4\sigma} - \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{\exp(-\eta^2 / 4\sigma)}{\sigma^{3/2}} \operatorname{erfc} \left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma}} \left(\alpha + \frac{\sigma-1}{\beta} \right) \right] d\sigma \quad (46)$$

La ecuación (45) representa la contribución directa de la difusión en volumen proveniente de la superficie, mientras que la (46) representa la contribución de la difusión en volumen proveniente del filtrado desde el borde de grano.

Además puede demostrarse que:

$$\int_0^\infty C_2 d\eta = 0 \quad (47)$$

Lo que implica que la cantidad total de difundente está dada por el término de difusión en volumen proveniente de la superficie solamente, por consiguiente esta cantidad se conserva.

Concentración media $\langle C(x, t) \rangle$

La determinación de coeficientes de difusión por el método de seccionamiento directo implica conocer, en una capa de profundidad x paralela a la

superficie de la probeta, la concentración media del difundente. La magnitud a evaluar será:

$$\langle C(\eta, \beta) \rangle = C_1(\eta, t) + \frac{2\sqrt{D \cdot t}}{L} \int_0^{(L-\delta)/2\sqrt{D \cdot t}} C_2(\eta, \beta, \alpha) d\alpha \quad (48)$$

La resolución del segundo término de la ecuación (48) lleva a formas matemáticas que admiten solamente solución numérica, lo cual impide una rápida y directa comparación con resultados experimentales.

Le Claire logró establecer una relación sencilla entre los parámetros físicos fundamentales que describen el proceso difusivo (D , D_{bg} , t) y la pendiente del perfil de concentración medida experimentalmente. Combinando las ecuaciones (35) y (36) se obtiene:

$$\eta \cdot \beta^{-1/2} = \delta \cdot D_{bg} = 2\sqrt{\frac{D}{t}} \left(\frac{x}{\eta \cdot \beta^{-1/2}} \right)^2 \quad (49)$$

A partir de la relación:

$$\eta \cdot \beta^{-1/2} = \frac{x}{\sqrt{D \cdot t \cdot \beta}} \quad (50)$$

tenemos:

$$\frac{d}{d(\eta \cdot \beta^{-1/2})} / \frac{d}{dx} = \frac{x}{\eta \cdot \beta^{-1/2}} \quad (51)$$

Elevando ambos miembros a la enésima potencia (con $n \in \mathbb{R}$),

$$\frac{d}{d(\eta \cdot \beta^{-1/2})^n} / \frac{d}{dx^n} = \left(\frac{x}{\eta \cdot \beta^{-1/2}} \right)^n \quad (52)$$

El factor $\left(\frac{x}{\eta \cdot \beta^{-1/2}} \right)^2$ de la ecuación (53) puede ser escrito convenientemente como:

$$\left(\frac{x}{\eta \cdot \beta^{-1/2}}\right)^2 = \left[\frac{-\partial \ln \langle C(\eta, \beta) \rangle}{\partial (\eta \cdot \beta^{-1/2})^n}\right]^{2/n} \cdot \left(\frac{-\partial \ln \langle C(\eta, \beta) \rangle}{\partial x^n}\right)^{-2/n} \quad (53)$$

donde $\langle C(\eta, \beta) \rangle$ es la concentración media en un plano yz, a una profundidad $x = \eta \cdot \sqrt{D \cdot t}$.

Por razones prácticas, deben determinarse los valores de n para los cuales $\ln \langle C \rangle$ vs x^n y $\ln \langle C \rangle$ vs $(\eta \beta^{-1/2})^n$, en la región de predominio de la difusión por borde de grano, sean funciones lineales. De esta manera las pendientes respectivas se mantienen constantes y el valor de D_{bg} puede ser determinado de la expresión general:

$$\delta \cdot D_{bg} = 2 \sqrt{\frac{D}{t}} \left[-\frac{\partial \ln \langle C \rangle}{\partial (\eta \beta^{-1/2})^n} \right]^{2/n} \left(\frac{-\partial \ln \langle C \rangle}{\partial x^n} \right)^{-2/n} \quad (54)$$

Esta solución puede aplicarse a todos los modelos y soluciones, independientemente del tipo de fuente, dado que para su formulación sólo fue necesario contar con las definiciones de η y β . A partir de diferentes valores de n aparecen los diferentes resultados según cada modelo:

1) Solución de Fisher (fuente constante) $n=1$

$$\delta \cdot D_{bg} = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \left(-\frac{\partial \ln \langle C \rangle}{\partial x} \right)^{-2} \quad (55)$$

2) Solución de Whipple (fuente constante) $n=6/5$

$$\delta \cdot D_{bg} = 1.322 \sqrt{\frac{D}{t}} \left(\frac{-\partial \ln \langle C \rangle}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (56)$$

3) Solución de Suzuoka (fuente instantánea) $n=6/5$

$$\text{Para } \beta < 10^2 \quad \delta \cdot D_{bg} = 1.084 \left(\frac{D^{0.91}}{t^{1.03}} \right)^{1/1.94} \left(\frac{-\partial \ln \langle C \rangle}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/2.91} \quad (57)$$

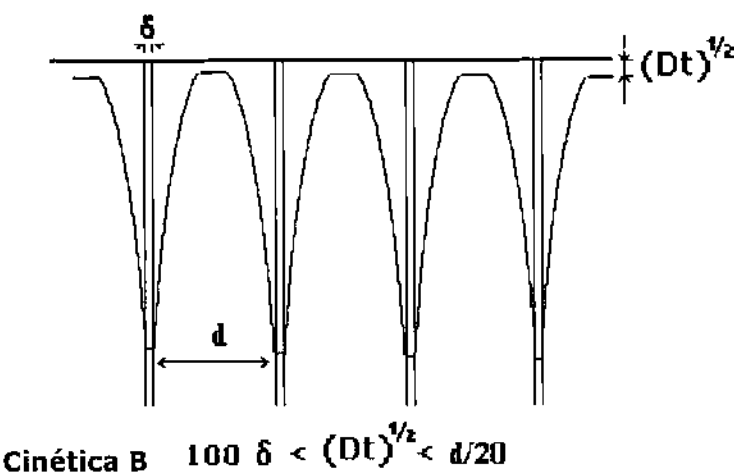
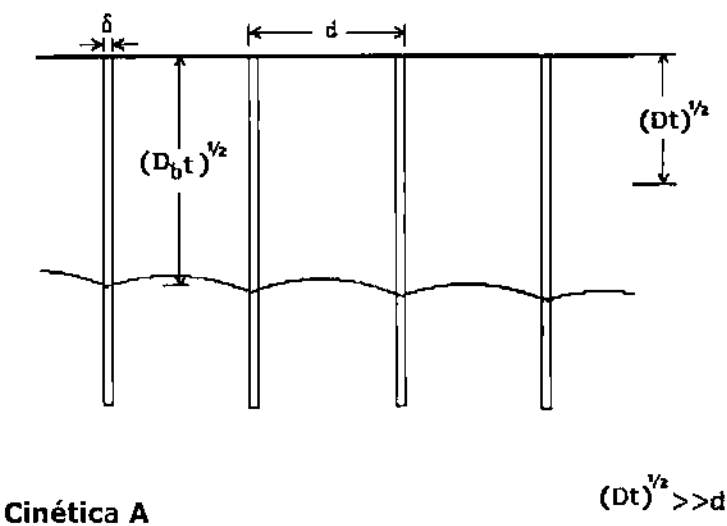
$$\text{Para } 10^2 < \beta < 10^4 \quad \delta \cdot D_{bg} = 1.206 \left(\frac{D^{0.585}}{t^{0.605}} \right)^{1/1.19} \left(\frac{-\partial \ln \langle C \rangle}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/2.975} \quad (58)$$

$$\text{Para } \beta > 10^4 \quad \delta \cdot D_{bg} = 1.308 \sqrt{\frac{D}{t}} \left(\frac{-\partial \ln \langle C \rangle}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (59)$$

II.2 CINÉTICAS DE DIFUSIÓN

La difusión por borde de grano (BG) en materiales policristalinos es un proceso complejo que involucra una serie de procesos elementales: difusión por volumen proveniente de la superficie, difusión a lo largo del BG, difusión por volumen proveniente del BG. Dependiendo de la importancia relativa de cada uno de estos procesos se pueden apreciar diferentes situaciones, regímenes o cinéticas. Esta importancia relativa varía con el tratamiento térmico (TT) de los experimentos de difusión y con el tamaño de grano. Cada cinética tiene lugar en un determinado dominio de temperaturas-tiempos. El conocimiento de todos los posibles regímenes es de extrema importancia tanto para el diseño de los experimentos como para interpretar sus resultados.

La primera clasificación de cinéticas y la más utilizada es la de [HAR61]. Considera tres regímenes llamados A, B y C en un policristal convencional (tamaño de grano grueso).



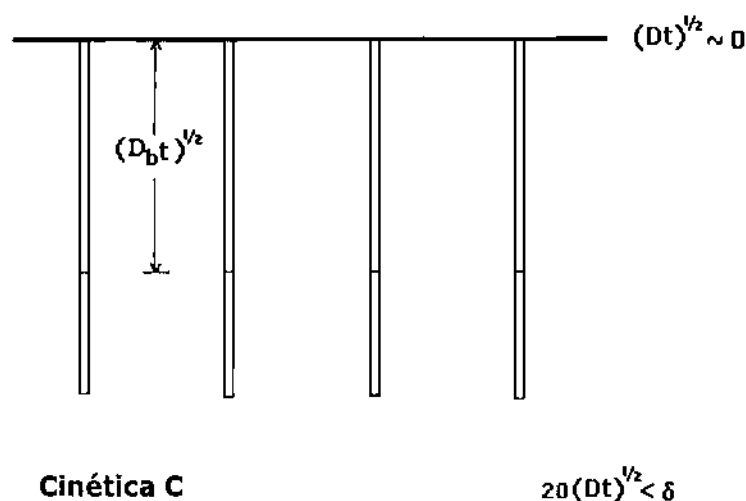


Figura 1: Ilustración esquemática de los tipos de cinéticas de difusión (A, B, C) según la clasificación de Harrison.

D: Coeficiente de difusión en volumen, **D_b** o **D_{bg}**: Coeficiente de difusión en borde de grano, **d**: Tamaño de grano, **t**: tiempo de recocido, **(Dt)^{1/2}**: camino medio de difusión en volumen, **δ**: ancho del borde de grano.

Cinética de tipo A

El proceso elemental de mayor importancia en esta cinética es la difusión en volumen. Se observa en los casos límites de alta temperatura, y/o largos tratamientos térmicos y/o coeficiente de difusión en volumen no muy inferior al del BG solo accesible en caso de altas temperaturas, dentro del rango de la existencia importante de la difusión por BG. En esta situación la difusión en volumen proveniente del BG es más grande que la distancia entre bordes de grano, por lo que la difusión se extiende por varios granos, solapándose los flujos provenientes de diferentes BG. La condición para este régimen es:

$$(Dt)^{1/2} \gg d$$

Átomos de trazador visitan varios granos y BG durante el TT. A escala macroscópica se podría considerar como un medio homogéneo que obedece las leyes de Fick con un coeficiente de difusión efectivo (**D_{ef}**).

Según [HAR57]

$$D_{ef} = f D_{bg} + (1-f) D$$

donde **f** es la fracción en volumen ocupada por los bordes de grano (BG) en el policristal

$$f = (q s \delta) / d$$

q: factor numérico que depende del tamaño de grano ($q = 1$ para BG paralelos)

s: factor de segregación ($s = 1$ si no hay segregación)

Cinética de tipo B

Los procesos elementales de mayor importancia en esta cinética son dos: la difusión por BG y la difusión por volumen. Ambos ocurren simultáneamente, pero a diferencia del régimen A, el campo de difusión en volumen proveniente del BG no se superpone con el campo de difusión proveniente de otros BG, por lo que cada uno de ellos puede tratarse como un BG aislado. Entonces, las soluciones matemáticas para BG aislado son válidas para policristales.

Se observa este régimen cuando la temperatura es más baja que en la cinética A, y/o el TT es más corto que el anterior.

La condición es:

$$\delta s \ll (D t)^{1/2} \ll d$$

La distancia de difusión es mayor que el ancho del BG y menor que el tamaño de grano.

Esta condición también implica un $\alpha \ll 1$ y $\beta \gg 1$. α describe la penetración del trazador desde el BG hacia el volumen y β define el valor límite de alta temperatura para la cinética de tipo B. $\alpha = s \delta / 2 (D_v t)^{1/2}$ y $\beta = P / 2 (D_v)^{3/2} (t)^{1/2}$ siendo P el triple producto ($\delta s D_{bg}$); estos parámetros son definidos a partir de las soluciones matemáticas exactas de Whipple y Suzuoka, llamados parámetros de Le Claire [LEC63]. Experimentalmente nos asegura que la penetración del trazador es mucho más profunda por los BG que por difusión en volumen proveniente directamente de la superficie y que el flujo de trazador proveniente de un BG, no se solapa con un flujo proveniente de otro BG. El perfil de penetración tendrá dos partes diferenciadas, mostradas esquemáticamente abajo.

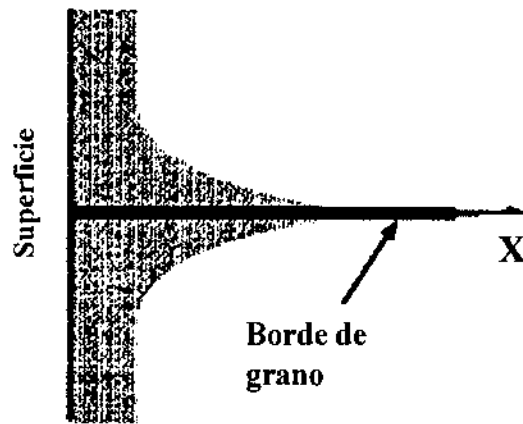
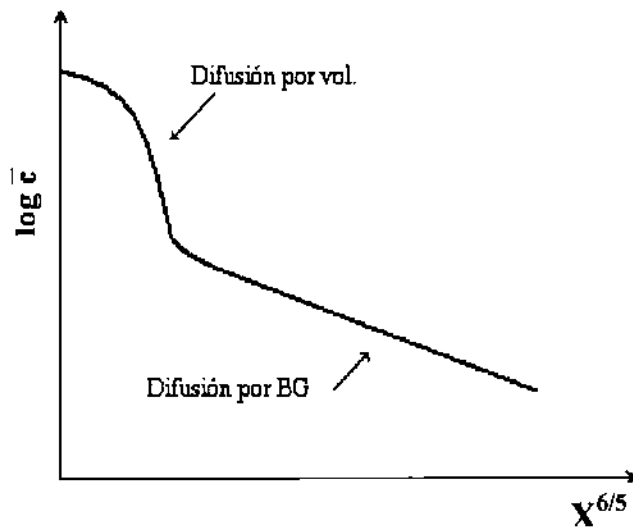


Figura 2: Perfil de penetración típico en presencia de la difusión en BG. Si $\alpha \ll 1$ y $\beta \gg 1$, la región de estudio es la línea recta.

La parte correspondiente a la difusión por BG es la línea recta marcada en la figura. Conociendo la pendiente constante podemos calcular el triple producto P , única cantidad que puede ser determinada experimentalmente en este régimen. El extremo de esta gráfica depende únicamente de la variable de penetración reducida de Le

Claire [LEC63] $\omega = \frac{y}{(\delta \cdot s \cdot D_b)^{1/2}} \cdot \left(\frac{4D}{t} \right)^{1/4}$. La razón física es la característica quasi-estable de la difusión por BG en esta región.

Para procesar el perfil se aplican las siguientes ecuaciones según sean las condiciones:

fuerza constante

$$\delta s D_{bg} = 1.322 (D/t)^{1/2} (-\partial c / \partial y^{6/5})^{-5/3} \text{ con } \omega \approx 0.78$$

fuerza instantánea

$$\delta s D_{bg} = 1.308 (D/t)^{1/2} (-\partial c / \partial y^{6/5})^{-5/3} \text{ con } \omega \approx 0.775$$

La cinética B es la más comúnmente usada en las mediciones de difusión por BG, ya que brinda tiempos razonables de recocidos y un rango de temperaturas y distancias de difusión convenientes.

Cinética de tipo C

En esta cinética el proceso elemental de mayor importancia es la difusión por BG. Se observa a bajas temperaturas y/o tratamientos térmicos (TT) de tiempos cortos.

La condición es:

$$(Dt)^{1/2} \ll \delta s$$

Esto significa que la difusión sólo ocurre dentro del BG, $\alpha \gg 1$. En la práctica se garantiza si $\alpha > 10$.

El perfil de concentración en la cinética de tipo C puede ser una función gaussiana (fuerza instantánea) o una función error (fuerza constante), trabajando directamente con el coeficiente de difusión en BG (D_{bg}).

Cinéticas en materiales con tamaño de grano pequeño

En materiales policristalinos con tamaño de grano pequeño se deberá tener presente la existencia de nuevos regímenes de cinéticas por un lado, y por otro lado la posible migración de los BG que en la práctica es casi inevitable.

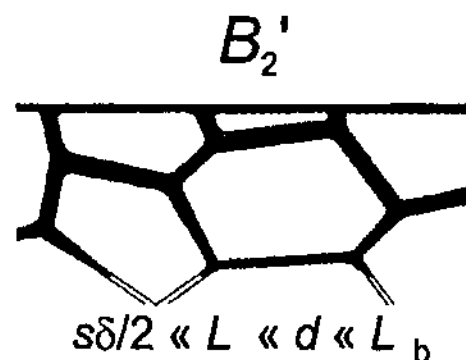
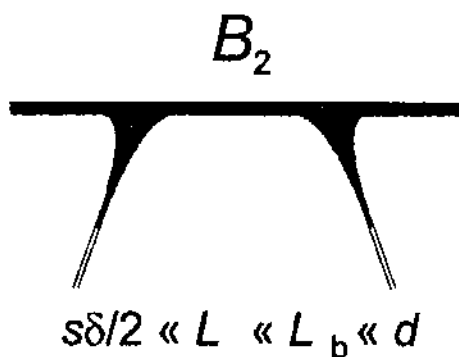
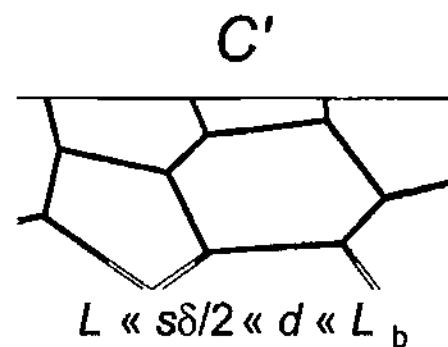
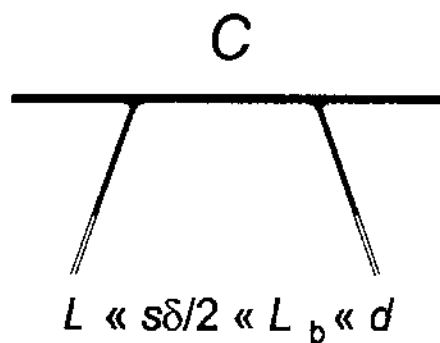
Se presentan cuatro nuevos regímenes: C' , B'_2 , A' y A_0 . La difusión en el régimen C' está restringida sólo a los BG como en el régimen C tradicional, pero la penetración L_b es mucho más grande que el tamaño de grano. Los perfiles de penetración en los regímenes C y C' son idénticos y permiten la determinación directa del coeficiente de difusión en BG, D_{bg} . La cantidad total de difusante absorbido por la matriz está dominada por la difusión por BG en el régimen C' ($M_b \gg M$) y por la difusión en volumen proveniente de la superficie ($M \gg M_b$) en el régimen C.

La difusión en el régimen B'_2 es análoga a la difusión en el régimen B_2 (que es la cinética tipo B de la clasificación tradicional de Harrison), pero la penetración de

trazador es mucho más grande que el tamaño de grano ($L_b \gg d$). En los dos casos los perfiles son similares, pero el parámetro que es determinado experimentalmente en el régimen B'_2 es $q s \delta D_{bg}$, donde el factor numérico q depende del tamaño de grano (en el régimen B_2 q es 1). La cantidad de difundente absorbido por la matriz está dominada por la difusión en BG ($M_b \gg M$) en el régimen B'_2 y $M \gg M_b$ en el régimen B_2 .

De forma similar el régimen A' es análogo al régimen A , pero los perfiles de penetración son dominados por el coeficiente de difusión efectivo, $D_{ef} = q' s \delta D_{bg} / d$, donde q' es un factor numérico dependiente del tamaño de grano y $M_b \gg M$. Finalmente, en el régimen A_0 $D_{ef} \sim D_{bg}$ y $M_b \gg M$. En este régimen se puede determinar directamente D_{bg} .

Abajo se ilustra esquemáticamente la distribución de radiotrazador en diferentes regímenes de cinéticas de difusión en materiales policristalinos propuesta por Yuri Mishin y Christian Herzig [MIS95]. Se tiene en cuenta, además del tamaño de grano, la temperatura, el tiempo de difusión, el nivel de segregación en el caso de impurezas y otros parámetros.



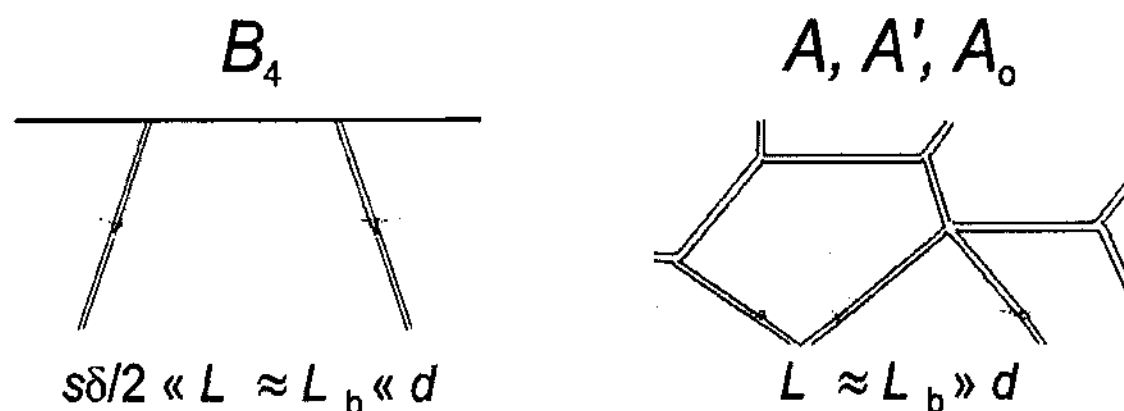


Figura 3: Ilustración esquemática de la distribución de radiotrazador en diferentes regímenes de cinéticas de difusión en materiales policristalinos.

De acuerdo a los regímenes de difusión antes presentados y TT realizados, todos los policristales pueden ser clasificados de la siguiente manera.

Clases de Policristales	Tamaño de grano	Secuencia de regímenes
Grano Grueso	$d \gg L_b$	C-B ₂ -B ₄ -A
Grano Fino	$L_b \gg d \gg L$	C-B ₂ -B' ₂ -A'
Grano Ultrafino	$L \gg d \gg s\delta/2$	C-C'-B' ₂ -A'
Grano Especial Ultrafino	$d \ll s\delta/2$	C-C'-A ₀

Sistemas experimentales

En nuestros sistemas experimentales, matriz de Zr puro (α) con radiotrazador de ^{60}Co Y ^{51}Cr , con tamaño de grano que clasificamos como fino, la secuencia de cinéticas previstas son: C- B₂ -B'₂ -A'.

Dado que la velocidad de difusión en volumen de los radiotrazadores es alrededor de 8 órdenes de magnitud mayor que la velocidad de autodifusión en

volumen de Zr, el rango de temperaturas en el que se trabajó se considera como temperaturas bajas para la difusión en volumen de Zr en Zr, pero suficientes para la medición de la difusión del Co y del Cr, por lo que no esperamos migración de los BG. En los sistemas experimentales restantes se trabajó dentro de las condiciones de cinética de tipo B tradicional.

II.3 HETERODIFUSIÓN EN BORDE DE GRANO, AUTO Y HETERODIFUSIÓN EN BORDE DE INTERFASE

Los modelos de difusión en bordes de grano descritos en las secciones previas, se refieren estrictamente a autodifusión en elementos puros. Sin embargo, realizando algunas modificaciones, estos modelos pueden ser aplicados en otros casos, como por ejemplo: difusión de impurezas a dilución infinita en elementos puros, autodifusión en aleaciones homogéneas y auto y heterodifusión a lo largo de interfases estacionarias. La condición de dilución infinita, en el caso de heterodifusión de impurezas, es esencial para verificar la hipótesis de coeficientes de difusión independientes de la concentración y bordes estacionarios en el desarrollo de los modelos matemáticos.

Para el caso de difusión de impurezas en elementos puros, como asimismo para autodifusión en aleaciones homogéneas, aparece una nueva variable llamada segregación. Esto conduce a reemplazar el valor δD_{bg} por $s \delta D_{bg}$, siendo s el factor de segregación en equilibrio. Para difusión a lo largo de bordes de interfase, la modificación es similar aunque requiere una interpretación más cuidadosa.

Segregación

La segregación en equilibrio se puede definir como un cambio localizado de concentración ocurrido en el estado sólido durante la redistribución de soluto entre la matriz y las interfaces. Este fenómeno es de característica reversible y ocurre en función de minimizar la energía libre del sistema; su magnitud se corresponde en orden inverso con la solubilidad del soluto en la matriz. En la siguiente figura se puede apreciar la segregación en interfaces de un sólido cristalino.

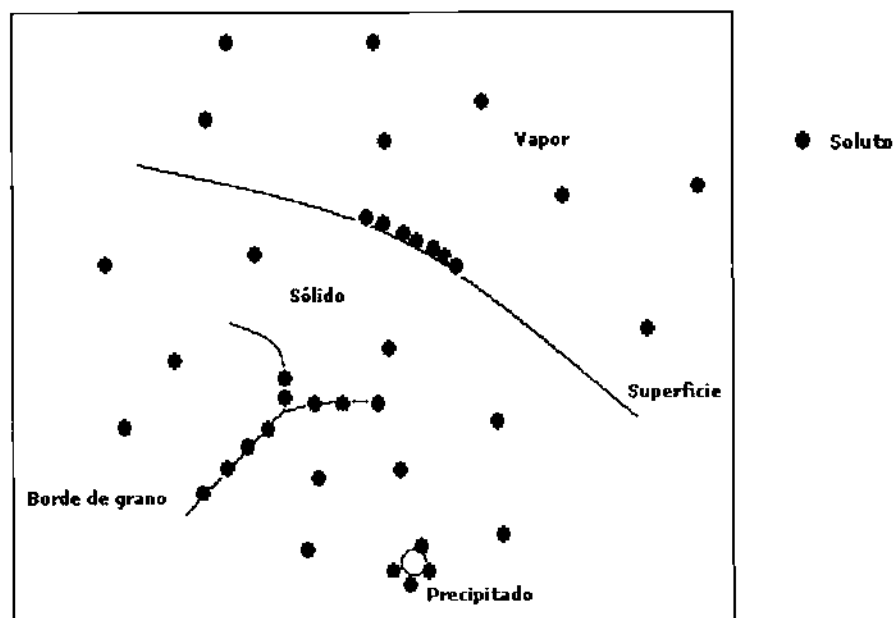
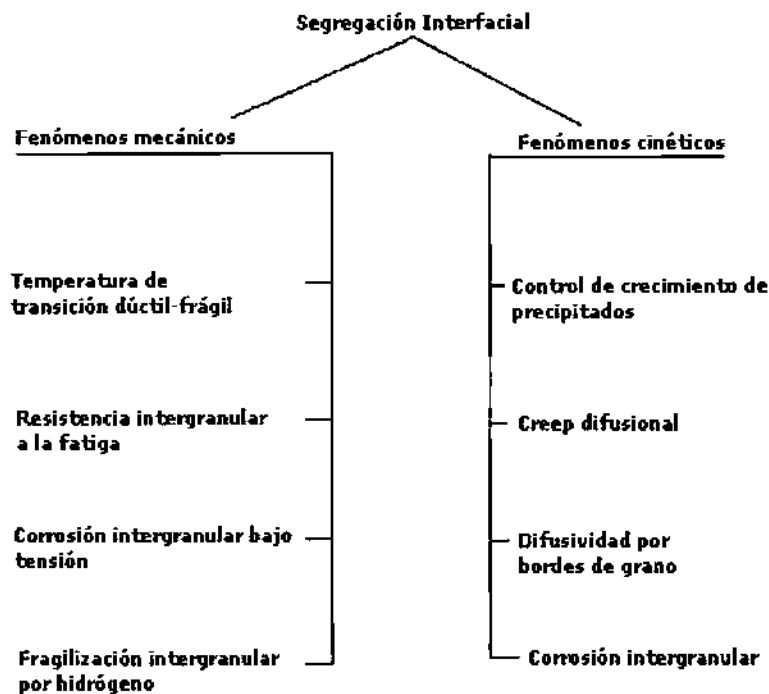


Figura 1. Segregación en interfaces en sólido cristalino.

El interés en el tema surgió en 1930 cuando se reconoció la susceptibilidad de ciertos aceros a una falla prematura mediante fractura intergranular, vinculada dicha falla con la presencia de ciertas impurezas, señalado en [HON77a].

Es conocido que muchas propiedades metalúrgicas y procesos pueden verse afectados por la segregación; a continuación se presentan algunos fenómenos:



El fenómeno de la segregación en equilibrio ha sido mayormente estudiado en conexión con la cohesión entre granos de un material policristalino. El enriquecimiento de soluto en bordes de grano y/o interfases frecuentemente da lugar a un detrimento de las propiedades. Como ejemplo de esto se puede mencionar: decohesión de bordes de grano, creep difusional, etc.

Las características cuantitativas de la segregación en borde de grano son típicamente determinadas mediante espectroscopía de electrones Auger, en donde una muestra policristalina es fracturada y el enriquecimiento de soluto es estudiado en la superficie de fractura. La aplicación de este procedimiento está limitada a materiales frágiles, no siendo útil para materiales dúctiles.

Las mediciones de difusión por bordes de grano usando radiotrazadores es una poderosa herramienta para estudiar, en materiales dúctiles, la segregación en

dichos bordes. Ésto se debe a que brinda la posibilidad de combinar experimentos de difusión en los regímenes B y C de la clasificación de Harrison, en donde el producto $P = s \delta D_{bg}$ y la difusividad en BG, D_{bg} , respectivamente, son accesibles. "s" es el factor de segregación en equilibrio determinado como $s = P / \delta D_{bg}$, donde δ es el ancho del BG generalmente establecido con un valor típico de 5×10^{-10} m. Consecuentemente la entalpía de segregación H_s es obtenida como:

$$H_s = Q_{bg} - H_{bg} \quad (1)$$

donde H_{bg} es la entalpía de activación de la difusión en BG determinada mediante la aplicación de la cinética C y Q_{bg} es la energía de activación aparente determinada mediante la cinética B.

En la generalidad de los casos el factor de segregación se incrementa con la disminución de la temperatura, de acuerdo a la ley propuesta por Mc Lean [MCL57]:

$$s = \frac{\exp(-H_s / RT)}{1 + C \cdot \exp(-H_s / RT)} \quad (2)$$

Se llama C_{bg} y C a las concentraciones del difundente en el borde de grano y en el cristal adyacente al mismo respectivamente. Además la entalpía de segregación, H_s , es una medida de la energía de ligadura del difundente al borde de grano o interfase para el caso particular de nuestro trabajo experimental.

Para el caso de heterodifusión, si la cantidad de difundente depositado es mínima de modo tal de no generar modificaciones químicas y/o estructurales en los BG, se supone que la segregación de los átomos difundentes siguen una isoterma tipo Henry [HON77b,DIV03] (figura 2), que implica que los bordes no están saturados, dando lugar a un único tipo de segregación con una entalpía de segregación $H_s < 0$. La expresión (2) se reduce a:

$$s = s_0 \exp(-H_s / RT) \quad (3)$$

Lo que implica que s es independiente de la concentración, siendo $C_{bg} \approx C$. Aunque esta aproximación es generalmente aceptada como válida, en el caso de mediciones de heterodifusión, se debe tener presente que es estrictamente correcta

para concentraciones bajas de soluto. Para concentraciones mayores, se observa un valor de saturación para C_{bg} , por lo que el factor de segregación decrece como $1/C$. En el caso de autodifusión en aleaciones, la dependencia de s con la concentración no puede ignorarse. A continuación se muestra un gráfico genérico de segregación isotérmica en el cual se puede apreciar lo expuesto anteriormente.

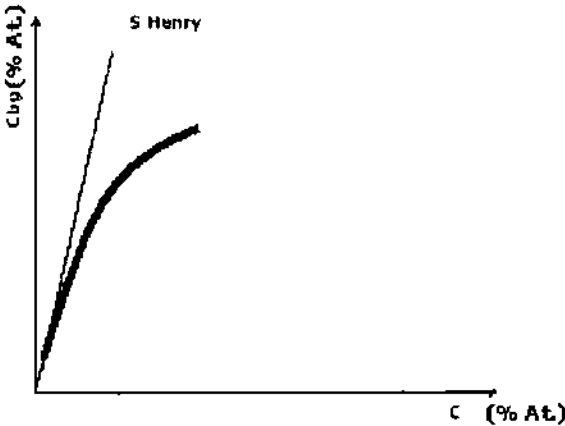


Figura 2. Gráfico genérico de segregación isotérmica.

Cabe destacar que en la cinética B sólo el producto P puede ser medido y parámetros característicos de difusión en BG y segregación (s , D_{bg} , y δ) no pueden ser determinadas separadamente.

Heterodifusión en borde de grano

Una de las condiciones de contorno impuestas a las ecuaciones diferenciales que describen la difusión en borde de grano es:

$$C_{bg}=C \tag{4}$$

Sin embargo, esta condición sólo es válida para autodifusión en elementos puros. En el caso de heterodifusión en elementos puros y de autodifusión en aleaciones, se debe contemplar la presencia de la segregación de soluto en equilibrio en el borde, teniéndose luego en cuenta en el análisis matemático.

En este caso, el factor de segregación en equilibrio queda definido como:

$$s = \frac{C_{bg}}{C} \tag{5}$$

De esta manera el coeficiente de difusión aparente (P), calculado a partir de mediciones experimentales en cinética B, es en general $s \delta D_{bg}$ y no δD_{bg} . Sólo en autodifusión en elementos puros $s=1$. Además el parámetro β se modifica, quedando:

$$\beta = \frac{s \cdot \delta \cdot D_b}{2 D^{3/2} t^{1/2}} \quad (6)$$

Auto y heterodifusión en bordes de interfase

En el caso de difusión a lo largo de un borde de interfase estacionario, los coeficientes de difusión en volumen a ambos lados de la interfase no son, en principio, iguales; dando origen a un perfil de isoconcentración asimétrico como el mostrado en la figura 3.

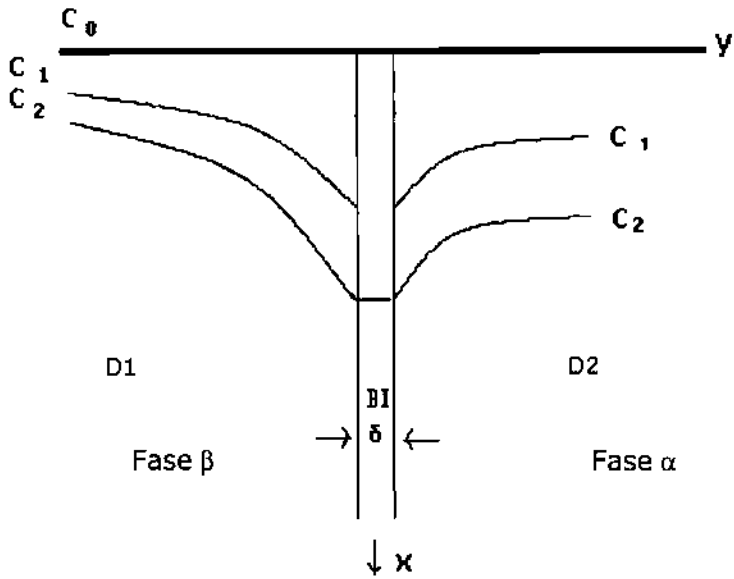


Figura 3. Perfil de isoconcentración en bordes de interfase.

El primer trabajo al respecto se debe a Bondy, Regnier y Levy [BON71], quienes adaptaron el modelo de Fisher de borde de grano aislado al caso asimétrico de un borde de interfase. La solución se mantiene igual a la de borde de grano, reemplazando D_{bg} por D_{bi} y $\sqrt{D}$ por $\frac{[\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2}]}{2}$, donde D_1 y D_2 representan los coeficientes de difusión en volumen de cada una de las fases intervinientes. La posible segregación del elemento difundente en el borde de interfase no se contempló.

Considerando hipótesis simplificadoras similares a las establecidas por Fisher para borde de grano, Martin [MAR75], teniendo presente la segregación, propone que la concentración media $\langle C \rangle$ a una dada profundidad x , puede expresarse como:

$$\langle C \rangle \approx C_0 \exp \left[- \left(\frac{(C_1 \sqrt{D_1} + C_2 \sqrt{D_2})^{1/2}}{\rho_i D_i (\pi t)^{1/2}} \right)^2 \cdot x \right] \quad (7)$$

donde ρ_i es la concentración en el borde de la interfase por unidad de área y C_1 y C_2 son las concentraciones del difundente a ambos lados de la interfase, caracterizados por los coeficientes de difusión en volumen D_1 y D_2 respectivamente. La ecuación anterior conduce a una ecuación lineal $\ln \langle C \rangle$ versus x , con una pendiente dada por:

$$- \frac{\partial \ln \langle C \rangle}{\partial x} = \left(\frac{(C_1 \sqrt{D_1} + C_2 \sqrt{D_2})}{\rho_i D_i (\pi \cdot t)^{1/2}} \right) \quad (8)$$

Lo que puede escribirse como:

$$- \frac{\partial \ln \langle C \rangle}{\partial x} = \left(\frac{\sqrt{D_1}}{\rho_i / C_1} + \frac{\sqrt{D_2}}{\rho_i / C_2} \right)^{1/2} D_i^{-1/2} (\pi \cdot t)^{-1/4} \quad (9)$$

donde ρ_i / C_1 y ρ_i / C_2 representan los espesores "efectivos" $s_1 \delta$ y $s_2 \delta$ en ambos lados de la interfase, siendo s_1 y s_2 los correspondientes factores de segregación.

De acuerdo a desarrollos de Mishin y col. [MIS92], la aplicación de las soluciones de Le Claire [LEC63] basadas en las teorías de Fisher, Suzuoka y Whipple, según sean las distintas condiciones iniciales (fuente instantánea o constante), siguen siendo válidas para el caso de autodifusión en interfases reemplazando el coeficiente de difusión en volumen D por D_{ef} , definido por:

$$D_{ef} = \frac{1}{4} \left[s_1^{-1} (D_1)^{1/2} + s_2^{-1} (D_2)^{1/2} \right]^2 \quad (10)$$

Finalmente las ya mencionadas investigaciones de Fisher, Le Claire, Bondy, Regnier, Levy, Martin y Mishin sobre modelos teóricos de difusión en interfases,

permiten sistematizar la medición de coeficientes de difusión en interfases de la siguiente manera:

- Modelo de Fisher-Martin

$$-\frac{\partial \ln \langle C \rangle}{\partial x} = \left(\frac{(C_1 \sqrt{D_1}) + C_2 \sqrt{D_2}}{\rho_i D_i (\pi \cdot t)^{1/2}} \right)^{1/2} \quad (11)$$

- Modelo de Suzuoka-Mishin

$$\delta \cdot D_b = 1.084 (D_{ef}^{0.91} / t^{1.03})^{1/1.94} \left(-\frac{\partial \ln \langle C \rangle}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/2.91} \quad (12)$$

Que se obtuvo de la ecuación (57) de la sección II.1, reemplazando D por D_{ef} , dado por la ecuación 10.

La aplicación directa de la ecuación 12 depende de algunas aproximaciones, ya que los factores de segregación a ambos lados de la interfase no son fáciles de determinar.

Dependencia del coeficiente de difusión en borde de grano con la temperatura

Cuando se estudia la difusión en volumen, la mayoría de los sistemas metálicos muestran un comportamiento lineal al representar $\ln(D)$ versus $1/T$ en una amplia región de temperaturas. Esto nos conduce a obtener una energía de activación del proceso (Q) y un factor de frecuencia (D_0) independientes de la temperatura, siendo indicativo de un único mecanismo de difusión operante. Al momento, los datos experimentales indican que cuanto más se aproxima la estructura de la matriz metálica en estudio al modelo de esferas rígidas apiladas de la forma más compacta posible, el comportamiento del sistema experimental será prácticamente ideal. Como ejemplo de estos materiales se puede mencionar al Au. Estas situaciones son las que se conocen en la literatura como comportamientos "normales". Alteraciones a esta linealidad son atribuidas a diferentes causas que se presentarán más adelante, ej: distintos mecanismos de difusión operantes en distintos rangos de temperaturas.

La relación de Arrhenius para difusión en volumen es comúnmente aceptada para relacionar también los coeficientes de difusión en borde de grano y de interfase con la temperatura de la siguiente forma:

$$P_{bg}(T) = P_{0bg} \exp\left(-\frac{Q_{bg}}{RT}\right) \quad (13)$$

donde P_{bg} es el coeficiente de difusión aparente en borde de grano, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta y los factores Q_{bg} y P_{0bg} son los parámetros característicos del proceso de difusión: energía de activación aparente y factor pre-exponencial o de frecuencia respectivamente. Para el caso de difusión a lo largo de interfases, la expresión es similar a la ecuación 13.

Desviaciones de la linealidad de un gráfico de Arrhenius para difusión por caminos rápidos

Para la difusión a lo largo de caminos rápidos la posible dependencia de la energía de activación con la temperatura es aún materia de discusión. A continuación se plantearán diferentes puntos de vista y luego se realizará un análisis de las variables intervinientes en la energía de activación.

- 1) Aunque se podría decir que una variación de la energía de activación en borde de grano para el caso de autodifusión es bastante improbable, los datos experimentales de Kaygodorov y col. en Ag [KAY68a], sugieren que existirían desviaciones de un gráfico de Arrhenius recto a bajas temperaturas. Sin embargo suponen constantes la energía de activación y el factor pre-exponencial dado que los autores atribuyen las desviaciones a la existencia de dislocaciones perpendiculares al borde de grano por las cuales se filtraría el difundente. Proponen que a bajas temperaturas no ocurre difusión en volumen proveniente del borde, pero sí existe transporte de material desde el borde a través de un mecanismo de dislocaciones.
- 2) Otros trabajos de Kaygodorov y col. [KAY68b, KAY69] muestran que a bajas temperaturas, para el caso de heterodifusión, la presencia de dislocaciones no es la única causa del desvío de la linealidad de un gráfico de Arrhenius, sino también se manifiestan importantes los efectos de la segregación.

A fin de analizar los diferentes factores por los cuales no se podría ajustar a una relación lineal $\ln D_{bg}$ versus $1/T$, se evaluará la expresión, reducida a sus componentes elementales, de la energía de activación aparente del proceso (Q_{bg}) para el caso de heterodifusión:

$$Q_{bg} = H_{fv} + H_{bg}^{bv} + H_{bg}^{mvi} + \frac{\partial \ln f_{bg}^i}{\partial T} + H_s \quad (14)$$

siendo la entalpía de activación de la difusión en BG igual a :

$$H_{bg} = H_{fv} + H_{bg}^{bv} + H_{bg}^{mvi} + \frac{\partial \ln f_{bg}^i}{\partial T} \quad (15)$$

donde H_{fv} es la entalpía de formación de la vacancia en el cristal, H_{bg}^{bv} es la entalpía de unión vacancia-borde de grano (menor que cero), H_{bg}^{mvi} es la entalpía de migración del átomo impureza en el borde de grano, el penúltimo término en la ecuación (14) representa la dependencia con la temperatura del factor de correlación (factor geométrico determinado por el mecanismo de difusión y la estructura cristalina) y finalmente H_s es la entalpía de unión borde-impureza (menor que cero) o entalpía de segregación.

Cualquier desviación de la linealidad de un gráfico de Arrhenius podría ser explicado a partir de un cambio en alguna de las cantidades de la expresión 14. A continuación analizaremos esas posibilidades:

- H_{fv} es una constante, mientras que H_{bg}^{bv} y H_{bg}^{mvi} son dependientes de la estructura del borde de grano y varían inclusive de un sitio a otro, dentro de un mismo borde. Sus respectivos valores son valores promedios sobre los diferentes sitios. Cualquier cambio en el valor de ambos, o en alguno de ellos, representa un cambio intrínseco en el proceso de difusión en sí y un cambio real en la energía de activación del borde de grano. El cambio de Q_{bg} debido a estos factores, podría ser positivo o negativo de acuerdo a la naturaleza de la impureza.

- Si consideramos el rol del factor de segregación en la dependencia con la temperatura de $\ln D_{bg}$ en ausencia de otros factores que pudieran modificar Q_{bg} , se debe tener en cuenta que en la determinación experimental de la difusividad el factor s conduce a observar un aumento de la cantidad de masa transportado por BG. Dicho factor se justifica por la aparición de fuerzas de atracción existentes

entre los bordes de grano y los átomos segregados de impurezas, dando lugar a la entalpía de segregación (H_s), generando un incremento de la acumulación de difundente en los bordes. Sin embargo, si esta entalpía permanece constante (es decir con un comportamiento del sistema experimental siguiendo una isoterma tipo Henry) no debería conducir a una desviación de la linealidad de $\ln(D_{bg})$ con la temperatura, pero sí una disminución en el valor de Q_{bg} (téngase presente que H_s es negativo para impurezas), es decir cambiaría el valor de la pendiente pero no la curvatura; no la tornaría dependiente con la temperatura. Sería posible aclarar esto realizando mediciones simultáneas de difusión en cinéticas B y C a fin de calcular independientemente s y D_{bg} . Es lo realizado en el presente trabajo.

Todos los argumentos expuestos son válidos cuando el factor de segregación s permanece constante a una dada temperatura, con una única entalpía de segregación asociada obtenida a partir de una relación lineal s vs $1/T$. Esto sucede solamente en las regiones de baja concentración, donde es válida una segregación tipo Henry, en donde la concentración en el borde de grano es lineal en relación con la concentración en el volumen. Ahora se analizará la situación en donde la segregación tipo Henry ya no es válida.

A medida que la concentración aumenta en la matriz, la concentración en el borde se aproxima a un nivel de saturación (véase figura 2), y como consecuencia el factor de segregación ($s=C_{bg}/C$) comienza a disminuir. El gráfico de Arrhenius s vs $1/T$ empieza a presentar una curvatura positiva, conduciendo a valores de H_s más bajos hacia bajas temperaturas. Como consecuencia (teniéndose presente que H_s es negativo), a partir de la ecuación 14 podemos ver que esto implica un aumento del valor Q_{bg} hacia las bajas temperaturas, apareciendo una curvatura hacia abajo en el gráfico de Arrhenius.

Adicionalmente a este incremento en el valor de Q_{bg} debido a una aparente disminución en el valor de H_s , una alta segregación puede causar también cambios intrínsecos en el proceso difusivo dando lugar a una variación de la energía de activación del proceso. Por ejemplo, por una modificación estructural del borde de grano (y/o regiones adyacentes), o debido al "bloqueo" de los caminos de difusión cuando los átomos que segregan lo hacen ocupando aquellos sitios involucrados en la transferencia de masa. A nivel atómico, el "bloqueo" implica una disminución en el nivel de concentración de vacancias, acompañado por una disminución en la entalpía de unión vacancia-borde H_{bg}^{bv} (menor a cero) y/o un

incremento en la entalpía de migración H_{bg}^{mi} de intercambio vacancia-impureza. Vemos entonces que ese "bloqueo" redundará siempre en un aumento de Q_{bg} .

La bibliografía indica que la saturación y el bloqueo constituyen las fuentes principales de las desviaciones de la linealidad en los gráficos de Arrhenius, ya que sólo curvaturas hacia abajo han sido detectadas sin tener que considerar factores externos al sistema, como por ejemplo, la influencia de impurezas distintas a las del proceso de difusión en estudio.

REFERENCIAS

- [BAR50] Barnes R.S.; *Nature* **166** (1950) 1032.
- [BOK58] Bokshtein B.S., Magidson I.A. and Svetlov I.L.; *Phys. Met. Metallogr.* **6(6)** (1958) 81.
- [BON71] Bondy A., Regnier P. and Levy V.; *Scripta Met.* **5** (1971) 345.
- [CAR47] Carslaw H.S. and Jaeger J.C.; "Conduction of Heat in Solids", Clarendon Press, Oxford (1947).
- [CLA27] Clausen P.; *Physica* **7** (1927) 193.
- [CRA64] Crank J.; "Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford (1964).
- [DIV03] Divinski S., Lohmann M. and Herzig Chr.; *Interface Science*, **11** (2003) 21.
- [FEN50] Fensham P.J.; *Australian J. Sci. Res.* **3** (1950) 105.
- [FIS51] Fisher J.C.; *J. Appl. Phys.* **22** (1951) 74.
- [GIB66] Gibbs G.B.; *Phys. Stat. Solidi* **16** (1966) K27.
- [HAR57] Hart E.W.; *Acta Met.* **5** (1957) 597.
- [HAR61] Harrison L.G.; *Trans. Faraday Soc.* **57** (1961) 1191.
- [HON77a] Hondros E.D. and Seah M.P.; *International Met. Reviews* **222**, (1977) 262.
- [HON77b] Hondros E.D. and Seah M.P.; *Met. Trans.* **A8** (1977) 1363.
- [KAU88a] Kaur I. and Gust W.; "Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion" Ziegler Press, Stuttgart (1988).
- [KAY68a] Kaygodorov V.N., Klotsman S.M., Timofeyev A.N. and Trakhtenberg I.S.; *Phys. Met. Metallogr.* **25(5)** (1968) 150.
- [KAY68b] Kaygodorov V.N., Klotsman S.M., Timofeyev A.N. and Trakhtenberg I.S.; *Phys. Met. Metallogr.* **25(6)** (1968) 143.
- [KAY69] Kaygodorov V.N., Klotsman S.M. and Timofeyev A.N.; *Phys. Met. Metallogr.* **27(4)** (1969) 55.
- [LAN34] Langmuir I., Franklin J.; *Inst.* **127** (1934) 543.
- [LEC51] Le Claire A. D.; *Phil. Mag.* **42** (1951) 468.

- [LEC63] Le Claire A. D.; Brit. J. Appl. Phys. **14** (1963) 351.
- [LEV60] Levine H.S. and MacCallum C.J.; J. Appl. Phys. **31** (1960) 595.
- [MAR75] Martin G.; Acta Met. **23** (1975) 697.
- [MCL57] McLean D.; "Grain Boundaries in Metals", Oxford University Press, London (1957).
- [MIS92] Mishin Yu. and Razumovskii I. M.; Acta Metall. et Mater. **40** (1992) 597.
- [MIS95] Mishin Yu. and Herzig Chr.; NanoStructured Materials **6** (1995) 859.
- [MON29] Montel E.; J. Phys. Rad. **10** (1929) 78.
- [SUZ61] Suzuoka T.; Trans. Jap. Inst. Metals **2** (1961) 25.
- [WHI54] Whipple R.T.P.; Phil. Mag. **45** (1954) 1225.

III MATERIALES ESTUDIADOS

III.1 EL SISTEMA Zr-Nb

El circonio es un elemento químico de número atómico 40 situado en el grupo IVB de la tabla periódica de los elementos.

El circonio (del árabe "zargun", que significa "color dorado") fue descubierto en 1789 por Martin Klaproth a partir del mineral circón (silicato de circonio, ZrSiO_4), principal fuente de circonio. No se encuentra en la naturaleza como metal libre, pero sí formando parte de numerosos minerales. En 1824 Jons Jakov Berzelius lo aisló en estado impuro; hasta 1914 no se preparó el metal puro.

El circón se encuentra en depósitos en Australia, Brasil, India, Rusia y Estados Unidos. El mencionado mineral se obtiene como subproducto de la minería y procesamiento de minerales de metales pesados de titanio: ilmenita (FeTiO_3) y rutilo (TiO_2), y también de estaño. El circonio y el hafnio se encuentran en el circón en una relación de 50 a 1 y es muy difícil separarlos. También se encuentra en otros minerales, como la badeleyita (ZrO_2). En torno a un 90% del Zr consumido se utiliza en reactores nucleares, debido a que su sección de captura de neutrones es muy baja, aunque también la industria química lo utiliza para diversos equipamientos por sus excelentes propiedades mecánicas y de corrosión.

En la industria nuclear se han desarrollado varias aleaciones comerciales de base Zr, siendo las más comunes: Zircaloy-2 y 4, y las aleaciones de Zr-Nb, dentro de las cuales la más importante es el Zr-2.5%Nb.

Diagrama de equilibrio

En la figura 1 se presenta el diagrama de fases Zr-Nb aceptado hasta el momento [FER91].

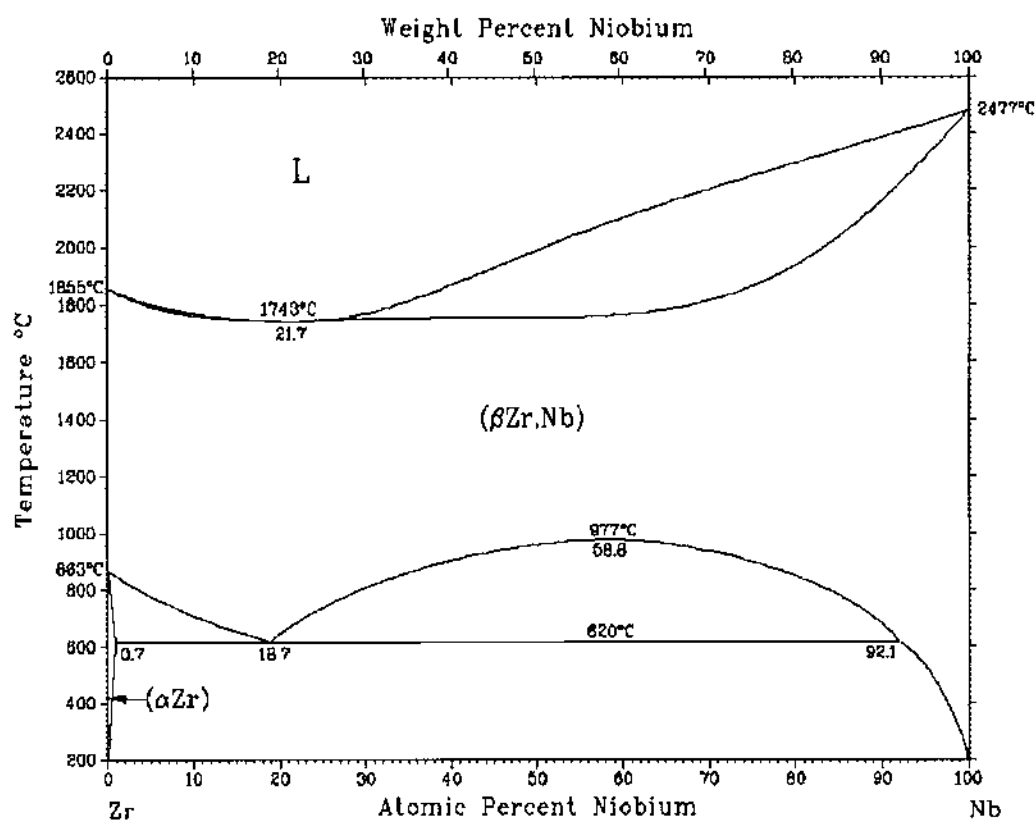


Figura 1. Diagrama de fases Zr-Nb [FER91].

Las curvas de liquidus y solvus muestran un punto mínimo donde la aleación funde en forma congruente (21.7 % atómico a 1743°C). A partir de ahí en el estado sólido existe una región monofásica donde la solubilidad es total, fase cúbica centrada en el cuerpo (bcc), llamada β , en todo el rango de composiciones y temperaturas comprendidas entre 1743°C y 977°C. Presenta a 977°C y 58.8% en peso de Nb un gap de miscibilidad ($\beta\text{Zr} + \beta\text{Nb}$). Existe además una reacción monotectoide a 18.7 % at. de Nb a 620°C $\beta\text{ZrNb} \rightarrow (\alpha\text{Zr} + \beta\text{Nb})$ que da lugar a la existencia conjunta de la fase α -Zr hexagonal compacta (hcp) con la fase βNb cúbica centrada en el cuerpo (bcc) hasta temperatura ambiente. Existe también una transformación alotrópica en Zr puro a 863°C $\beta\text{Zr} \rightarrow \alpha\text{Zr}$. Tanto la temperatura de esta transformación como la solubilidad del Nb en αZr , sufren importantes modificaciones con la contaminación con oxígeno.

El Zr y el Nb funden a 1855°C y 2469°C respectivamente. El estudio del diagrama Zr-Nb bajo presión muestra que aparece la fase metaestable ω a presiones menores que para Zr puro. El oxígeno y el hierro son los contaminantes principales en las aleaciones comerciales de Zr-Nb.

Puntos especiales del diagrama de fases del sistema Zr-Nb

Reacción	Composición, % at. Nb	Temperatura ° C	Tipo de reacción
$L \leftrightarrow \beta Zr$	0	1855	fusión
$\beta Zr \leftrightarrow \alpha Zr$	0	863	alotrópica
$L \leftrightarrow \beta$	21.7	1743	congruente
$\beta \leftrightarrow (\alpha Zr) + (Nb)$	18.7 0.7 92.1	620	monotectoide
$\beta \leftrightarrow \beta_1 + \beta_2$	58.8	977	crítico
$L \leftrightarrow Nb$	100	2477	fusión
Nota: $\beta = (\beta Zr, Nb)$.			

Se presentan en la siguiente tabla los datos principales de las fases α , β , y ω .

Fase	Parámetros de red		Cont. de Nb (% at.)	Temperatura (°C)
	a (nm)	c(nm)		
α	0.3232	0.5147	0	Ambiente
	0.3245	0.5230	60	600
β	0.35800		0	Ambiente
	0.33066		100	Ambiente
ω	0.5039	0.3136	0	Ambiente (altas presiones)

Los estados de equilibrio metaestables reportados en la literatura son variantes de las fases que ocurren en el diagrama de equilibrio temperatura-presión-composición.

La fase martensítica α' (hcp), se forma atómicamente durante el templado rápido a partir de la fase β hasta temperatura ambiente. Cuando el contenido de Nb es menor que el 7% en peso, la aleación se transforma totalmente en α' metaestable, β templada y ω metaestable. Para composiciones de Nb superiores al 7.5% no aparece más la estructura α' . Los parámetros de red varían entre $a=0.3230\text{nm}$, $c=0.5150\text{ nm}$ para 0% Nb y $a=0.3206\text{nm}$, $c=0.5130\text{ nm}$ para valores aproximados al 7% en peso de Nb. La transformación martensítica aparece a partir de 800°C para Zr puro y decrece linealmente con el agregado de Nb, llegando la temperatura de inicio de la transformación a 450°C para 6% de Nb. Esta temperatura parece ser independiente de la velocidad de enfriamiento, contenido de oxígeno, temperatura y tiempo de recocido en la fase β . La morfología de la fase α' es martensítica hasta 0.8% de Nb, sin maclas internas mientras que para mayores contenidos de Nb es martensítica acicular internamente maclada.

Se obtienen también otros estados metaestables haciendo el revenido de martensita acicular entre 450 y 550°C, que resulta en precipitados de β -Nb localizados preferentemente en bordes de placa y maclas [IRI94].

Las aleaciones con contenido de Nb menor que la composición monotectoide, enfriadas lentamente desde la fase β hasta el campo de fases α Zr + β Zr, o tratadas isotérmicamente por encima de la temperatura M_s , forman una estructura α Widmānstatten, con morfologías de diversos tipos. Pueden ser: placas α en los bordes de grano β , granos α y β alternados o placas intergranulares α en los granos β . A pesar de esta disposición de morfologías, todas tienen el mismo carácter cristalográfico.

En [AUR03] puede apreciarse que en una aleación de Zr-18%at Nb, en un tratamiento térmico de hasta 303K-30min, la fase α no aparece. Asimismo es posible observar que a medida que se incrementa el contenido de Nb, se retarda la aparición de la fase α de equilibrio. Esto nos lleva a proponer en el capítulo IV tratamientos térmicos de difusión, de difusores rápidos, en una fase β retenida de altas temperaturas, en un campo en el cual las fases de equilibrio son Zr(α)+Nb(β).

La aleación Zr-2.5%Nb

El reactor CANDU posee un núcleo formado por tubos de presión de 100mm de diámetro que contienen los elementos combustibles. El elemento refrigerante es agua pesada que fluye a 300° C y 100atm. Los tubos de presión están dispuestos en los denominados canales combustibles, los que se encuentran separados unos de otros por el moderador, que es agua pesada a baja presión y temperatura. Todo el conjunto se encuentra dispuesto en un tanque cilíndrico, mientras que cada tubo de presión (que está a alta temperatura) está separado del moderador por un tubo de calandria, y el espacio entre ellos esta ocupado por CO₂ que actúa como aislante térmico. Las vainas de los elementos combustibles son de Zry-4 y los tubos de calandria de Zry-2 y Zry-4, mientras que los tubos de presión, de Zr-2.5%Nb. Éstos están sellados por unos fuelles de acero inoxidable martensítico 403, los que están conectados al sistema de transporte de calor, lo cual sugiere la existencia de un fenómeno de transporte de materia.

El uso prolongado en servicio de los tubos de presión en el núcleo del reactor provoca en ellos cambios en sus propiedades mecánicas, dimensionales y ante la corrosión.

Durante la irradiación, el flujo neutrónico genera defectos cristalinos que provocan aumento de la resistencia pero pérdida de ductilidad de la aleación, aunque no disminuye la capacidad de deformarse plásticamente en forma local.

Los cambios dimensionales de los tubos de presión son debidos al movimiento de los defectos cristalinos (difusión) en el metal; estos movimientos ocurren en direcciones preferenciales debido a la anisotropía de la estructura, dando lugar a cambios más significativos en las dimensiones mayores del tubo. El efecto final sobre los tubos es: una expansión diametral, que ocurre principalmente por creep aumentado por irradiación debido a una tensión circunferencial; una elongación que se genera como crecimiento anisotrópico por irradiación, y un comado debido a creep aumentado por irradiación a partir de tensiones de flexión originadas en el peso del combustible y del sistema refrigerante.

La diferencia más importante entre el Zry-2, Zry-4 y el Zr-2.5%Nb se encuentra frente al comportamiento a la corrosión y absorción de hidrógeno. El Zry absorbe mucho más hidrógeno que el material de Zr-2.5%Nb. Se piensa que esta diferencia aparece debido a los precipitados que presenta el Zry.

La posible presencia de difusores ultrarrápidos como el Fe, Co y Ni en el Zr-2.5%Nb por contacto con elementos estructurales de acero inoxidable, aumentaría la capacidad de absorción de hidrógeno en forma notable. Es altamente probable la precipitación de estos elementos en la matriz de la aleación Zr-2.5%Nb a partir de su localización y migración por los bordes de interfase α/β , teniendo presente además la temperatura de servicio (300° C). De igual forma aparecen los bordes de grano en Zry-2 y 4, como caminos rápidos para la migración de los difusores citados anteriormente. Por lo cual su importancia es significativa y de interés tecnológico dado que afectaría las propiedades mecánicas y químicas del material de la matriz.

Fabricación de la aleación Zr-2.5% Nb

El proceso industrial de fabricación de tubos de presión consiste en los siguientes pasos:

1. Doble fusión del lingote en horno de arco.
2. Forja a barra circular.
3. Obtención de tochos agujereados.
4. Envainado de los tochos en Cu y acero.
5. Extrusión en caliente ($\sim 850^{\circ}\text{C}$) de los tochos.
6. Disolución del envainado.
7. Arenado del interior y pulido del exterior del tubo.
8. Trefilado en frío (10-15%).
9. Arenado del interior y pulido del exterior del tubo.
10. Trefilado en frío (10-15%).
11. Arenado del interior y pulido del exterior del tubo.
12. Relevado de tensiones a 400°C - 72 hs. para Zry-2 y 24 hs. para Zr-2.5% Nb.

A temperatura de trabajo del reactor ($200\text{-}300^{\circ}\text{C}$) la aleación muestra una estructura metaestable formada por granos alargados y achatados de fase α (hcp, con aproximadamente 0.6 % de Nb) y placas delgadas β (bcc, con aproximadamente 20 % de Nb), que parecen rodear a los granos α . Éstos últimos, de un espesor de 0.25 a $0.75\ \mu\text{m}$, un ancho en la dirección circunferencial de unos $7\ \mu\text{m}$ y un largo de unos $35\ \mu\text{m}$, contienen una gran cantidad de dislocaciones producidas por la deformación en frío en la última etapa de fabricación. El contenido de H es de unas 7-10 ppm, y se aprecia una pequeña cantidad de hidruros orientados en forma paralela a la dirección circunferencial.

A continuación se presentan imágenes metalográficas de Zr-2.5%Nb (figura 2) y Zircaloy 4 (figura 3), utilizadas en el reactor de Embalse y Atucha I respectivamente.



Figura 2. Metalografía de una muestra de Zr-2.5%Nb de un tubo de presión.

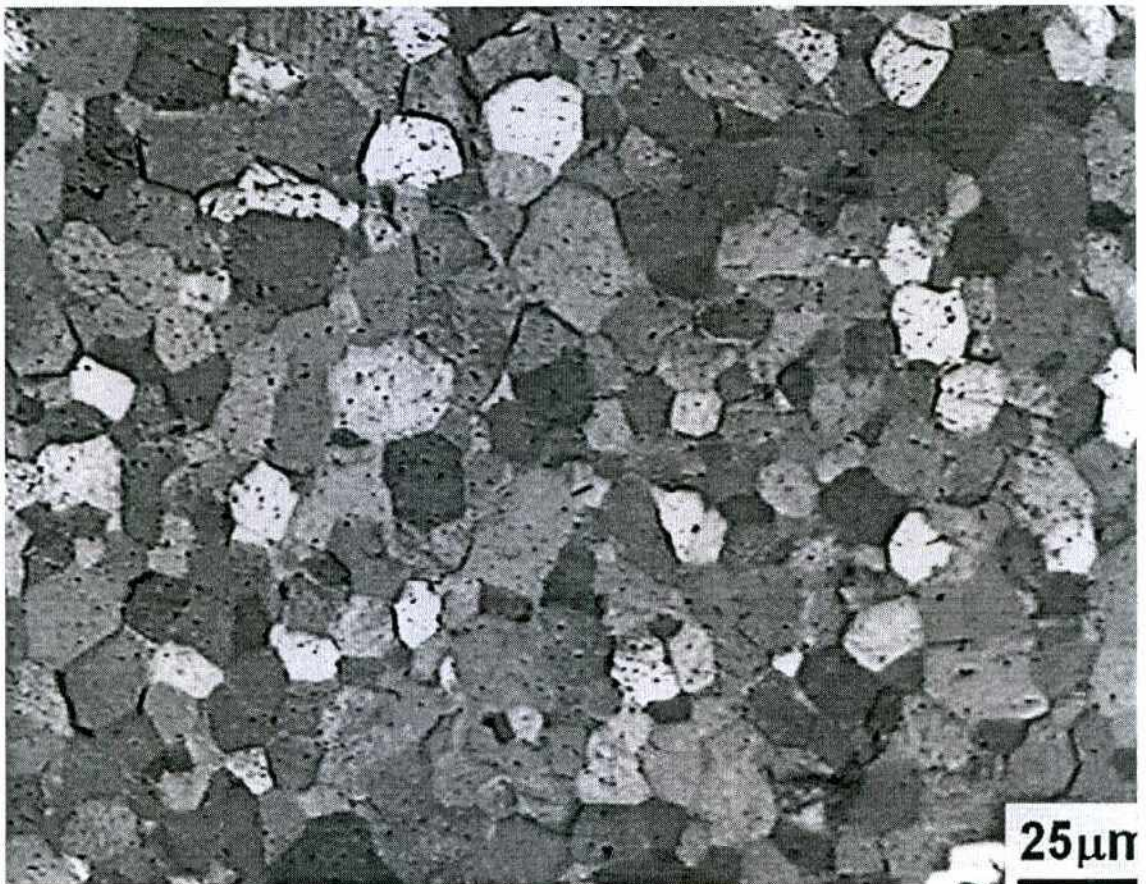


Figura 3. Metalografía de una muestra de Zircaloy 4.

III.2 SISTEMAS Zr-Cr y Zr-Co

A continuación se muestran los diagramas de fases de los sistemas Zr-Co y Zr-Cr. La región de interés particular es la zona del diagrama rica en Zr, esto es debido a que nuestros pares experimentales de difusión son matrices de Zr (fase hcp) o Zr-20%Nb (fase bcc) con un depósito delgado de Cr o Co. En ambos diagramas es posible apreciar la baja solubilidad de Co y Cr en la matriz de Zr- α , aumentando la misma en el campo de la fase β .

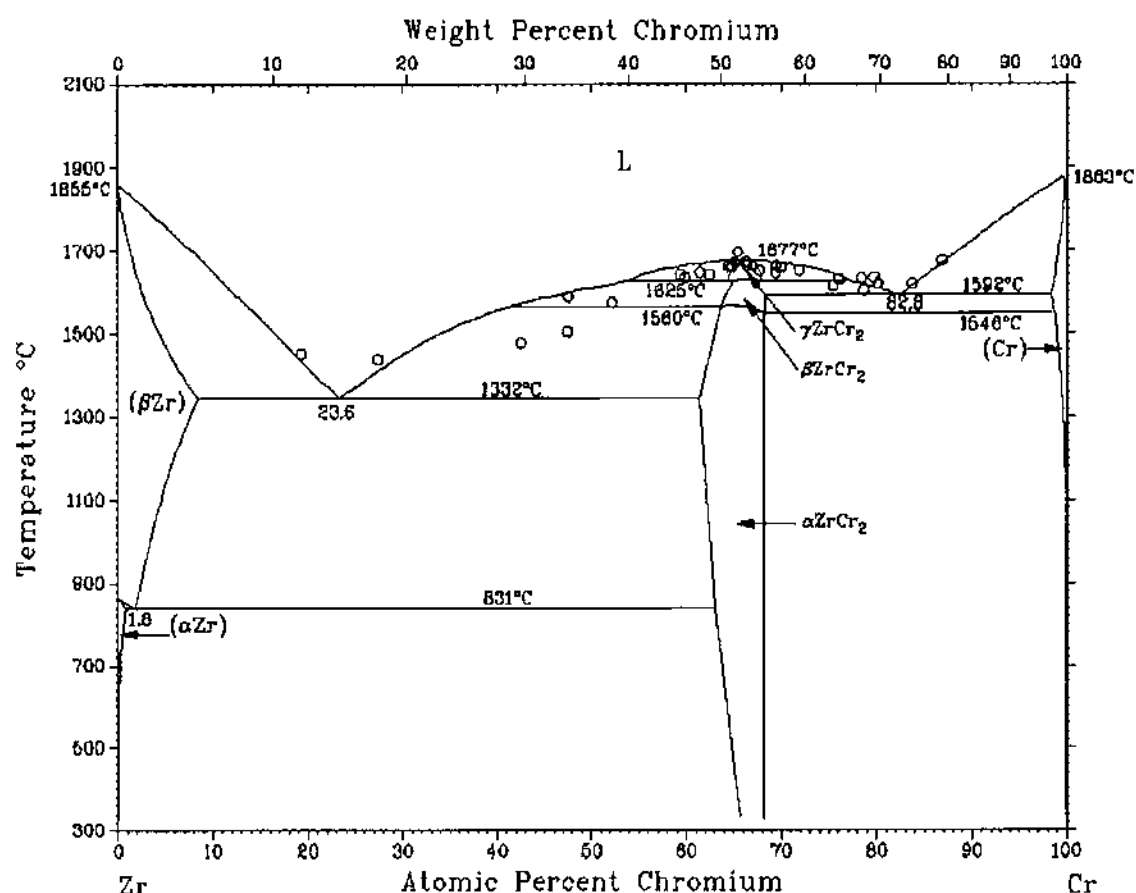


Figura 4. Diagrama de fases Zr-Cr.

El diagrama de fases Zr-Cr presentado es el obtenido en [ARI86]. El sistema fue nuevamente estudiado en [ZEN93], cuyos datos se muestran en círculos abiertos.

La solubilidad sólida en Zr bcc presenta su máximo valor de 8 at.% de Cr a 1332°C, siendo ésta la temperatura de la reacción eutéctica L → (βZr + αZrCr₂). La solubilidad sólida en Zr hcp exhibe un máximo valor no superior a 0.49 at.% Cr a 831 °C, que es la temperatura de la reacción eutectoide βZr → (αZr + αZrCr₂).

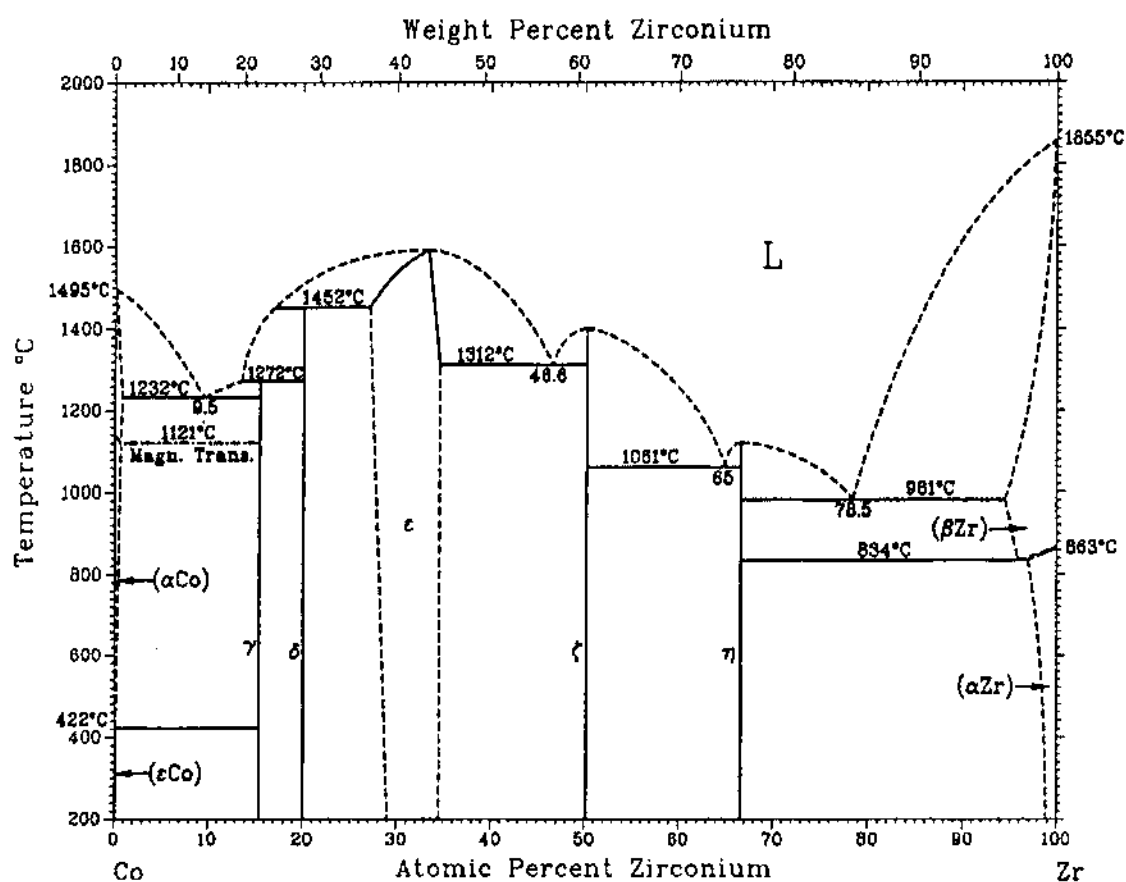


Figura 5. Diagrama de fases Zr-Co

El diagrama de fases Zr-Co presentado fue obtenido en [PEC64]. Una revisión del mismo puede apreciarse en [BAT70]. Como validación del trabajo de 1970, en [RAG03] se presenta el ternario Co-Fe-Zr que referencia a [BAT70].

La solubilidad en Zr se estima en alrededor de 2.2% at de Co en la fase bcc y entre 0.1% y 0.2% at. en la fase hcp.

III.3 CARACTERÍSTICAS DE ELEMENTOS DIFUSORES RÁPIDOS EN Zr: Cr, Fe, Co y Ni

En la tabla 1 se presentan características generales de los elementos difusores Cr, Fe, Co y Ni.

Nombre, símbolo, número	Cromo, Cr, 24	Hierro, Fe, 26	Cobalto, Co, 27	Níquel, Ni, 28
Propiedades Atómicas				
Masa atómica	51.9661 uma	55.845 uma	58.9332 uma	58.71 uma
Radio medio†	140 pm	140 pm	135 pm	135 pm
Radio covalente	127 pm	125 pm	126 pm	121 pm
Radio de Van der Waals	sin datos	sin datos	sin datos	163 pm
Configuración electrónica	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Estado de oxidación (óxido)	6,3,2 (ácido fuerte)	2,3,4,6 (anfótero)	2,3 (anfótero)	+2 (levemente Básico)
Estructura cristalina	BCC	BCC, FCC	HCP	FCC
Propiedades Físicas				
Estado de la materia	sólido (antiferromag.)	sólido (ferromag.)	sólido (ferromag.)	sólido (ferromag.)
Punto de ebullición	2945 K	3023 K	3200 K	3003 K
Entalpía de vaporización	344.3 kJ/mol	349.6 kJ/mol	376.5 kJ/mol	370.4 kJ/mol
Entalpía de fusión	16.9 kJ/mol	13.8 kJ/mol	16.19 kJ/mol	17.47 kJ/mol
Presión de vapor	990 Pa a 2130 K	7.05 Pa a 1808 K	175 Pa a 1768 K	237 Pa a 1726 K
Solubilidad en Zr (α)	0.49 % at.	0.03 % at.	0.1 – 0.2 % at.	0.2 % at.
Solubilidad en Zr (β)	8 % at.	6.5 % at.	2.2 % at.	2.92 % at.
Información Adicional				
Electronegatividad	1.66 (Pauling)	1.83 (Pauling)	1.88 (Pauling)	1.91 (Pauling)
Calor específico	450 J/(Kg K)	440 J/(Kg K)	420 J/(Kg K)	440 J/(Kg K)
Conductividad eléctrica	$7.74 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \Omega^{-1}$	$9.93 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \Omega^{-1}$	$17.2 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \Omega^{-1}$	$14.3 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \Omega^{-1}$
Conductividad térmica	93.7 W/(mK)	80.2 W/(mK)	100 W/(mK)	90.7 W/(mK)
1º Potencial de ionización	652.9 kJ/mol	762.5 kJ/mol	760.4 kJ/mol	737.1 kJ/mol
2º Potencial de ionización	1590.6 kJ/mol	1561.9 kJ/mol	1648 kJ/mol	1753 kJ/mol
3º Potencial de ionización	2987 kJ/mol	2957 kJ/mol	3232 kJ/mol	3395 kJ/mol
4º Potencial de ionización	4743 kJ/mol	5290 kJ/mol	4950 kJ/mol	5300 kJ/mol

† Calculado a partir de distintas longitudes de enlace covalente, metálico o iónico.

Cr, Fe, Co y Ni son elementos de transición en cuya configuración electrónica es posible apreciar sus orbitales “d” incompletos (característico de los elementos de transición), pero sólo el Cr presenta su orbital “s” incompleto.

El Cr y el Fe son los elementos que presentan mayor radio atómico medio; por lo cual el Co y el Ni, teniendo presente el factor “tamaño atómico”, podrían moverse en la red con mayor facilidad. Esto no se observa experimentalmente.

La solubilidad de cada uno de los elementos en Zr bcc, en todos los casos, es mayor que sus respectivas solubilidades en Zr hcp.

En la fase hcp, el elemento que presenta mayor solubilidad es el Cr y el Fe es el elemento que presenta menor solubilidad. Esto podría explicar el comportamiento observado: el Fe tiende a exudar hacia la superficie de la matriz de Zr hcp, lo cual imposibilita los experimentos de difusión por borde de grano.

REFERENCIAS

- [AUR03] Aurelio G., Fernández Guiliemet A., Cuello G.J. and Campo J. ; Metall. And Mat. Trans. **34A** (2003) 2771.
- [ARI86] Arias D. and Abriata J. P., Bull. Alloy Phases Diagrams, **7(3)** (1986) 237.
- [BAT70] Bataleva S.K., Kuprina V.V., Burnasheva V.V., Markiv V. Ya., Ronami G.N. and Kurnetsova S. M.; Moscow Univ. Chem. Bull. **25(5)** (1970) 33.
- [FER91] Fernandez Guiliemet A. ; Z. Metallkd. **82(6)** (1991) 478.
- [IRI94] Iribarren M.J.; Tesis Doctoral. FCEYN UBA (1994).
- [RAG03] Raghavan V.J.; Phase Eq. **24(2)** (2003) 177.
- [ZEN93] Zeng K., Härmäläinen M. and Luoma R.; Z. Metallkd., **84(1)** (1993) 23.

IV DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la determinación de coeficientes de difusión aparente en bordes de grano se emplearon técnicas convencionales de difusión las que, al presente, permiten obtener los resultados más confiables. Ellas utilizan seccionamiento directo de las muestras y uso de radiotrazadores. Brevemente, podemos señalar que consiste en analizar la penetración del difundente mediante la determinación de la actividad (proporcional a la concentración del radioisótopo) de capas delgadas paralelas al frente de difusión (seccionamiento directo). Se establece de esta manera lo que se denomina un "perfil de penetración", de cuya pendiente, (previa elección de la solución matemática correspondiente) se calcula el valor del coeficiente de difusión.

Se denomina coeficiente de difusión aparente en bordes de grano (BG), o bordes de interfase (BI), a la magnitud $P_{b,i}$ que es el producto del coeficiente de difusión en borde de grano o de interfase, $D_{b,i}$, propiamente dicho, por el ancho del BG o BI, δ , y por el factor de segregación, s : $P_{b,i} = s \cdot \delta \cdot D_{b,i}$

La determinación experimental del coeficiente de difusión mediante técnicas convencionales de seccionamiento directo requiere de una serie de pasos, la mayoría de los mismos secuenciales:

- 1) Preparación de probetas: pulido mecánico con papeles de distinta granulometría y luego, preferentemente, con pasta de diamante.
- 2) Obtención del radiotrazador: en el presente trabajo se obtuvo el radiotrazador ^{60}Co en el reactor nuclear número uno (RA1) en el Centro Atómico Constituyentes. Mientras que el radiotrazador ^{51}Cr , dado su accesible costo económico, fue comprado a la firma Migliore-Laclaustra S.R.L.
- 3) Limpieza de las probetas previamente preparadas y formación del par de difusión.
- 4) Envoltura de los pares de difusión con tantalio laminado y colocación de los mismos en tubos de cuarzo sellados en atmósfera de argón puro.
- 5) Cálculos de los tiempos y temperaturas de recocidos de acuerdo a la cinética con la cual se desee trabajar.
- 6) Realización de tratamientos térmicos.
- 7) Seccionamiento de las probetas y medición de la variación de peso para el cálculo del espesor de cada capa.
- 8) Medición de la actividad de c/u de las capas seccionadas.

- 9) Procesamiento de datos, obtención del perfil de penetración y determinación de los coeficientes de difusión.
- 10) Realización de gráficos tipo Arrhenius.

En la siguiente tabla se detallan los experimentos realizados

Difundente	Material	Tipo de Difusión	Tipo de Cinética
⁶⁰ Co	Zr (α)	Borde de grano	B
⁶⁰ Co	Zr (α)	Borde de grano	C
⁶⁰ Co	Zr-20%Nb(β)	Borde de grano	B
⁵¹ Cr	Zr (α)	Borde de grano	B
⁵¹ Cr	Zr (α)	Borde de grano	C
⁵¹ Cr	Zr-20%Nb(β)	Borde de grano	B

IV.1 Preparación de probetas

Se cortaron probetas de aproximadamente 0.75 cm² de superficie del material a utilizar en una máquina con sierra de diamante. Se pulieron mecánicamente cada una de las probetas con papeles esmeriles de carburo de silicio de granulometría 400, 600, 1000, en un dispositivo que permite lograr caras paralelas, y con pasta de diamante de 6, 3 y 1 μm, con un acabado muy plano en la superficie donde se depositará posteriormente el radiotrazador. En el caso particular del uso de la cinética tipo C, se requiere una terminación superficial muy fina, dadas las escasas penetraciones con las que se debe trabajar.

Estos procedimientos se aplicaron sobre tres materiales diferentes: Zr-20%Nb, Zr puro y Zr-2.5%Nb; en el último caso se realizó la preparación y la observación metalográfica sólo con fines comparativos. Las especificaciones de estos materiales se detallan a continuación.

IV.1.1 Zr puro. Análisis químico: resultados en ppm

Elemento

Al	B	C	Ca	Cd	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	H	Hf	Mg	Mn	Mo
<20	<0.25	31	<10	<0.25	<5	<10	<50	<17	138	<3	74	<10	<25	<10

Elemento

N	Na	Nb	Ni	O	P	Pb	Si	Sn	Ta	Ti	U	V	W
<20	<5	<50	<36	423	<3	<25	<10	<10	<50	<25	<1	<25	<25

Para corroborar que las estructuras eran las apropiadas para los experimentos de difusión (dado que se trabajó en cinética C era necesario un tamaño de grano pequeño) se pulió mecánicamente una probeta de Zr con papeles esmeriles de carburo de silicio de granulometría de 400, 600 y 1000 lubricado con agua; luego con paño con pasta de diamante de 6,3 y 1 μm lubricado con etilenglicol y finalmente se realizó un ataque químico con el siguiente reactivo:

- 50% Agua destilada
- 45% Acido nítrico
- 5% Acido Fluorhídrico

A continuación se presenta la metalografía obtenida mediante un microscopio óptico y un sistema adquisidor de imágenes. La estructura cristalina hcp de la probeta de Zr es observada más claramente en campo oscuro. El tamaño de grano es igual o menor a 5 μm por lo cual se considera apto para experimentos de difusión en el régimen de cinética tipo C en donde es necesario un tamaño de grano ultrafino como fue mostrado en la sección *cinéticas de difusión*. Las soluciones matemáticas son asimilables a las de difusión en volumen. Asimismo se presenta en la figura 2 la caracterización cualitativa de un BG de Zr- α mediante un microscopio de fuerza atómica; se puede observar la imagen de AFM junto al diagrama de su correspondiente sección. Las variaciones topográficas observadas en un mismo BG y en comparación con otro BG analizado, no resultaron significativas.

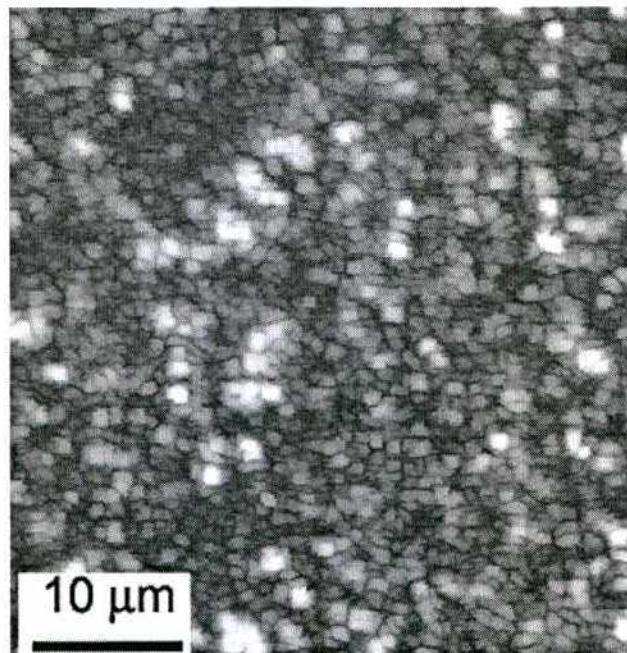


Figura 1. Zr puro, imagen en campo oscuro.

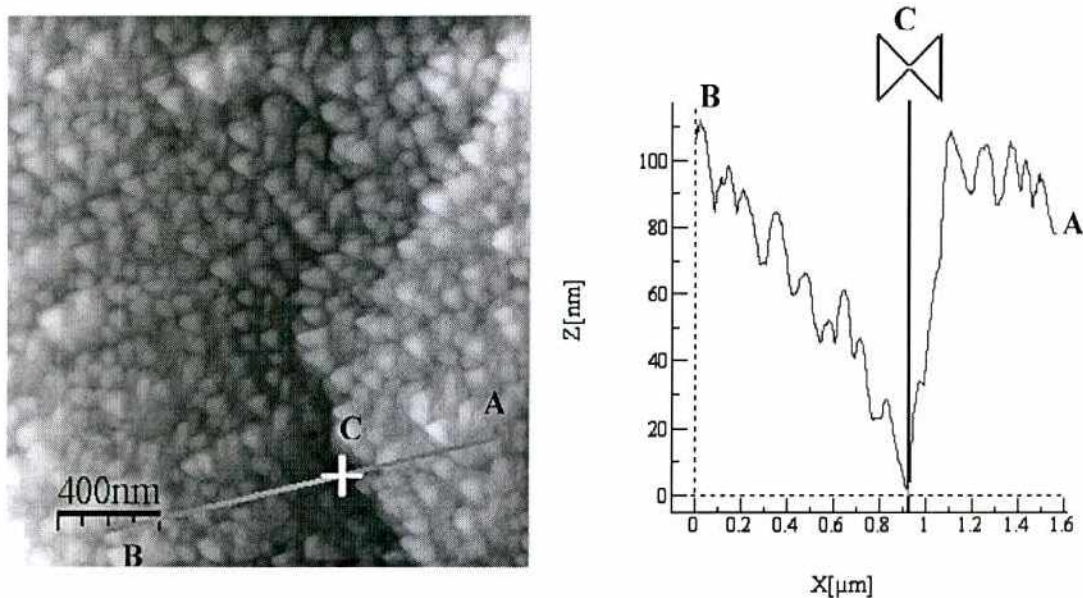


Figura 2. Imagen mediante AFM de un borde de grano de Zr- α y su correspondiente sección.

IV.1.2 Zr-20%Nb. Análisis químico

Hierro	205 ppm
Oxigeno	470 ppm
Niobio	19.6 por ciento
Carbono	54 ppm
Hafnio	66 ppm

En este material se debió realizar la retención de la estructura beta (bcc) por medio de un tratamiento térmico de 2 horas de duración a 950 °C y enfriamiento rápido en agua.

De forma similar que para el Zr puro, se corroboró la estructura puliendo y atacando químicamente una muestra de la forma antes mencionada, utilizando el mismo reactivo que para el Zr puro, aunque con diferente tiempo.

A continuación se presenta la metalografía obtenida. El tamaño de grano es aproximadamente de 700-800μm, apto para experimentos de difusión en el régimen de cinética tipo B, el más usualmente utilizado. Sin embargo, a pesar de cumplir la condición de cinética tipo B ($\delta s \ll (Dt)^{1/2} \ll \text{tamaño de grano}$), las mediciones se tornan complejas dada la escasa cantidad de BG en análisis.

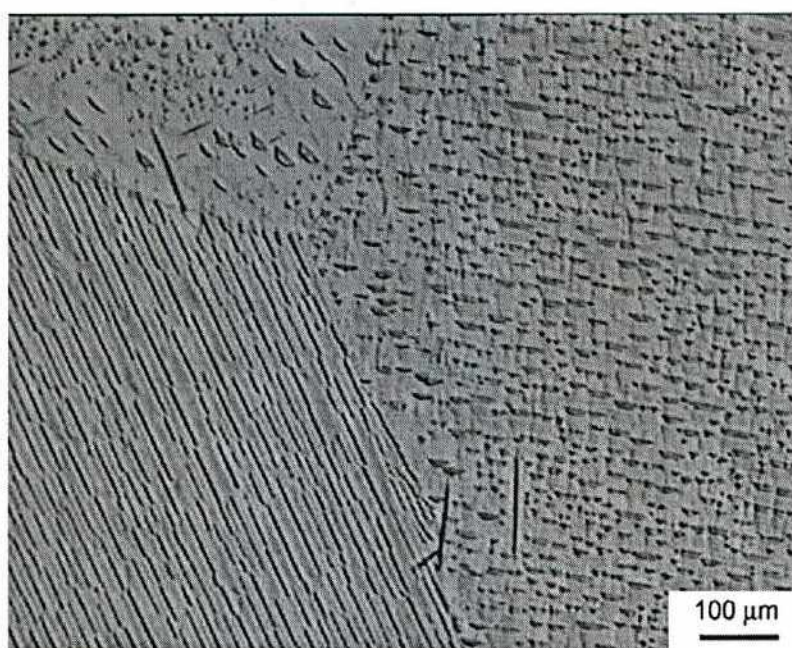


Figura 3. Zr-20%Nb, fase β .

Por otra parte también se contempló la posibilidad, a partir del tratamiento térmico realizado para la retención de la fase β de altas temperaturas, de la aparición de la fase omega fuera del equilibrio [FER91] (ver Capítulo correspondiente a la descripción del sistema Zr-Nb). Se observó la muestra en el microscopio óptico con polarizador. La fase ω polariza mientras que la fase β no lo hace. En ningún momento se observó que la probeta polarizara en las diferentes orientaciones que se la colocara, por lo cual la fase ω , de estar presente, estaría en muy bajas proporciones. De forma adicional, se analizó la muestra mediante difracción de rayos X (RX). El diagrama de difracción obtenido es el siguiente:

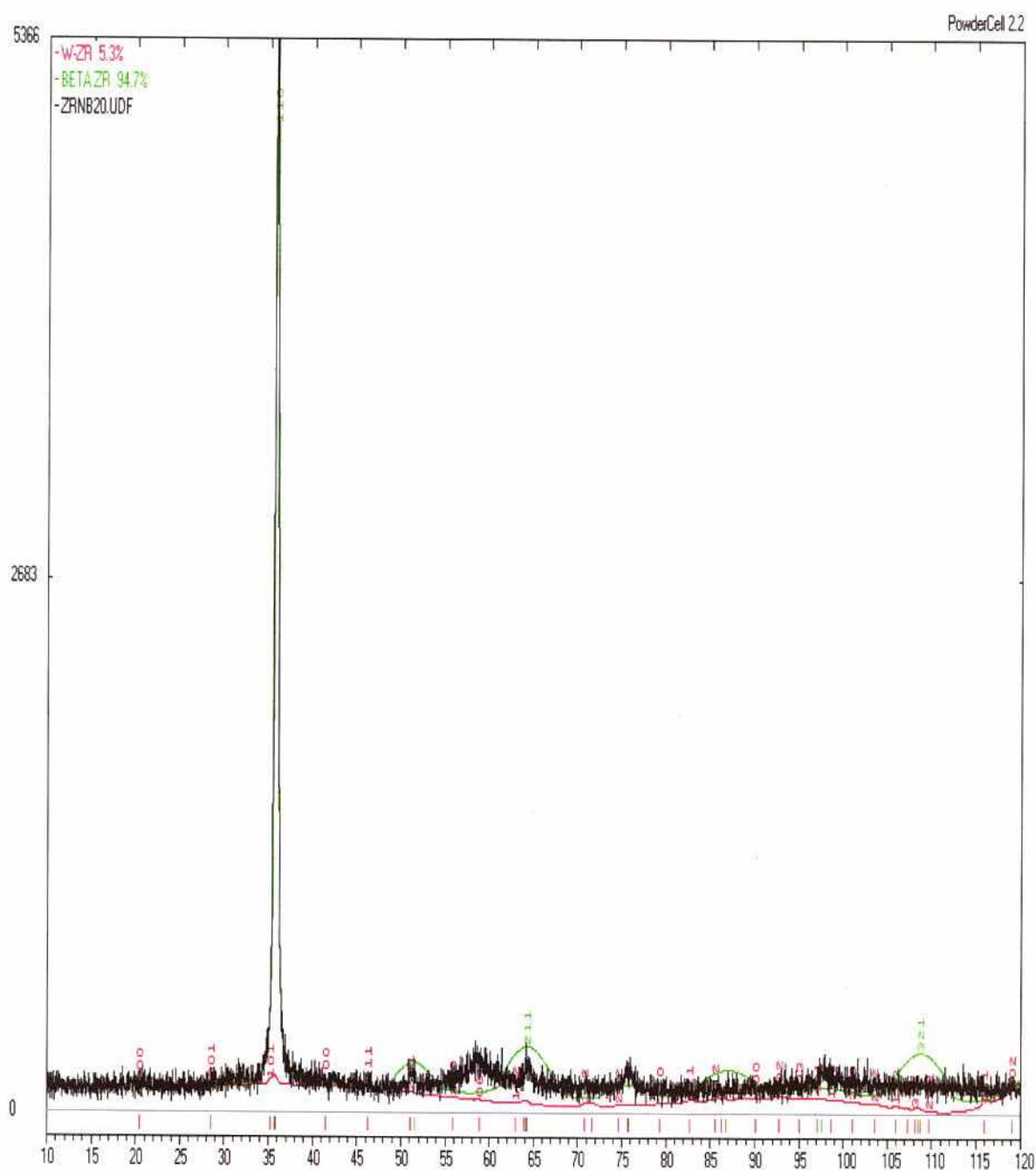


Figura 4. Diagrama de difracción de RX, muestra con tratamiento térmico para retener la fase β de altas temperaturas.

Los picos de mayor intensidad son altamente coincidentes para la fase β como así también para la fase ω , sin embargo el ajuste del programa PCW indica que la fase β es mayoritaria.

Se supone que la fase de las probetas de Zr-20Nb, sometidas a un enfriamiento rápido, es la β . De existir fase ω , la misma se encuentra en tan bajas proporciones que no es observable al momento de la polarización en el microscopio

óptico y no representaría un camino continuo para la difusión, no afectando las mediciones realizadas de difusión por BG.

Adicionalmente, se debe tener presente que se realizaron tratamientos térmicos de difusión por debajo de la temperatura de transformación monotectoide (620°C), a pesar que la fase $\beta\text{-ZrNb}$ no es la fase de equilibrio a esas temperaturas. Sin embargo, si se considera que se está analizando difusión por caminos rápidos (BG) con elementos que normalmente tienen altas velocidades de difusión en comparación con las correspondientes a la autodifusión, no existe cambio de estructura de BG ya que dicho cambio estaría asociado a las velocidades de autodifusión de Zr y Nb, las cuales son lo suficientemente bajas como para considerar que no existe modificación de la estructura de los bordes a las temperaturas y los tiempos utilizados en los recocidos de difusión. Se consideró apropiado la verificación experimental; con este fin se realizó el seguimiento de un grano de una probeta observándolo antes y después de uno de los tratamientos térmicos más desfavorable: 477°C , 9 días de duración, siendo el camino cuadrático medio correspondiente, del orden del resto de los tratamientos térmicos de difusión. Si bien no se observó modificación en el tamaño de grano ni movimiento del mismo, como así tampoco precipitación alguna de fases (figuras 5 y 6), su diagrama de difracción de RX (figura 7) mostró la presencia de fase $\alpha\text{-Zr}$ y de fase $\beta\text{-Nb}$.

A continuación se presentan las metalografías obtenidas de una misma zona antes del tratamiento térmico y después del mismo (figuras 5 y 6), como asimismo los resultados de difracción de RX obtenidos (figura 7).

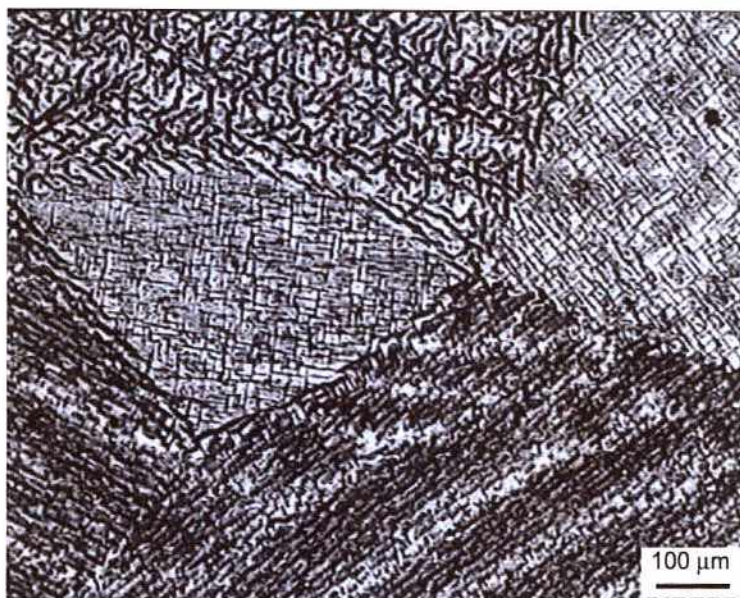


Figura 5. Zr-20%Nb, fase β , sin recocer.

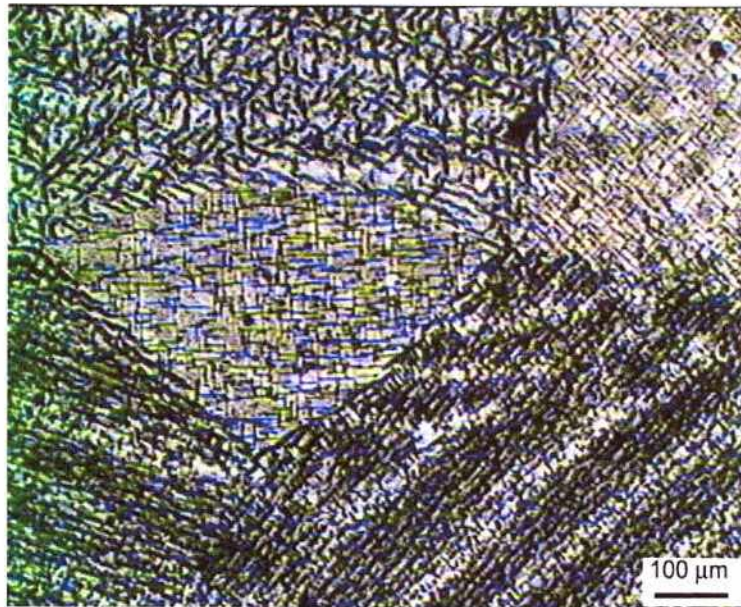


Figura 6. Zr-20%Nb, fase β , recocida a 477°C durante 9 días

En la metalografía de la muestra recocida se puede observar un cambio de coloración en relación a la muestra sin recocer. El mismo es debido al crecimiento de una pequeña capa de óxido. En volumen se observa deformación plástica que sería proveniente del pulido mecánico [VIG99].

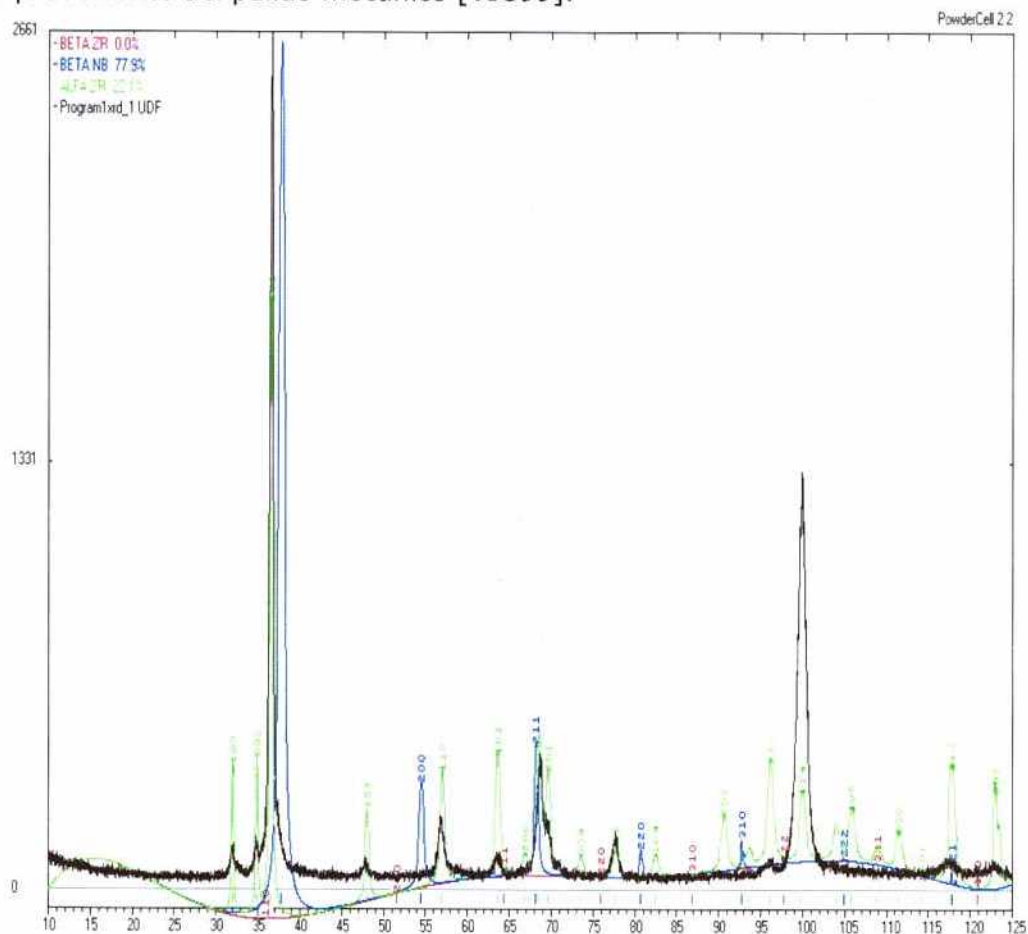


Figura 7. Diagrama de difracción de RX, muestra con tratamiento térmico similar a los utilizados en los recocidos de difusión.

Los valores de los coeficientes de difusión aparente medidos en cinética B en Zr-20%Nb fueron asimilados a los de los bordes de grano de la fase β -Zr. El diagrama de difracción de RX de una probeta de Zr-20%Nb, a la cual se le realizó un tratamiento térmico similar a los efectuados en los recocidos de difusión, muestra la presencia de fase α -Zr y β -Nb. Si bien en este caso (el más desfavorable) existe transformación de fase, la misma es mucho más lenta que el proceso difusivo en estudio. Además se debe tener presente que la fase α manifiesta una conocida baja solubilidad para el Co y para el Cr, por lo cual no actúa como fase activa en el proceso de difusión, de la misma manera que sucede en el estudio de la difusión por bordes de interfase en la aleación Zr-2.5%Nb. Un análisis de las transformaciones en el rango α -Zr/ β -Nb puede encontrarse en [AUR03].

IV.1.3 Zr-2.5%Nb Análisis químico

Al	B	C	Cd	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	H	Hf	Mg	Mn	Mo
35	<0.25	<55	<25	<5	<10	<100	32	457	<3	47	<1	<25	<25

N	Ni	O	P	Pb	Si	Sn	Ta	Th	Ti	U	V	W
<22	<35	1153	<3	<25	<25	<25	<100	<1	<25	<1	<25	<25

Para realizar la caracterización metalográfica de todos los materiales en estudio y evaluar la posibilidad de realizar experimentos de difusión de Fe en bordes de interfase de Zr-2.5%Nb, se pulieron probetas de esta aleación de manera similar a lo arriba mencionado. Nuevamente se realizó el ataque químico con el mismo reactivo utilizado en los dos casos anteriores, pero con diferente tiempo de exposición.

A continuación se presenta una metalografía obtenida.

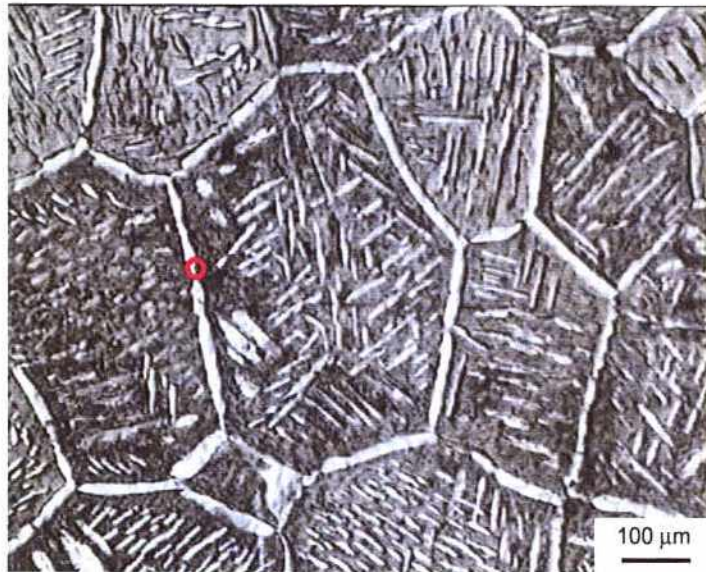


Figura 8. Zr-2.5%Nb, α/β .

En color blanco (más claro) se presenta la fase α , mayoritaria, precipitada en los bordes de grano de la fase β de alta temperatura, produciendo los bordes de interfase. La precipitación discontinua que se observa dentro de los granos, no provee caminos continuos para la determinación del coeficiente de difusión aparente en bordes de interfase. En color negro/ gris oscuro se presenta la región α/β de la transformación monotectoide.

En la siguiente figura se puede observar una imagen de un microscopio electrónico de barrido de una zona amplificada en donde se encuentra un borde de interfase.

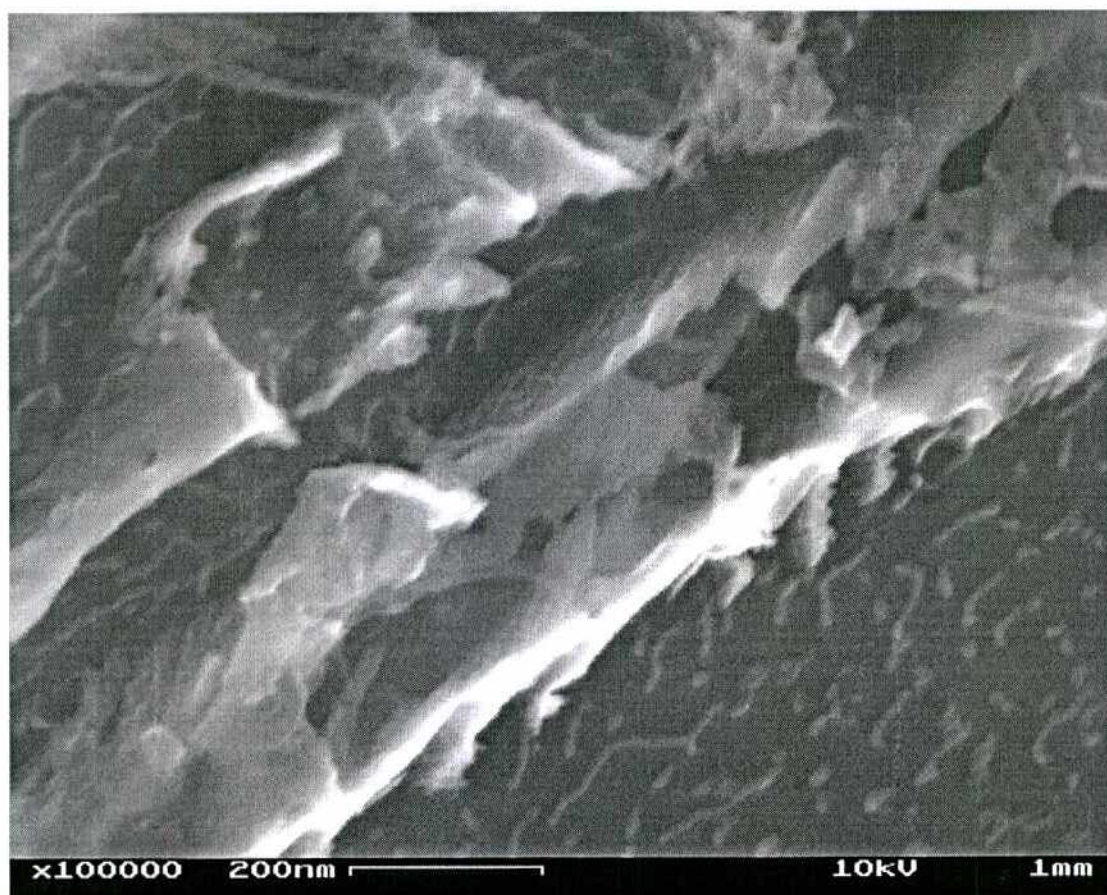


Figura 9. Zr-2.5%Nb. Región ampliada de un BI α/β de un sector tipo, marcado por un círculo en la metalografía de la figura 8. En este caso la zona oscura es la fase α y la clara corresponde a la fase β transformada.

IV.2 Obtención del radiotrazador

IV.2.1 ^{60}Co

Se irradió Co en esponja de pureza 99.99 en el RA1 en el Centro Atómico Constituyentes; se hicieron los cálculos del tiempo de irradiación para la obtención de la actividad necesaria para los experimentos de difusión. Para esto se utilizó el software de la Cátedra de Radioquímica y Química Nuclear de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA. Se contó con la colaboración del personal del RA1 de la CNEA para la irradiación y del personal de Seguridad Radiológica para el transporte y estiba del material.

Se realizó paso a paso el diseño del experimento de difusión con el criterio de minimizar dosis absorbidas. Teniendo en cuenta los tiempos y las distancias del diseño logrado, se presentan los resultados obtenidos:

Elemento Co - Masa 0.5g -Actividad 2mCi

	Manos (mSv)	Cuerpo (mSv)
Disolución Co	6.640	0.003
Depósito de solución	2.7	0.0069
Manipuleo de tres probetas	0.800	0.008
Totales	10.140	0.018
Límites	500mSv/año	20mSv/año

Se estudió la forma más conveniente de disolución del Co, ensayando en primera instancia dos reactivos diferentes: ácido nítrico y clorhídrico, concentrados, utilizando Co no irradiado. De acuerdo a los resultados obtenidos se decidió continuar los experimentos utilizando sólo ácido nítrico ya que genera menor cantidad de solución activa y la disolución se logra en menor tiempo. Se conoce que al utilizar ácido nítrico en preferencia del ácido clorhídrico, se minimiza el daño por corrosión localizada de las probetas, lo que, de suceder, perturbaría las experiencias de difusión. Se logró la disolución del ^{60}Co , utilizándolo luego como radiotrazador.

A continuación se muestra el cálculo de tiempo de irradiación para la obtención de ^{60}Co de una vida media de 5.26 años.

CALCULO DE ACTIVIDAD DE MUESTRAS A IRRADIAR		
Muestra :	CALCULO DE ACTIVIDAD DE MUESTRAS A IRRADIAR	
Fórmula :		
Masa :	0.5000	Gramos
Tiempo de Irradiación:	48.0000	H-Horas
Flujo de Neutrones :	2.0000	$\times 10^{12}$
ACTIVIDAD:	2.04424e+11	Bequerels
A los 10.00 H-Horas	1.25041e+08	Bequerels
[F1] Isótopos [F2] Recalcular [F3] Borrar [F4] Imprimir [ESC] Abandonar		

Figura 10. Software de la Cátedra de Radioquímica y Química Nuclear de la Fac. de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA con el que se determinó el tiempo de irradiación según la actividad buscada.

IV.2.2 ^{51}Cr

El radiotrazador ^{51}Cr , recibido como $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ en polvo, fue disuelto en ácido clorhídrico pro-análisis para ser depositado en las probetas. Una vez efectuado el depósito, se realizó el tratamiento de recocido lo más rápidamente posible de modo de evitar corrosión localizada en las probetas. En este caso, la vida media del radiotrazador es de sólo 27.8 días lo cual obliga a evitar pérdidas de tiempo en el manipuleo de las probetas y, posteriormente, tomar en cuenta el

tiempo de decaimiento del radiotrazador al medir la actividad de las sucesivas capas.

IV.3 Limpieza de las probetas y formación del par de difusión

Las probetas fueron limpiadas con acetona y luego fueron colocadas en agua destilada para la limpieza con ultrasonido durante 30 min. Previamente se marcaron las caras contrarias a las que se realizaría el depósito del radiotrazador, con un lápiz eléctrico, de modo de facilitar su posterior identificación.

La condición experimental que se debió satisfacer para la aplicación de las soluciones matemáticas correspondientes es la conocida como depósito delgado en muestra semi-infinita.

La condición de depósito delgado se logró mediante la colocación directa, sobre las caras especulares de las probetas, de una micro-gota de la solución que contenía al radiotrazador; luego se dejaron secar las muestras bajo una lámpara, hasta que finalmente quedó una capa sedimentada de material radioactivo del menor espesor posible. La condición de muestra semi-infinita quedó garantizada al ser las distancias de difusión calculadas mucho menores que el espesor de la muestra.

IV.4 Tiempos y temperaturas de recocido

De acuerdo a la cinética con la que se deseaba trabajar, tomando como variables conocidas el tamaño de grano del material, el coeficiente de difusión en volumen del elemento radiotrazador y fijando asimismo la penetración deseada en volumen de acuerdo a las condiciones mencionadas anteriormente para c/u de las cinéticas (cinética B: $\delta s \ll (D t)^{1/2} \ll d$, y cinética C: $(D t)^{1/2} \ll \delta s$), se calcularon las temperaturas y los tiempos de los tratamientos térmicos mediante un programa de computación simple.

IV.5 Sellado de las muestras

Se envolvieron las probetas con tantalio laminado. Esto fue necesario para evitar que el material de base Zr (muy ávido de oxígeno), pudiera contaminarse con oxígeno al estar en contacto con el tubo de cuarzo transparente.

Se cortaron secciones de tantalio laminado de aproximadamente 15cm^2 , que luego fueron limpiadas con agua destilada hirviente. De forma similar, los tubos de cuarzo fueron limpiados con agua destilada hirviente.

Una vez colocadas en los tubos las probetas envueltas en tantalio, éstos fueron evacuados hasta una presión mejor que 10^{-6} torr, y posteriormente sellados en argón puro con una presión tal que a la temperatura de recocido existiera una ligera sobre-presión respecto de la exterior a fin de evitar el ingreso de elementos gaseosos contaminantes.

IV.6 Realización de tratamientos térmicos

Se utilizaron hornos de precisión marca Adamel con controlador P+I+D, que permitieron mantener la temperatura dentro de un error absoluto de 1K. En algunos tratamientos térmicos (en particular en los que se trabajó en cinética tipo C, dadas las bajas temperaturas y los cortos tiempos) no se consideró despreciable el tiempo de calentamiento frente al tiempo que duraba el recocido a temperatura constante, por lo cual se realizó una corrección del tiempo efectivo de difusión mediante un cálculo numérico desarrollado más adelante.

En todos los casos el proceso difusivo fue detenido abruptamente mediante el templado en agua de la probeta que se encontraba en el tubo de cuarzo sellado, por lo cual no se consideró necesaria una corrección por enfriamiento. Ninguna muestra entró en contacto con el agua, dado que el templado se realizó sin rotura de tubo. La temperatura fue censada por medio de termocuplas de Pt-Pt10%Rh. En todos los casos la evolución fue observada y registrada permanentemente, ya sea en un registrador potenciométrico de dos canales o en un field logger marca Novas.

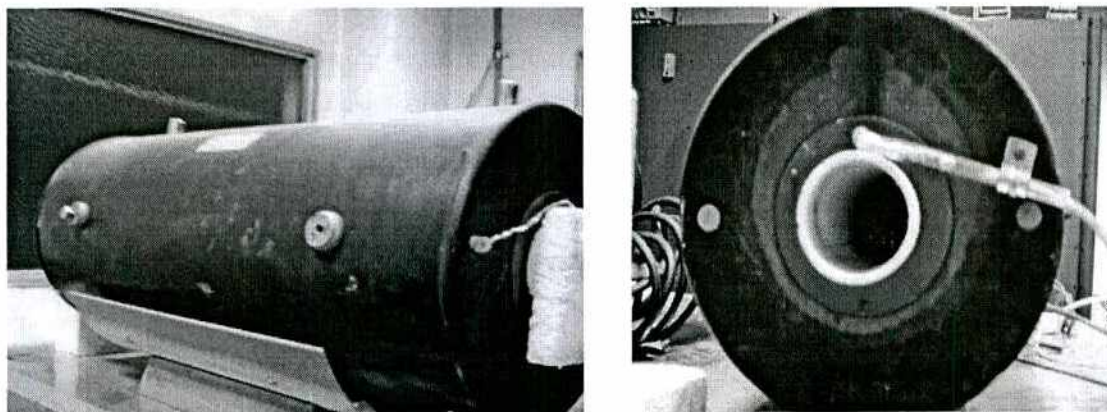


Figura 11. Hornos de precisión marca Adamel, vista lateral y frontal

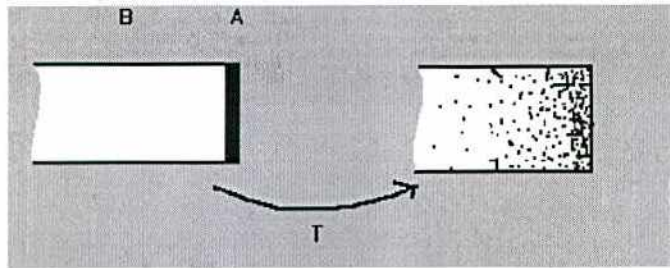


Figura 12. Representación esquemática de una probeta en un estado previo al tratamiento térmico (TT) y en un estado posterior al mismo.
A: Isótopo radioactivo, B: Matriz.

IV.7 Seccionamiento de las probetas y medición de la variación de peso

Después del recocido, las muestras fueron cilindradas con un torno de precisión para eliminar la contribución del difundente desde los laterales de las probetas, de modo tal de poder garantizar un flujo unidimensional, en la dirección normal a la superficie depositada. La profundidad del cilindro obtenido era al menos un orden de magnitud mayor que la penetración estimada del difundente. Todo este trabajo, dado que el material es radioactivo, se realizó tomando recaudos para que las condiciones de seguridad fuesen las mejores; por lo cual, cada torneado se realizaba encapsulando la probeta durante el trabajo, de modo tal de recolectar el material eliminado sin pérdida, de la forma más limpia posible.

Se utilizó una máquina de seccionamiento por abrasión; ésta permitió, mediante un papel esmeril de carburo de silicio, la extracción de capas delgadas paralelas a la base de la probeta. Anterior y posteriormente a la abrasión se pesó la probeta en una balanza electrónica (figura 13) marca Mettler, con una precisión de 10^{-5} g. Conociendo la diferencia de peso, la densidad del material utilizado y la superficie de la muestra, se calculó el espesor del material extraído en la abrasión; posteriormente la suma de espesores permitió conocer la penetración total.

La máquina de seccionamiento por abrasión mostrada en la (figura 15) posee un carro deslizante donde se pega el papel esmeril con adhesivo de contacto. En la parte superior (marcada en la figura como cabezal móvil) se coloca la probeta, la cual fue pegada previamente en un soporte (figura 14), apoyando la cara contraria a la del frente difusivo. Una vez colocada la muestra en el cabezal móvil se debe nivelar la probeta de modo tal que toda su superficie se encuentre en contacto uniformemente con el carro móvil de la máquina. Esto se logra utilizando un haz de luz rasante apuntando al sector de apoyo de la probeta, que permite determinar la existencia de sectores donde la muestra no está en contacto con el carro. Una vez realizada la nivelación correcta mediante movimientos de la rótula

del cabezal, el mismo se fija mediante un mecanismo de precisión. De esta forma se garantiza que c/u de las capas extraídas sean paralelas entre sí y a la base de la probeta.

Posteriormente a la abrasión realizada mediante movimientos sucesivos del carro, se retira el papel esmeril con las partículas del material adheridas al mismo, y se lo coloca en un tubo de plástico, que se cierra para evitar pérdidas.



Figura 13. Balanza electrónica



Figura 14 Soporte

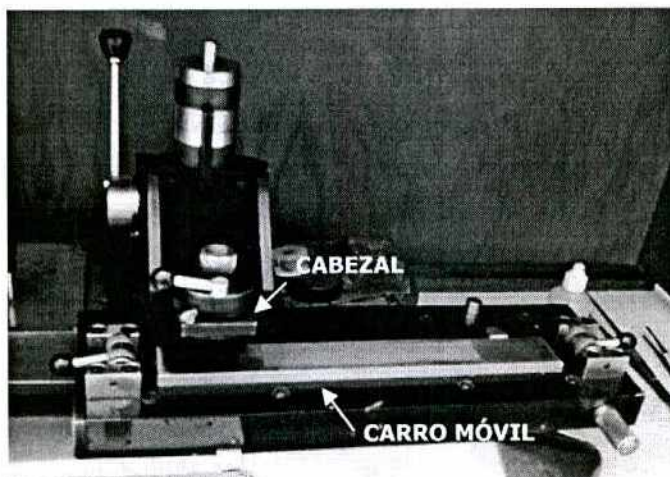


Figura 15. Máquina de seccionamiento por abrasión

IV.8 Medición de la actividad de c/u de las capas seccionadas.

La concentración del elemento difundente es proporcional a la radioactividad medida. En el método de seccionamiento directo se mide directamente la actividad de cada capa extraída y se asocia directamente la actividad específica medida (actividad medida por unidad de volumen) con la profundidad alcanzada; esto se pudo realizar debido a la alta energía de la radiación emitida por los trazadores.

Se utilizó un detector de centelleo con cristal de pozo (figura 16) de ioduro de sodio dopado con talio, NaI (TI) de 7.6 x 7.6 cm (a mayor tamaño del cristal más sensible es el detector), resolución 9.0%, en el cual se colocaban los tubos de plástico con el material radioactivo correspondiente a cada capa.

Un detector de centelleo contiene un cristal con la capacidad de producir destellos de luz cuando es atravesado por una partícula subatómica; acoplado posee una fotocélula que transforma ese destello luminoso en un pequeño impulso eléctrico. El detector utilizado en lugar de una fotocélula posee un fotomultiplicador (figura 17), lo cual lo hace más sensible; éste es una válvula de vacío que amplifica, por procedimientos electrostáticos, el impulso eléctrico. Para lograr esta función de amplificar debe ser alimentado con una tensión de 950V.

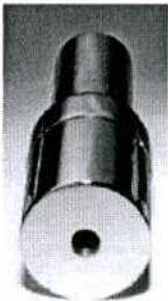


Figura 16. Cristal de NaI (TL) con tubo fotomultiplicador acoplado y encapsulados

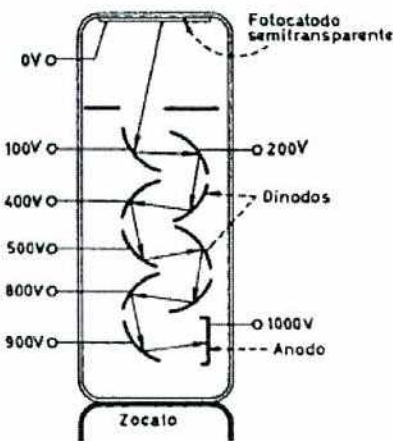


Figura 17. Disposición esquemática de un fotomultiplicador.

El pulso de voltaje que se produce es proporcional a la energía de la partícula que atraviesa el cristal, por lo cual no sólo se detectan las partículas sino también se obtiene un espectro de energía de las mismas mediante un analizador multicanal en modo de análisis de altura de pulso (PHA). Pulsos de la misma altura son asignados a un mismo canal; el número de eventos en un determinado canal (con una dada energía) es registrado por el analizador. Dicho espectro se puede visualizar en una computadora que posee la plaqueta adquisidora de datos y el software necesario.

El tiempo de medición debe ser el suficiente para que el fondo de radiación se considere despreciable; es así que las capas de mayor profundidad en la muestra (menor concentración del difundente), necesitan de largos tiempos de medición (en algunos casos, de días).

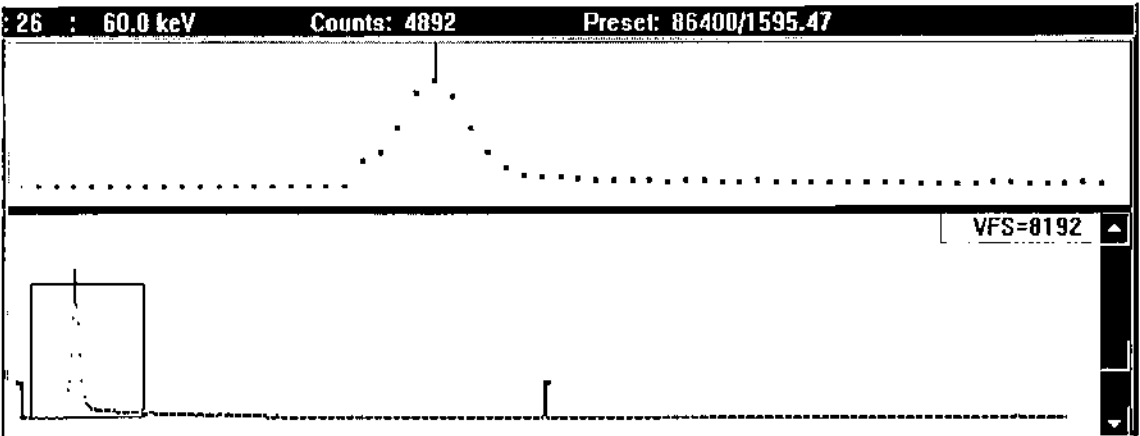


Figura 18. Visualización de un espectro tipo en donde la región enmarcada se encuentra ampliada en la zona superior

IV.9 Determinación de los coeficientes de difusión

Una vez medida la actividad de c/u de las capas seccionadas, y medidas las diferencias de peso de la probeta luego de cada abrasión, se utilizó un programa en Mathcad 2001 Professional, realizado a tal propósito. Dicho programa permitió, a partir del ingreso de la densidad y superficie de trabajo de la muestra como datos, calcular la concentración normalizada del trazador en cada capa por unidad de tiempo y por unidad de volumen; y realizar la sumatoria de las penetraciones logradas en las sucesivas abrasiones para obtener finalmente la tabla del perfil de difusión.

Se eligió graficar el perfil y realizar la regresión lineal utilizando el programa Origin Pro 7.0. Los mismos se muestran en la sección de resultados.

La determinación de los coeficientes de difusión se realizó por aplicación de las expresiones detalladas en el Capítulo Difusión por Caminos Rápidos. Los resultados son mostrados más adelante.

IV.10 Realización de gráficos tipo Arrhenius

Una vez obtenidos los coeficientes de difusión para las diferentes temperaturas se procedió a realizar, utilizando el programa Origin, el gráfico de Arrhenius, a partir del cual se obtuvieron los parámetros de difusión: energía de activación y factor de frecuencia.

De las mediciones realizadas en diferentes cinéticas y suponiendo que el valor del espesor del borde de grano es $\delta = 5 \times 10^{-10}$ m, se logró determinar el valor del coeficiente de segregación s por medio de la expresión: $s = P_{bg}/(\delta \cdot D_{bg})$. La dependencia de s con la temperatura se graficó en una representación tipo Arrhenius.

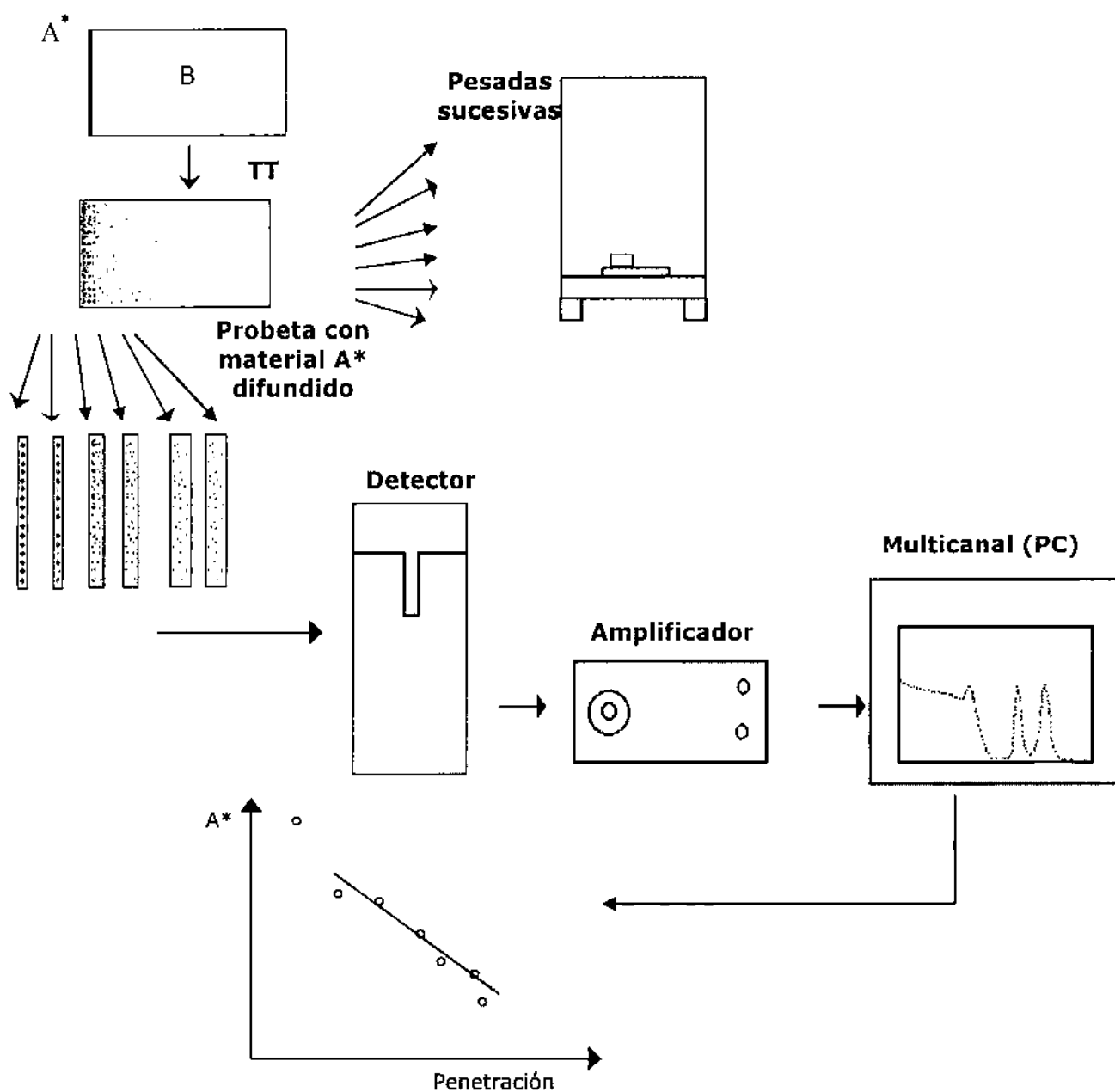


Figura 19: Ilustración esquemática de los pasos experimentales de la técnica de seccionamiento directo.

REFERENCIAS

- [AUR03] Aurelio G., Fernández Guillermet A., Cuello G.J. and Campo J.; Metall. and Mat. Trans. **34A** (2003) 2771.
- [FER91] Fernandez Guillermet A., Z. Metallkd. **82(6)** (1991) 478.
- [VIG99] Vigna G.; Comunicación Privada (1999).

V RESULTADOS

Se presentan los resultados en el siguiente orden:

V.1 Difusión de ^{60}Co en BG de Zr (α), cinética B.

V.2 Difusión de ^{60}Co en BG de Zr (α), cinética C.

V.3 Difusión de ^{60}Co en BG de Zr-20%Nb (β), cinética B.

V.4 Difusión de ^{51}Cr en BG de Zr (α), cinética B.

V.5 Difusión de ^{51}Cr en BG de Zr (α), cinética C.

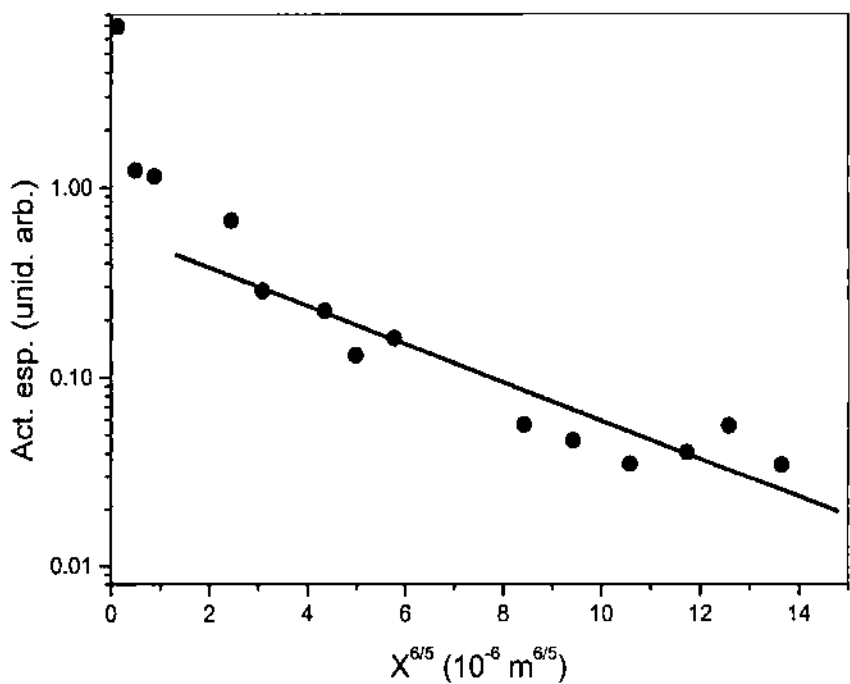
V.6 Difusión de ^{51}Cr en BG de Zr-20%Nb (β), cinética B.

Se muestran los perfiles de penetración obtenidos contemplándose los requerimientos de las cinéticas utilizadas, tamaño de grano de las muestras, solubilidad de los radiotrazadores, etc. Se presentan en distintas tablas los coeficientes de difusión medidos, los parámetros de difusión obtenidos y los respectivos gráficos de Arrhenius.

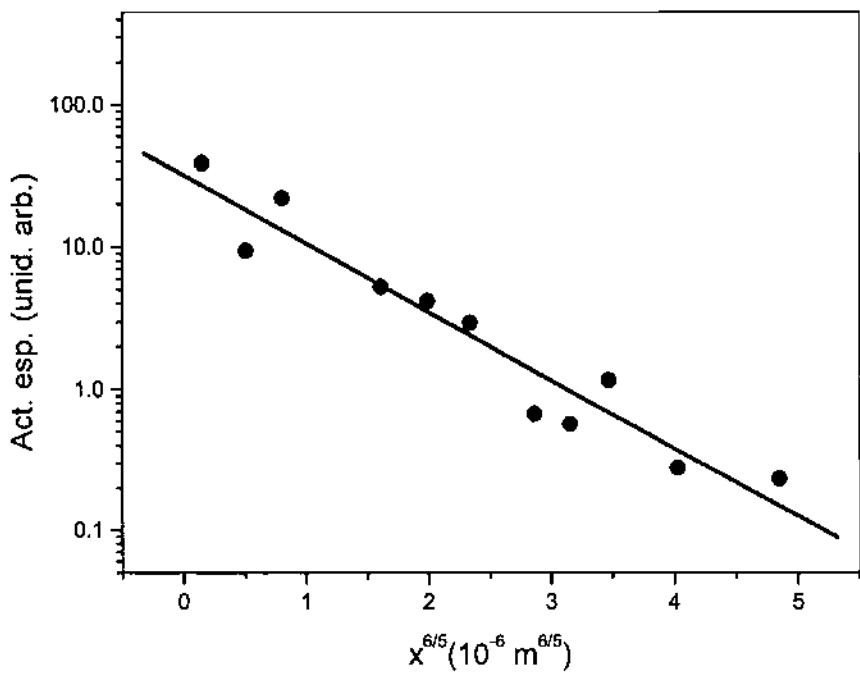
Se debe tener presente que los perfiles típicos de cada cinética presentados en la sección "cinéticas de difusión" exhiben variantes de acuerdo a las características particulares de los pares difusivos experimentales.

Difusión de ^{60}Co en BG de Zr (α), cinética B

T: 360°C (633K) t: 24 min. (1440 s)

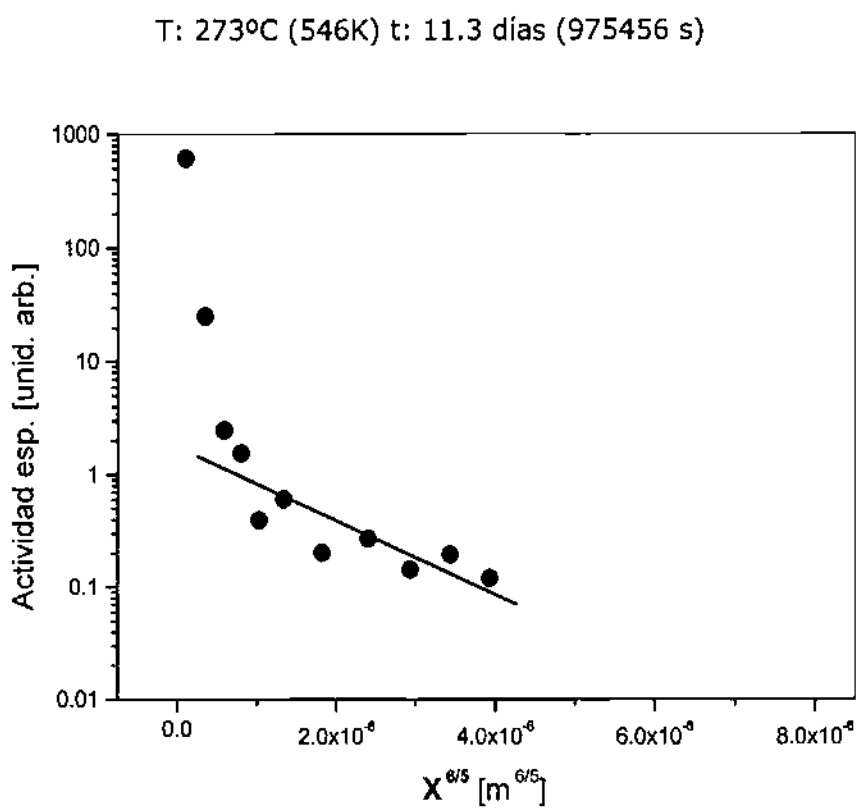


T: 300°C (573K) t: 29.5 h. (106200 s)



En el presente perfil de penetración se decidió, a pesar de estar trabajando en cinética B, realizar la regresión lineal considerando todos los puntos medidos, ya que las primeras capas extraídas de material se consideran gruesas. Por lo cual

todos los puntos de este gráfico son, entonces, directamente representativos de las capas más profundas, donde predomina la difusión por borde de grano propiamente dicha.

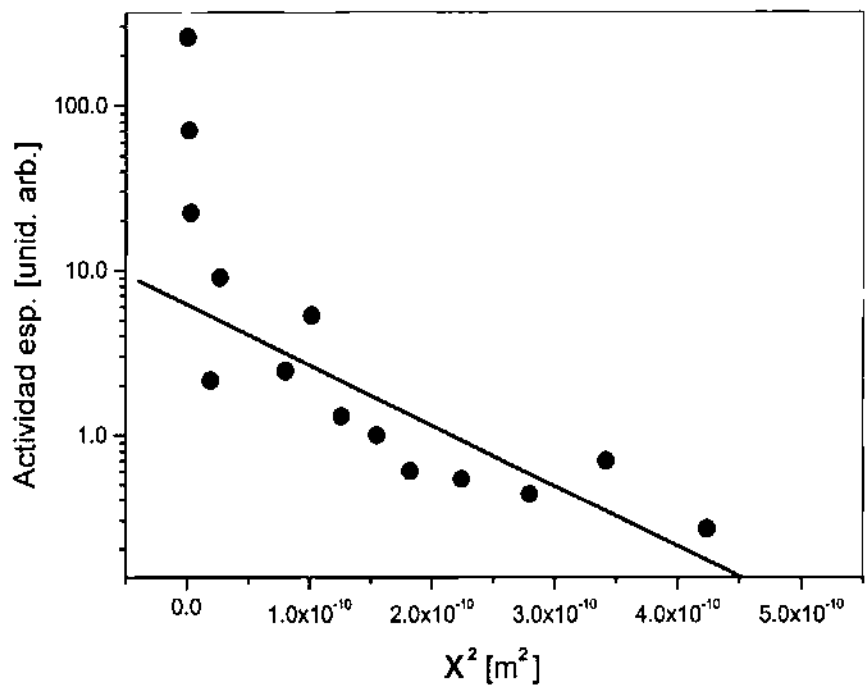


Este gráfico de penetración como el primero presentado, se enmarcan en el modelo esquemático de difusión por BG en cinética B mostrado en la sección de "Cinéticas de difusión".

Difusión de ⁶⁰Co en BG de Zr (α), cinética C

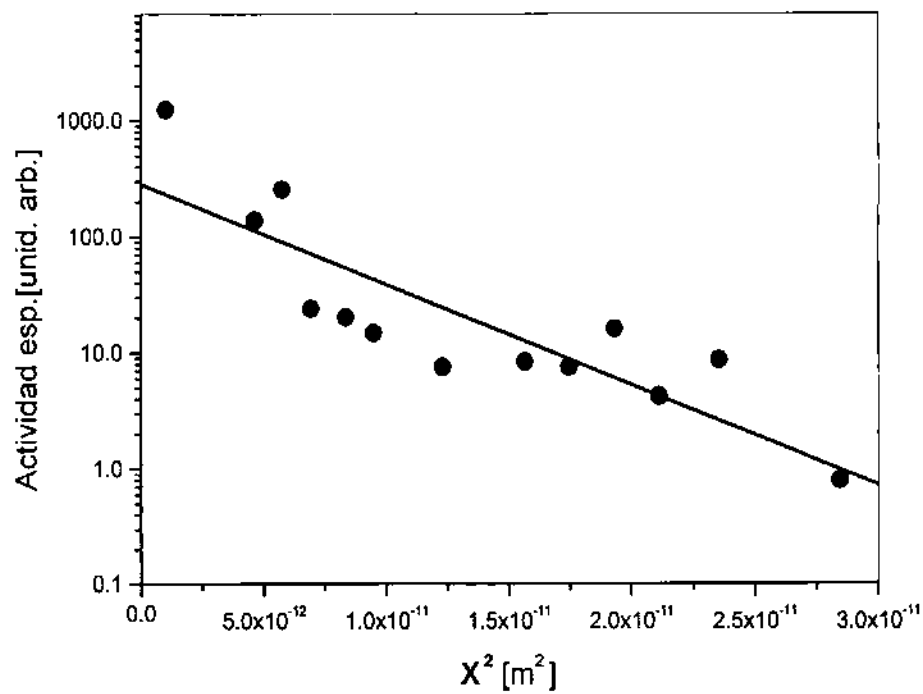
En esta cinética, dado que las temperaturas y los tiempos de recocidos deben ser tales que no exista difusión en volumen, el material que penetró por BG está en una concentración muy baja, requiriendo cada punto tiempo de conteo largo (en algunos casos de varios días de duración).

T: 214°C (487K) t: 20 min. (1200 s)

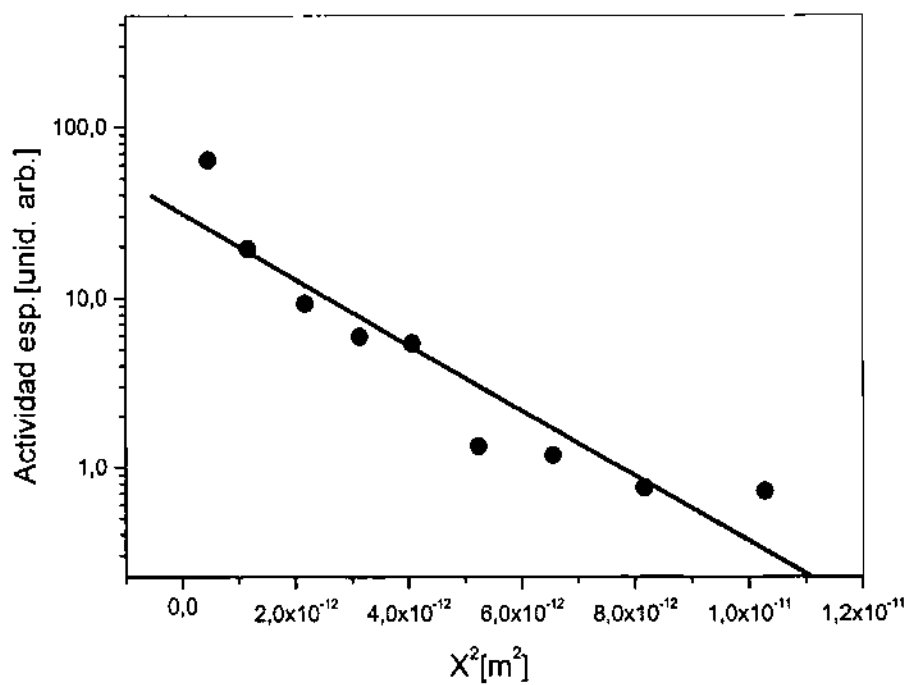


En el presente perfil de penetración se decidió realizar la regresión lineal sin considerar los primeros puntos medidos ya que éstos son indicativos de la retención superficial del Co por su baja solubilidad en la matriz de Zr-α (entre 0.1 y 0.2%), considerándose además que las primeras capas extraídas fueron muy finas.

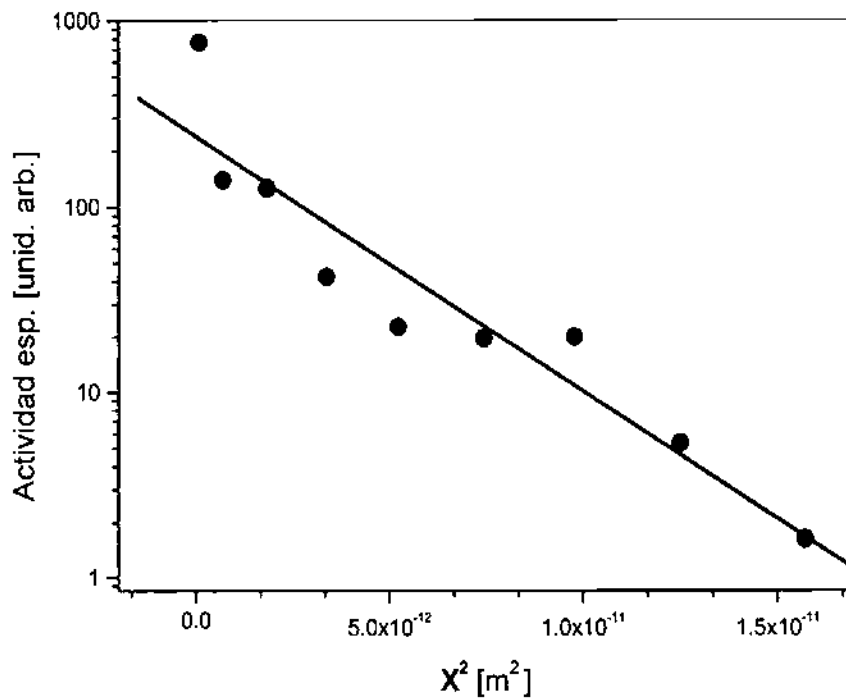
T: 187°C (460K) t: 17.2 h. (61920 s)



T: 167°C (440K) t: 23.18h. (83448 s)



T: 157°C (430K) t: 15 días (1296000 s)



Este último gráfico presentado como así también los dos anteriores, se enmarcan en el modelo esquemático de difusión por BG en cinética C.

Tabla I. Coeficientes de difusión aparentes de ^{60}Co en BG de Zr- α . Cinética B

T [K]	t [s]	$P_{bg}[\text{m}^3/\text{s}]$
546	976320	$7,2 \times 10^{-23}$
573	106200	$4,0 \times 10^{-22}$
633	1440	$3,3 \times 10^{-19}$

^{60}Co en BG de Zr- α . Cinética B Parámetros de Difusión

$$Q_{bg} = (171.7 \pm 25.7) \text{ kJ/mol}$$

$$P_{0bg} = (5.4 \pm 3.2) \times 10^{-6} (\text{m}^3/\text{s})$$

Tabla II. Coeficientes de difusión de ^{60}Co en BG de Zr- α . Cinética C

T [K]	t [s]	$D_{bg}[\text{m}^2/\text{s}]$
430	1296000	$6,1 \times 10^{-19}$
440	83448	$7,9 \times 10^{-18}$
460	61920	$2,8 \times 10^{-17}$
487	1200	$2,6 \times 10^{-15}$

⁶⁰Co en BG de Zr- α. Cinética C Parámetros de Difusión

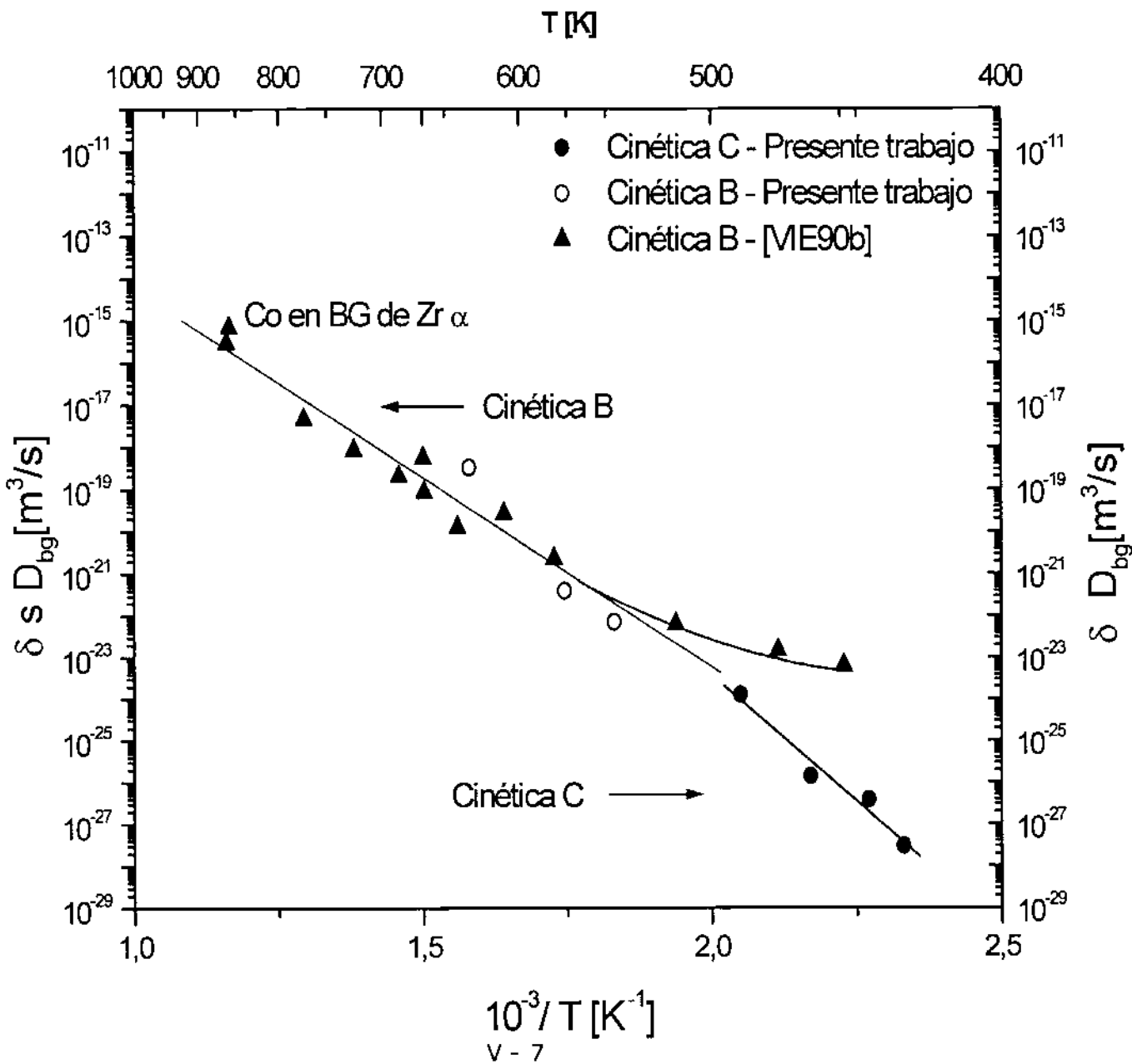
$Q_{bg} = (233.2 \pm 46.6) \text{ kJ/mol}$

$D_{0bg} = (1.8 \pm 1.4) \times 10^{10} \text{ (m}^3\text{/s)}$

A continuación se presentan, en un mismo gráfico de Arrhenius, los datos obtenidos para la difusión por BG de Co en Zr-α en conjunto con los datos obtenidos por [VIE90b]. Se puede apreciar que los datos medidos en este trabajo a altas temperaturas (P_{gb} , cinética B) muestran una muy buena coincidencia con los correspondientes a dicho trabajo.

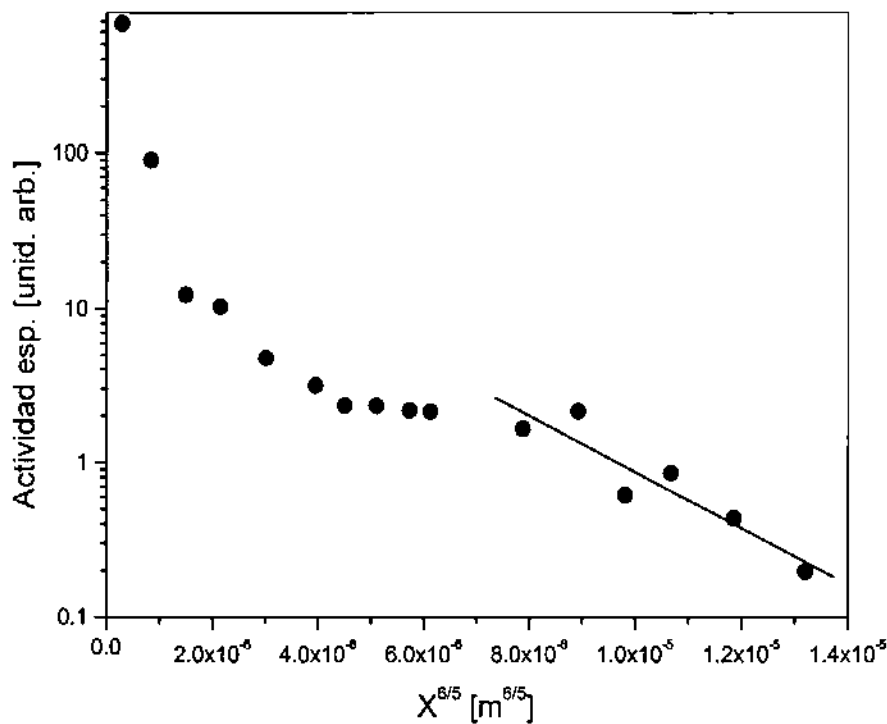
Las barras de errores [AZA92] son del orden del tamaño de los puntos, motivo por el cual se consideró apropiado no colocarlas.

Difusión de ⁶⁰Co en BG de Zr (α)

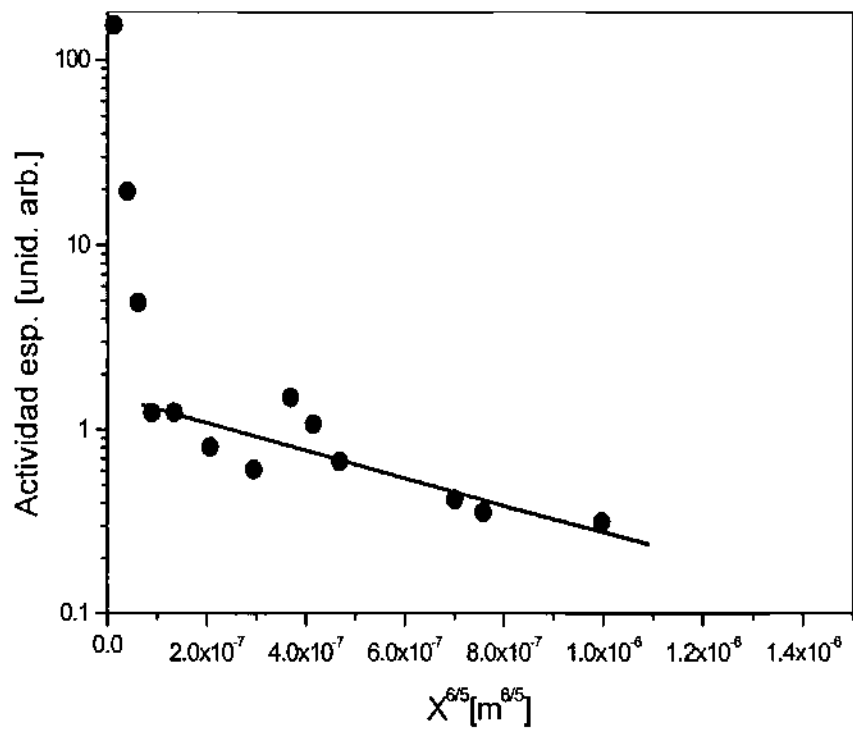


Difusión de ^{60}Co en BG de Zr-20%Nb (β), cinética B

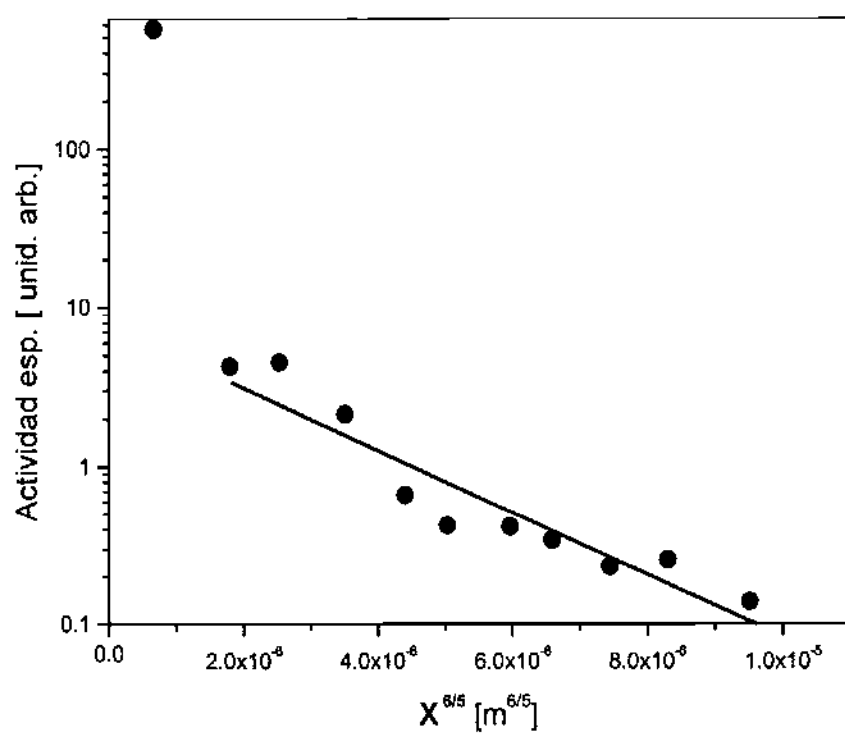
T: 602°C (875K) t: 5.6 h. (20160 s)



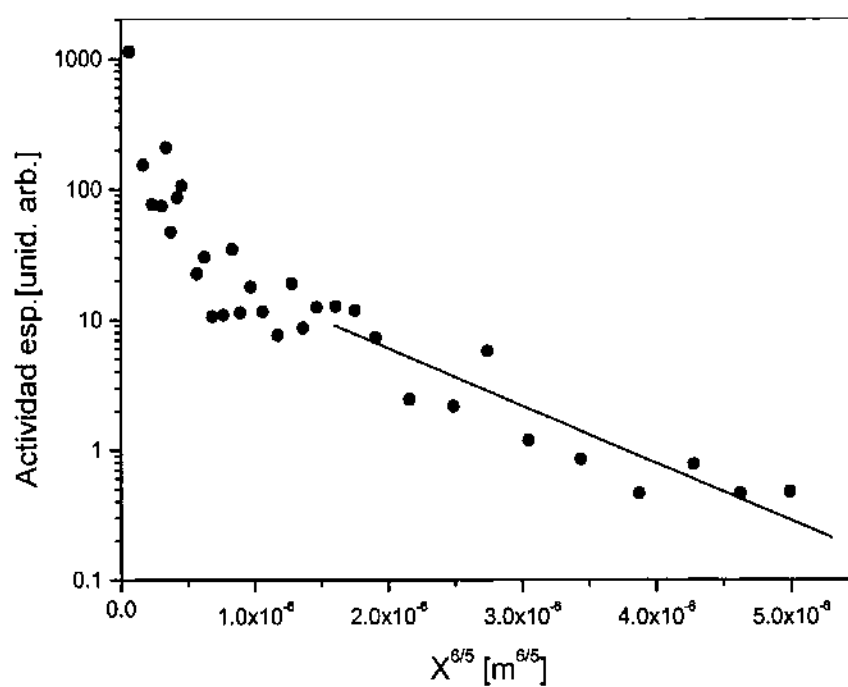
T: 527°C (800K) t: 2 días 40min. (175200 s)



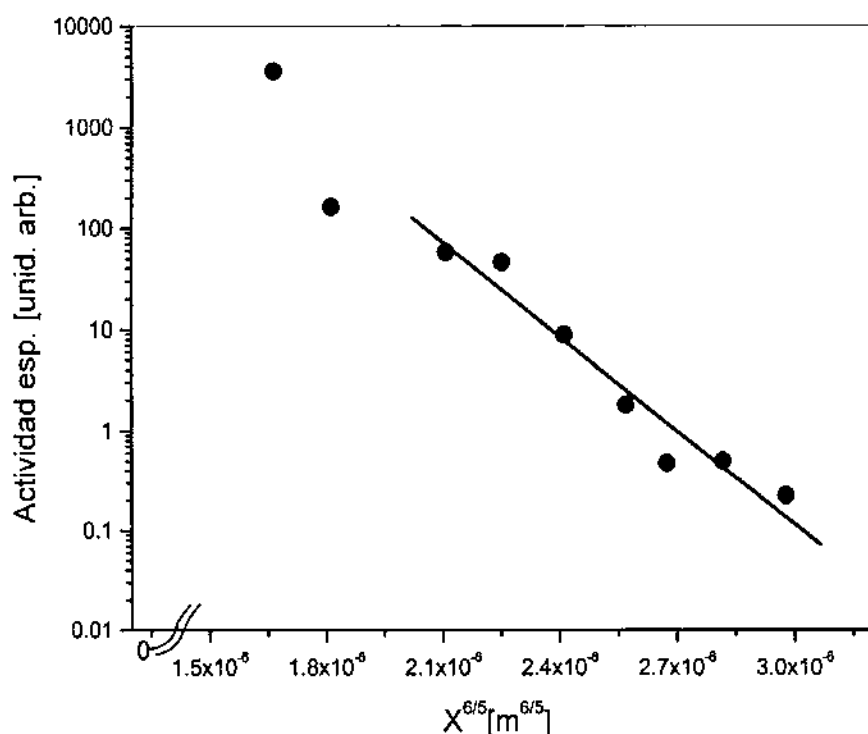
T: 502°C (775K) t: 4.5 días (388800 s)



T: 467°C (740K) t: 15 días (1296000 s)



T: 437°C (710K) t: 49 días (4233600 s)



En el presente perfil de penetración los primeros puntos medidos, indicativos de la difusión en volumen en cinética B, no se presentan por una dificultad de factor de escala que impediría ver con claridad la región de importancia para la difusión por BG. Se debe tener presente que este material presenta un tamaño de grano considerado grande (aprox. 700 μ m), con baja densidad de BG propiamente dicho; acentuándose la dispersión de las mediciones asociadas a una misma probeta.

Tabla III. Coeficientes de difusión aparentes de ^{60}Co en BG de Zr20%Nb- β . Cinética B.

T [K]	t [s]	$P_{bg}[\text{m}^3/\text{s}]$
875	20160	$1,2 \times 10^{-20}$
800	175200	$2,9 \times 10^{-21}$
775	388800	$2,7 \times 10^{-22}$
740	1296000	$1,1 \times 10^{-21}$
710	4233600	$1,0 \times 10^{-23}$

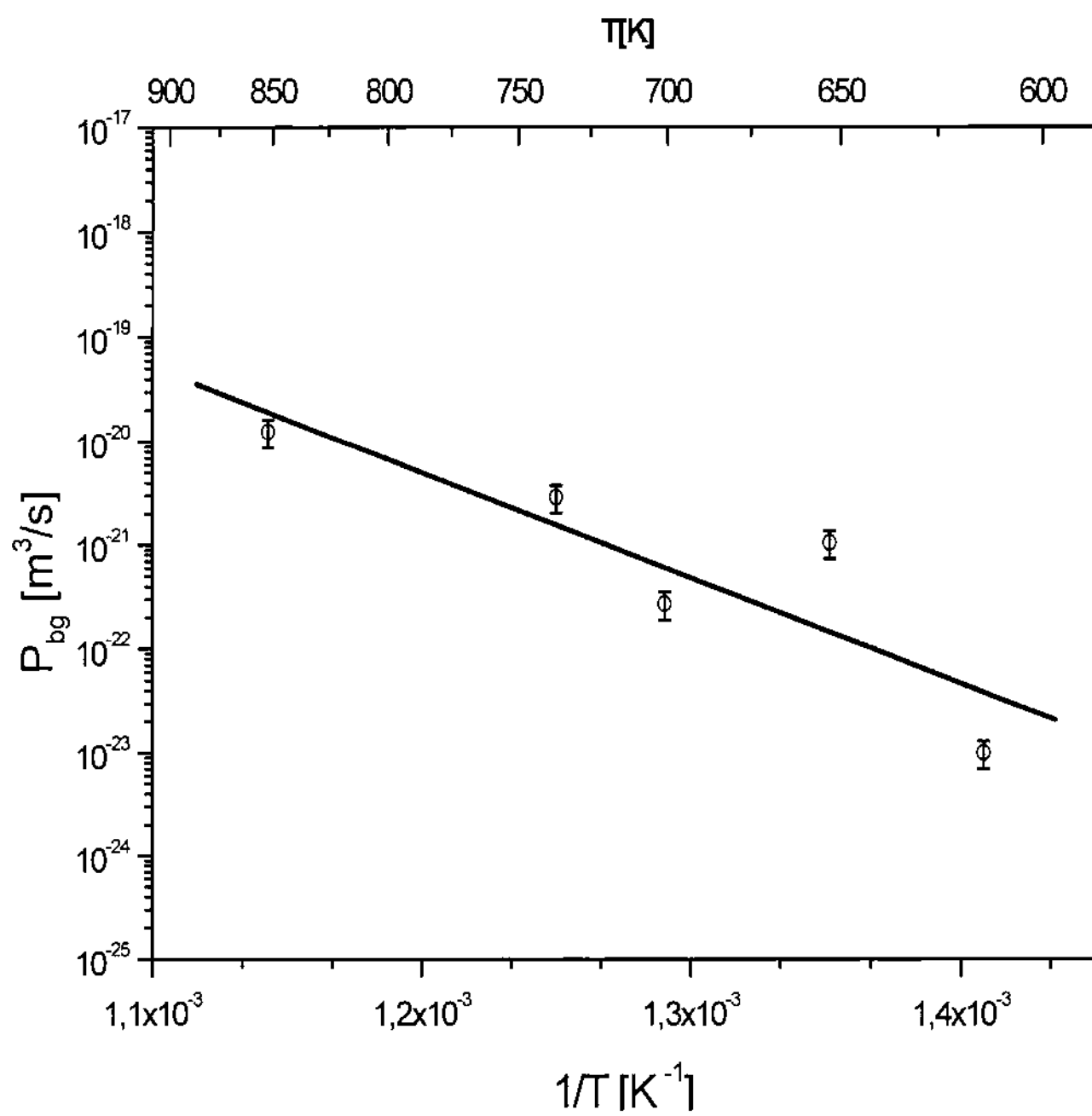
Parámetros de Difusión

$$Q_{bg} = (194 \pm 29) \text{ kJ/mol}$$

$$P_{0bg} = (7.5 \pm 4.5) \times 10^{-9} (\text{m}^3/\text{s})$$

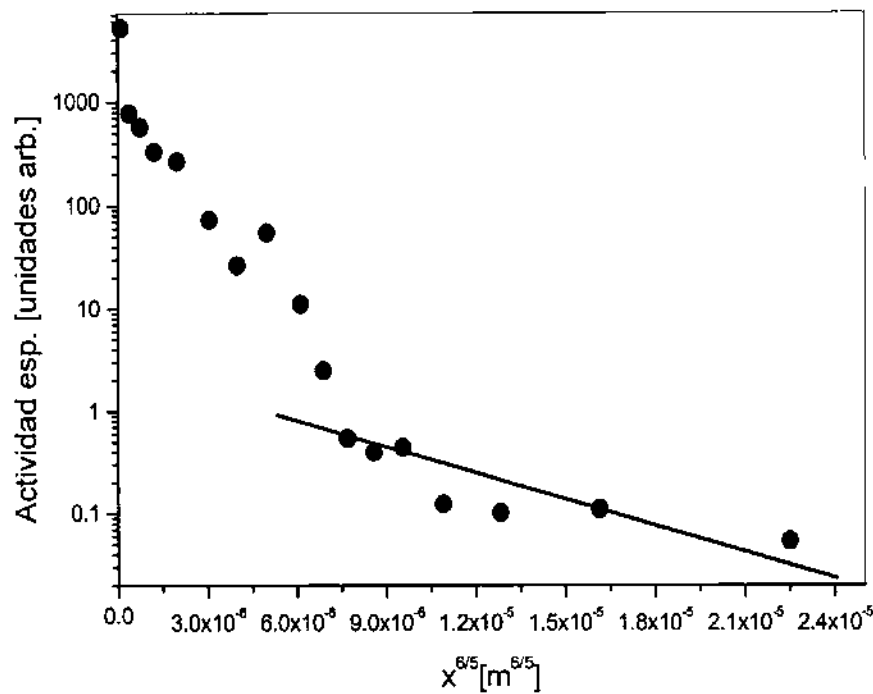
A continuación se presenta el gráfico de Arrhenius correspondiente.

Difusión de ^{60}Co en BG de Zr-20%Nb (β)

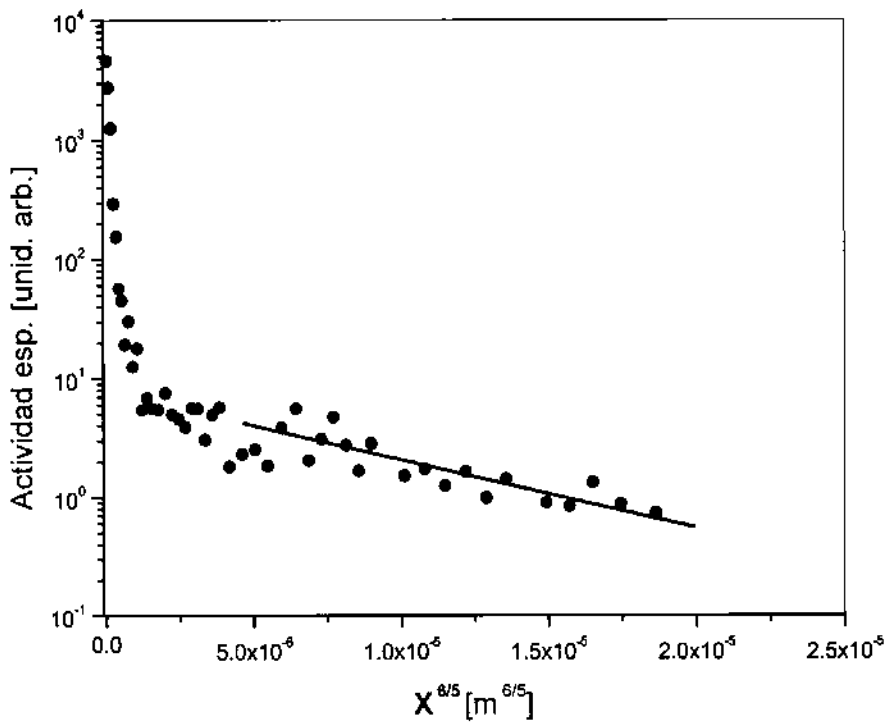


Difusión de ^{51}Cr en BG de Zr (α), cinética B

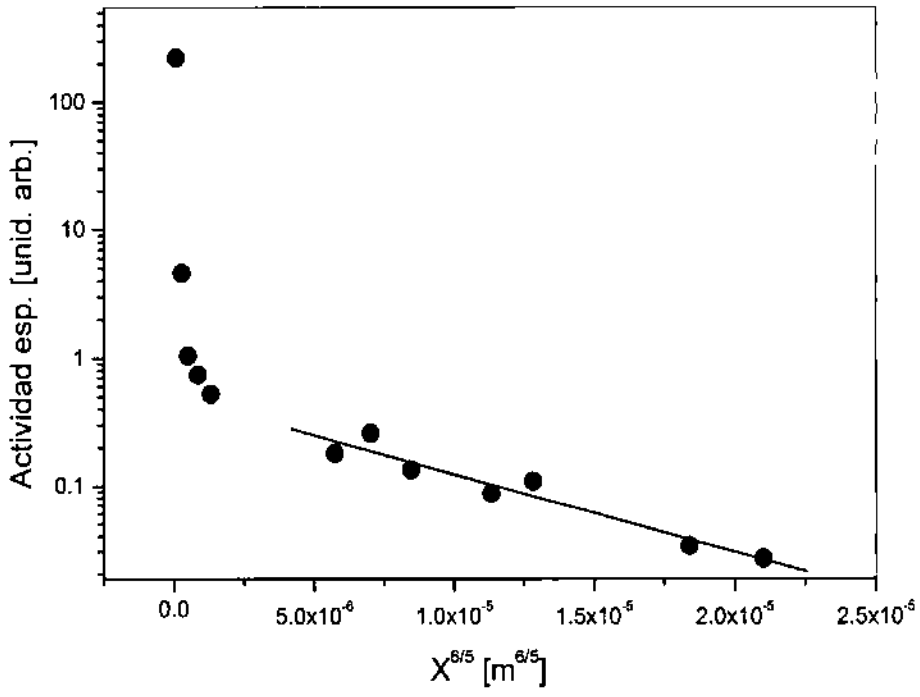
T: 407°C (680K) t: 20.2min. (1212 s)



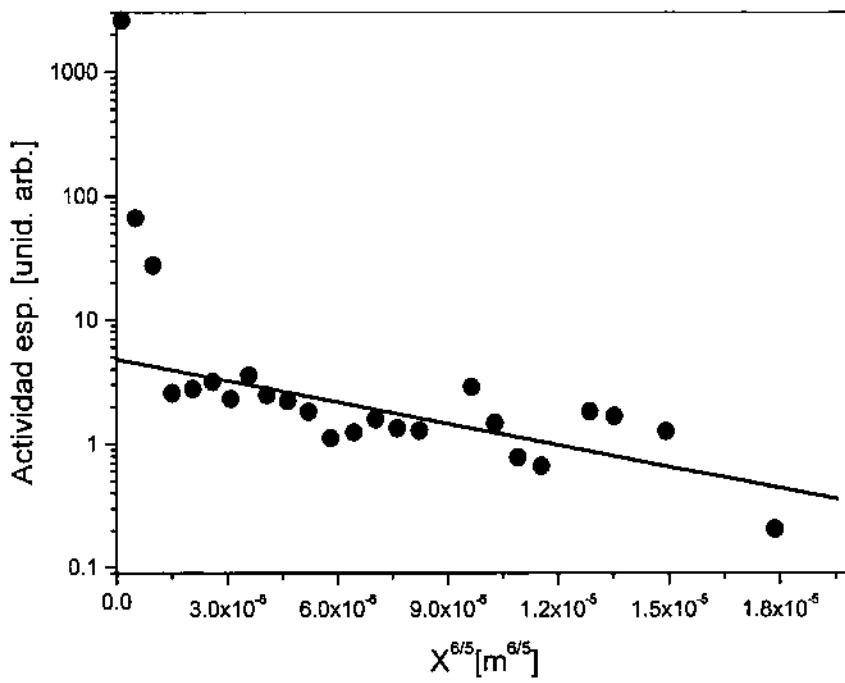
T: 387°C (660K) t: 40 min. (2400 s)



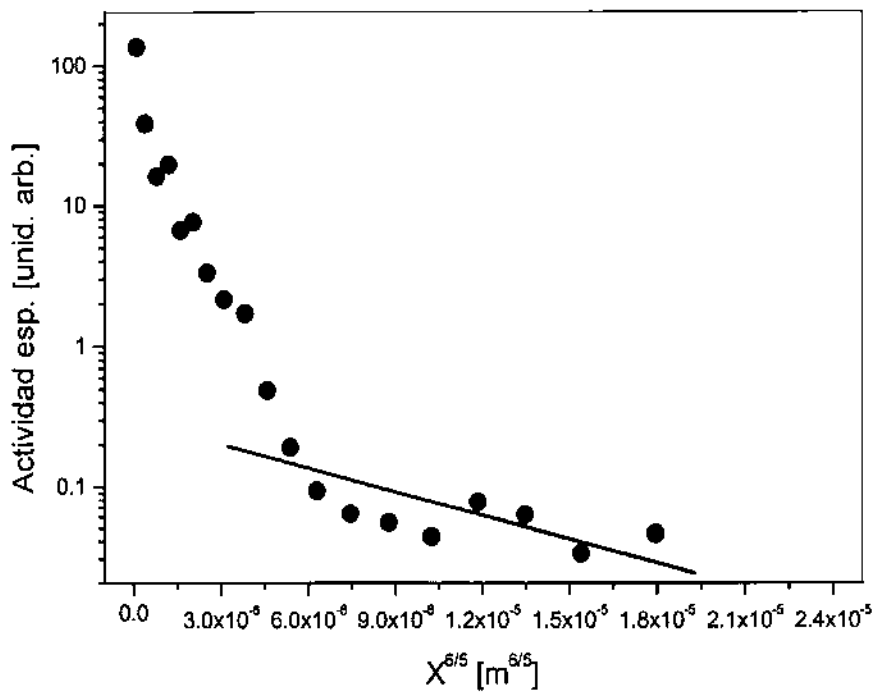
T: 348°C (621K) t: 2.92hs. (10512 s)



T: 317°C (590K) t: 10h. (36000 s)

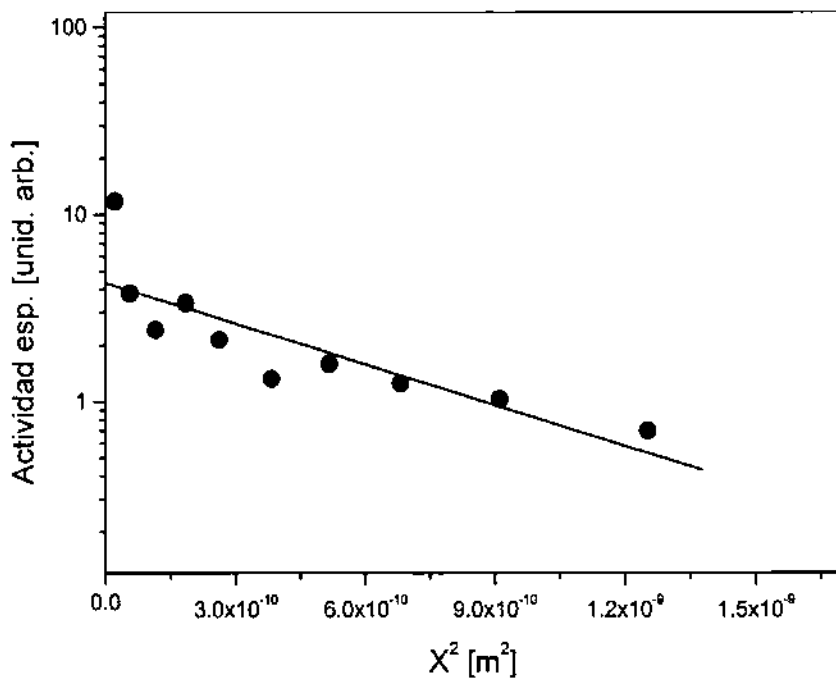


T: 277°C (550K) t: 2.73 días (235872 s)

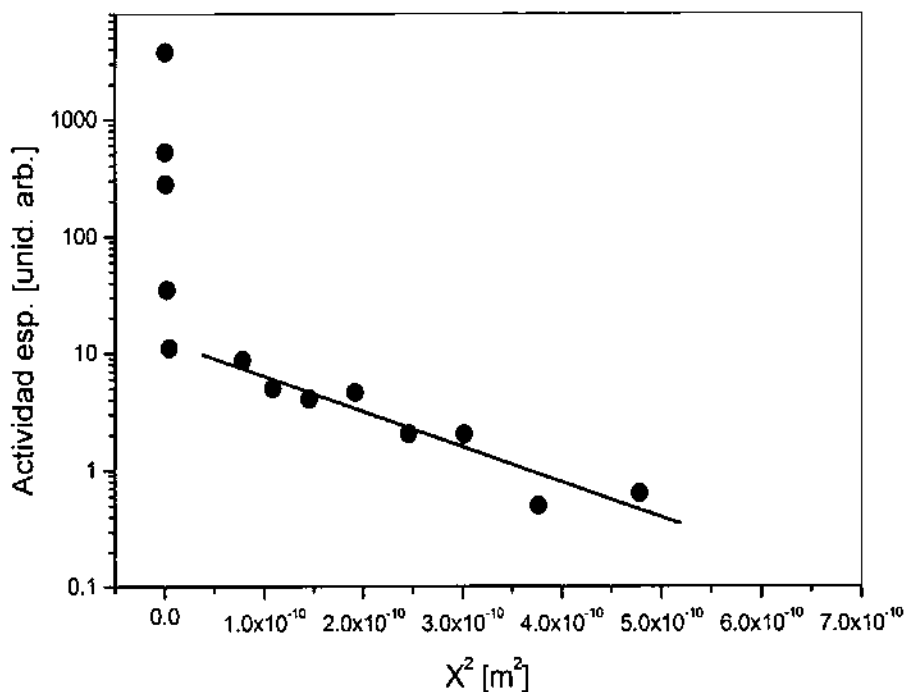


Difusión de ⁵¹Cr en BG de Zr (α), cinética C

T: 176°C (449K) t: 15.5min. (930s)

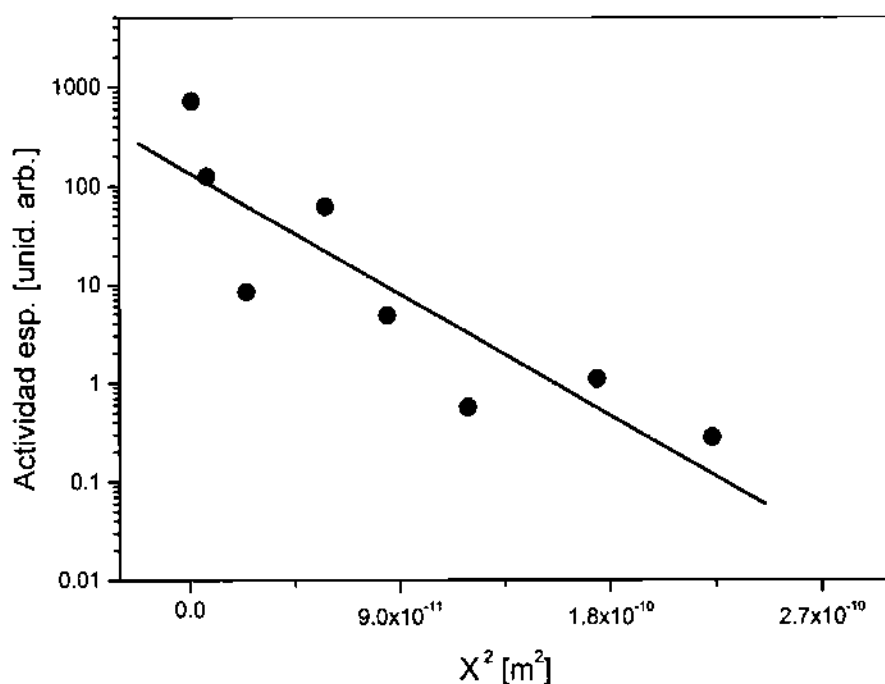


T: 150°C (423K) t: 1.02h. (3672s)



En el perfil de penetración presentado anteriormente se decidió realizar la regresión lineal sin considerar las primeras mediciones. Es posible observar la alta proximidad en valores de penetración de los cinco primeros puntos; esto conduce a pensar que las primeras capas seccionadas del material fueron muy finas, considerando además que prácticamente no existe retención superficial del Cr en la matriz de Zr- α por su solubilidad que resulta significativa al ser comparada con la del Co.

T: 127°C (400K) t: 8 h. (28800s)



T: 107°C (380K) t: 60 hs. (216000s)

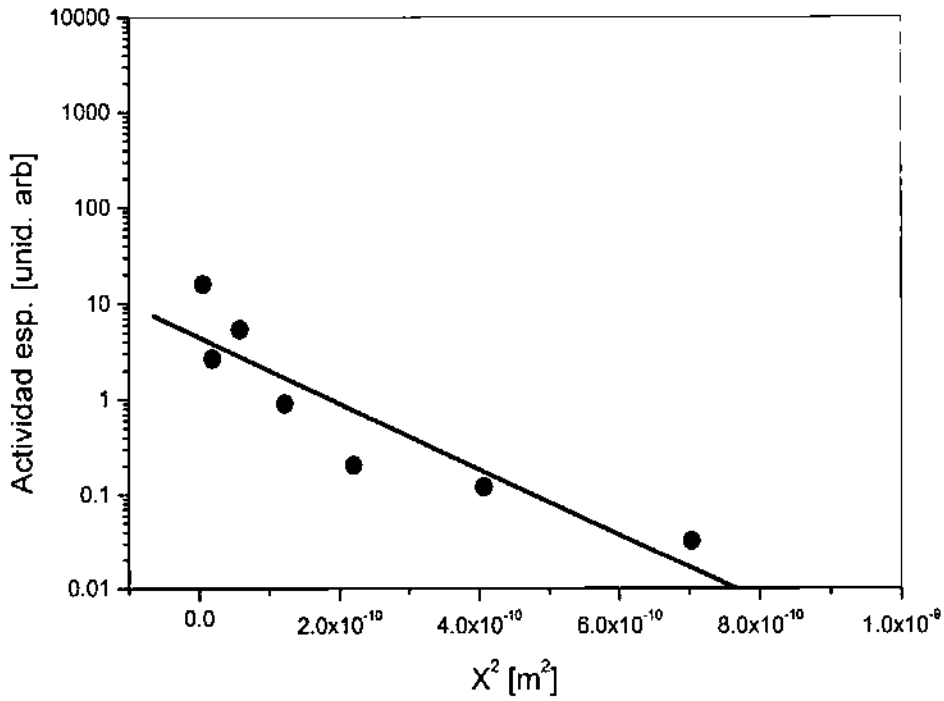


Tabla IV. Coeficientes de difusión aparentes de Cr en BG de Zr- α . Cinética B

T [K]	t [s]	$P_{bg}[\text{m}^3/\text{s}]$
680	1212	$5,8 \times 10^{-19}$
660	2400	$5,7 \times 10^{-19}$
621	10512	1.5×10^{-19}
590	36000	$3,7 \times 10^{-20}$
550	235872	$3,5 \times 10^{-21}$

Parámetros de Difusión

$$Q_{bg} = (126.0 \pm 18.9) \text{ kJ/mol}$$

$$P_{0bg} = (4.4 \pm 2.6) \times 10^{-9} \text{ (m}^3/\text{s)}$$

Tabla V. Coeficientes de difusión de Cr en BG de Zr- α . Cinética C

T [K]	t [s]	$D_{bg}[\text{m}^2/\text{s}]$
449	930	$7,7 \times 10^{-14}$
423	3672	$9,8 \times 10^{-15}$
400	28800	$2,7 \times 10^{-16}$
380	216000	$1,4 \times 10^{-16}$

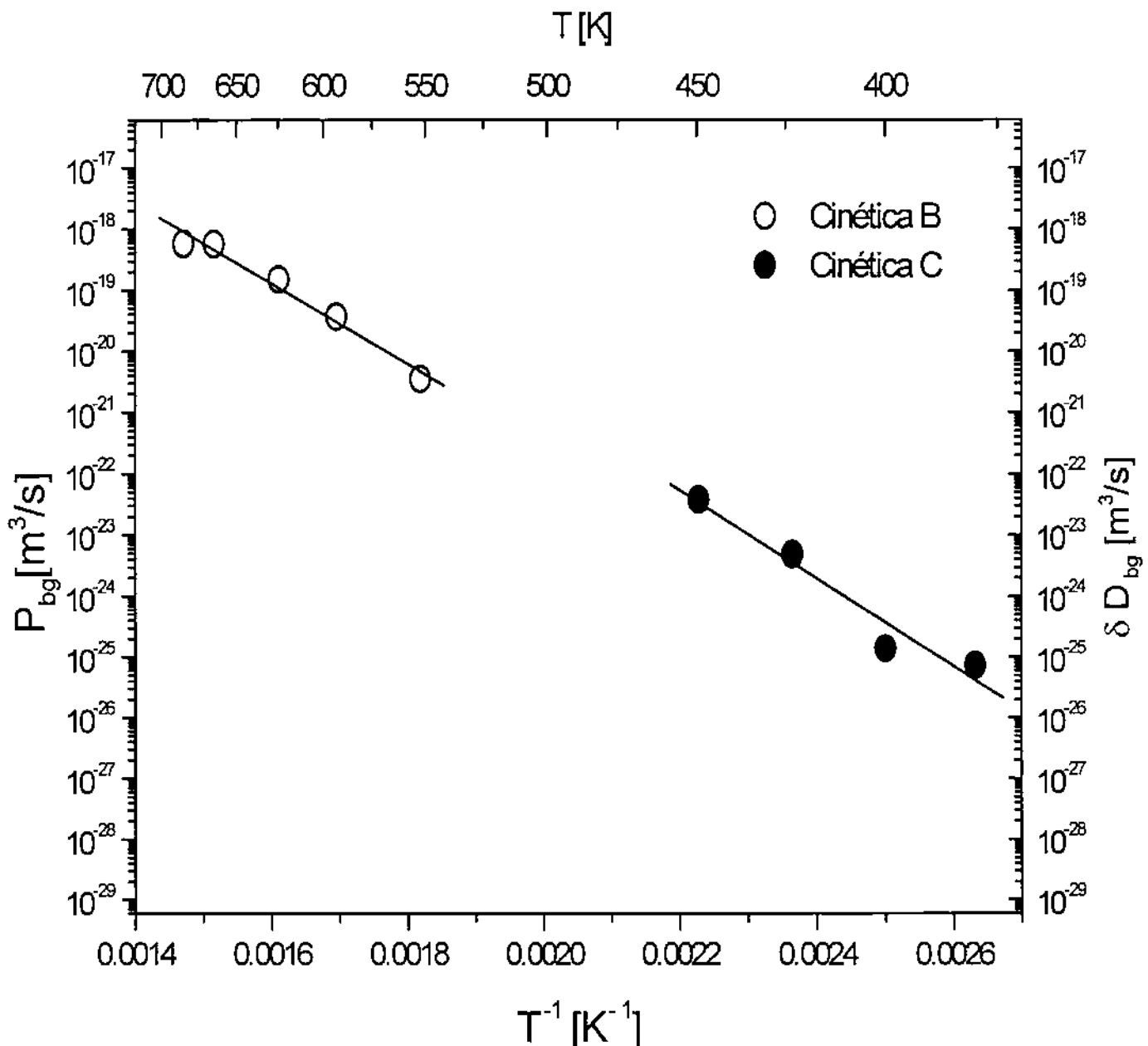
Parámetros de Difusión

$$Q_{bg} = (137.9 \pm 27.6) \text{ KJ/mol}$$

$$D_{0bg} = (3.8 \pm 3.0) \times 10^{-7} \text{ (m}^2\text{/s)}$$

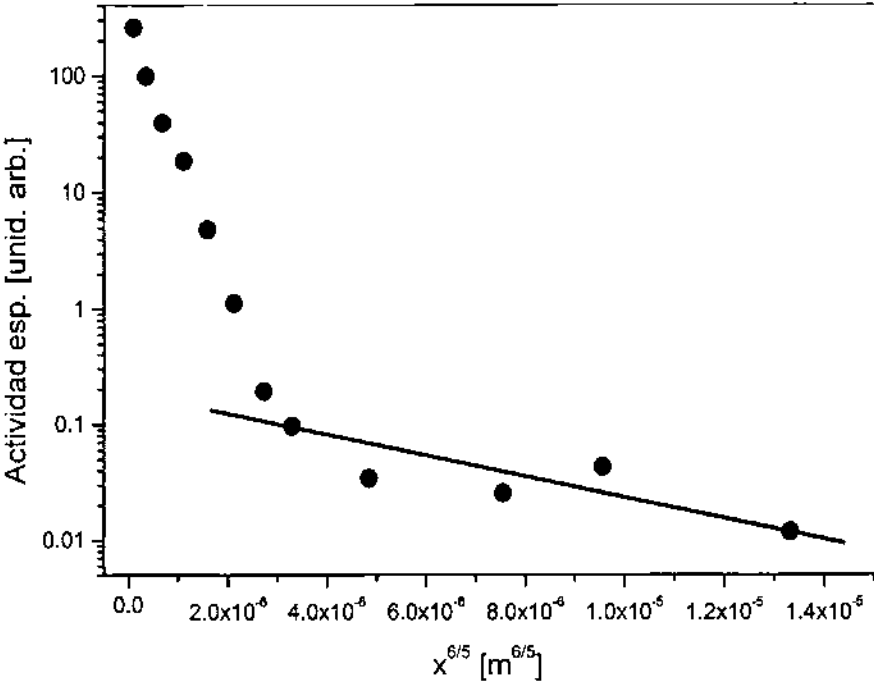
A continuación se presentan, en un mismo gráfico de Arrhenius, los datos obtenidos para la difusión por BG de Cr en Zr- α realizados en cinética B y C. Se puede apreciar que los datos obtenidos a altas temperaturas (P_{bg} , cinética B) y los obtenidos a bajas temperaturas (δD_{bg}) se pueden aproximar con una única recta; esto se analizará en detalle en la sección "Discusión". Se consideró apropiado no colocar las barras de errores dado que se encuentran en el orden del tamaño de los puntos presentados.

Difusión de ^{51}Cr en BG de Zr (α)

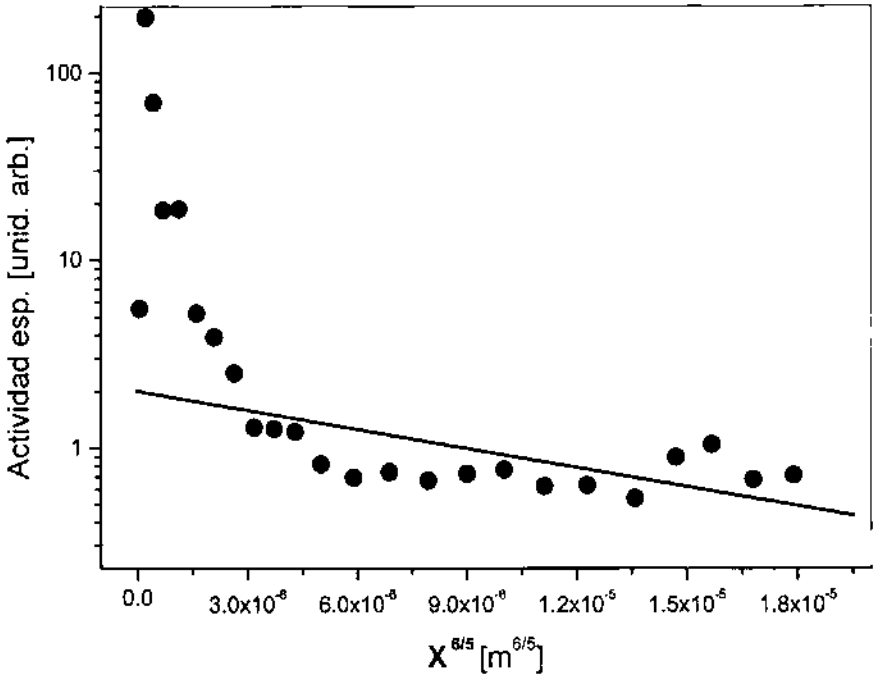


Difusión de ^{51}Cr en BG de Zr20%Nb (β), cinética B

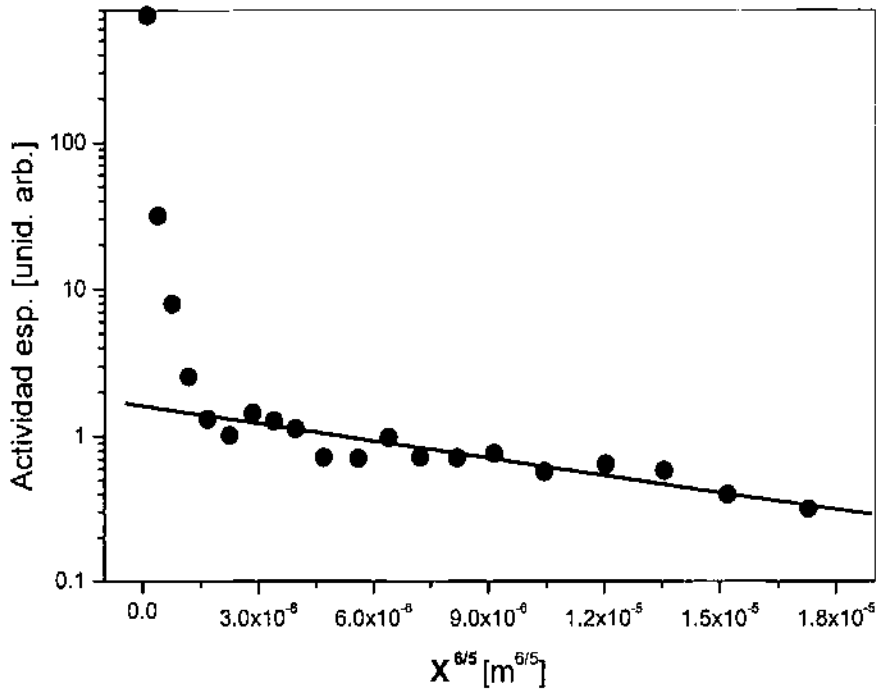
T: 727°C (1000K) t: 1.6 h. (5760 s)



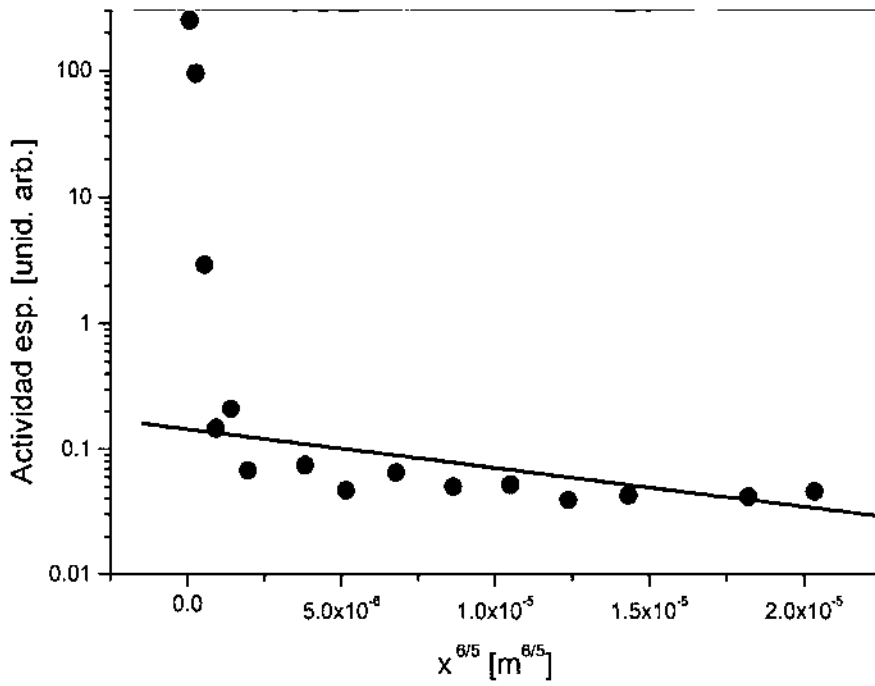
T: 637°C (910K) t: 3.82 h. (13752 s)



T: 567°C (840K) t: 30h. 15min. (108900 s)



T: 520°C (793K) t: 2.75 días (237600 s)



T: 479°C (752K) t: 8.72 días (753408 s)

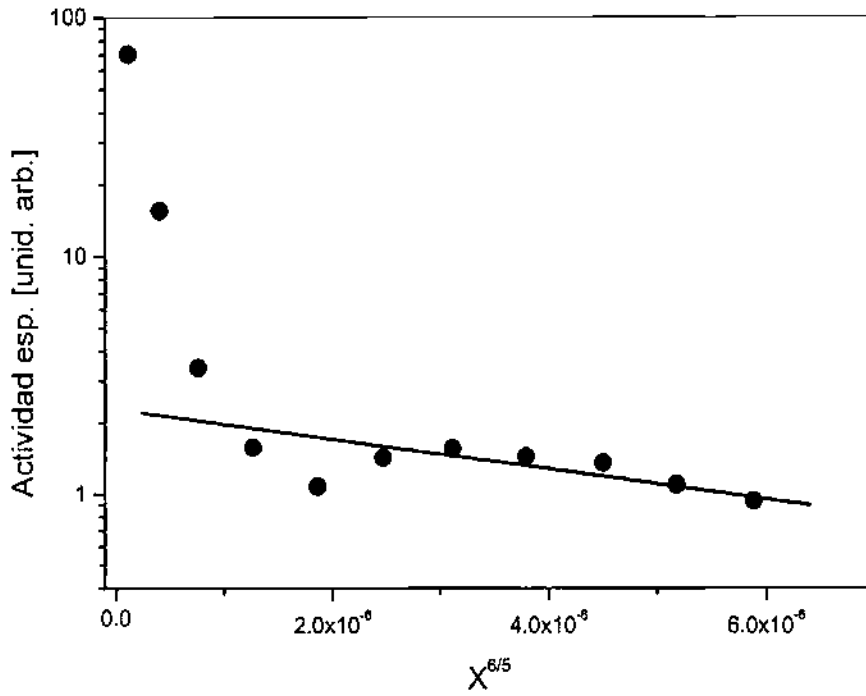


Tabla VI. Coeficientes aparentes de difusión de Cr en BG de Zr20%Nb- β . Cinética B

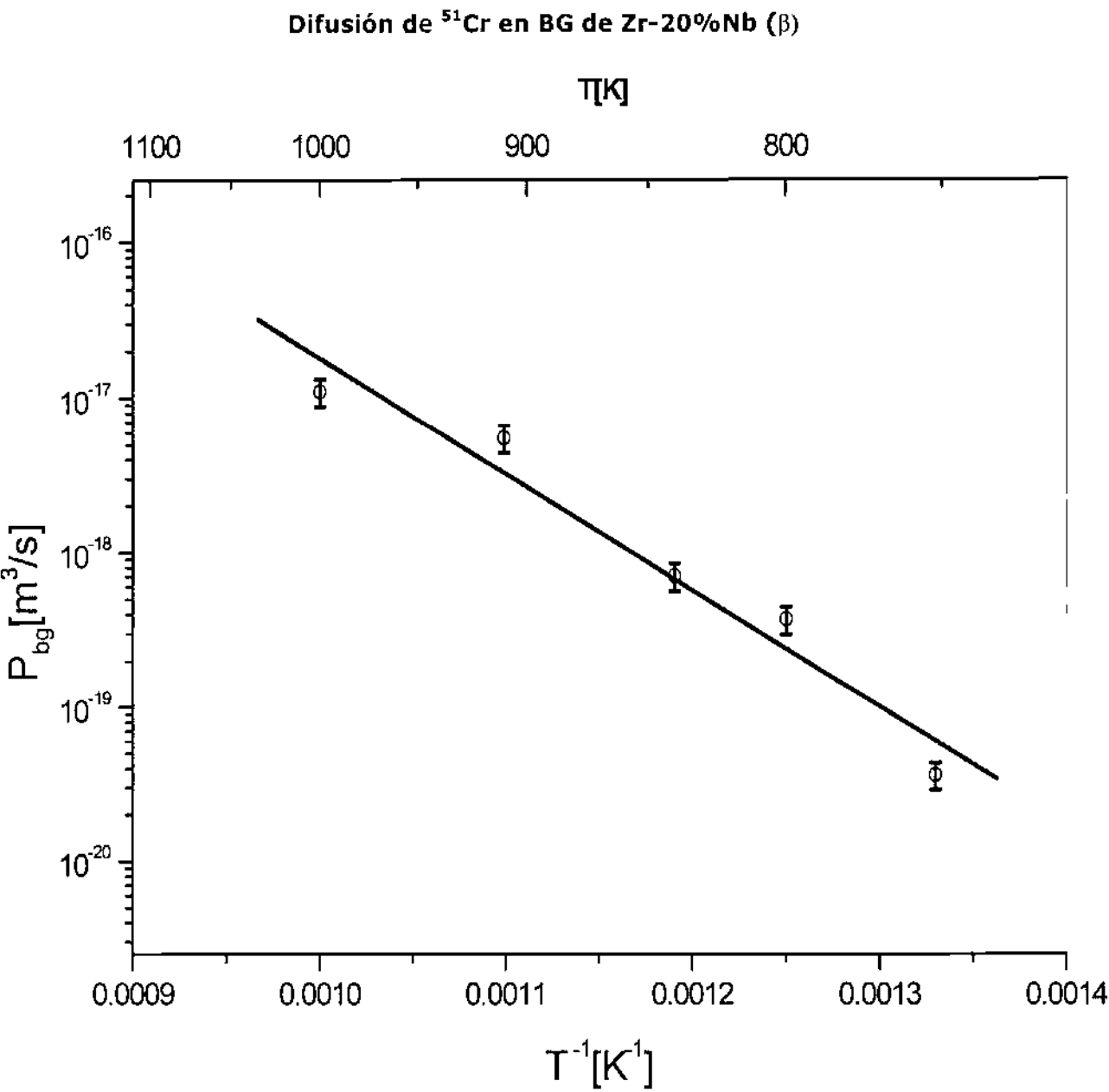
T [K]	t [s]	$P_{bg} [m^3/s]$
1000	5760	$6,4 \times 10^{-18}$
910	13752	$5,5 \times 10^{-18}$
840	108900	$7,0 \times 10^{-19}$
793	237600	$3,9 \times 10^{-19}$
752	753408	$3,6 \times 10^{-20}$

Parámetros de Difusión

$$Q_{bg} = (143.6 \pm 21.5) \text{ kJ/mol}$$

$$P_{0bg} = (5.7 \pm 3.4) \times 10^{-10} \text{ (m}^3/\text{s)}$$

A continuación se presenta el gráfico de Arrhenius correspondiente a la difusión de ^{51}Cr en BG de la fase β de Zr-20%Nb.



REFERENCIAS

[AZA92] Azar J. L., Iribarren M. J. and Dymont F.; Asociación Física Argentina, Anales (1992).

[VIE90b] Vieregge K. and Herzig Chr. ; J. Nucl. Mat. **175** (1990) 29.

VI DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

VI.1 DIFUSION DE Co EN BORDES DE GRANO DE Zr- α

El estudio de la difusión de Co en bordes de grano de Zr- α fue realizado en forma conjunta en la Universidad de Münster, Alemania y en el grupo Difusión del Dpto. de Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica en el marco de un proyecto de colaboración dentro del convenio Argentino-Alemán. A partir del análisis de todo el cuerpo de datos se lograron obtener, entre otros resultados, estimaciones del factor de segregación.

Es conocido que la difusión en Zr se encuentra fuertemente afectada por el grado de impurezas de la matriz. Los trabajos [HOR84 y LÜB91] muestran la autodifusión en una matriz de Zr- α con distintos contenidos de Fe (impureza normalmente presente en aleaciones de base Zr). De estos trabajos puede extraerse que de un lote de muestras con (160 ± 70) at. ppm de Fe [LÜB91] se nota un claro incremento del coeficiente de autodifusión en comparación con un lote de muestras con 50 at. ppm de Fe [HOR84], ver figura 1. Esta diferencia es más acentuada a mayores temperaturas.

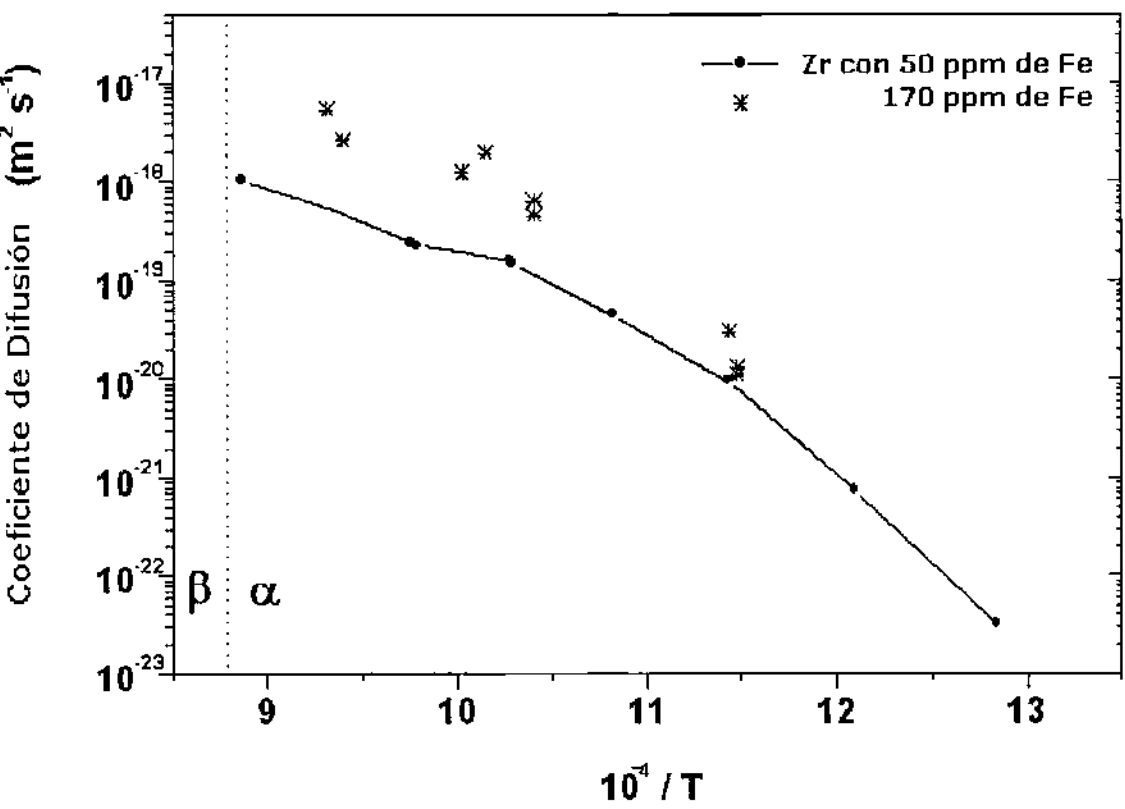


Figura 1. Autodifusión en Zr- α en lotes con distintas purezas.

Teniéndose presente la fuerte dependencia de la autodifusión con el grado de impurezas de la matriz, y por ende, alertados sobre la posibilidad que este tipo de influencia se reflejara en los estudios de auto y heterodifusión en borde de grano e interfases, es que se realizaron en el presente trabajo mediciones de difusión a lo largo de los bordes de grano de Zr- α en cinética B en un rango de temperaturas concordante con el estudiado en [VIE90b]. Los resultados obtenidos tuvieron una muy buena aproximación a la recta del gráfico tipo Arrhenius presentado en dicho trabajo, ver figura 2. Esto sirvió para validar la comparación que se realizó con posteriores mediciones en cinética tipo C a bajas temperaturas, permitiéndonos, en principio, dejar de lado posibles efectos del grado de impurezas.

Los experimentos, por primera vez realizados en cinética C, pudieron efectuarse a partir de tener un material con tamaño de grano pequeño (alta densidad de borde de grano), así como también debido a que el Co es un difusor ultrarrápido en Zr. Se lograron obtener tanto la energía de activación real en borde de grano como el valor del factor pre-exponencial. Resulta inmediato observar que este factor toma valores altos en comparación con lo usualmente encontrado en volumen. Es necesario destacar que esto es irrelevante, por cuanto dicho parámetro, que representa el valor del coeficiente de difusión extrapolado a temperatura infinita, está asociado en este caso a una medición *a baja temperatura* de un fenómeno que se da *a bajas temperaturas*, por lo que la interpretación en sí pierde validez. De forma adicional se debe tener presente el corto rango de temperaturas en el cual fueron posibles las mediciones en cinética C. Esto se repetirá también para las mediciones de Cr en cinética C. Los parámetros de difusión en el intervalo [430-487] K pueden describirse por:

$$D_{bg}(T) = 1.8 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{233.2 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) (\text{m}^2/\text{s})$$

donde R es la constante de los gases, igual a 8.31 [J.(K.mol)⁻¹].

Se debe tener presente que el material de tamaño de grano más pequeño, si bien permitió realizar los experimentos en cinética C, no posibilita extender las mediciones hacia temperaturas más elevadas en cinética B ya que no se cumple la condición $\sqrt{Dt} < \frac{d}{20}$ [HAR61].

A continuación se presenta el gráfico de Arrhenius con todo el cuerpo de datos existente para la difusión de Co en BG de Zr- α .

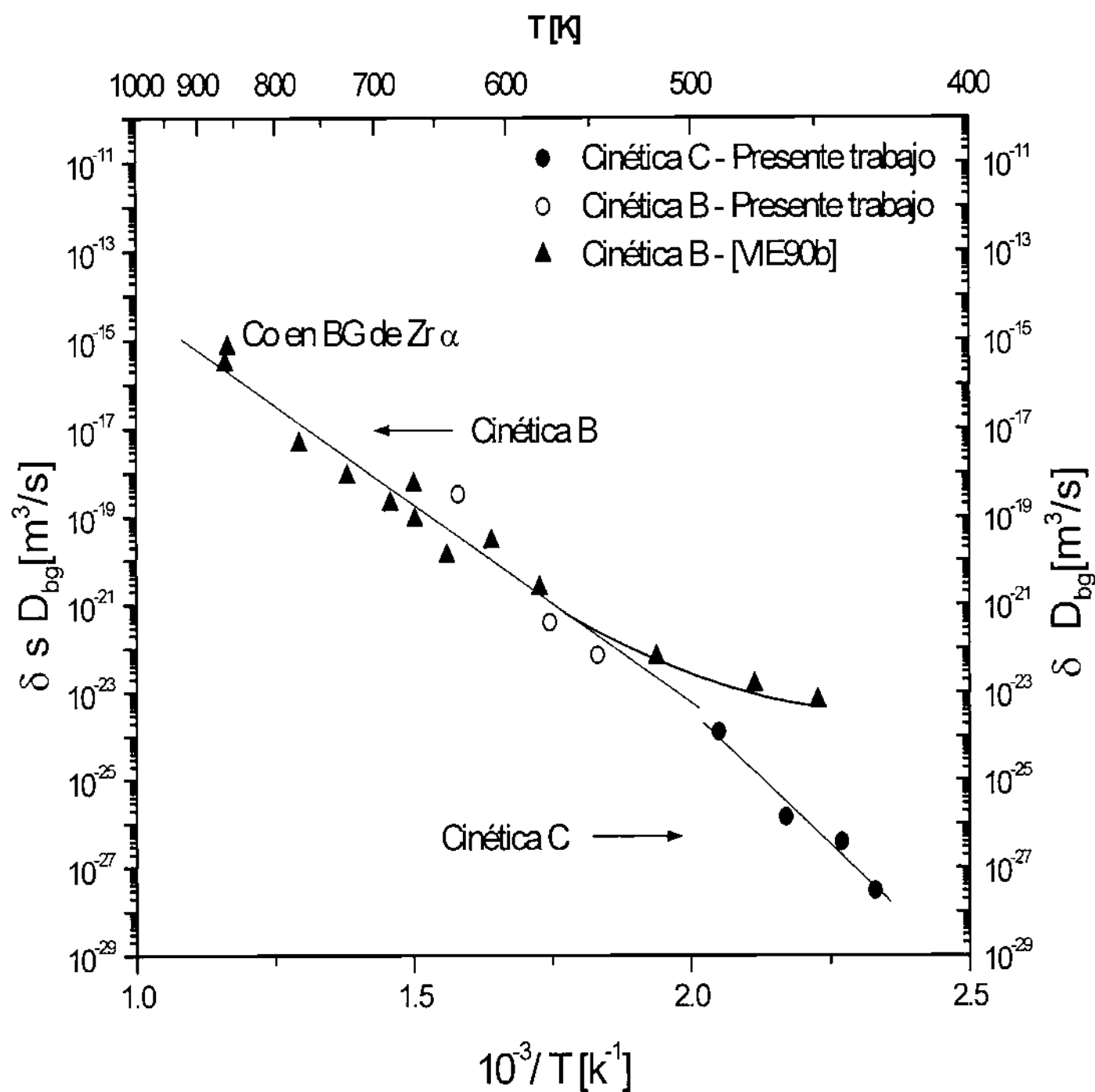


Figura 2. Difusión de Co en BG de Zr- α .

Nótese que a bajas temperaturas los datos obtenidos en cinética B [VIE90b] muestran una clara desviación de la linealidad, con una importante curvatura positiva (figura 2), la cual será evaluada más adelante.

VI.1.1 Difusión de Co en volumen de Zr- α

Como fue señalado anteriormente, el Co es un difusor sumamente rápido en el volumen de Zr- α siendo alrededor de ocho órdenes de magnitud más rápido que la autodifusión de Zr. En la figura 3 se muestra la autodifusión y difusión de Co, Fe y Ni en Zr. Nótese en todos los casos la característica curva del gráfico de Arrhenius, particularmente acentuada para la autodifusión, así como también resulta destacable la necesidad de utilizar escalas diferentes por la importante diferencia de órdenes de magnitud (aproximadamente 8 órdenes).

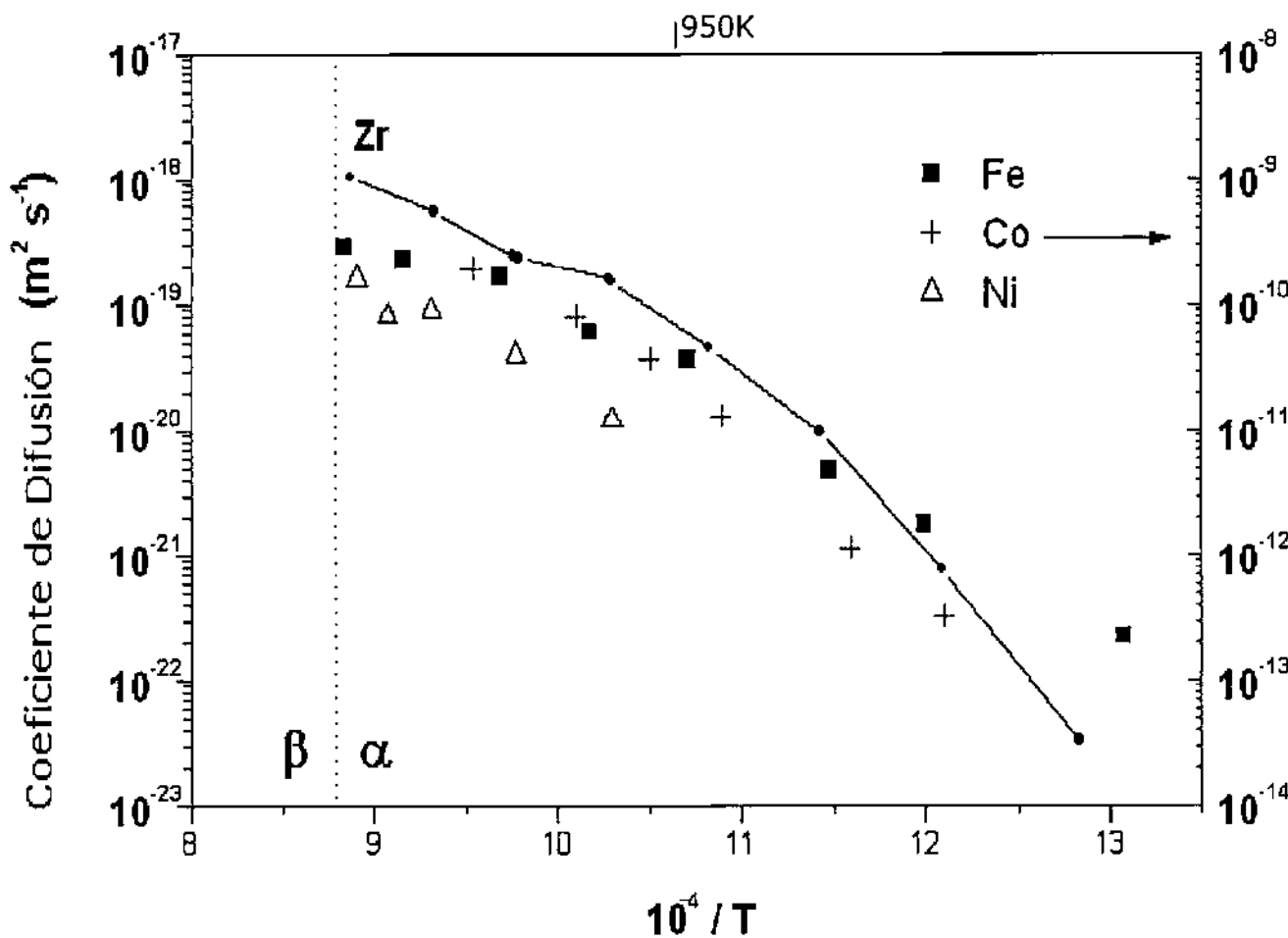


Figura 3. Autodifusión y difusión de Fe, Co y Ni en el volumen de Zr- α .

• [HOR84], ■ [NAK88], +[KID81], Δ [HOO87].

En la figura 4 se muestran para su comparación los datos en conjunto de la difusión de Co y Zr tanto en volumen como en BG de Zr- α , destacándose solamente la curvatura de la autodifusión de Zr y considerando para el caso del Co una relación lineal con la inversa de la temperatura a pesar de mostrar una curvatura, no tan marcada como la presentada para la autodifusión (en la región de

temperaturas inferiores a 950K), si consideramos los puntos individuales de la figura 3.

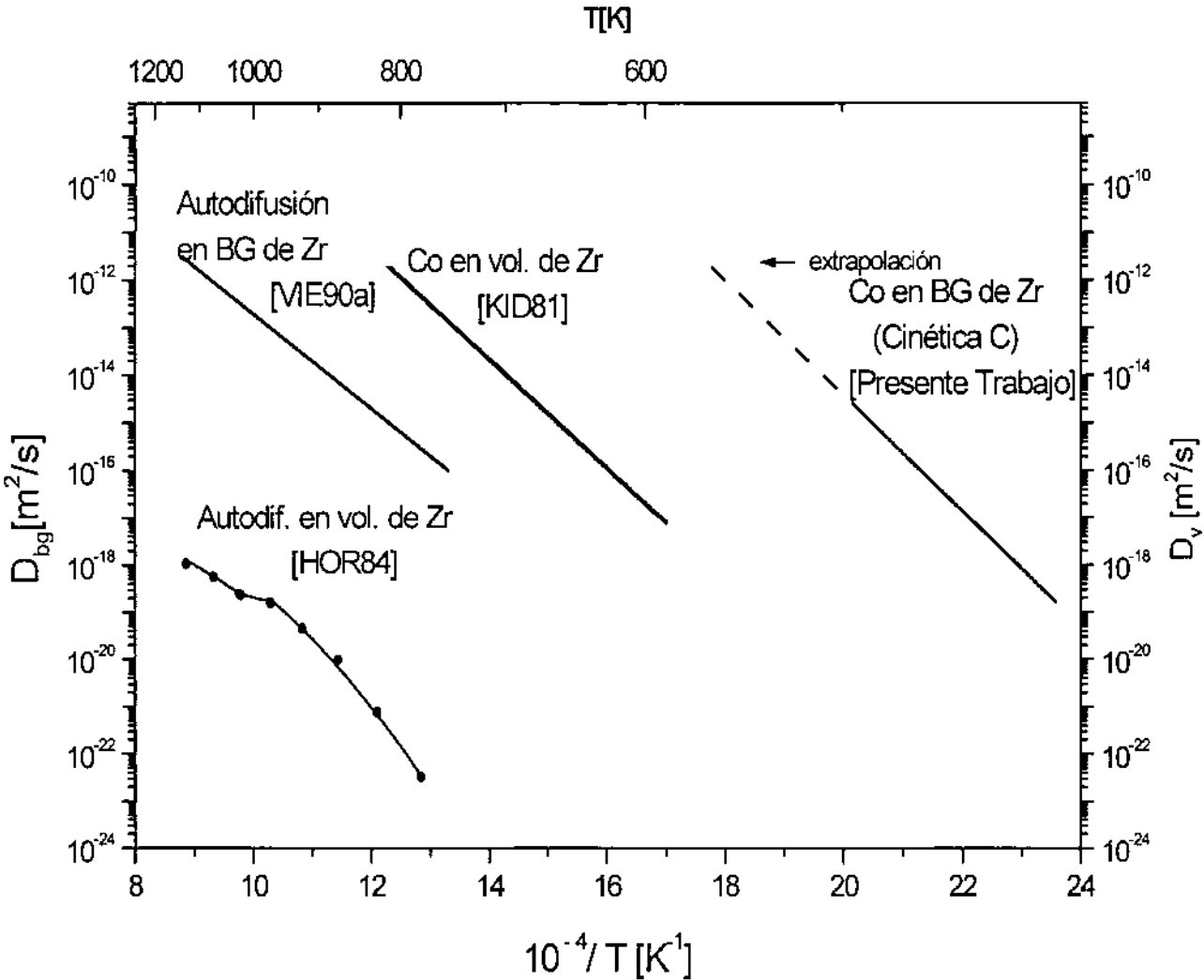


Figura 4. Autodifusión y heterodifusión de Co en volumen y BG de Zr-α.

Como se mencionó anteriormente, el Co se manifiesta en volumen como difusor ultra-rápido, siendo ocho órdenes de magnitud superior a la autodifusión en volumen de Zr y al menos dos órdenes de magnitud superior a la autodifusión en BG de Zr. Teniendo estas características de "difusor rápido" en volumen surgió como interrogante cuánto mayor sería la difusión de este elemento en los bordes de grano. La difusión de Co en BG de Zr-α se presenta al menos 6 órdenes de magnitud superior a la difusión de Co en volumen, y alrededor de ocho órdenes de magnitud superior a la autodifusión en BG de Zr (una relación similar se puede apreciar al comparar: Co en volumen de Zr-autodifusión en volumen de Zr).

Tanto para la autodifusión en volumen y en BG de Zr, como para la difusión de Co en volumen y en BG de Zr, la relación entre las mismas es de alrededor de 6 órdenes de magnitud más rápida la difusión por BG que la correspondiente al

volumen. De la literatura se conoce que ésta es una característica común a los sistemas en donde se compara difusión en volumen - difusión en BG del mismo elemento.

VI.1.2 Influencia del factor de segregación en la difusión por borde de grano

En la figura 2, en el rango de mediciones de la cinética tipo B, se puede observar que por debajo de los 500K presenta una marcada curvatura positiva. Los puntos obtenidos por debajo de esta temperatura no fueron tenidos en cuenta inicialmente al momento de hacer la regresión lineal [VIE90b]. La curvatura positiva resultaría en un aparente decrecimiento de la energía de activación. Estas desviaciones de la linealidad, en un gráfico de Arrhenius a bajas temperaturas, pueden deberse a diferentes razones; una de ellas podría ser que las mediciones fueron realizadas en la etapa de transición de cinética B a C; sin embargo esto queda descartado dado que de ser así se esperaría una curvatura negativa en lugar de positiva [ATK81, ATK86], así como también se deben tener presentes los valores obtenidos para los parámetros α y β mostrados más adelante para lo que se llamará "caso 1" y "caso 2", que contribuyeron a definir la cinética de difusión operante, en donde $\alpha > 1$ corresponde a cinética C y $\beta > 1$ a cinética B.

Mediciones en cinética C en el rango de temperaturas en donde se desvían de la linealidad los valores obtenidos mediante cinética B, permiten la comparación entre las mismas partiendo de puntos experimentales, conduciéndonos a proponer como una importante causa de la curvatura positiva una fuerte segregación de Co, lo que iría en consonancia con su baja solubilidad (entre 0.1 y 0.2%) en la matriz de Zr- α .

Las mediciones a bajas temperaturas en cinética B [VIE90b] son directamente comparables con las mediciones en cinética C, dado que de existir en este rango de temperaturas segregación de impurezas (distintas al cobalto), la misma se daría tanto para las mediciones en cinética B como en C. La diferencia entre las mediciones en distintas cinéticas se propone, en principio, justificada por la segregación del Co incluido únicamente en las mediciones en cinética B y por el ancho del BG (δ) también incluido sólo en esta última cinética; se considera válido suponer $\delta = 5 \times 10^{-10} \text{m}$ que, dada la alta densidad de BG del material matriz, es un valor efectivo típico del ancho de las diferentes clases de bordes de grano que posee el material.

VI.1.3 Análisis del gráfico de Arrhenius

En un sistema ideal, en el cual no existiera segregación, tanto las mediciones en cinética B como en C estarían representadas con una única regresión lineal, en donde los puntos de alta temperatura corresponderían a las experiencias realizadas en cinética B y los de baja temperatura, a las realizadas en cinética C, con una única energía de activación para ambas cinéticas, igual a la energía de activación del proceso de difusión por BG. En el sistema en estudio, los datos obtenidos muestran que la situación no es así.

Para contemplar diferentes posibilidades se realizó el cálculo del factor de segregación comparando las mediciones en cinética C con: por un lado, la *extrapolación* de la regresión lineal de los datos de altas temperaturas ("caso 1"), y por otro lado, una regresión lineal de bajas temperaturas de las mediciones en cinética B ("caso 2").

CASO 1

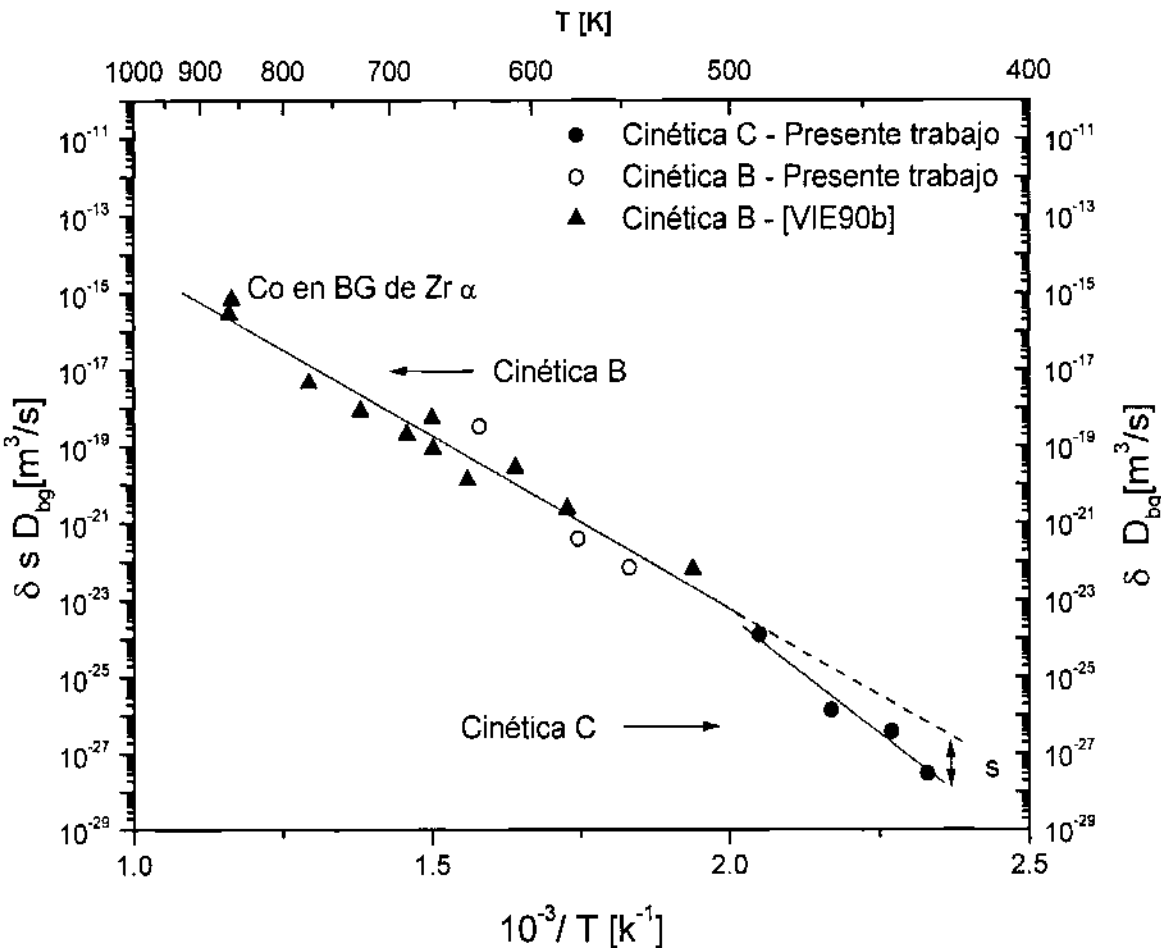


Figura 5. Difusión de Co en BG de Zr- α . Extrapolación hacia bajas temperaturas de las mediciones en cinética B.

Los datos de la regresión lineal de cinética B quedan representados por:

$$P_{bg}(T) = 5.4 \times 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-171.7 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) (m^3/s)$$

Se asume que en este caso la segregación de los átomos difundentes sigue una isoterma tipo Henry, que implica que el borde de grano se encuentra lejos de los niveles de saturación del difundente.

A continuación se presentan, junto con las temperaturas y los tiempos de las experiencias de difusión, los coeficientes de difusión en volumen (D_v) y coeficientes de difusión aparentes (P_{bg}) calculados de sus respectivas extrapolaciones; agregándose también los valores de β y α calculados para ambas cinéticas y los valores correspondientes al factor de segregación "s".

TABLA 1

Parámetros calculados. Cinética B

T [K]	t [s]	D_v [m^2/s]	P_{bg}	β
546	976320	$1,3 \times 10^{-19}$	$2,0 \times 10^{-22}$	4,6
573	106200	$1,2 \times 10^{-18}$	$1,2 \times 10^{-21}$	8,9
633	1440	$8,2 \times 10^{-17}$	$3,6 \times 10^{-20}$	33,8

TABLA 2

Parámetros calculados. Cinética C

T [K]	t [s]	D_v [m^2/s]	s	α
430	1296000	$3,8 \times 10^{-25}$	17,1	$1,74 \times 10^{10}$
440	83448	$1,5 \times 10^{-24}$	11,3	$6,65 \times 10^{10}$
460	61920	$1,9 \times 10^{-23}$	5,2	$2,25 \times 10^9$
487	1200	$4,1 \times 10^{-22}$	2,0	$2,02 \times 10^9$

CASO 2

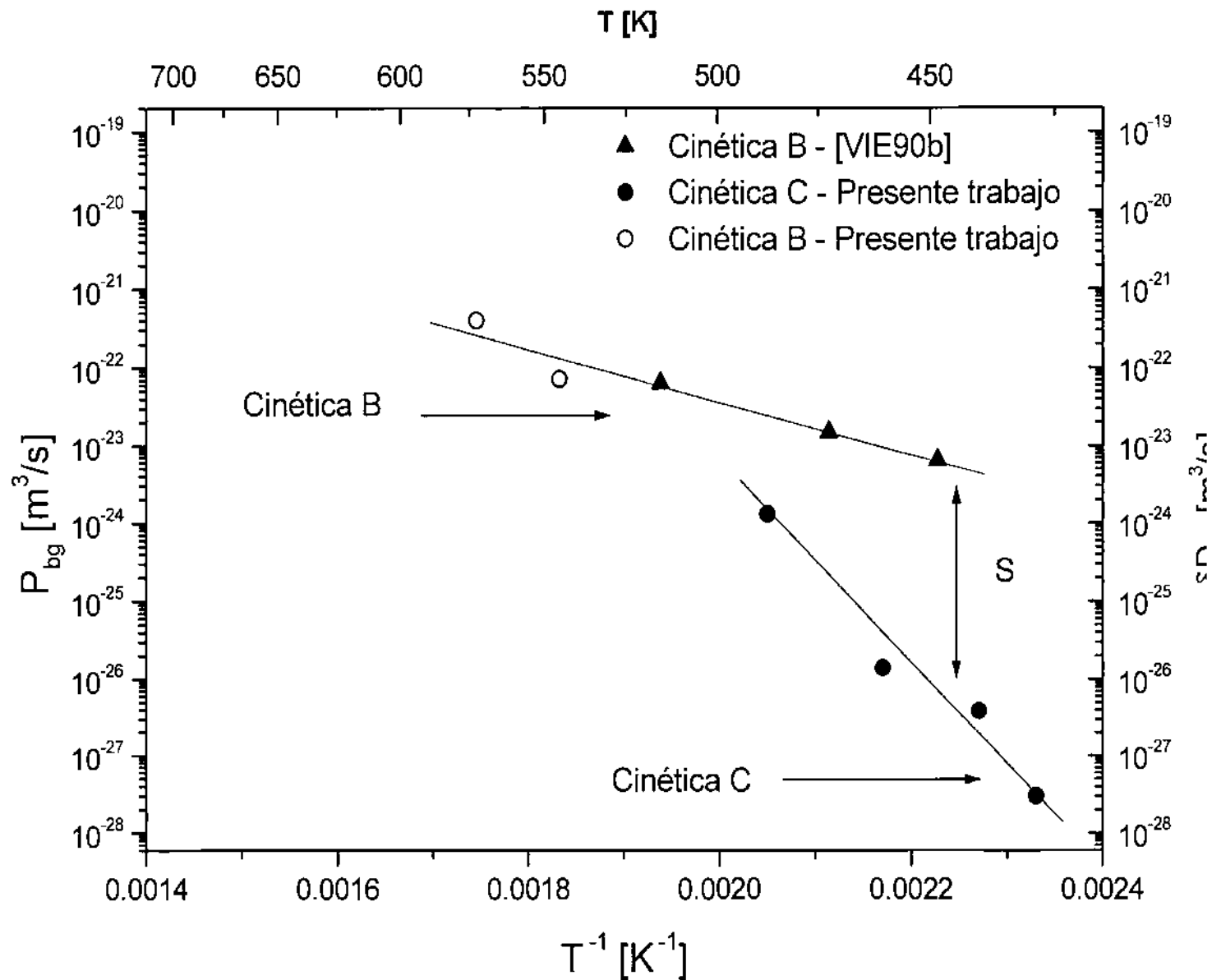


Figura 6. Difusión de Co en BG de Zr- α . Comparación a bajas temperaturas de valores experimentales medidos en cinética B y C.

Los datos de la regresión lineal de cinética B a bajas temperaturas quedan representados por:

$$P(T) = 2.3 \times 10^{-16} \cdot \exp\left(\frac{-64.5 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ (m}^3\text{/s)}$$

Se asume que en este caso la segregación de los átomos difundentes se desvían del comportamiento tipo Henry, esto implicaría que el borde de grano se encuentra más próximo a niveles de saturación [DIV05].

A continuación se muestran los parámetros calculados para el presente caso, en ambas cinéticas y los correspondientes valores del factor de segregación.

TABLA 3

Parámetros D_v , P_{bg} y β calculados. Cinética B

T [K]	t [s]	D_v [m^2/s]	P_{bg}	β
546	976320	$1,3 \times 10^{-19}$	$1,5 \times 10^{-22}$	$1,6 \times 10^{29}$
573	106200	$1,2 \times 10^{-18}$	$3,0 \times 10^{-22}$	$3,7 \times 10^{27}$
633	1440	$8,2 \times 10^{-17}$	$1,1 \times 10^{-21}$	$2,8 \times 10^{24}$

TABLA 4

Parámetros D_v , s y α calculados. Cinética C

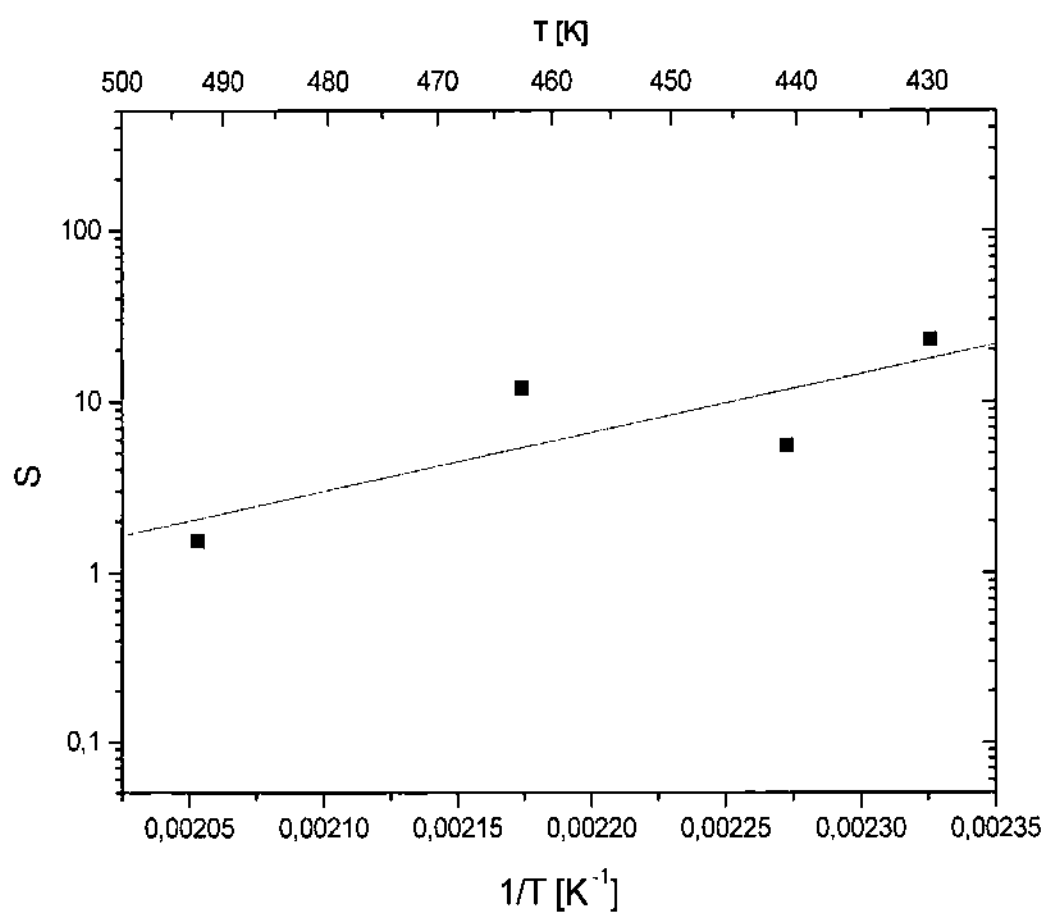
T [K]	t [s]	D_v [m^2/s]	s	α
430	1296000	$3,8 \times 10^{-25}$	8658	$8,8 \times 10^{12}$
440	83448	$1,5 \times 10^{-24}$	2871	$1,1 \times 10^{13}$
460	61920	$1,9 \times 10^{-23}$	364	$1,5 \times 10^{11}$
487	1200	$4,1 \times 10^{-22}$	29	$2,9 \times 10^{10}$

Cabe destacar que en la cinética C se tomaron directamente los valores experimentales obtenidos y no los pertenecientes a la regresión lineal. Esto se consideró más apropiado dada la alta variabilidad, a una misma temperatura, del coeficiente de difusión medido en borde de grano en cinética C, dicha variabilidad es debida fundamentalmente a efectos de impurezas manifiestos mayormente a bajas temperaturas.

En lo que sigue presentamos la variación del factor de segregación ($s = \frac{P_{bg}}{\delta \cdot D_{bg}}$) en función de la inversa de la temperatura para el caso 1 y 2, y los valores de H_s y S_0 obtenidos respectivamente.

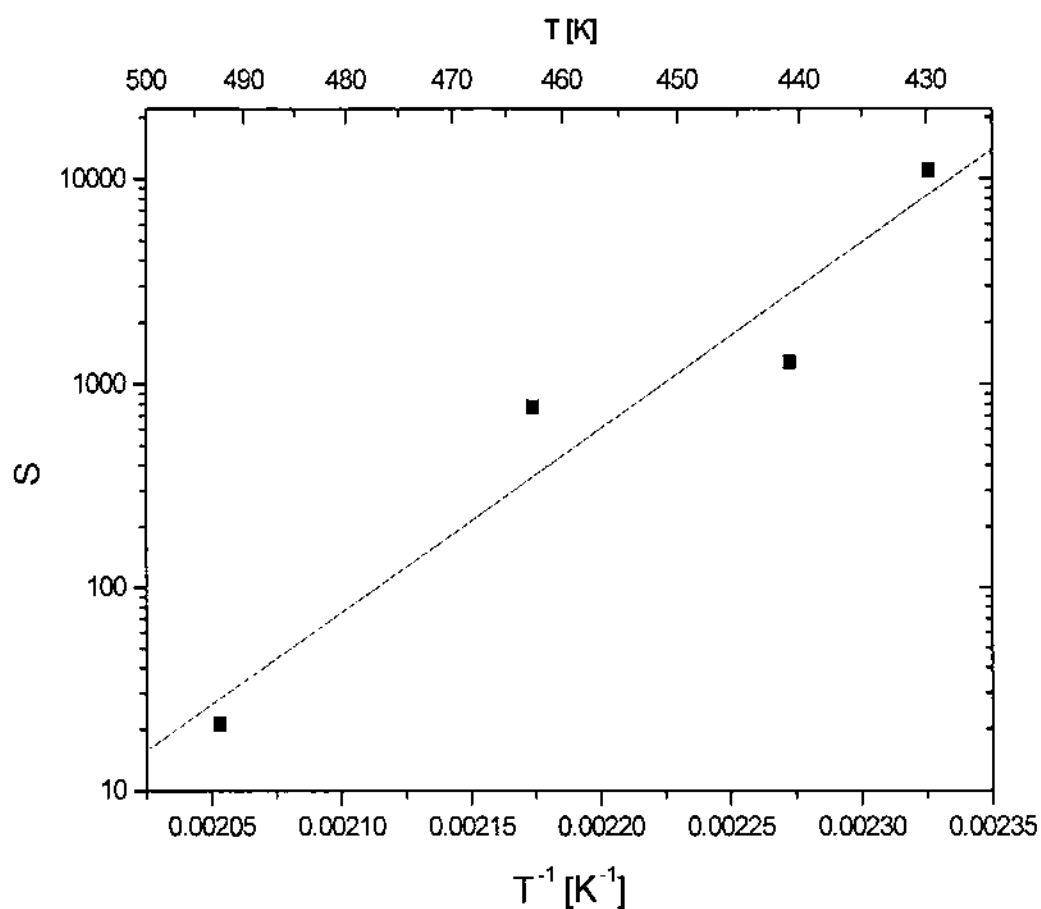
CASO 1

$$S(T) = 1,8 \times 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{65,6 \text{ kJmol}^{-1}}{R \cdot T}\right)$$



CASO 2

$$S(T) = 7.0 \times 10^{-18} \cdot \exp\left(\frac{173.5 \text{ kJmol}^{-1}}{R \cdot T}\right)$$



A partir de los distintos valores de entalpía de segregación obtenidos, planteamos la existencia de dos valores de entalpía de segregación, uno dado para altas temperaturas, [773-546]K, $H_s = 65.6 \text{ kJmol}^{-1}$; y otro para bajas temperaturas, [546-430]K, $H_s = 173.5 \text{ kJmol}^{-1}$.

Nótese que el valor de H_s calculado a partir de la regresión lineal de altas temperaturas en el caso 1, es equivalente al valor de H_s obtenido de:

$H_s = Q_{ap} - Q_{bg}$ con Q_{ap} logrado mediante la aplicación de la cinética B y Q_{bg} mediante cinética C (ver Capítulo II.3).

Si consideramos al borde de grano como un defecto prácticamente bidimensional al igual que la superficie del material, resultaría natural suponer que la entalpía de segregación superficial sea próxima a la entalpía de segregación en borde de grano. Sin embargo dado que el borde de grano es un defecto entre dos regiones cristalinas mientras que la superficie es un defecto bidimensional límite de una región cristalina, se esperaría que la entalpía de segregación superficial sea levemente mayor a la de BG; esto fue experimentalmente corroborado en distintos trabajos, ver por ejemplo [SEA73].

En la literatura no se encontraron valores de entalpía de segregación superficial de Co en Zr, lo cual permitiría contrastar con los valores encontrados. Sin embargo muestran una buena aproximación, en el caso 1, con los valores propuestos en [VIE90b].

Si se considera que la relación entre la entalpía de segregación en borde de grano y la entalpía de segregación superficial ($H_{s,sup}$) es aproximadamente 0.6, el valor de $H_{s,sup}$ propuesto es 98.4 kJmol^{-1} .

VI.2 DIFUSION DE Co EN BORDES DE GRANO DE Zr-20%Nb, FASE β -ZrNb

La difusión de Co en volumen de la fase β fue estudiada tanto en Zr puro [KID69] como en Zr-20% Nb [IRI01]. Variaciones de la velocidad de difusión de Co de acuerdo al diferente contenido de Nb (de 0 hasta 20%) no resultaron significativas. Sin embargo es posible apreciar cierta tendencia a disminuir la velocidad de difusión con el agregado de Nb.

En la figura 7 se presentan datos de la difusión de Co en volumen en la fase β -ZrNb en Zr-20%Nb [IRI01], así como también valores de la difusión en BG en Zr-20%Nb (presente trabajo) y autodifusión de Zr en Zr-20%Nb [HER87a]. La recta que representa la difusividad del Zr en la aleación Zr-20%Nb (Fig. 7) fue extraída por interpolación entre las difusividades de una aleación Zr-16.3%Nb y Zr-28.1%Nb en dicho trabajo. En él se verifica que existe una marcada curvatura en la difusividad del Zr en las diferentes aleaciones Zr-Nb, siendo ésta más acentuada a medida que disminuye el contenido de Nb. En particular, la interpolación mencionada se encuentra en un rango de composiciones de Nb donde la curvatura es muy leve, por lo que se consideró más apropiado parametrizar este comportamiento por medio de una recta.

Para poder realizar la comparación entre la difusión en volumen y en BG, se dividieron los valores correspondientes al coeficiente de difusión aparente por el ancho del BG (δ), suponiendo un valor para el mismo de $5 \times 10^{-10}\text{m}$.

El producto del factor de segregación por el coeficiente de difusión en BG es alrededor de cinco órdenes de magnitud superior a los valores correspondientes a la difusión en volumen. La teoría nos dice que la relación D_{bg}/D_v es alrededor de $10^5 - 10^6$, (aunque en algunos casos se verifica hasta 10^7) lo cual es altamente correspondiente con lo observado en nuestro sistema experimental. La suposición realizada en [IRI02] de un factor de segregación en la fase β igual a uno quedaría validada, indicando que en dicha fase la segregación no sería significativa [IRI01]. Esto asimismo se encuentra en concordancia con los valores que se conocen de la literatura de la solubilidad del Co en la fase β , los cuales no son bajos (2.2%).

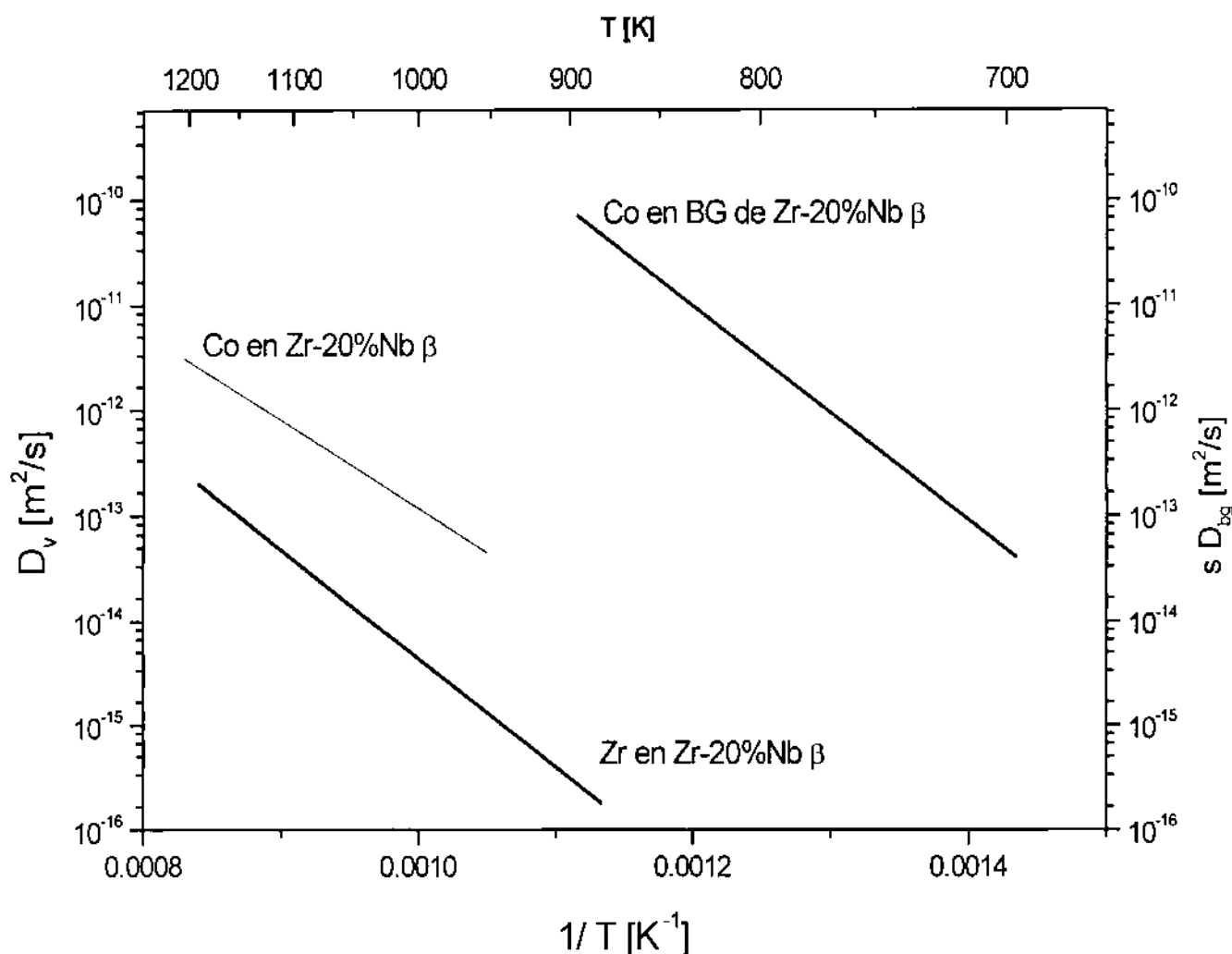


Figura 7. Difusión de Co en volumen [IRI01] y en BG [Presente trabajo] de Zr-20%Nb y autodifusión de Zr en Zr-20%Nb [HER87a].

La difusión de Co en el volumen de Zr-20%Nb (β) se revela entre 1 y 2 órdenes de magnitud superior a la de la difusión del Zr en la misma aleación. Esta relación, si bien no es tan pronunciada como la que se registra entre el Co y el Zr en Zr- α , indicaría de todas formas que el mecanismo operante de difusión no es el de vacancias, sino alguno con una relativa componente intersticial. Por otra parte, la difusión de Co en BG de Zr-20%Nb, fase β -ZrNb, se manifiesta entre cuatro y cinco órdenes de magnitud superior a la difusión en volumen del Co en este mismo material, lo cual lleva a proponer también un mecanismo de difusión operante en el borde de grano con una influencia intersticial. Esta aseveración se basa en que si bien los mecanismos de difusión en un borde de grano no resultan, al presente, tan claros como en el volumen [KAU95, LIU95, SOR00, MIS00, MIS05], parecería existir una correspondencia entre los mecanismo en volumen y en borde de grano, sean de vacancias o intersticiales. Esto es en parte cierto a fin de mantener la relación usual promedio de 10^5 veces D_{bg} respecto de D_v .

VI.3 DIFUSIÓN DE Cr EN BG DE Zr- α

El estudio de la movilidad del Cr en Zr- α surge como parte del programa de investigación de las propiedades de transporte de elementos difusores rápidos en materiales de aplicación nuclear.

El Cr se encuentra presente en el zircaloy, utilizado en la central nuclear argentina Atucha I, en proporción aproximadamente de 0.1% en peso de Cr, por lo cual es considerado, no como impureza, sino como aleante minoritario dado que confiere al zircaloy algunas propiedades deseadas. Asimismo se debe tener presente que elementos estructurales de reactores se encuentran en contacto con aceros inoxidable, por lo cual la difusión de Cr, tanto en zircaloy como en Zr-2.5%Nb, ha sido tema de estudio [BAL83, TEN72] y lo es también actualmente.

La matriz de Zr- α es una clase de solvente que admite difusión ultra-rápida [KID81, HOO72, TEN72, HOO74, TEN73, HOO75, TEN75, TEN76] de ciertos solutos, como fue anteriormente visto para el Co. El Cr no es la excepción y se manifiesta de igual manera como difusor rápido en volumen de Zr. (Ver figura 8).

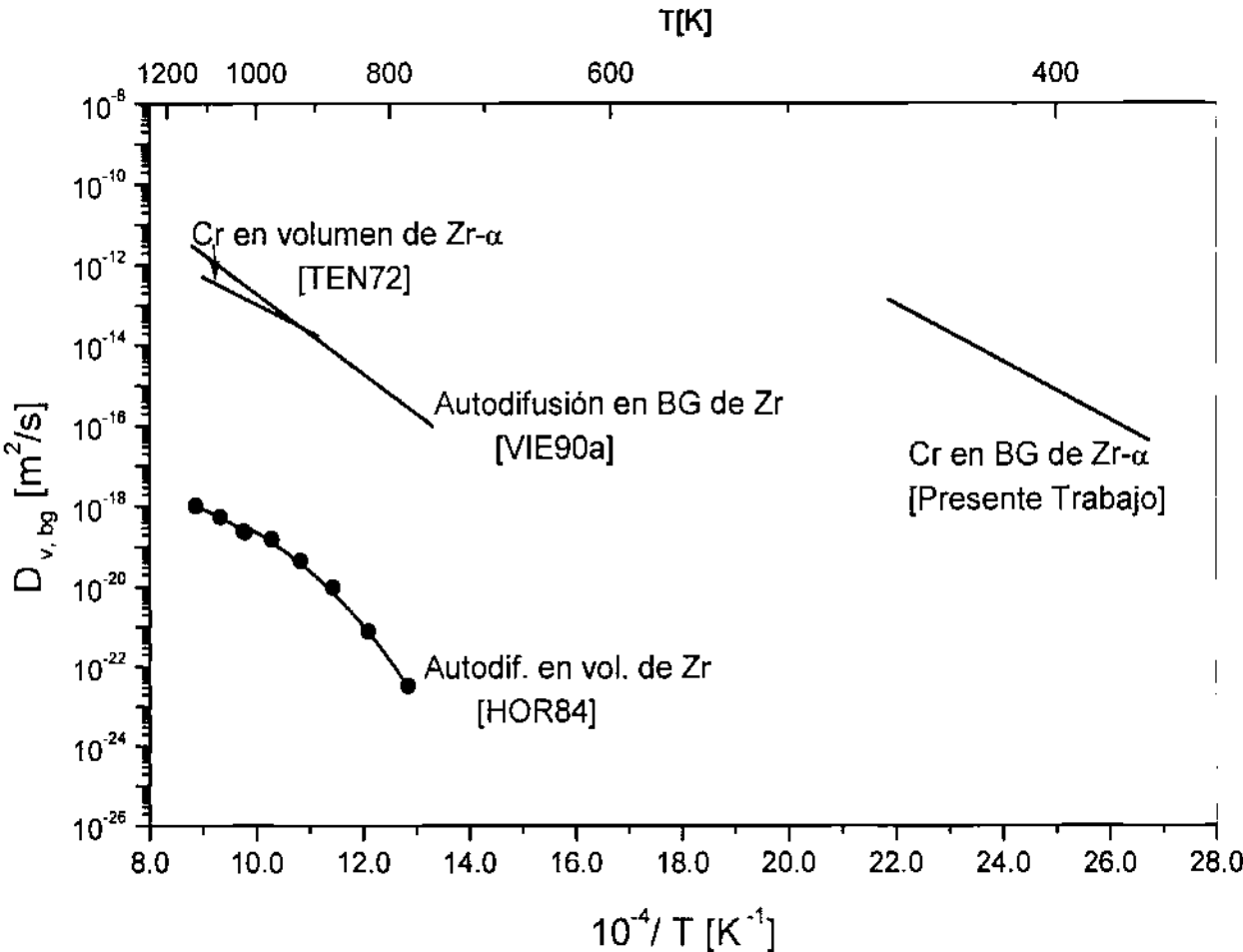


Figura 8. Heterodifusión de Cr y autodifusión, en volumen y en BG de Zr- α .

En la figura 8 se presentan en conjunto, con fines comparativos, los datos de difusión en Zr- α de: Cr en BG, Cr en volumen, Zr en BG, y Zr en volumen. Se puede apreciar que la difusión de Cr en volumen es al menos cuatro órdenes de magnitud más rápida que la autodifusión en volumen. Al comparar la difusión de Cr en BG y en volumen, puede apreciarse que se mantiene aproximadamente la relación empírica de alrededor de 10^7 órdenes de magnitud más rápida la difusión por BG. Es de destacar que las velocidades de difusión de Cr en volumen de Zr son próximas a las de autodifusión por BG. Esta coincidencia de las difusividades implica que átomos de impureza, que se desplazan en volumen en una matriz prácticamente inmóvil (la velocidad de autodifusión en volumen es alrededor de 7 órdenes de magnitud inferior a la correspondiente por BG), encuentran en su movimiento regiones del material (bordes de grano) en donde la movilidad de los elementos base (en el presente caso, el Zr) es similar.

Las comparaciones directas presentadas anteriormente en un gráfico de Arrhenius fueron posibles debido a las experiencias realizadas en cinética C, a partir de las cuales se lograron obtener mediciones del coeficiente de difusión aislado y estimaciones del factor de segregación en equilibrio. Recuérdese que en la cinética B las principales características de la difusión por BG y segregación (s y D_{bg}) no pueden ser determinadas separadamente.

En el trabajo [BAL83] se puede apreciar una importante anisotropía para la difusión de Cr en volumen de Zr- α en monocristales orientados, siendo $D_{||} > D_{\perp}$. (Ver figura 9). En la figura 9 se presentan datos de la medición de la difusión de Cr en policristales y en monocristales de Zr- α orientados paralela y perpendicularmente al eje C de la estructura HCP. Como sería de esperar, la recta de la difusión de Cr en policristales de Zr se encuentra contenida entre las líneas rectas de $D_{||}$ y $D_{\perp}$.

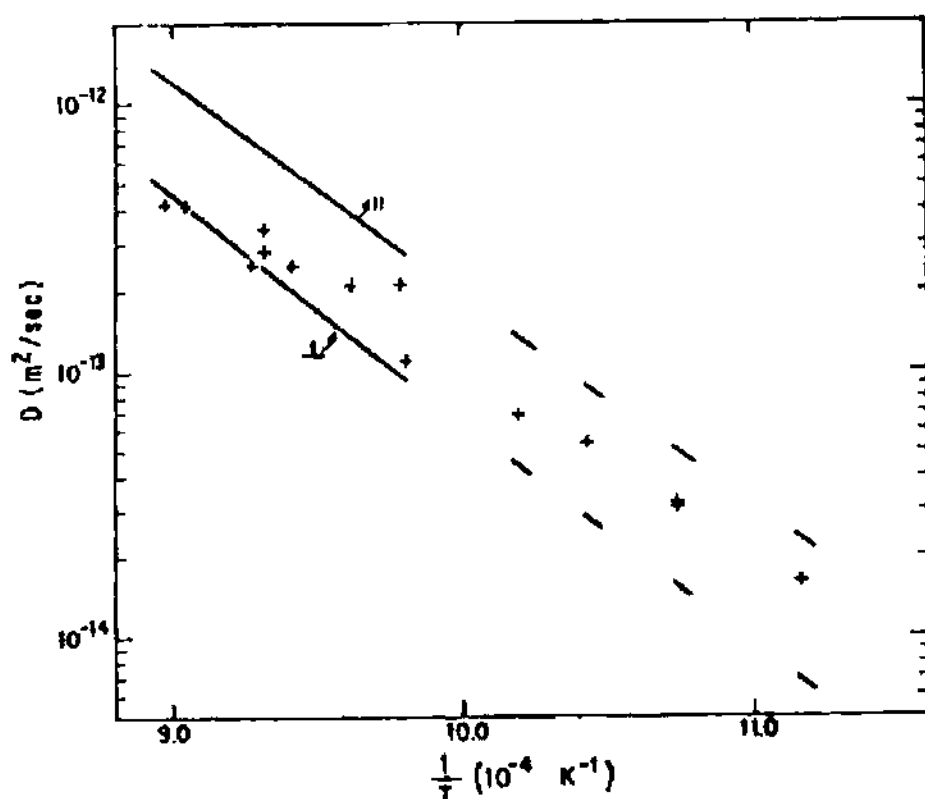


Figura 9. Coeficientes de difusión de Cr en Zr- α policristalino (+) [TEN72] [NIC83] y monocristalino [BAL83], con cristales orientados perpendiculares ($\perp$) y paralelos ($\parallel$) al eje C.

VI.3.1 Análisis del gráfico de Arrhenius

Para la difusión de Cr en BG de Zr- α no se poseen datos experimentales previos en ninguna cinética de difusión. En particular, no existe información de mediciones realizadas en cinética B en el rango de temperaturas en donde se puedan superponer con las mediciones en cinética C realizadas en el presente trabajo. Esto imposibilita la comparación de los valores medidos en ambas cinéticas en el mismo rango de temperaturas, como lo realizado con el Co.

A continuación se presentan las mediciones efectuadas en cinética B (altas temperaturas) y en cinética C (bajas temperaturas) en el mismo lote de Zr- α , cuya metalografía se muestra en la sección de "Trabajo Experimental". Se realizó la extrapolación hacia bajas temperaturas de la recta de la regresión lineal de las mediciones en cinética B para así realizar la comparación con los valores en cinética C. De esta comparación surge el factor de segregación en equilibrio. Se asume que la segregación de los átomos difundentes sigue un comportamiento tipo Henry; esto implica que los BG se encuentran lejos de la zona de saturación de

difundente, por lo cual existe una única entalpía de segregación. Al efectuar la comparación de cada medición en cinética C, afectada por el factor del ancho del BG ($\delta=5\times10^{-10}\text{m}$), con los correspondientes a la recta de la regresión de altas temperaturas, en todos los casos s presenta un valor próximo a la unidad. Esto indicaría en principio que es prácticamente inexistente o muy baja la segregación de Cr en BG de Zr- α .

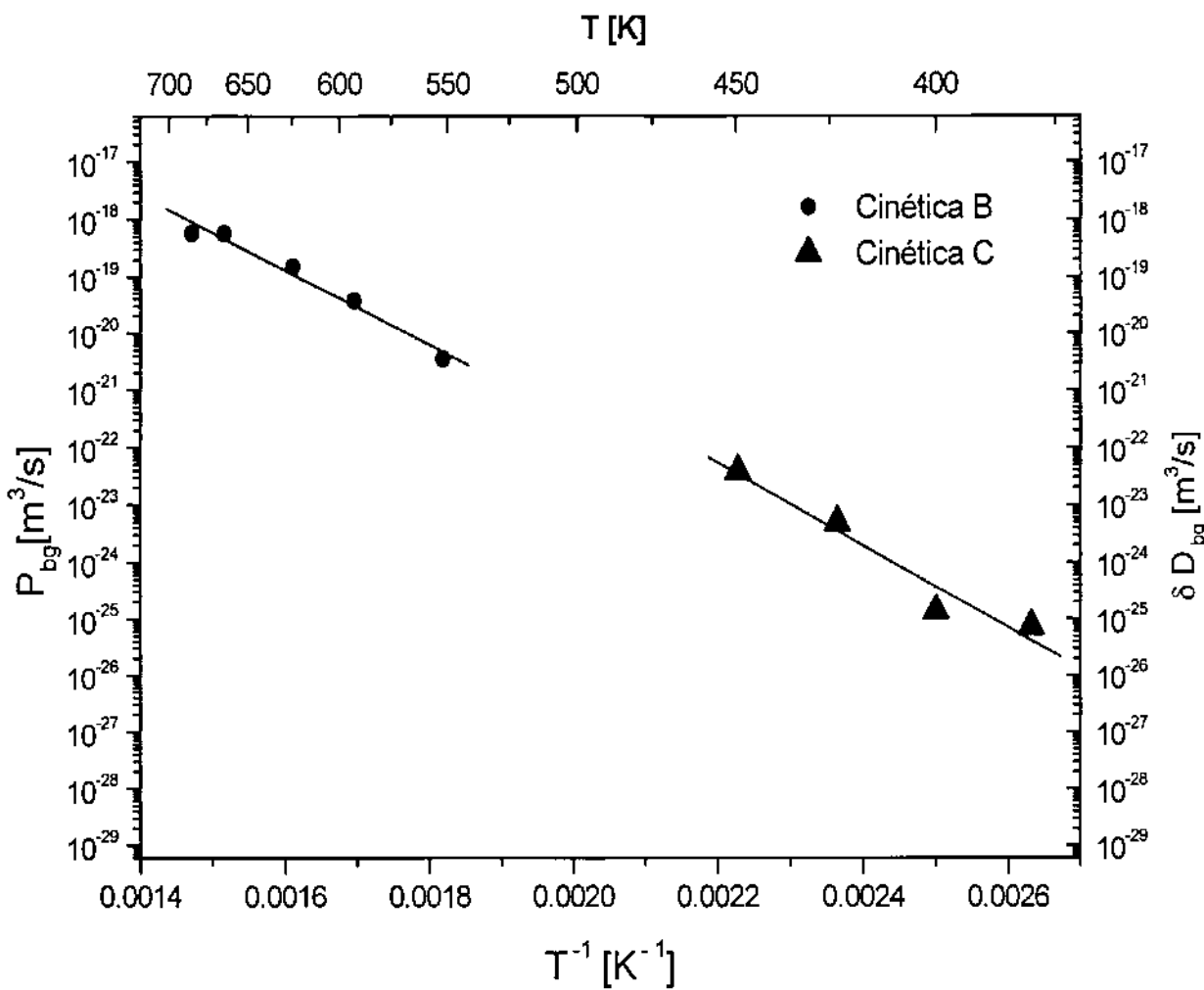


Figura 10. Difusión de Cr en BG de Zr- α , mediciones en cinética B y C.

Los datos de la regresión lineal de cinética B quedan representados por:

$$P_{bg}(T) = 4.4 \times 10^{-9} \cdot \exp\left(\frac{-126\text{kJ/mol}}{RT}\right) (\text{m}^3/\text{s})$$

La dependencia con la temperatura de D_{bg} , obtenida mediante la aplicación de la cinética C, puede expresarse como:

$$D_{bg}(T) = 727 \cdot \exp\left(\frac{-137.9\text{kJ/mol}}{RT}\right) (\text{m}^2/\text{s})$$

A continuación se presenta el valor calculado de la entalpía de segregación de Cr en BG de Zr- α obtenida como diferencia entre la energía de activación aparente y la energía de activación del proceso difusivo en BG propiamente dicho; cada una lograda a partir de mediciones en cinética B y C respectivamente.

$$H_s = Q_{ap} - Q_{bg} = -11.9 \text{ kJ/mol}$$

El bajo valor obtenido de H_s es concordante con la no despreciable solubilidad del Cr en Zr- α (solubilidad máxima 0.49 at. % Cr a 836°C).

Si se considera la analogía entre un defecto bidimensional como el BG y la superficie del material, y se asume que la relación entre la entalpía de segregación en borde de grano y la entalpía de segregación superficial ($H_{s,sup}$) es aproximadamente 0.6 , el valor de $H_{s,sup}$ propuesto es 19.8 kJmol⁻¹.

A continuación se muestran, junto con las temperaturas y los tiempos de las experiencias de difusión, los coeficientes de difusión en volumen (D_v) y coeficientes de difusión aparentes (P_{bg}); agregándose también los valores de β y α^* calculados para ambas cinéticas. En el caso de la cinética B (Tabla 5), se verifica $\beta > 1$ para todas las mediciones realizadas, lo cual asegura que las condiciones de esta cinéticas fueron cumplidas. Para las mediciones realizadas en cinética C un valor

de $\alpha = \frac{s \cdot \partial}{2 \cdot (D_v t)^{1/2}} > 1$ garantizaría en todos los casos las condiciones de esta

cinética. Sin embargo al considerar que se está trabajando con un sistema con una baja tendencia a la segregación en BG, se decidió utilizar el parámetro α^* definido como: $\alpha = s \alpha^*$. Se conoce de la literatura [DIV04] que un valor de $\alpha^* > 10^{-2}$ resulta válido como límite de la cinética C. En la Tabla 6 se muestran los valores de α^* calculados; en todos los casos se verifica que este parámetro es mayor que 10^{-2} .

TABLA 5
Parámetros calculados. Cinética B

T [K]	t [s]	D_v [m ² /s]	P_{bg}	β
550	235872	$5,3 \times 10^{-19}$	$3,5 \times 10^{-21}$	$9,4 \times 10^3$
590	36000	$3,4 \times 10^{-18}$	$3,7 \times 10^{-20}$	$4,8 \times 10^4$
621	10512	$1,2 \times 10^{-17}$	$1,5 \times 10^{-19}$	$3,5 \times 10^5$
660	2400	$5,2 \times 10^{-17}$	$5,7 \times 10^{-19}$	$1,5 \times 10^4$
680	1212	$1,0 \times 10^{-16}$	$5,8 \times 10^{-19}$	$8,0 \times 10^3$

TABLA 6

Parámetros calculados. Cinética C

T [K]	t [s]	$D_v [m^2/s]$	α^*
380	212904	$2,3 \times 10^{-24}$	0,35
400	28800	$1,7 \times 10^{-23}$	0,35
423	3672	$1,3 \times 10^{-22}$	0,36
449	930	$1,0 \times 10^{-21}$	0,26

El alto valor del factor pre-exponencial de las mediciones realizadas en cinética C podría conducir a suponer que el mismo se encuentra sobreestimado, sobreestimando así también los valores de D_{bg} calculados, suponiendo como el causante más probable, que las mediciones fueron realizadas no cumpliendo las condiciones necesarias de la cinética de trabajo. Sin embargo, se conoce de la literatura una consideración teórica demostrada en [SZA90] que valores aparentes de D_{bg} derivados de mediciones fuera de las condiciones de la cinética C, conducirían (contrariamente a lo que se supuso en nuestro sistema), a subestimar la "verdadera" difusividad en BG. Teniendo presente esto último planteado y los valores de α^* calculados, consideramos que las mediciones realizadas cumplieron las condiciones necesarias para enmarcar al proceso difusivo en la cinética tipo C.

Al observar los datos en conjunto, es posible apreciar que no existe una diferencia marcada de las respectivas energías de activación en ambas cinéticas. A continuación se presenta una única regresión lineal de todas las mediciones realizadas. En la figura 11 se puede observar una alta aproximación a un único comportamiento lineal de todo el conjunto analizado, lo cual conduce a la verificación experimental de una baja entalpía de activación para la segregación, con una segregación próxima a la unidad. En este caso las mediciones quedan representadas por:

$$P_{bg}(T) = 8.9 \times 10^{-10} \cdot \exp\left(\frac{-117.5 kJ/mol}{RT}\right) (m^3/s)$$

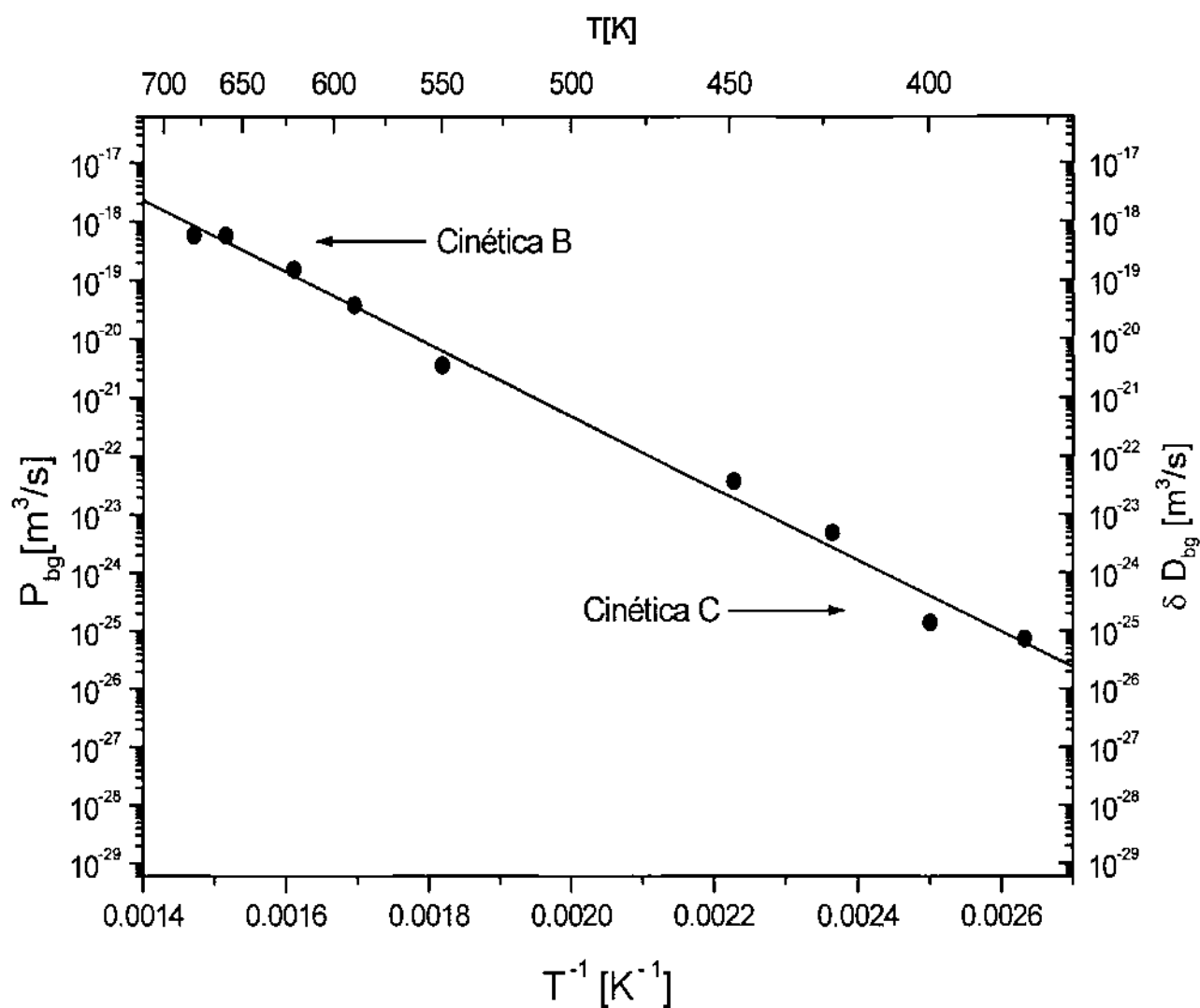


Figura 11. Gráfico de Arrhenius de la difusión de Cr en BG de Zr- α . Única regresión lineal para mediciones en cinética B y C.

VI.4 DIFUSION DE Cr EN BORDES DE GRANO DE Zr-20%Nb, FASE β -ZrNb

La difusión de Cr en volumen de la fase β en Zr puro fue estudiada en el trabajo [NIC79], en muestras con diferentes grados de pureza (ver figura 12), frente a lo cual la difusión de Cr no se manifestó sensible.

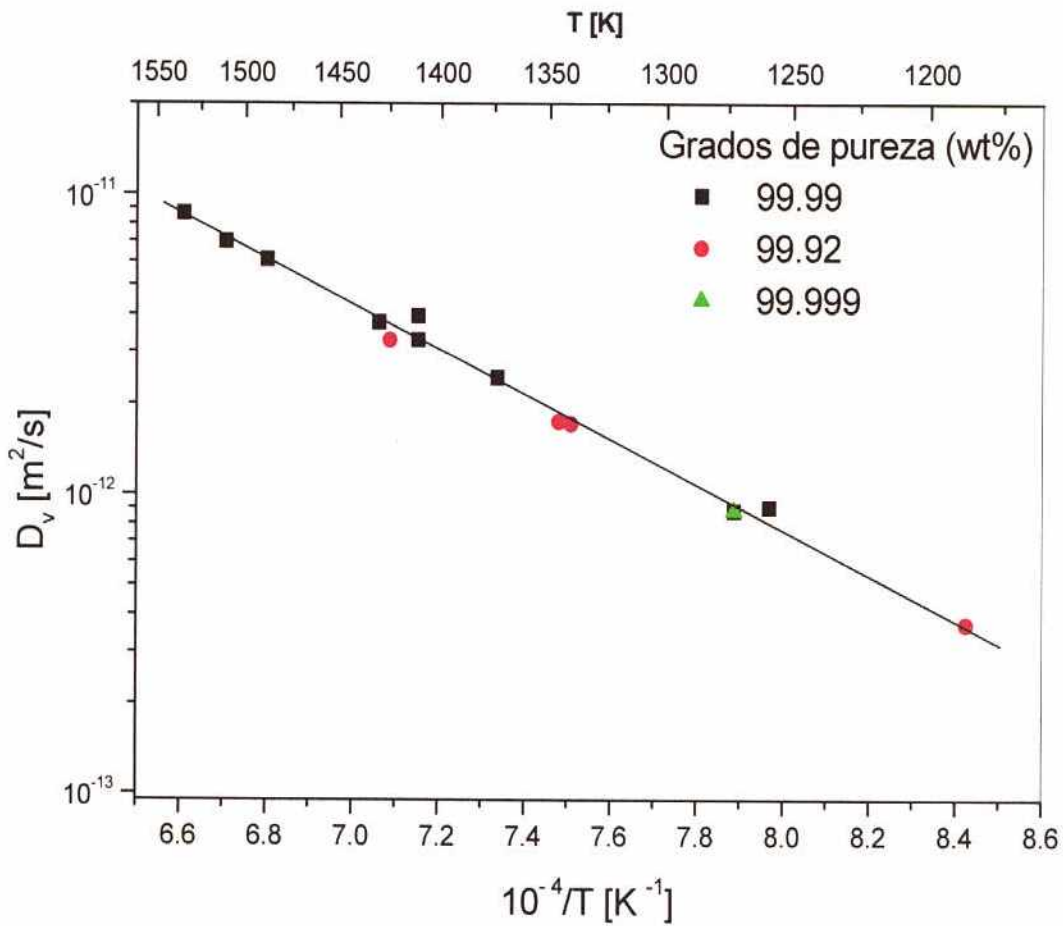


Figura 12. Difusión de Cr en Zr puro, fase β [NIC79].

A partir del análisis realizado de los diferentes difusores “rápidos” en el sistema Zr-Nb, quedó manifestado (ver figura 13) que el contenido de Nb en la fase β afecta la difusión pero no tan significativamente como lo es para los elementos Zr y Nb (ver figuras 3 y 4 del Capítulo I).

A continuación se presentan datos de la difusión de Ni y Co en el volumen de la fase β del sistema Zr-Nb. Si bien se puede apreciar una tendencia a la disminución de la velocidad de difusión con el agregado de Nb tanto para el Ni como para el Co, la diferencia en ambos casos es igual o menor a un orden de magnitud.

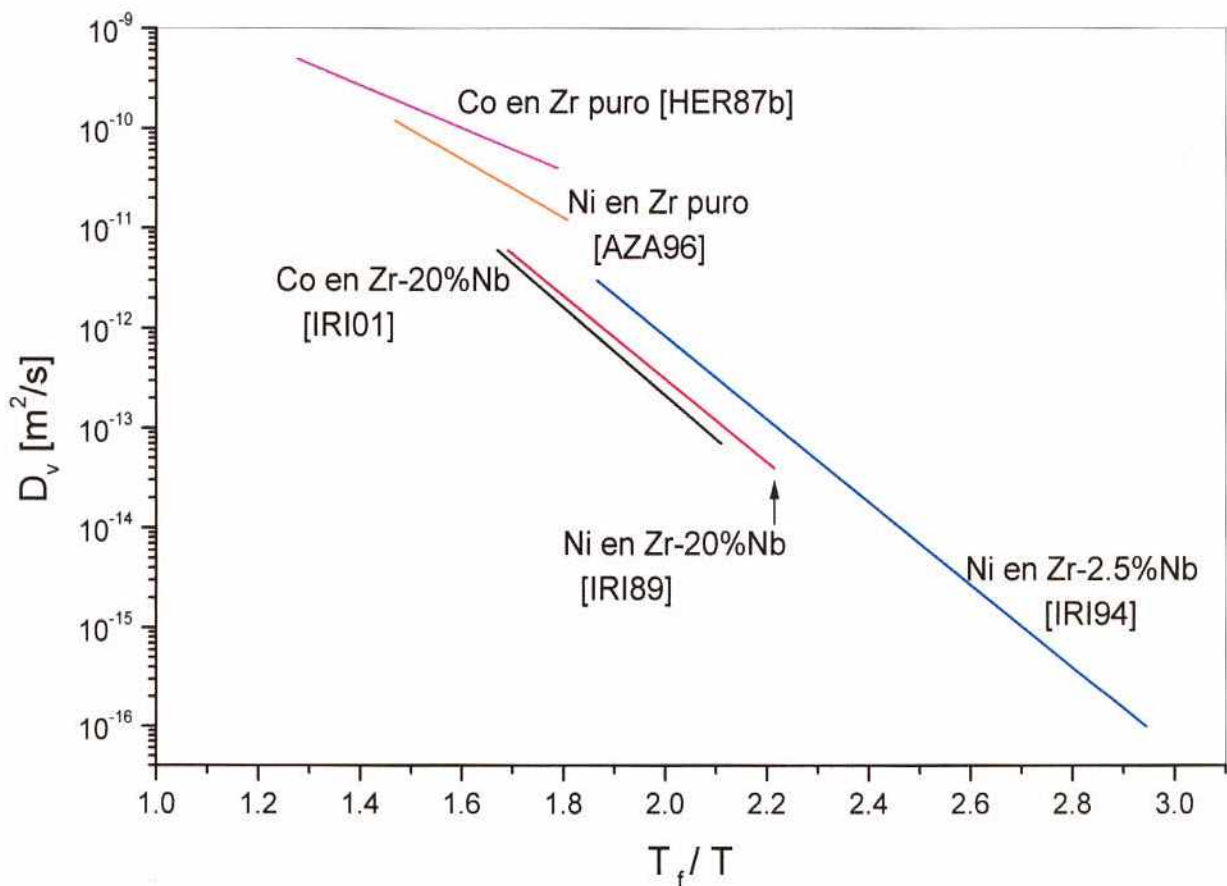


Figura 13. Difusión de Ni y Co en volumen de la fase β en aleaciones de Zr-Nb.

A partir de esta evaluación de los datos previos, se consideró válido trabajar para la obtención de los coeficientes de difusión aparente (P_{bg}) del Cr en BG de Zr-20%Nb (β), con los datos de difusión en volumen medidos en Zr puro β [NIC79], y realizar las correspondientes comparaciones que se verán más adelante. Se debe tener presente que en el cálculo de los P_{bg} interviene el coeficiente de difusión en volumen (D_v) del elemento difundente.

A continuación se presentan en conjunto datos de la difusión de Cr en volumen de Zr puro y en BG de Zr-20%Nb, ambos en fase β . De forma similar a lo realizado para el trabajo con el Co, con fines de claridad comparativa, se presenta en el siguiente gráfico de Arrhenius la regresión lineal de los datos de los coeficientes de difusión aparente medidos en BG, divididos por el ancho del BG (5×10^{-10} m).

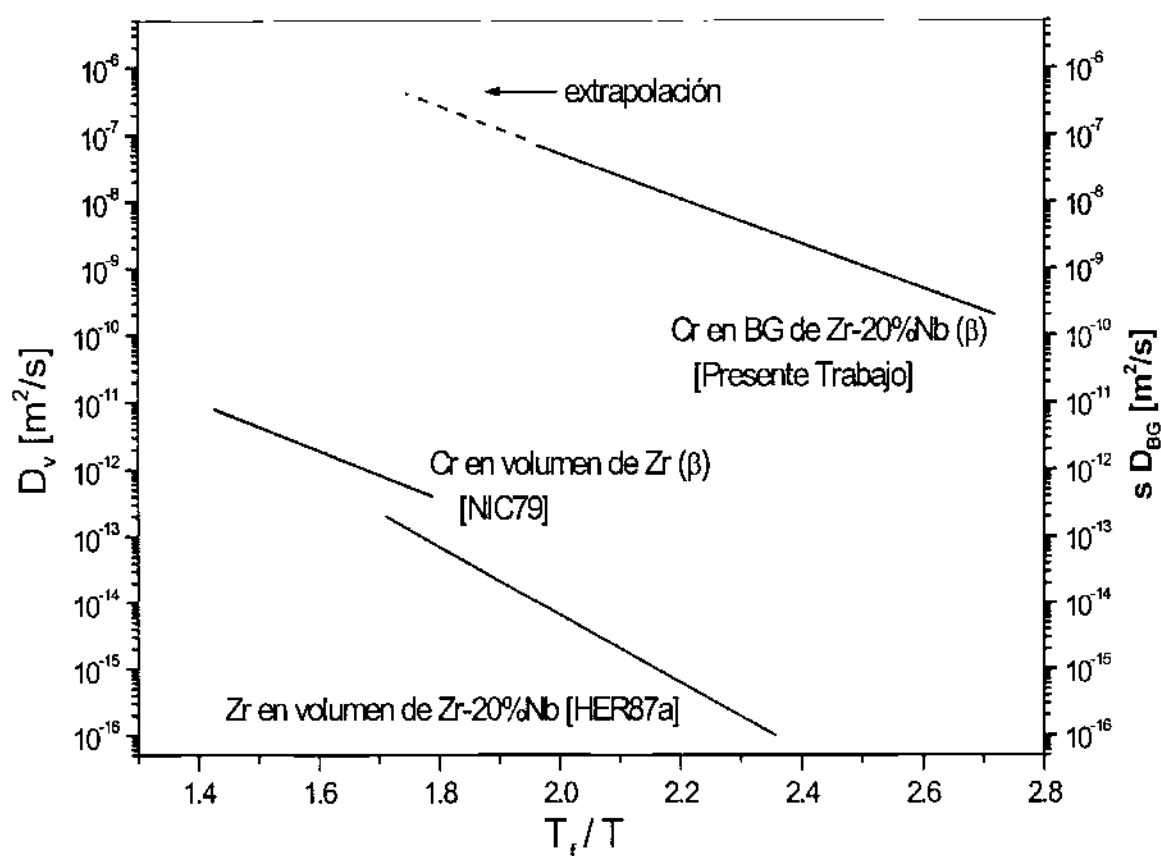


Figura 14. Difusión de Cr en volumen y en BG de la fase β

La difusión de Cr por BG en Zr-20%Nb es 10^6 veces más rápida que la difusión de Cr en volumen de Zr puro, verificándose la relación empírica entre BG y volumen, con lo cual la segregación en BG no resultaría significativa sino próxima a la unidad. Esto iría en consonancia con la alta solubilidad del Cr en la fase β . Por otra parte, el Cr en volumen en la fase β es alrededor de un orden de magnitud más rápido que la autodifusión de Zr en volumen de la misma fase. Esta diferencia es menos marcada que en la fase α .

VI.5 Difusión por BG en Zr-20%Nb, fase β – ZrNb. Solutos Cr y Co

Anteriormente se analizó la difusión de Co y Cr en BG de Zr-20%Nb en relación con la difusión de estos mismo solutos en volumen de diferentes aleaciones Zr-Nb (fase β). A continuación se presentaran los parámetros de difusión por BG calculados y se analizarán sus respectivos gráficos de Arrhenius.

$$Q_{bg}^{Co} = 194 \text{ kJ/mol}$$

$$Q_{bg}^{Cr} = 143 \text{ kJ/mol}$$

$$P_{0bg}^{Co} = 7.5 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$P_{0bg}^{Cr} = 5.7 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$$

Las condiciones experimentales para la difusión por caminos rápidos en la fase β de Zr y aleaciones de Zr-Nb no son fácilmente realizables. Esto es debido a que la fase β es estable a altas temperaturas, por lo cual las velocidades de difusión por BG de elementos como Co y Cr suelen ser extremadamente altas, requiriéndose tiempos de tratamientos térmicos prohibitivamente cortos.

Del diagrama de fases Zr-Nb presentado en el Capítulo III, puede observarse que el porcentaje de Nb que permite tener la fase β -ZrNb estable a menores temperaturas, es de alrededor de un 20%. Por otra parte, para cumplir la condición de la cinética de difusión tipo B de la clasificación de Harrison ($\sqrt{Dt} < \frac{d}{20}$) en tiempos experimentalmente realizables, se utilizó un material con tamaño de grano considerado como grande (aproximadamente 700μ).

A continuación se presenta el gráfico de Arrhenius de los datos en conjunto de la difusión de Co y Cr por BG de Zr-20%Nb, fase β -ZrNb.

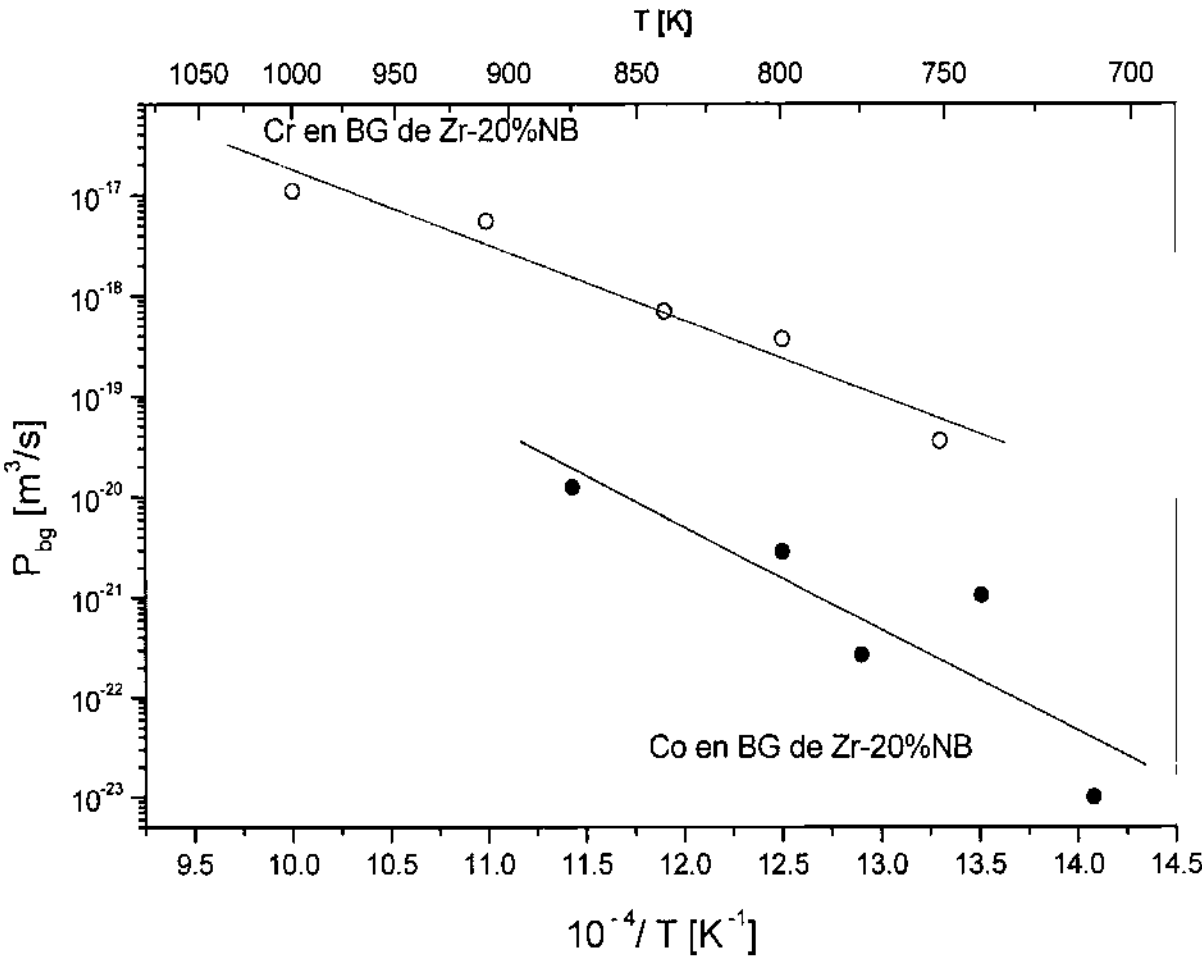


Figura 15. Difusión de Cr y Co por BG de Zr-20%Nb, fase β -ZrNb.

En el rango de temperaturas presentado, la difusión de Cr en la matriz de Zr-20%Nb es alrededor de 2 a 3 órdenes de magnitud más rápida que la del Co en los mismos BG. Relación similar se verifica en la fase α del Zr puro para valores medidos en cinética C. En cambio esta relación aparece sensiblemente afectada en la misma matriz de Zr- α para mediciones realizadas en cinética B, en donde los valores de difusividad del Co aparecen claramente afectados por el factor de segregación.

En el gráfico de Arrhenius se puede apreciar una mayor dispersión para las mediciones realizadas con Co; esto puede ser atribuido a la combinación de la menor solubilidad del Co en la fase β (comparada con el Cr) y la menor actividad específica con que se debió trabajar.

VI.6 ANALISIS CONJUNTO DE LA DIFUSIÓN POR CAMINOS RÁPIDOS EN ALEACIONES DE BASE Zr

Como fue expuesto anteriormente, la difusión en estado sólido resulta fundamental para entender fenómenos de gran importancia en la ciencia de los materiales: nucleación y crecimiento de grano, sinterización, transformaciones de fase, fractura, etc.

Los BG y BI son caminos rápidos para la difusión y por lo general presentan, en un mecanismo de vacancias, una energía de activación inferior a la correspondiente al volumen debido a que su estructura es menos densa o menos ordenada que la de los cristales adyacentes. Esto implica que no sólo la difusión en sí misma, sino todos los fenómenos a ella asociados, presentan en los BG y BI una importante aceleración. A bajas temperaturas, en las cuales la difusión en volumen no es posible, estos bordes podrían ser en principio, los únicos caminos factibles para el transporte de materia.

A diferencia de lo que ocurre en el volumen de la mayoría de los sistemas, tanto la heterodifusión en BG como la autodifusión y heterodifusión a lo largo de los BI de aleaciones multicomponentes, involucran procesos mucho más complicados que la autodifusión en BG ya que el efecto de la segregación se manifiesta como muy relevante.

La escasez de investigaciones sobre la auto y heterodifusión, tanto en BG de Zr- α como en BI de aleaciones bifásicas de Zr, llama la atención por tres razones fundamentales: a) desde un punto de vista tecnológico, por la amplia utilización del Zr tanto en la industria nuclear como en la química; b) desde un punto de vista básico, la autodifusión en Zr puro muestra variados resultados en una primera etapa [GRU58,BOR58,LYA59,FLU63,DYM68] y un comportamiento atípico a partir de un trabajo más exhaustivo en la década del 80 [HOR84] c) la heterodifusión de impurezas tales como Cr, Fe, Co y Ni exhibe parámetros de difusión que corresponden a la clasificación de difusores rápidos [HOO72, TEN72, KID81, HOO88a, HOO88b, NAK88, AZA96], con difusividades varios órdenes de magnitud superiores a los de la autodifusión; d) en los últimos años, el Zr juntamente con el Ti, ha ganado interés en el campo de las investigaciones sobre sistemas amorfs, al constituirse en el material base por excelencia para estudios de procesos de amorfización por difusión en estado sólido cuando se lo combina con

elementos ultra-rápidos, como es el caso del Fe, Co y Ni, y en menor medida el Cr. Estudios de difusión en multicapas delgadas de Zr (o Ti) con dichos elementos mostraron la posibilidad de obtención de fases amorfas cuando se utilizó Zr (o Ti) policristalino [VRE86, ERH88].

A continuación se presentan, en conjunto con fines comparativos, resultados de auto y heterodifusión en BG de Zr(α) y Zr-20%Nb(β) y BI de la aleación Zr-2.5%Nb(α/β). El estudio de la difusión de los elementos Fe, Co, Ni y Cr es de gran importancia, tanto básica como tecnológica. Desde un punto de vista básico por constituir un sistema de difusores ultra-rápidos o rápidos en regiones de difusión acelerada; y por otra parte desde una perspectiva tecnológica, Fe, Co y Ni constituyen elementos normalmente presentes en las aleaciones de uso nuclear como Zry-2 y 4 y Zr-2.5%Nb, encontrándose presente el Cr como aleante minoritario (Zry-2) o como impureza. Es necesario también considerar que la aleación bifásica α/β de Zr-2.5%Nb posee la fase β con una composición que varía entre 3.5 y 20% de Nb, por lo cual resulta significativo la caracterización en lo que respecta a la difusión de la aleación Zr-20%Nb(β), composición cercana a la de la transformación monotectoide. Asimismo se debe tener presente que en servicio las aleaciones Zry-2 y 4 y Zr-2.5%Nb, poseen matrices de estructuras policristalinas con una alta densidad de defectos bidimensionales: BG y BI.

VI.6.1 La difusión de Zr en BG de Zr- α

El estudio de la autodifusión en BG de Zr- α se realizó en la Universidad de Münster en la República Federal de Alemania [VIE90a]. Mientras que en CNEA se iniciaron los correspondientes a las interfases α/β en el Zr-2.5%Nb. Los parámetros de difusión en BG en el rango [619-1127]K, son:

$$Q_{bg}^{Zr} = 188 \text{ kJ/mol}$$

$$P_{0bg}^{Zr} = 7.4 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{s}$$

Conociendo que $P_{bg}^{Zr} = s.\delta.D_{bg}^{Zr}$, con un factor de segregación igual a 1 para la autodifusión y asumiendo $\delta = 5 \times 10^{-10}\text{m}$, la comparación de los coeficientes de difusión en BG (D_{bg}^{Zr}) y en volumen (D_v^{Zr}) nos permite extraer que la difusión en BG se manifiesta entre 6 y 8 órdenes de magnitud más rápida que en volumen en el rango de temperaturas estudiado. El análisis

comparativo, de los valores de energía de activación y del factor de frecuencia en todo el rango de temperaturas, no resulta factible por el ya mencionado comportamiento "anómalo" de la difusión de Zr en Zr- α , donde estos parámetros no están unívocamente definidos. Si sólo se considera el rango de temperaturas [900-1100]K, la autodifusión en volumen se puede ajustar con una recta, siendo la energía de activación resultante mayor que la correspondiente a la autodifusión en BG. Esto iría en correspondencia con el comportamiento observado en la mayoría de los materiales. Sin embargo la evaluación sólo es posible en un limitado rango de temperaturas.

VI.6.2 La difusión de Zr en los BI α/β del Zr-2.5%Nb

El estudio de la difusión de Zr en las interfases α/β del Zr-2.5%Nb [IRI89a], muestra los siguientes parámetros de difusión:

$$Q_{bi}^{Zr} = (228 \pm 38) \text{ kJ/mol}$$

$$P_{0bi}^{Zr} = (1.5 \pm 0.7) \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$$

Realizando las mismas consideraciones efectuadas para la difusión de Zr en BG de Zr (α), es decir conociendo que $P_{bi}^{Zr} = \delta \cdot s \cdot D_{bi}^{Zr}$, y teniendo en cuenta que s puede considerarse igual a la unidad dado que se trataría de un proceso de autodifusión (el material presenta una fase α con una composición aproximada de 99.6% Zr, y una fase β entre 3.5 y 20 % Nb) y asumiendo finalmente $\delta = 5 \times 10^{-10} \text{ m}$, la comparación de los valores de los coeficientes de difusión D_{bi}^{Zr} con los correspondientes a la difusión en volumen en las fases α y β (D_α y D_β) resulta posible. De la mencionada comparación se extrae que la difusión a lo largo de las interfases es 10^4 veces más rápida que en la fase β , y 10^8 veces superior a la fase α en el rango de existencia de la región bifásica ($\alpha + \beta$) (893-1136 K) (figura 17).

La comparación con la difusión de Zr a lo largo de los BG α se muestra en la figura 16. En la Tabla 7 pueden verse algunos valores de los coeficientes de difusión en BG de Zr- α y su comparación con los resultados en las interfases α/β . Es posible apreciar que la difusión de Zr en BI α/β del Zr-2.5%Nb se revela entre 100 y 300 veces más rápida que la del mismo elemento en BG en Zr- α .

TABLA 7

Comparación de las difusividades de Zr en BI [IRI94] con las de BG en Zr- α [VIE90a]

T (K)	$D_{bi}^{Zr} (m^2/s)$	$D_{bg}^{Zr} (m^2/s)$	D_{bi}^{Zr}/D_{bg}^{Zr}
1025	7.2×10^{-11}	3.9×10^{-13}	1.9×10^2
975	1.7×10^{-11}	1.2×10^{-13}	1.4×10^2
925	3.9×10^{-12}	3.5×10^{-14}	1.1×10^2

La evaluación de la energía de activación y factor de frecuencia obtenidos para la difusión de Zr en los BI α/β del Zr-2.5%Nb debe realizarse en comparación con los correspondientes a las fases intervinientes. Se debe tener presente que los parámetros de difusión de Zr en Zr- α no se encuentran unívocamente determinados en todo el rango de temperaturas en que fue estudiado. Sin embargo en la Tabla 8 se presentan los parámetros de difusión, los cuales fueron obtenidos en un rango de temperaturas (893-1136K) que coincide con las mediciones en las interfases y es posible considerar un comportamiento relativamente lineal.

TABLA 8

Parámetros de difusión de Zr en Zr- α , Zr- β , BG de Zr- α y BI α/β de Zr-2.5%Nb

Fase \ Parámetro	Q (kJ/mol)	$D_0, P_0 (m^2/s, m^3/s)$	Ref.
α (volumen)	155	2.2×10^{-11}	[HOR84]
β (volumen)	207	2.1×10^{-4}	[HER87a]
BG	188	7.4×10^{-13}	[VIE90a]
BI	228	1.5×10^{-8}	[IRI89a,DYM91]

Las energías de activación tanto en los BG de Zr- α como en los BI α/β del Zr-2.5%Nb son mayores que las correspondientes al volumen en las fases respectivas, Tabla 8. Esto resulta una singularidad, dado que usualmente la energía de activación en volumen es superior a la correspondiente a los BG. De la literatura se conoce que, independientemente del sistema estudiado, la energía de activación en BG es menor que en el volumen con una relación de $Q_{bg} \approx 0.75 Q_v$. Sin embargo, tanto en el caso de la difusión de Zr en BG como en BI esta relación no se cumple. Este comportamiento puede estar asociado al hecho de que la autodifusión en volumen se revela "anómala" en ambas

fases, sin tener definida una única energía de activación, siendo los parámetros de difusión obtenidos mediante cálculos parcializados a un rango de temperaturas, valores no concluyentes. En el caso de las interfases, la comparación más importante es con respecto a la fase β , que es la de mayor difusividad y, por consiguiente, la que interviene en el proceso difusivo real. En la fase β , la energía de activación en volumen considerada (Tabla 8) corresponde a un cálculo efectuado por [HER87a] en base a las curvas experimentales correspondientes a las distintas concentraciones de Nb. La ecuación de difusión por ellos obtenida permite calcular el coeficiente de difusión correspondiente a cada temperatura y composición de equilibrio de la fase β a un lado de la interfase α/β . Es decir que los valores de los D_β que se muestran a partir de los parámetros de difusión dados por la Tabla 8, caracterizan correctamente la velocidad de migración en volumen del Zr según el diagrama de equilibrio (se debe tener presente que el equilibrio termodinámico se consigue casi instantáneamente a cada lado de la interfase). Sin embargo no se trata de un único material real. Un análisis completo de los valores relativos de las energías de activación en BG y BI de las distintas aleaciones de Zr- β , mostrado en las figuras 16 y 17 del presente trabajo, puede encontrarse en [IRI94].

La comparación de los parámetros obtenidos para el Zr en BG y BI (Tabla 8) indica que la energía de activación del Zr en los BI α/β del Zr-2.5%Nb es mayor que en los BG de Zr- α . Este hecho, $Q_{bi} > Q_{bg}$, es una característica de varios sistemas metálicos [KAU88a, KAU88b].

VI.6.3 Difusión de Nb en los BG de Zr- α

El estudio de la difusión de Nb en los BG de Zr- α fue realizado en la Universidad de Münster, Alemania [DYM93]. En forma simultánea, se realizaron mediciones en el grupo Difusión de la CNEA en las interfases α/β de la aleación Zr-2.5%Nb [DYM91]. Se estudió el rango de temperaturas [724-1127] K, y los parámetros de difusión son:

$$Q_{bg}^{Nb} = 151 \text{ kJ/mol}$$

$$P_{0bg}^{Nb} = 4.9 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{s}$$

Siendo $P_{bg}^{Nb} = s \cdot \delta D_{bg}^{Nb}$, con $\delta = 5 \times 10^{-10} \text{ m}$, y considerando el factor de segregación aproximadamente igual a 1, es posible realizar la comparación

de D_{bg}^{Nb} con D_v^{Nb} . Se puede apreciar que la difusión por BG es entre 5 y 6 órdenes de magnitud más rápida que en el volumen (figura 17). Se considera que la suposición de un factor de segregación próximo a la unidad es válida dado que la solubilidad del Nb en Zr- α es alrededor de 0.7 % atómico [ABR82], lo cual sería lo suficientemente alto para las mediciones de coeficientes de difusión por métodos convencionales en donde el difundente se encuentra en condiciones de "dilución infinita".

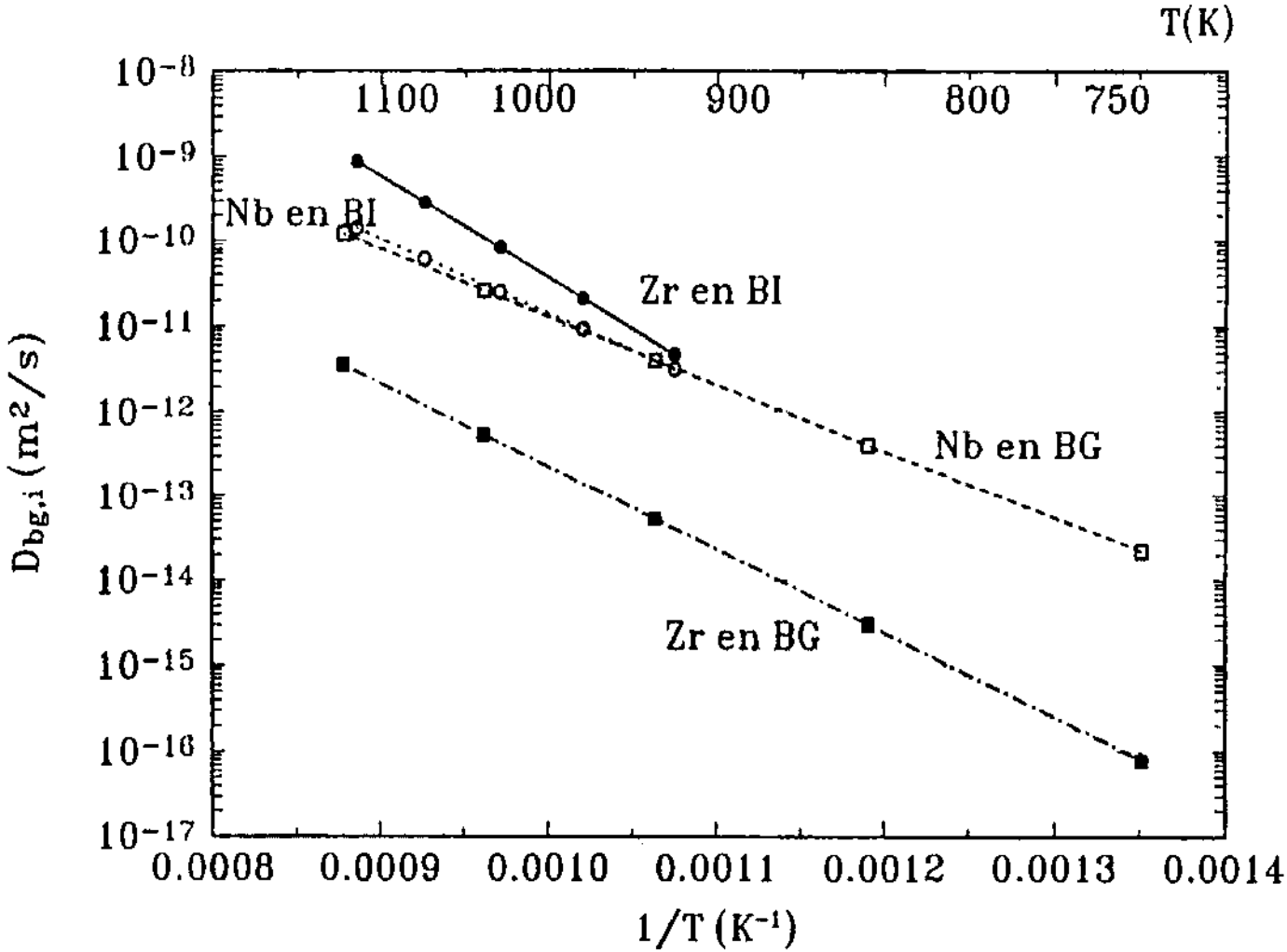


Figura 16. Difusión de: Zr [IRI89a] y Nb [DYM91] en BI α/β del Zr-2.5%Nb y Zr [VIE90a] y Nb [DYM93] en los BG de Zr- α .

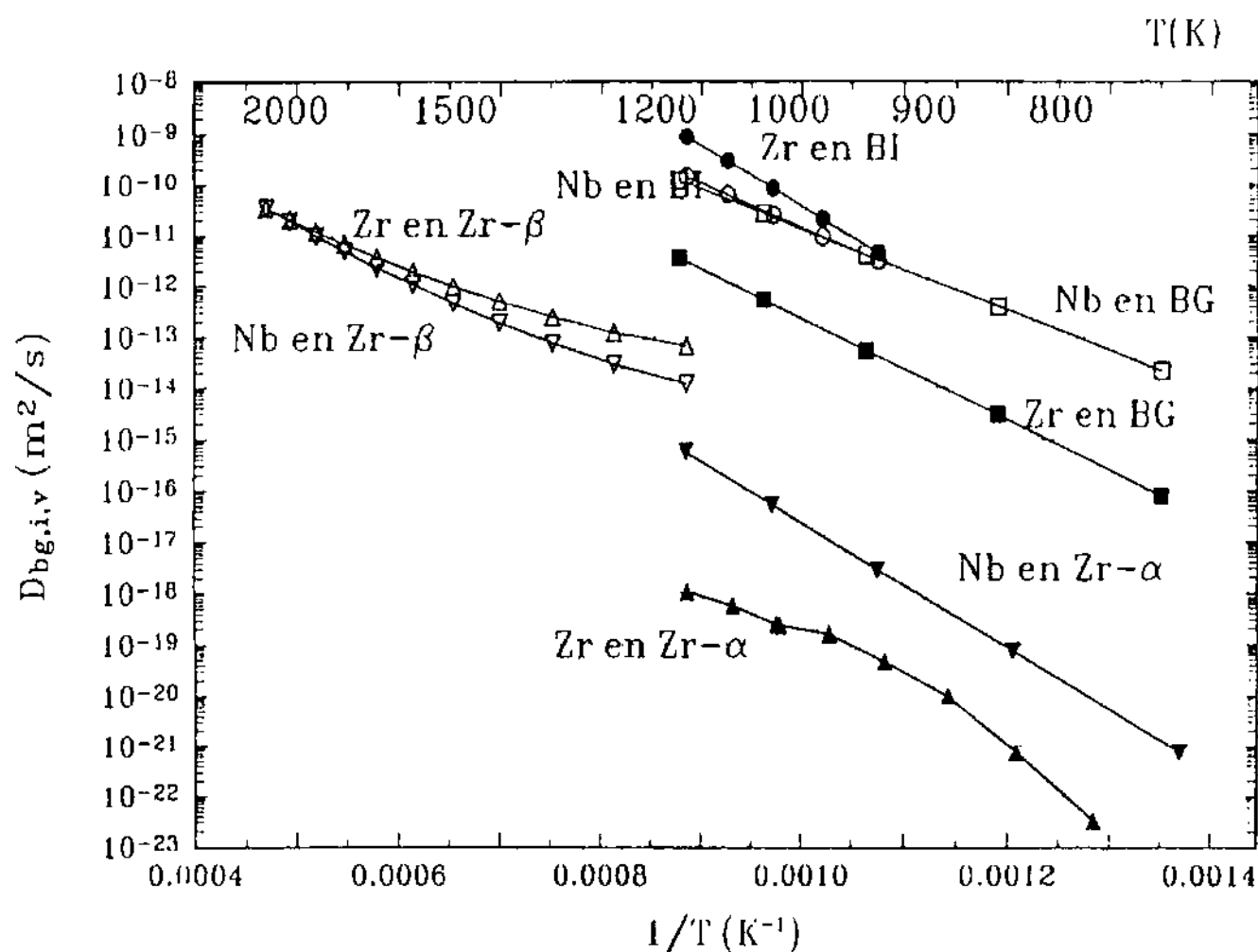


Figura 17. Difusión de: Zr[IRI89a] y Nb[DYM91] en BI α/β del Zr-2.5%Nb, Zr [VIE90a] y Nb [DYM93] en BG de Zr- α , Zr [HOR84] y Nb [DYM68] en el volumen de la fase α y Zr y Nb [HER87a] en el volumen de la fase β .

VI.6.4 Difusión de Nb en los BI α/β del Zr-2.5%Nb

La difusión de Nb en las interfases α/β del Zr- 2.5%Nb fue estudiada en [IRI94, DYM91], mostrando los siguientes parámetros de difusión:

$$Q_{bi}^{Nb} = (165 \pm 28) \text{ kJ/mol}$$

$$P_{0bi}^{Nb} = (2.9 \pm 1.5) \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{s}$$

Considerando: $P_{bi}^{Nb} = s \cdot \delta \cdot D_{bi}^{Nb}$, $\delta = 5 \times 10^{-10} \text{ m}$ y $s \approx 1$ es posible comparar los resultados de los coeficientes de difusión en interfases con los correspondientes al volumen de las fases intervinientes, Tabla 9.

En dicha tabla se aprecia que la difusión de Nb a lo largo de las interfases α/β del Zr-2.5%Nb es entre 5 y 6 órdenes de magnitud más rápida que en la fase α y 4 órdenes más rápida que en la fase β .

En la Tabla 10 pueden verse los valores de los coeficientes de difusión de Nb en interfases y BG, su respectiva relación así como también la relación correspondiente a la difusión en volumen de las fases intervinientes. El rango de temperaturas en que se realiza esta comparación se encuentra comprendido en el rango de existencia de la región ($\alpha+\beta$) (893-1136 K).

TABLA 9

Difusividad del Nb en los BI α/β del Zr-2.5%Nb y su comparación con el volumen de las fases intervinientes.

T (K)	D_{α} (m^2/s)	D_{β} (m^2/s)	D_{bi}^{Nb} (m^2/s)	D_{bi}^{Nb}/D_{α}	D_{bi}^{Nb}/D_{β}
1025	4.5×10^{-17}	1.5×10^{-15}	2.3×10^{-11}	5.0×10^5	1.6×10^4
975	1.1×10^{-17}	3.7×10^{-16}	8.4×10^{-12}	7.5×10^5	2.2×10^4
925	2.4×10^{-18}	8.3×10^{-17}	2.8×10^{-12}	1.2×10^6	3.4×10^4

Los valores utilizados para la difusión de Nb en la fase β -Zr fueron extraídos de [HER87b]. A partir de este trabajo se realizó una interpolación entre las distintas composiciones de Nb en Zr, coincidentes con las concentraciones que a c/u de las temperaturas consignadas en la Tabla 9, presentaba la aleación según el diagrama de fases.

TABLA 10

Difusividad del Nb en los BI α/β del Zr-2.5%Nb y su comparación con la difusividad en borde de grano de Zr- α

T (K)	D_{bi}^{Nb} (m^2/s)	D_{bg}^{Nb} (m^2/s)	D_{bi}^{Nb}/D_{bg}^{Nb}
1025	2.3×10^{-11}	2.0×10^{-11}	1.1
975	8.4×10^{-12}	8.0×10^{-12}	1.1
925	2.8×10^{-12}	2.8×10^{-12}	1.0

En la Tabla 10 se puede apreciar que la velocidad de difusión del Nb a lo largo de las interfases α/β del Zr-2.5%Nb es similar a la correspondiente a los BG de Zr- α . Esto no es coincidente con el comportamiento que muestra el Zr, para el cual la difusión en interfases resulta ser entre 100 y 300 veces más rápida que en BG. Similarmente, la relación entre los coeficientes de

difusión en volumen en ambas fases es sólo alrededor de 30 para el Nb mientras está en el orden de 10^4 para Zr.

A continuación en la Tabla 11 se presentan valores de energía de activación y factor de frecuencia para la difusión de Nb en: interfase α/β , BG de Zr (α), volumen de Zr (α) y (β).

TABLA 11

Parámetros de difusión de Nb en los BI α/β del Zr-2.5%Nb, BG de Zr- α y el volumen de las fases α y β .

Fase \ Parámetro	Q (kJ/mol)	D_o, P_o ($m^2/s, m^3/s$)	Ref.
α (volumen)	232	3.0×10^{-5}	[DYM68]
β (volumen)	226	4.8×10^{-4}	[HER87a]
BG	151	4.9×10^{-13}	[DYM91]
BI	165	2.9×10^{-12}	[IRI94]

En la Tabla 11 se puede observar que la energía de activación del Nb en interfases es menor que en cualquiera de las fases intervinientes. De igual forma sucede para el Nb en los BG de Zr- α . El cálculo del valor de Q para la fase β merece la misma aclaración que en el caso del análisis de los datos de Zr (IRI94).

En la Tabla 11 se aprecia que los valores de Q_{bi}^{Nb} muestran un comportamiento "normal" si lo comparamos con cualquiera de los valores de las energías de activación de las fases intervinientes, verificándose asimismo $Q_{bi} > Q_{bg}$.

VI.7 HETERODIFUSIÓN POR BG EN Zr(α), BI EN Zr-2.5%Nb(α/β) Y BG EN Zr-20%Nb(β)

VI.7.1 Difusión de Fe, Co, Ni y Cr en BG de Zr(α)

Como fue visto anteriormente, la difusión de Fe, Co y Ni en el volumen de Zr(α) muestra un comportamiento "anómalo". Fe y Co presentan un gráfico de Arrhenius con una curvatura negativa en correspondencia con lo observado para la autodifusión. El Ni, en principio, presenta una curvatura similar, pero el rango de temperaturas medido es menor.

La difusión de Cr en volumen de Zr (α) en el rango de temperaturas estudiada presenta un gráfico de Arrhenius recto, lo cual implica un comportamiento "normal" frente a la difusión, asociándose un único mecanismo de difusión operante.

Las difusividades de Fe y Co en los BG de Zr(α) fueron determinadas en la Universidad de Münster, Alemania [VIE90c,VIE90b] con mediciones realizadas en cinética B y en particular para el Co se realizaron mediciones en cinéticas B y C en el grupo Difusión del Dpto. Materiales de CNEA (presente trabajo). Los datos que se presentan a continuación para la difusión de Ni [AZA96] y Cr (presente trabajo) en BG de Zr(α) también fueron obtenidos en el grupo Difusión. Todos los difundentes presentaron comportamiento "normal" frente a la difusión en el rango de temperaturas estudiado, en el marco de una determinada cinética de difusión por BG. En la siguiente tabla se encuentran los parámetros obtenidos de cada elemento y los rangos de temperaturas en los que fueron medidos en cinética B.

TABLA 12
Parámetros de difusión de Fe, Co Ni y Cr en BG de Zr- α .

elemento\parámetro	Rango de T (K)	$Q_{bg(ap)}$ (kJ/mol)	P_{obg} (m ³ /s)
Fe	360-700	155	2.1×10^{-5}
Co	450-810	171	5.4×10^{-5}
Ni	500-858	270	8.0×10^{-1}
Cr	550-680	126	4.4×10^{-9}

La difusividad de estos elementos en los BG de Zr- α es sumamente elevada en comparación con sus respectivas difusividades en volumen, motivo por el cual los rangos de mediciones en los que se trabajó con cada elemento involucran temperaturas bajas, sobre todo si se toma en cuenta tanto la temperatura de fusión T_f como la de transformación $T_{\alpha/\beta}$ del Zr.

VI.7.2 Difusión de Co, Ni y Cr en BI de Zr-2.5%Nb(α/β)

En la región bifásica ($\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$) del sistema Zr-2.5%Nb, coexisten dos fases de estructura diferente en las que la difusión de Co, Ni y Cr es elevada. El estudio de la difusión por BI de estos elementos tiene particular importancia en el contexto de verificar si es aún varios órdenes de magnitud mayor que la difusión correspondiente al volumen de las fases independientes

α y β , teniéndose en consideración su ya alta velocidad de difusión en ambas fases.

La característica de difusión rápida de Co, Ni y Cr en BI de Zr-2.5%Nb(α/β), a diferencia de lo que ocurre con los elementos de la matriz, Zr y Nb de difusión más lenta, permitió extender el rango de mediciones hasta temperaturas inferiores a la de transformación ($\alpha_{Zr}+\beta_{Zr}$) $\rightarrow$ ($\alpha_{Zr}+\beta_{Nb}$). Esto se encuentra justificado por el hecho de que a dichas temperaturas, donde la movilidad del Zr y del Nb es despreciable, la morfología de los BI y la composición y estructura de las fases adyacentes no cambia y la difusión de los elementos rápidos Co, Ni y Cr es medible.

Las experiencias de difusión de Co [IRI01], Cr [IRI02] y Ni [DYM91] por BI de Zr-2.5%Nb fueron realizadas en el grupo Difusión de la CNEA. A continuación se analizarán los resultados obtenidos.

En el trabajo [IRI02] se obtuvieron los valores experimentales para la difusión de Cr en BI de Zr-2.5%Nb. En la figura 18 se observa la regresión lineal con la totalidad de los puntos medidos y regresiones lineales en la región de altas temperaturas y en la región de bajas temperaturas. Se evidencia la existencia de dos pendientes en todo el rango de mediciones [615-953]K.

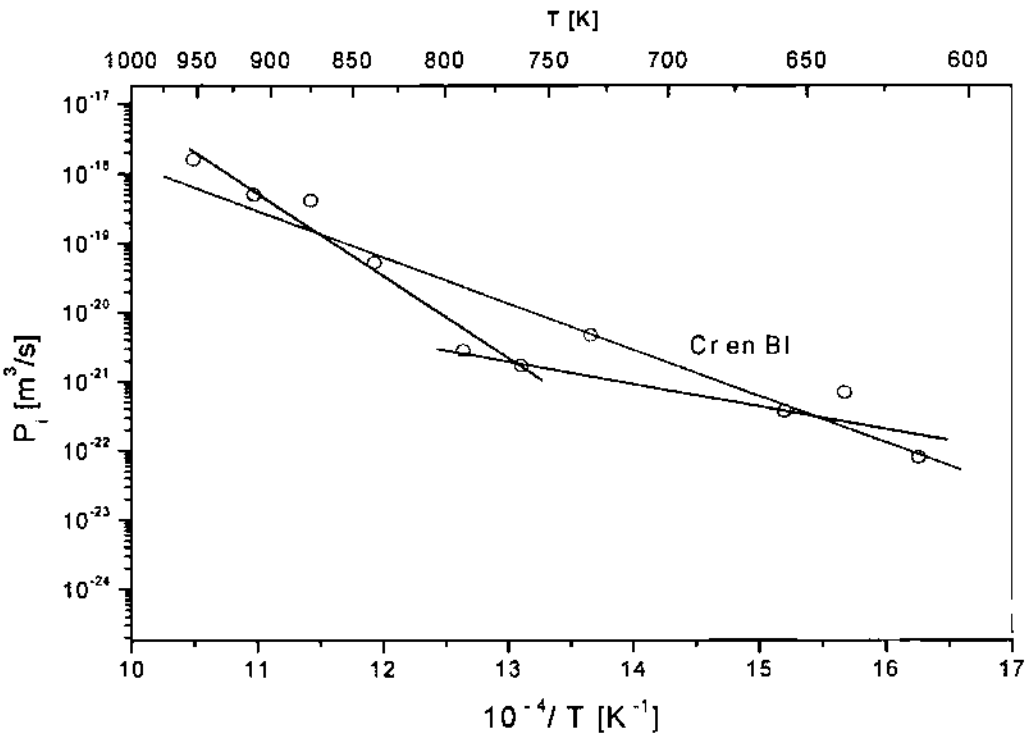


Figura 18. Gráfico de Arrhenius de la difusión de Cr en BI de Zr-2.5%Nb [IRI02].

En el gráfico de Arrhenius de la figura 21 se presentan las regresiones de la totalidad de las mediciones.

Para la difusión de Ni [IRI94], de forma similar a lo analizado para el Cr, se puede observar la marcada desviación del punto de más baja temperatura (ver figura 19).

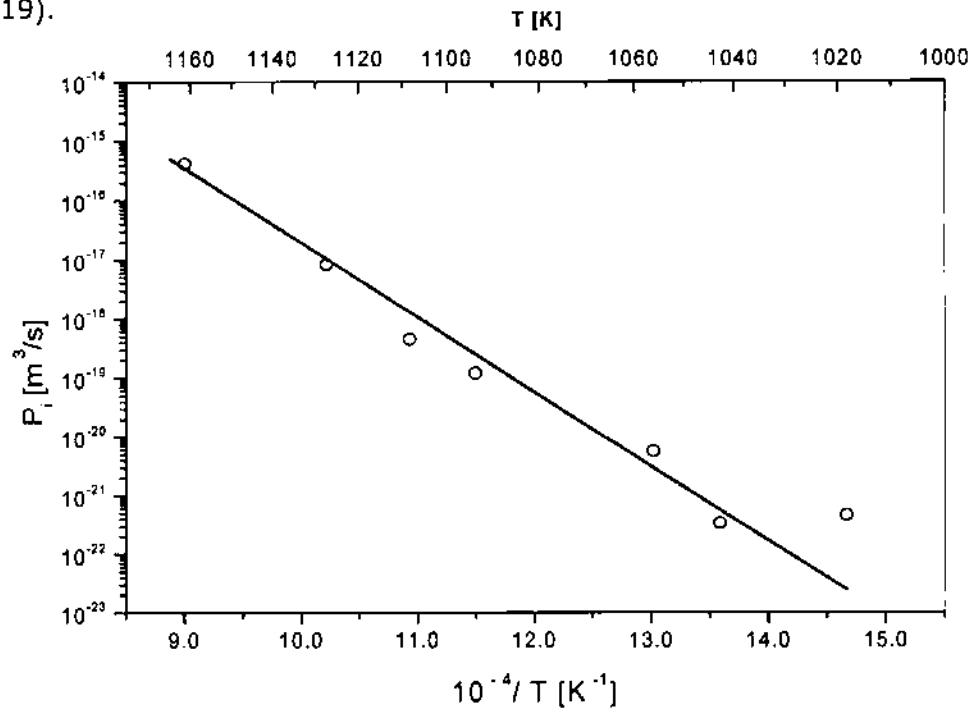


Figura 19. Gráfico de Arrhenius de la difusión de Ni en BI de Zr-2.5%Nb [IRI94].

A diferencia de lo mostrado para la difusión de Ni y Cr, el gráfico de Arrhenius del Co es recto (ver figura 20) mostrando una única pendiente [IRI01].

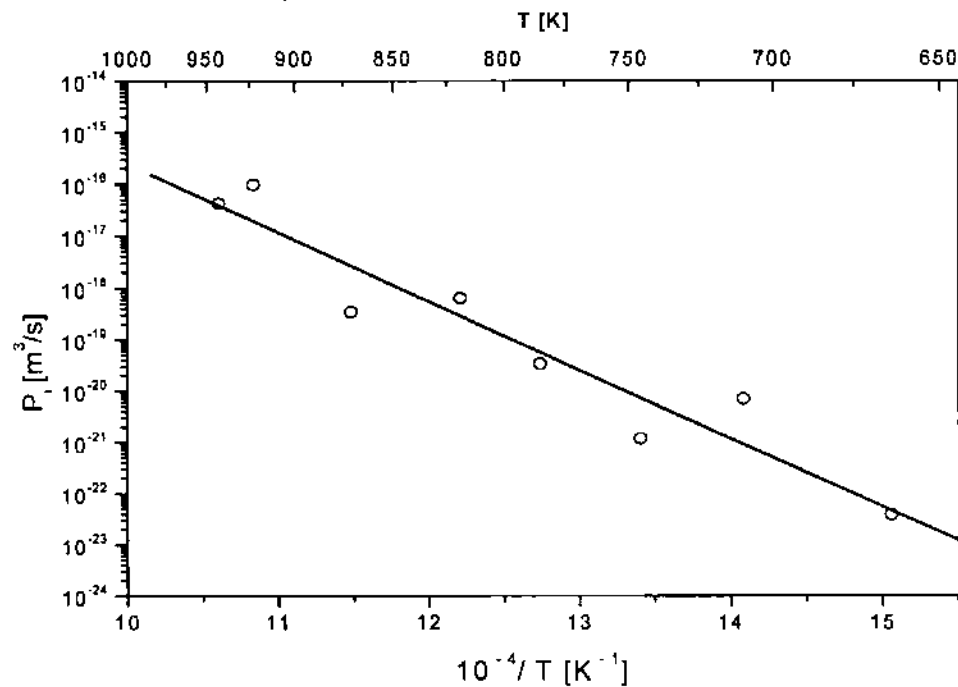


Figura 20. Gráfico de Arrhenius de la difusión de Co en BI de Zr-2.5%Nb [IRI01].

Se conoce la existencia de una significativa segregación en la fase α para elementos como Co y Ni, motivo por el cual se propone que una posible causa de la desviación de los puntos medidos para la difusión de Ni a bajas temperaturas es la influencia de esta segregación. Téngase presente también que si bien se toma la fase β como representativa de la matriz frente a la difusión, la fase α (que es la que involucra la segregación) es la mayoritaria.

Para el caso del Cr el argumento anteriormente planteado no resulta válido ya que quedó evidenciado que este soluto tiene una baja segregación en BG de Zr- α . Asimismo se debe tener presente que la existencia de dos pendientes queda claramente evidenciada en las mediciones de la difusión de Cr debido a que las mismas se realizaron en un rango más extenso de temperaturas. Por otra parte se debe considerar que las mediciones a temperaturas más bajas se encontraban marcadamente alejadas de la temperatura de transformación monotectoide (893K, ver sección "sistema Zr-Nb"); esto podría dar origen a cierto movimiento de las interfases. Sin embargo sería esperable, que de existir, el movimiento no sea importante dado que la difusión de Cr es mucho más rápida que la autodifusión de Zr y Nb por las mismas interfases, y los tiempos necesarios de los tratamientos térmicos, suficientes para el movimiento medible de este soluto, no se consideran significativos para generar un cambio en las morfologías de los BI, asociado esto último a la velocidad de autodifusión de Zr y Nb.

Para el Co la situación es distinta en el rango de temperaturas estudiado, no manifestándose desviación alguna en su gráfico de Arrhenius. Conociendo que este material segrega en la fase α , las mediciones indicarían que dicha segregación comenzaría a manifestarse a temperaturas inferiores que las involucradas en las mediciones presentadas.

En la figura 21 se presentan las interpolaciones realizadas a partir de mediciones experimentales de auto y heterodifusión por BI en Zr-2.5%Nb.

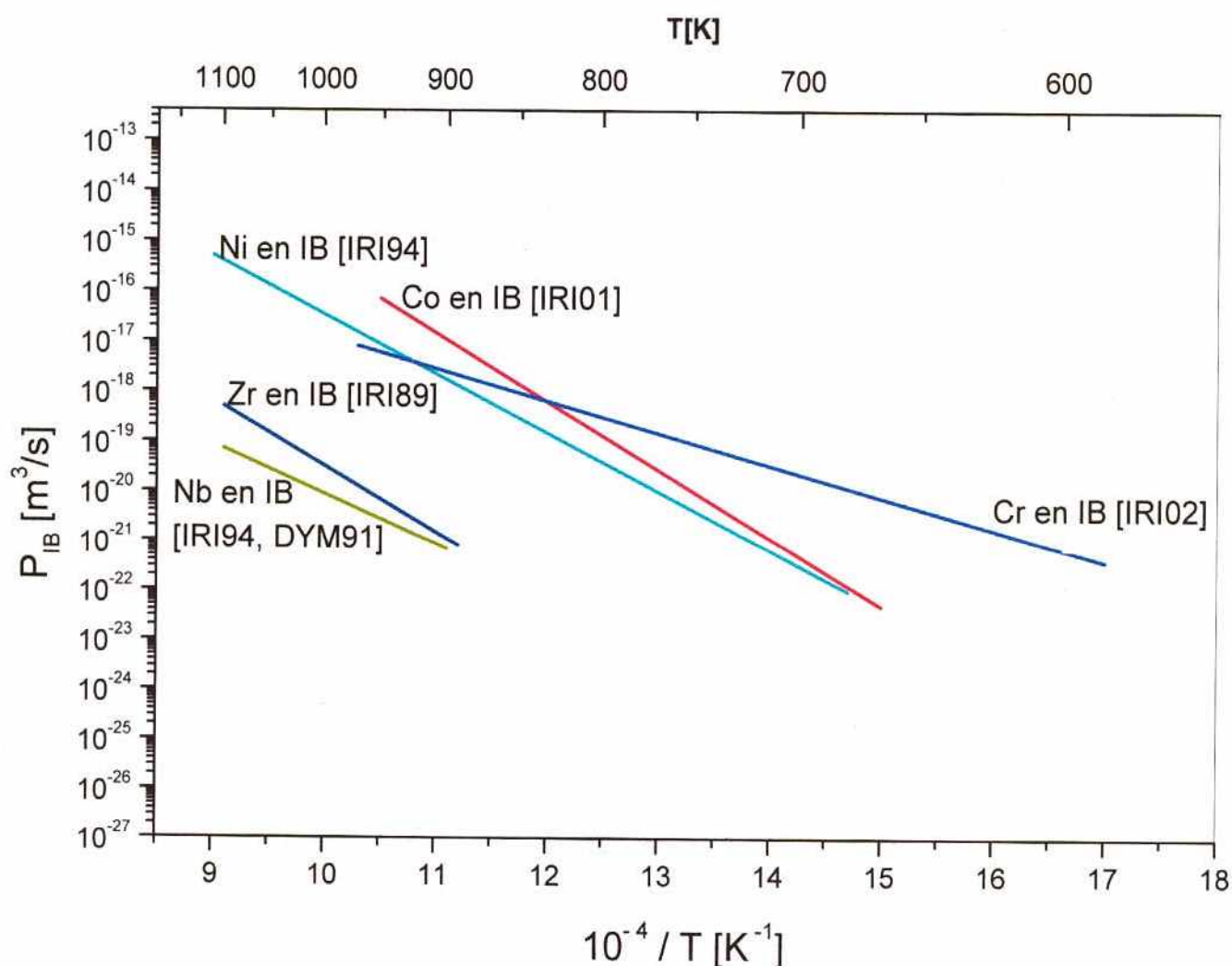


Figura 21. Auto y heterodifusión de Cr, Co y Ni en BI de Zr-2.5%Nb.

Las mediciones de heterodifusión de los elementos mostrados en la figura 21, a temperaturas superiores a 850K, muestran al Co como el elemento que difunde más rápidamente, siendo su velocidad de difusión alrededor de tres órdenes de magnitud superior a la autodifusión de Zr, y alrededor de cuatro órdenes de magnitud superior a la autodifusión de Nb. El comportamiento frente a la difusión de Co y Ni en BI de Zr-2.5%Nb resulta altamente similar, la diferencia entre sus velocidades de difusión es menor a un orden de magnitud. El Cr, a temperaturas superiores a 830K, presenta un comportamiento similar al de los otros solutos, sin embargo a temperaturas inferiores se manifiesta claramente con velocidades de difusión más elevadas.

Los parámetros de difusión obtenidos y el rango de temperaturas estudiado se muestran en la siguiente tabla.

TABLA 13

Parámetros de difusión de Co, Ni y Cr en BI de Zr-2.5%Nb.

elemento\parámetro	Rango de T (K)	$Q_{bl(ap)}$ (kJ/mol)	P_{obl} (m ³ /s)
Co	664-943	254	5×10^{-3}
Ni	682-1111	210	2.1×10^{-6}
Cr	615-953	133	4.2×10^{-11}

VI.7.3 Difusión de Co y Cr en BG de Zr-20%Nb (β)

En el presente trabajo se realizaron mediciones de las difusividades de Co y Cr en BG de Zr-20%Nb. Estas mediciones, si bien involucraron tratamientos térmicos a temperaturas inferiores a la de la transformación monotectoide, fueron realizadas en tiempos de recocidos considerados cortos para la existencia de un cambio en la morfología del material base (hecho corroborado experimentalmente), asociado esto último a la autodifusión. Un estudio pormenorizado de los procesos de transformación ($\beta\text{Zr} \rightarrow \alpha\text{Zr} + \beta\text{Nb}$) puede verse en [AUR03]. En nuestro caso, los resultados mostrados en el capítulo IV, indican que si bien se detecta esta transformación mediante difracción de RX, ésta no genera caminos rápidos continuos competitivos con los de los antiguos bordes de grano de la fase Zr-20%Nb ($\beta\text{-ZrNb}$). Para el caso de la difusividad de Co, la diferencia de solubilidades entre la fase α y β , hace que esta última sea la participante principal en el proceso de difusión general por cinética B.

Tanto el Co, como el Cr presentaron gráficos de Arrhenius rectos, asociándose a esto un único mecanismo de difusión operante. La relación entre sus respectivas difusividades en BG y en volumen de Zr-20%Nb resultaron alrededor de 10^6 , en concordancia con lo que predice la teoría por caminos rápidos. Estas mediciones (en volumen y en BG), presentadas en un gráfico tipo Arrhenius anteriormente, pudieron compararse a partir de considerar $\delta = 5 \times 10^{-10} \text{m}$ y suponer un factor de segregación próximo a la unidad.

Los parámetros de difusión obtenidos y el rango de temperaturas estudiado se muestran en la siguiente tabla.

TABLA 14

Parámetros de difusión de Co y Cr en BG de Zr-20%Nb

elemento\parámetro	Rango de T (K)	$Q_{bg(ap)}$ (kJ/mol)	P_{obg} (m ³ /s)
Co	710-875	194	7.5×10^{-9}
Cr	752-1000	143	5.7×10^{-10}

Para realizar un análisis conjunto, a continuación se presenta un gráfico de Arrhenius con toda la información existente al momento, sobre la difusión por BG y BI en Zr(α), Zr-2.5%Nb(α/β) y Zr-20%Nb(β).

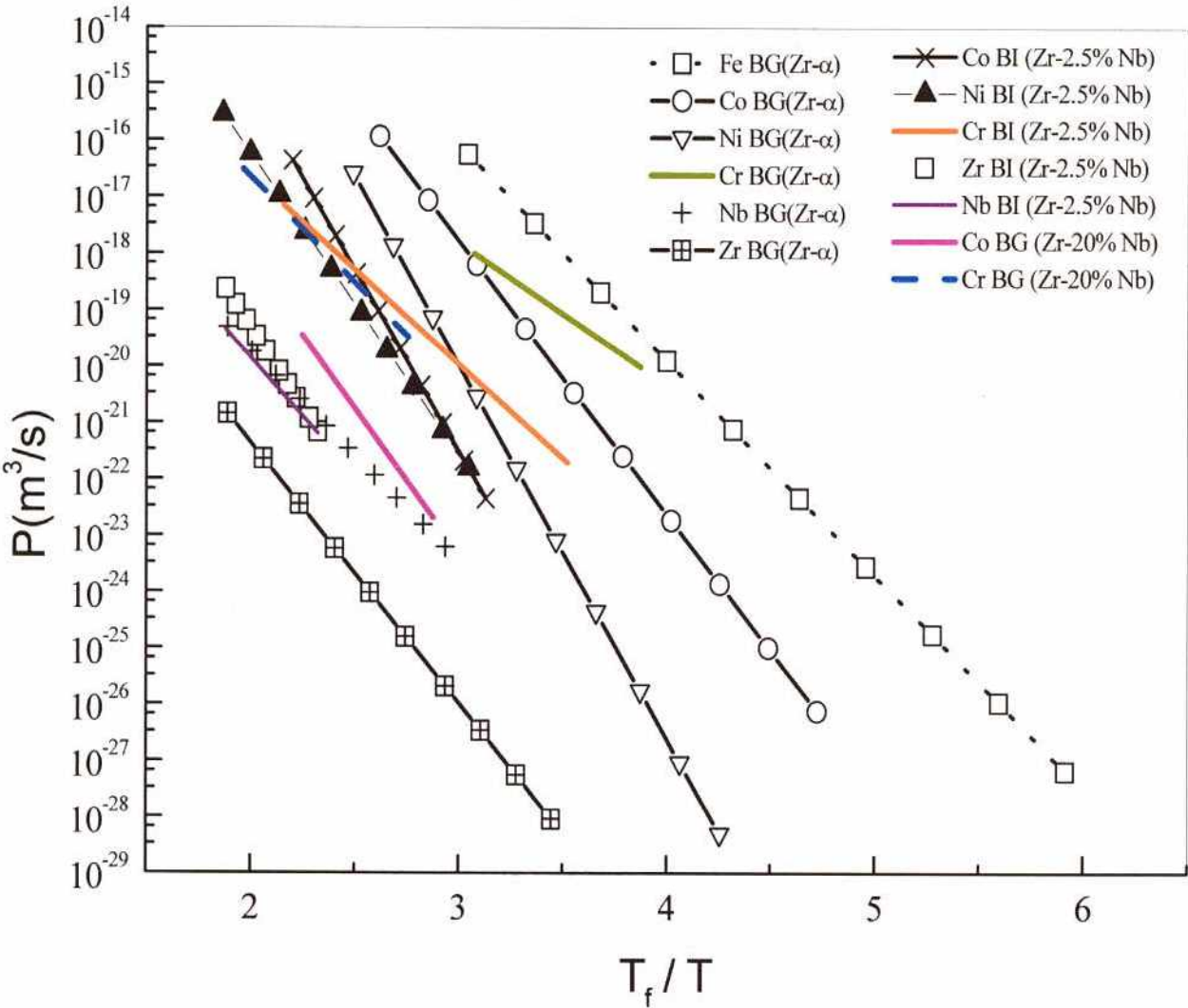


Figura 22. Coeficientes de difusión aparente de auto y heterodifusión en BG de Zr(α) y Zr-20%Nb(β) y BI de Zr-2.5%Nb(α/β).

Se presentan a continuación, a una temperatura en donde existen mediciones de la mayoría de los sistemas en análisis (900K, $T_f/T \approx 2.3$),

velocidades de migración aparentes en un rango de temperaturas coincidente, de Fe [HER90], Co [VIE90b], [Presente trabajo], [IRI01], Ni [AZA96] [IRI94] y Cr [Presente trabajo], [IRI02] en BG y BI (Tabla 15, 16 y 17).

TABLA 15

Difusividades aparentes de difusores ultra-rápidos en Zr- α .

T (K)	$P_{bg-\alpha}^{Fe} (m^3/s)$	$P_{bg-\alpha}^{Co} (m^3/s)$	$P_{bg-\alpha}^{Ni} (m^3/s)$	$P_{bg-\alpha}^{Cr} (m^3/s)$
900	2.1×10^{-14}	5.7×10^{-16}	1.7×10^{-16}	2.1×10^{-16}

TABLA 16

Difusividades aparentes de difusores ultra-rápidos en Zr-2.5%Nb.

T (K)	$P_{bl}^{Co} (m^3/s)$	$P_{bl}^{Ni} (m^3/s)$	$P_{bl}^{Cr} (m^3/s)$
900	8.9×10^{-18}	1.4×10^{-18}	7.9×10^{-19}

TABLA 17

Difusividades aparentes de difusores ultra-rápidos en Zr-20%Nb β .

T (K)	$P_{bg-\beta}^{Co} (m^3/s)$	$P_{bg-\beta}^{Cr} (m^3/s)$
900	4.0×10^{-20}	2.6×10^{-18}

Como ha quedado expresado, la comparación de las velocidades de difusión de los elementos Fe, Co y Ni en los BG y BI queda restringida, en un primer momento, a una comparación relativa de los coeficientes aparentes de difusión y no a los coeficientes de difusión en BG o BI propiamente dicho.

A continuación se presentarán en conjunto los parámetros de difusión aparente.

TABLA 18

Parámetros de difusión aparente de Fe, Co y Ni en BG de Zr- α y Zr-20%Nb y BI de Zr-2.5%Nb.

Parám. Ap./elem	Fe	Co	Ni	Cr
$Q_{bg-\alpha}$ (kJ/mol)	155 [VIE90c]	171[VIE90b] [Presente trabajo]	270[AZA96]	126 [Presente trabajo]
Q_i (kJ/mol)	-	254 [IRI01]	210[IRI94]	133[IRI02]
$Q_{bg-\beta}$ (kJ/mol)	-	194 [Presente trabajo]	-	143 [Presente trabajo]
$P_{obg-\alpha}$ (m ³ /s)	2.1×10^{-5}	5.4×10^{-6}	8.0×10^{-1}	4.4×10^{-9}
P_{oi} (m ³ /s)	-	5.0×10^{-3}	2.1×10^{-6}	4.2×10^{-11}
$P_{obg-\beta}$ (m ³ /s)	-	7.5×10^{-9}	-	5.7×10^{-10}

Para la difusión de Nb y Zr por BG/BI se puede apreciar en el gráfico de la figura 22 que sus respectivas velocidades disminuyen (Zr) o se mantienen (Nb) con el agregado de Nb, lo que muestra a la difusión de Nb como menos sensible a la variación del contenido de Nb.

VI.7.4 BG Zr- α

La velocidad de difusión de Fe, Co, Ni y Cr en BG de Zr- α es alrededor de 6 a 10 órdenes de magnitud superior a la velocidad de autodifusión de Zr en los mismo BG y alrededor de 3 a 8 órdenes de magnitud superior a la difusión de Nb en BG de Zr- α . Remitiéndonos a los valores experimentales de los P_{bg} mostrados en la figura 22 para la difusión en BG de Zr- α , la mayor velocidad correspondería al Fe. Sin embargo las velocidades de estos solutos se consideran extremadamente elevadas, lo cual conduce a suponer que los valores de los coeficientes de difusión en borde de grano propiamente dicho, se encontrarían enmascarados. Como una de las causas posibles se plantea la fuerte segregación de estos elementos en BG. Para el caso del Co la importante segregación fue calculada a partir de mediciones realizadas en cinética de difusión B y C. Para el Cr, en correspondencia con su significativa solubilidad en la matriz de Zr- α , las mediciones en ambas cinéticas

permitieron observar una baja o prácticamente inexistente segregación de este soluto en BG; por lo cual no existiría la posibilidad de una sobreestimación del coeficiente de difusión en BG.

Las elevadas velocidades de difusión de Fe, Co, Ni y Cr por BG (más allá que la fuerte segregación comprobada en el caso del Co y Fe pueda justificar al menos 3 órdenes de magnitud) al ser comparadas con las velocidades de autodifusión en BG, en donde opera un mecanismo de vacancias, llevan a proponer un mecanismo parcialmente intersticial de difusión por BG para estos solutos ultra-rápidos.

VI.7.5 BI α/β del Zr-2.5%Nb

Los datos de las mediciones de Co, Ni y Cr en BI (α/β) de Zr-2.5%Nb son similares, difiriendo sus velocidades de difusión alrededor de un orden de magnitud en los alrededores de 900K ($T_f/T \sim 2.3$). Al compararlas con la difusión de Zr y Nb (con velocidades de difusión análogas entre ambas) en los mismos BI, la relación es de 10^4 , lo cual lleva a proponer para estos solutos un mecanismo de difusión de tipo parcialmente intersticial también para estos bordes.

La comparación de los valores de los coeficientes de difusión en BI con las correspondientes difusividades en volumen de ambas fases, no resulta inmediata. En el caso de la heterodifusión de elementos ultra-rápidos, tanto en BI como en BG, la obtención del valor de $D_{bi,bg}$ no es directa dado que la segregación del elemento difundente en los BG o BI, en algunos casos, no es despreciable, ni fácil de calcular. Tanto el Co como el Ni presentan una muy baja solubilidad en fase α , lo cual iría en correspondencia con una fuerte tendencia a la segregación en regiones bidimensionales de la matriz, como los BG en Zr- α . Cuando la matriz está constituida por la fase α y por la fase β , la relativamente alta solubilidad de los elementos difundentes estudiados en esta estructura bcc, hace que puedan difundir sin problemas de saturación tanto en el volumen de la fase β como intercambiar posiciones desde la interfase hacia la matriz, verificándose una continuidad entre la concentración de la región del borde y la fase adyacente. Es decir que en los BI la existencia de la fase β inhibe la fuerte segregación del difundente en los bordes. Para realizar la comparación de los D_{bi} de los diferentes elementos estudiados con coeficientes de autodifusión en volumen, en BG y BI, se

supone para los resultados de heterodifusión en BI un factor de segregación igual a uno, teniendo presente la forma anteriormente planteada en que afectaría a la difusión la existencia de la fase β . Sólo de esta manera es posible la comparación y la suposición se considera válida.

VI.7.5.1 Ni en BI α/β

La difusión de Ni por interfases es 5 órdenes de magnitud mayor que la correspondiente a la difusión de Ni en el volumen de la fase β -ZrNb, tomada la misma como representativa de la matriz (ver Tabla 19).

A continuación se presentan para su comparación en una tabla, los valores de las difusividades de Ni en BI α/β y en volumen de la fase β -ZrNb de la aleación Zr-20%Nb.

TABLA 19

Difusión de Ni en volumen de Zr-20%Nb y BI α/β dei Zr-2.5%Nb.

T (K)	$D_B^{Ni} (m^2/s)[AZA96]$	$D_{bi}^{Ni} (m^2/s)[IRI89b, IRI89c]$
1025	5.1×10^{-13}	8.4×10^{-8}
975	2.2×10^{-13}	2.4×10^{-8}
925	8.4×10^{-14}	5.8×10^{-9}

VI.7.5.2 Co en BI α/β

La difusión de Co por interfases es 7 órdenes de magnitud mayor que la correspondiente a la difusión de Co en el volumen (ver Tabla 20).

A continuación se presentan en la siguiente tabla los valores de las difusividades de Co en BI α/β y en volumen de la fase β -ZrNb.

TABLA 20

Difusión de Co en volumen de Zr-20%Nb y BI α/β del Zr-2.5%Nb.

T (K)	$D_{\beta}^{Co} (m^2/s)$ [IRI01]	$D_{bi}^{Co} (m^2/s)$ [IRI01]
1025	2.1×10^{-13}	1.1×10^{-6}
975	7.8×10^{-14}	2.4×10^{-7}
925	2.5×10^{-14}	4.4×10^{-8}

Téngase presente que para la difusión de Co en BI se tomó como representativa de la difusión en volumen a la fase β -ZrNb de la aleación Zr-20%Nb.

VI.7.5.3 Cr en BI α/β

La difusión de Cr por interfases es entre 5 y 6 órdenes de magnitud mayor que la correspondiente a la difusión de Cr en volumen (ver Tabla 21).

A continuación se presentan en la siguiente tabla los valores de las difusividades de Cr en BI α/β y en volumen de la fase β de Zr puro.

TABLA 21

Difusión de Cr en volumen de Zr- β y BI α/β del Zr-2.5%Nb.

T (K)	$D_{\beta}^{Cr} (m^2/s)$ [NIC79]	$D_{cr}^{bi} (m^2/s)$ [IRI02]
1025	4.0×10^{-14}	1.3×10^{-8}
975	1.7×10^{-14}	5.8×10^{-9}
925	6.6×10^{-15}	2.4×10^{-9}

En la tabla anterior se tomó como representativa de la difusión de Cr en la fase β a la matriz de Zr puro. Esto se encuentra fundamentado en el comportamiento observado para la difusión de otros elementos rápidos (Co y Ni), que no presentan diferencias significativas frente a la difusión en la matriz de Zr, fase β , con diferentes contenidos de Nb (ver figura 13 del presente capítulo).

En la figura 22 puede apreciarse que la difusión de Co, Ni y Cr por BI es alrededor de 4 órdenes más rápida que la difusión de Zr y Nb por esos mismos bordes. La relación entre la difusión de estos solutos en BI y en

volumen muestra para todos los casos (tomando la fase β como representativa de la matriz frente a la difusión): $D_l/D_v \approx 10^5\text{-}10^6$. Esto indica que a pesar de tratarse de difusores rápidos en volumen de Zr- α y Zr- β , las interfaces constituyen caminos rápidos para la difusión. En este punto aparece la respuesta a uno de los interrogantes significativos de estas investigaciones: verificar que los BI de un material en el que un difundente es ultra-rápido en la matriz, se comportan acelerando los procesos difusivos en la manera usual.

VI.7.6 BG (β) en Zr-20%Nb

Los datos de las mediciones de la difusión de Co y Cr en BG de Zr-20%Nb, fase β , muestran al Cr con velocidades de difusión más elevadas; siendo entre 1 y 2 órdenes de magnitud más rápido que el Co. Al comparar sus respectivas difusividades en los BG con las correspondientes al volumen en la fase β , los BG se manifiestan como caminos rápidos para la difusión de estos solutos, siendo 4 órdenes de magnitud superior la difusión por BG en el caso del Co (Tabla 22) y entre 5 y 6 órdenes para el caso del Cr (Tabla 23).

TABLA 22

Difusión de Co en volumen y en BG de Zr-20%Nb, fase β -ZrNb.

T (K)	$D_{\beta}^{Co} (m^2/s)$ [IRI01]	$D_{Co}^{bg} (m^2/s)$ [Presente Trabajo]
1025	2.1×10^{-13}	1.9×10^{-9}
975	7.8×10^{-14}	5.8×10^{-10}
925	2.5×10^{-14}	1.6×10^{-10}

TABLA 23

Difusión de Cr en volumen de Zr- β y en BG de Zr-20%Nb, fase β -ZrNb.

T (K)	$D_{\beta}^{Cr} (m^2/s)$ [NIC79]	$D_{bg}^{Cr} (m^2/s)$ [Presente Trabajo]
1025	4.0×10^{-14}	5.4×10^{-8}
975	1.7×10^{-14}	2.2×10^{-8}
925	6.6×10^{-15}	8.6×10^{-9}

VI.7.7 INFLUENCIA DEL FACTOR DE SEGREGACIÓN Y EL CONTENIDO DE Nb

Mediciones realizadas en cinéticas B y C en Zr- α permitieron clarificar el efecto de la segregación en esta matriz. Es de esperar que solutos con baja solubilidad en la matriz presenten una marcada tendencia a la segregación en los BG. Para el caso del Co esto fue corroborado experimentalmente en esta tesis. Asimismo sería de esperar un comportamiento similar para Fe y Ni, cuyas solubilidades en Zr, fase α , resultan insignificantes (en el caso del Fe menor a 0.03at. %). Asumiendo que estos tres elementos se comportan de forma similar frente a la difusión por BG (recuérdese también las similitudes entre sus radios atómicos, solubilidad y velocidades de difusión en volumen de Zr- α presentados en la sección de antecedentes), los coeficientes de difusión aparente medidos para estos solutos estarían afectados por un factor de segregación que implicaría una sobreestimación, de al menos tres órdenes de magnitud (ver figura 2, caso Co) a bajas temperaturas, de las velocidades “reales” de difusión por BG. En el caso del Cr (diferenciado del Fe, Co y Ni, tanto en solubilidad en la matriz α , radio atómico claramente mayor y velocidades de difusión en volumen de Zr entre 2 y 3 órdenes de magnitud inferiores) quedó manifestado experimentalmente en el presente trabajo que no presenta tendencia a la segregación.

La segregación de Co, Ni y Cr en los BI (α/β) de Zr-2.5%Nb y de Co y Cr en los BG de Zr-20%Nb (β) aparece evidenciada como poco significativa, esperable por los valores de solubilidad de estos elementos en la fase β . En efecto, esto se ve sustentado por el hecho que en la autodifusión de Zr en Zr (α), la relación entre P_{bg} / δ y los coeficientes de difusión en volumen es entre 10^5 - 10^6 , con la certeza de un factor de segregación igual a uno.

En la Tabla 24 se presentan las energías de activación, propiamente de la difusión por camino rápido, correspondientes a cada soluto en los tres materiales estudiados. Estos valores, en principio, no estarían afectados por la segregación. Para los bordes de interfase Zr-2.5%Nb se considera una fase β actuando preferencialmente en el proceso difusivo, suponiendo que la misma evita la existencia de segregación. Para bordes de grano de Zr (α) se realizaron mediciones en cinética C, lo cual permite dejar de lado la influencia de la segregación. Finalmente para bordes de grano de Zr-20%Nb (β) se acepta que la fase β no se encuentra afectada por la segregación.

Observando las columnas de la Tabla 24, es posible apreciar una alta similitud de las energías de activación de cada elemento en los diferentes caminos rápidos. Esto implicaría, en primera aproximación, que la existencia de segregación estaría afectando directamente los valores, obtenidos en cinética B, de las energías de activación aparentes de los procesos difusivos. La diferencia más marcada (60kJ/mol) la presenta el Co. Se debe tener presente también, que se utilizó el mismo material matriz para las mediciones realizadas en cinética B y C.

TABLA 24

elem./parám.	$Q_{bl-\alpha/\beta}$ (kJ/mol)	$Q_{bg-\beta}$ (kJ/mol)	$Q_{bg-\alpha}$ (kJ/mol)
Zr	228	-	188
Nb	165	-	151
Co	254	194	233
Cr	133	143	137
Ni	210		270(*)

(*) valor correspondiente a energía de activación aparente. Cinética B.

La Tabla 24 muestra algunos aspectos importantes de destacar, los cuales se mencionarán a continuación. Es conocido el hecho que la energía de activación en procesos de difusión por BI es, por lo general, ligeramente superior a la correspondiente a bordes de grano. Esto suele fundamentarse en el hecho que los bordes de interfase, formados por lo general por nucleación y crecimiento, permiten una adaptación de los bordes superior a la de los bordes de grano, resultando una estructura, en muchos casos, más coherente con las matrices adyacentes. Lo anteriormente mencionado puede verse en la Tabla 24, donde se verifica para Zr, Nb y Co. Resulta particularmente importante para el caso de los procesos sustitucionales, como el caso del Zr y del Nb, donde la diferencia es entre un 10 y 20 %. En el caso de los elementos rápidos, este comportamiento parece ser algo más errático. En efecto, el Co parece mantener este comportamiento, con una diferencia ligeramente inferior al 10%, al comparar los bordes de grano de la fase α con los bordes de interfase del Zr-2.5%Nb y mayor si consideramos la aleación Zr-20%Nb (β). En el caso del Cr, parece no detectarse diferencia en las energías de activación de los distintos bordes considerando el error experimental con que se trabaja. Esto es, la energía de activación del Cr no parece detectar cambio entre borde de grano y de interfase.

Por otra parte, si analizamos el caso particular del Ni, tenemos el problema que, al no tener datos de su difusión en BG de Zr (α) en cinética C sino en cinética B, el valor experimental disponible es el correspondiente a los valores de los coeficientes aparentes de difusión y no a los coeficientes de difusión en los bordes de grano propiamente dichos. No obstante, una razonable aproximación puede efectuarse: en primera medida, en el caso de los bordes de interfase del Zr-2.5%Nb, la presencia de la fase β induciría a suponer un factor de segregación próximo a la unidad, al igual que lo considerado para la difusión de Co y Cr, con lo cual el valor de Q_{bi} (α/β) para el Ni, presentado en la Tabla 24, no se encontraría afectado por la segregación. En el caso de la difusión por los bordes de grano de Zr (α), y en virtud del rango de temperaturas involucrado (temperaturas lo suficientemente altas como para la existencia de una cinética tipo B), la segregación debería tomar un valor aproximadamente constante. La energía de activación aparente para la difusión de Ni en BG de Zr (α) obtenida en régimen de tipo B es, contrariamente a lo que sucede para el Cr y el Co medidos también en cinética B, superior a la energía de activación para la difusión por BI (compárese los valores de energías de activación presentados en Tabla 18 y 24). No obstante, al no existir mediciones de Ni en cinética tipo C, la discusión sobre los valores de la energía de activación queda restringida al valor aparente de la misma, no pudiéndose extraer conclusiones definitivas.

VI.7.7.1 La segregación en bordes de grano y su relación con el transporte neto de masa

La posibilidad de efectuar mediciones en cinéticas B y C, permite, por el lado de la primera de ellas, analizar el transporte neto de masa o transporte volumétrico $P_{bg} = s\delta D_{bg}$, donde aparece indisolublemente ligado el factor de segregación, y por la cinética C, la medición directa del coeficiente de difusión en BG propiamente dicho, D_{bg} . El pasaje de una cinética a otra, al mantener constante la estructura, es decir, estar difundiendo en el mismo tipo de borde, depende exclusivamente de la temperatura de tratamiento térmico y del tiempo de recocido (esto fue analizado en la sección "cinéticas de difusión"). Es por eso, que, a una dada temperatura, se podría pasar de una cinética a otra variando exclusivamente el tiempo de tratamiento térmico. En base a esta última información es que trataremos, en los párrafos que siguen, de relacionar las diferencias entre las energías de activación obtenidas en cada una de las cinéticas, como así también ciertas desviaciones que se aprecian en algunos gráficos de Arrhenius.

Se conoce de la literatura que en sistemas en donde existe segregación, la energía de activación aparente (mediciones en cinética B) es menor que la energía de activación para el proceso difusivo propiamente en BG (mediciones en cinética C). Esto conduce a inferir, en primera aproximación, que al existir segregación, el movimiento atómico a lo largo del borde se encuentra de alguna manera facilitado. Analicemos algunos aspectos importantes:

Sabemos que, de la definición del factor de segregación: $s = c_{bg}/c_v$, el valor del mismo depende de la posibilidad de ocupación de los átomos difundentes, en el borde y de la concentración en volumen admitida por la matriz. Si el factor de segregación generara que el valor c_{bg} fuera constante en todo el ancho del borde de grano δ , las velocidades de migración medidas en ambas cinéticas deberían detectar por igual al factor de segregación s (como una concentración alta y dependiente exclusivamente de la morfología del borde a una dada temperatura) y originar, por consecuencia las mismas energías de activación, ya que las hipótesis de Fisher, Whipple o Suzuoka indican que los coeficientes de difusión por borde y por volumen son magnitudes independientes. Es por eso que postulamos:

a) Los planos segregados, cuando el tiempo de tratamiento térmico es lo suficientemente elevado como para estar en un régimen tipo B a bajas temperaturas, no ocupan la totalidad del espesor del borde de grano, sino que solo involucran regiones laterales del mismo, tal como lo muestra la figura 23.

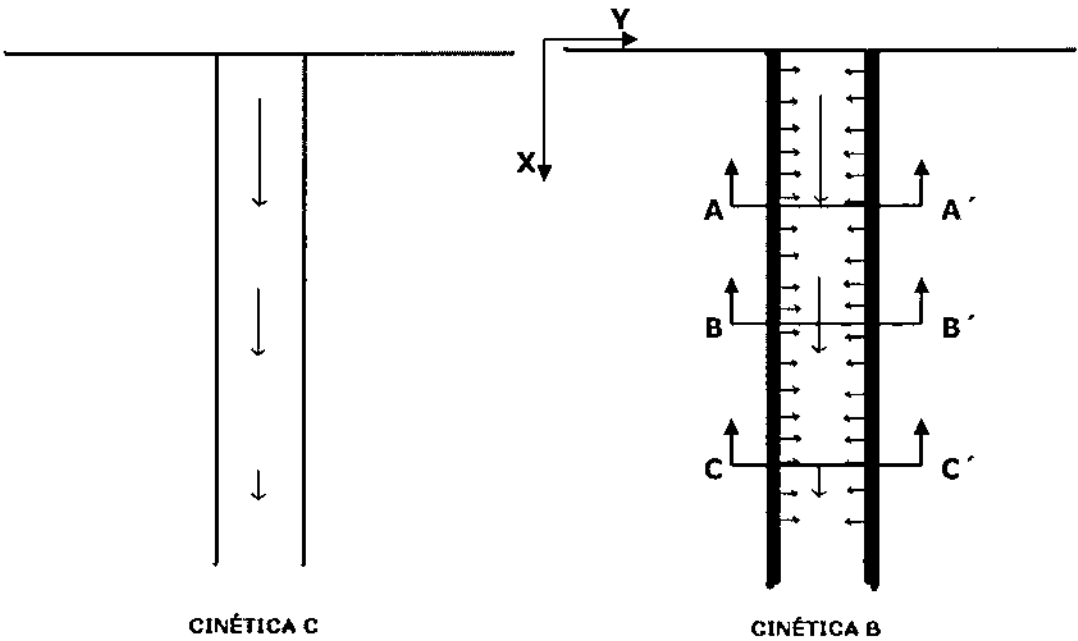


Figura 23. Esquema de la difusión a lo largo de bordes de grano. Influencia de la segregación.

- b) Si el tiempo de tratamiento térmico fuera sensiblemente menor, no hay segregación; pues los átomos difundentes se mueven por el interior del BG sin llegar a los planos sensibles a la segregación. Es la cinética C.
- c) En el caso de existir segregación, se genera dentro del borde un gradiente de concentración entre la zona segregada y el centro mismo del borde, que aumenta el flujo neto de materia detectado al analizar la concentración del difundente.
- d) Este flujo de materia depende de dos gradientes; por un lado el natural gradiente proveniente de la superficie depositada de la probeta, y por otro lado del gradiente "lateral" entre la zona segregada y el centro del BG, ver figura 24 (a). Al considerar la superposición de ambos, se genera un aumento neto de la concentración de difundente a una profundidad determinada, y por ende, un aumento en los valores de los coeficientes de difusión aparentes. Finalmente esto dará lugar a que el gráfico de Arrhenius de los P_{bg} muestre una menor pendiente en el caso de mediciones en cinéticas de tipo B que en el caso de cinética de tipo C. En esta última cinética, los planos adyacentes al BG no son segregados o bien, en caso de estar segregados, este flujo lateral no es significativo por los tiempos involucrados.

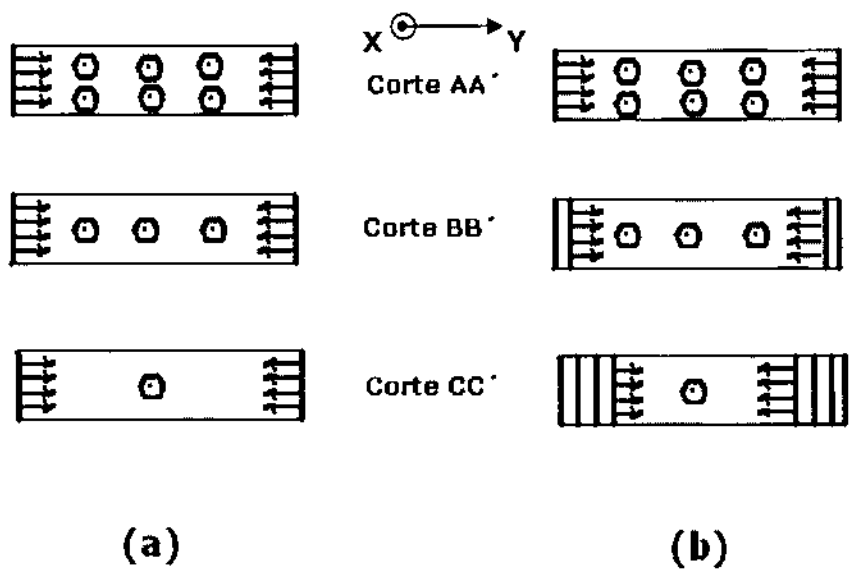


Figura 24. Esquema de la difusión lo largo de bordes de grano. Concentración de difundente en diferentes capas de la muestra; la profundidad de penetración crece en el sentido del eje X. Influencia de la segregación. (a) factor de segregación constante; (b) factor de segregación creciente.

e) Si a medida que la temperatura disminuye se produce una sensible disminución de la solubilidad del material (como en los casos de Zr-Co, Zr-Fe y Zr-Ni y en mucha menor medida Zr-Cr), se genera un natural aumento del factor de segregación, con una posible sobresaturación de los planos segregados del borde, o bien un aumento del número de planos involucrados hacia el centro del mismo (saliendo de un comportamiento lineal tipo Henry). Esto genera, de igual manera, un aumento adicional del gradiente de concentración "lateral", sea por aumento de la concentración del plano (sobresaturación) o por la disminución del denominador en la expresión: $\delta c/\delta y$, lo cual explicaría la desviación de la linealidad que se verificó experimentalmente en [VIE90b], precisamente en la región donde la solubilidad de Co en fase alfa comienza a disminuir significativamente.

Los argumentos expuestos anteriormente pretenden establecer un marco más fenomenológico que termodinámico al proceso de migración a lo largo de bordes de grano o interfase, basado en el hecho de dos flujos no competitivos sino complementarios. El decaimiento de estos flujos a medida que penetramos en el borde de grano, no es uniforme, ya que el lateral debido a la segregación prepondera más fuertemente a medida que nos alejamos de la superficie de la probeta, ver figura 24 (b). Esto redundaría en energías aparentes de difusión muy bajas, lo que se puede apreciar en la expresión:

$$P(T) = 2.3 \times 10^{-16} \cdot \exp\left(\frac{-64.5 \text{ KJ/mol}}{RT}\right) (m^3/s),$$

obtenida de la regresión lineal de los puntos de más bajas temperaturas de cinética B de [VIE90b] y el presente trabajo.

VI.7.7.2 Influencia del agregado de Nb

Para analizar aisladamente el efecto del agregado de Nb frente a la difusión de Zr, Nb, Co y Cr, se presenta a continuación un gráfico de Arrhenius (figura 25) en donde la segregación no aparece como factor modificante. Para el caso del Co y Cr en BG de Zr- α esto se pudo lograr por las mediciones realizadas a bajas temperaturas en cinética C, y en el caso de los caminos rápidos en las matrices de Zr-2.5%Nb y Zr-20%Nb se considera válido la suposición $s \approx 1$.

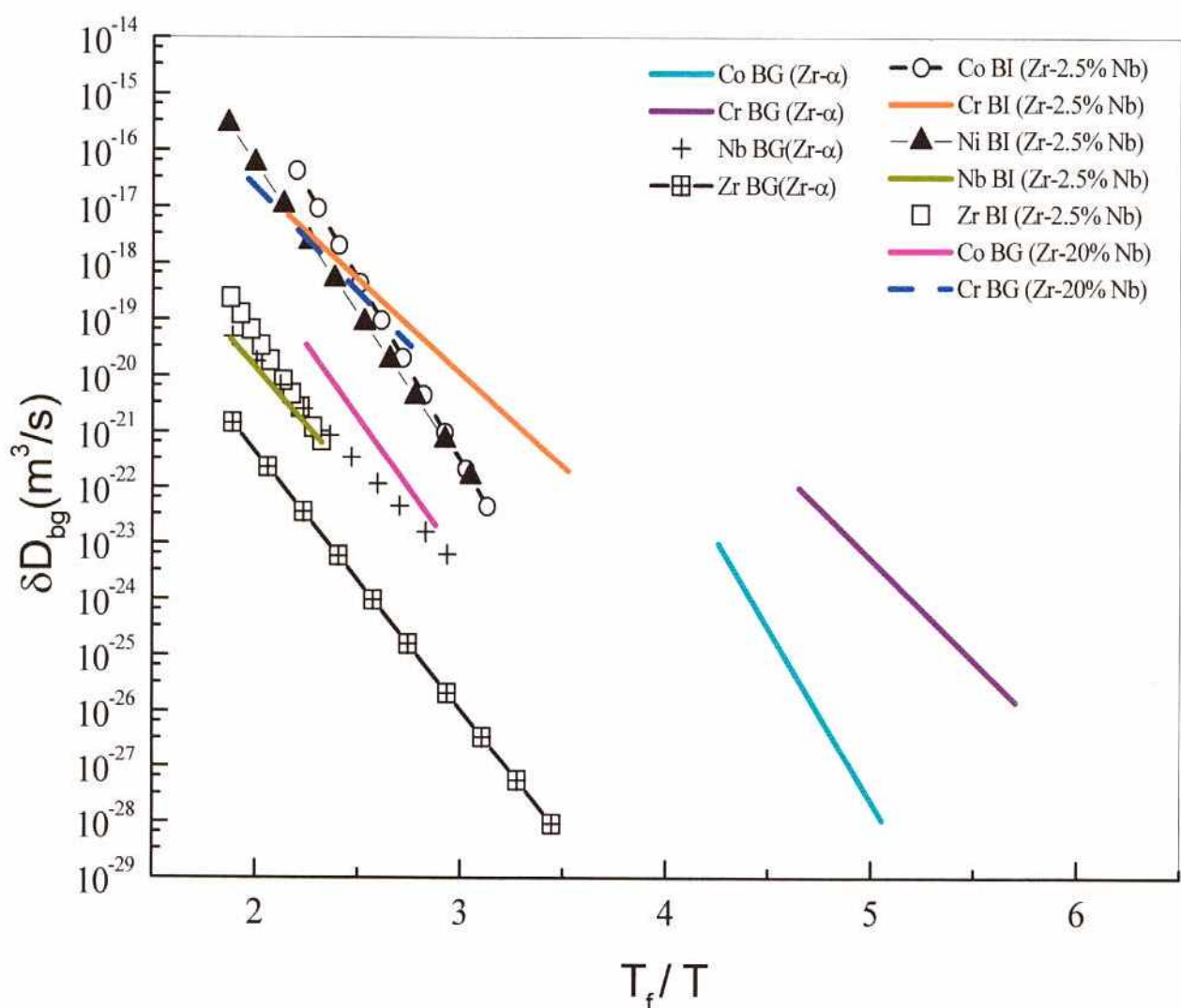


Figura 25. Auto y heterodifusión de Co y Cr por caminos rápidos en BG de Zr (α) y Zr-20%Nb (β) y en BI de Zr-2.5%Nb (α/β).

La difusión de Cr por caminos rápidos en aleaciones con distinto contenido de Nb no se ve fuertemente afectada por la variación de Nb. Siendo la diferencia prácticamente inexistente entre la variación de Nb de 2.5 a un 20% at.; presentando el Cr un comportamiento difusivo similar en ambos caminos rápidos (BI y BG de Zr-2.5%Nb y Zr-20%Nb respectivamente).

La difusión de Co por caminos rápidos se presenta como muy sensible a la variación del contenido de Nb. Variando 8 órdenes de magnitud al incrementar el contenido de Nb de "0" a un 20%; sin embargo para realizar esta comparación se

debe tener presente que se realizó una extrapolación de mediciones de bajas temperaturas. Si en cambio se compara la difusión de Co en BI de Zr-2.5%Nb y BG de Zr-20%Nb, medidas en un rango de temperatura coincidente, la difusión por BI se muestra 3 órdenes más rápida que la correspondiente a los BG. Al igual que para el Cr se observa que las velocidades de difusión del Co por BG/BI disminuyen con el agregado de Nb y que esa disminución resulta más significativa, contrariamente a lo que intuitivamente se podría suponer, al variar el contenido de Nb de "0" a 2.5% que de 2.5% a un 20% de Nb.

VI.7.8 MECANISMOS

En la Tabla 25 se comparan los valores de los coeficientes de autodifusión y difusión de Fe, Co, Ni y Cr en el volumen y en BG de Zr- α a la temperatura de 900 K (temperatura para la cual existen datos de la mayoría de los elementos estudiados, y en el caso en que el rango de temperaturas no lo cubre, la extrapolación resulta simple y confiable). Se puede observar que la relación entre la difusión de impurezas y la autodifusión, tanto en volumen como en BG, es similar. Teniendo presente esta similitud, y conociendo que los solutos presentados difunden en el volumen de Zr (α) mediante un mecanismo parcialmente intersticial [KID81, BEN75a, BEN75b, NAK88, HOO88b, HOO72, AZA96], se propone asimismo para la difusión por BG un mecanismo de tipo parcialmente intersticial. Sin embargo se debe tener presente que estos coeficientes de difusión en borde de grano se encontrarían sobreestimados por la segregación de los solutos en dichos bordes.

En la Tabla 25 puede verse que, a pesar de que existe una diferencia de casi 3 órdenes de magnitud entre las difusividades en volumen de los 3 elementos (Co, Ni y Cr), sus difusividades aparentes en BG son prácticamente similares y consecuentemente sus relaciones con la autodifusión en BG también lo son. Esto permite concluir que el transporte neto de masa (P_{bg} tiene unidades de m^3/s) a lo largo del BG resulta similar en el caso de los tres elementos mencionados a pesar que la velocidad de filtrado lateral sea diferente (tres órdenes en el caso de Co y Cr). Trabajos realizados en la Universidad de Münster [HER90], muestran que el Fe es casi 2 órdenes de magnitud más rápido que el resto, aunque existen reparos sobre los resultados obtenidos porque se observaron fenómenos de exudación a la superficie que alteran las mediciones experimentales. Esto podría indicar

adicionalmente que el Fe es, entre todos los elementos ultrarrápidos, el que presenta menor solubilidad en Zr- α

TABLA 25

Comparación de los coeficientes de autodifusión y difusión de Fe, Co, Ni y Cr en volumen y en BG de Zr- α a T=900K.

i	$D^i \text{ (m}^2/\text{s)}$	$P^i_{bg-\alpha} \text{ (m}^3/\text{s)}$	$D^i/D^{Zr}_{v-\alpha}$	$P^i_{bg-\alpha}/P^{Zr}_\alpha$
Fe	1.0×10^{-11}	2.0×10^{-14}	5×10^8	2×10^9
Co	1.4×10^{-11}	5.7×10^{-16}	6×10^8	6×10^7
Ni	1.9×10^{-12}	1.6×10^{-16}	9×10^7	2×10^7
Cr	2.3×10^{-14}	2.1×10^{-16}	1×10^6	2×10^7
Zr	2.2×10^{-20}	9.1×10^{-24}	1	1

En la Tabla 26 se comparan los valores de los coeficientes de autodifusión y difusión de Cr y Co en el volumen y en BG de Zr y Zr-20%Nb, fase β , también a la temperatura de 900 K. No existen datos de autodifusión en BG en la fase β de aleaciones Zr-Nb, por lo cual se utilizó para la difusión por caminos rápidos, los datos existentes al momento de autodifusión en BI, suponiendo que para estos bordes la difusión en volumen ocurre preferencialmente en la fase β . Se puede apreciar que los valores de los coeficientes de difusión aparente del Cr son 3 órdenes de magnitud superiores que los correspondientes a la autodifusión por caminos rápidos. Dado que para la autodifusión es conocido que opera un mecanismo por vacancias, se propone para la difusión de Cr un mecanismo parcialmente intersticial. Para la difusión de Co la comparación de las relaciones no permite ser tan concluyente como para el caso del Cr al proponer un mecanismo parcialmente intersticial; se puede apreciar apenas alrededor de 1 orden de magnitud de diferencia entre el coeficiente de difusión aparente por BG y el correspondiente al de autodifusión (tanto de Zr, como de Nb).

TABLA 26

Comparación de los coeficientes de autodifusión y difusión de Co y Cr en volumen y en BG de Zr-20%Nb, fase β , y autodifusión en interfases α/β , a $T=900K$.

I	$D_{\beta}^i (m^2/s)$	$P_{bg/bi}^i (m^3/s)$	$D_{\beta}^i / D_{\beta}^{Zr}$	$D_{\beta}^i / D_{\beta}^{Nb}$	P_{bg}^i / P_{bi}^{Zr}	P_{bg}^i / P_{bi}^{Nb}
Co	1.0×10^{-14} (1)	4.0×10^{-20} (3)	~ 50	~ 300	~ 50	~ 50
Cr	3.9×10^{-15} (2)	2.6×10^{-18} (3)	~ 20	~ 100	~ 3000	~ 3500
Zr	2.2×10^{-16}	9.0×10^{-22} (4)	1	~ 10	1	~ 1
Nb	3.6×10^{-17}	7.6×10^{-22} (4)	~ 0.2	~ 1	~ 1	1

(1) volumen de Zr-20%Nb, fase β (2) volumen de Zr puro, fase β (3) BG Zr-20%Nb fase β ; (4) BI Zr-2.5%Nb interfase α/β .

En la Tabla 27 se presentan los valores de los coeficientes de difusión y autodifusión aparente en BI. Los altos valores de los coeficientes de difusión aparente de Co, Ni y Cr en BI de Zr-2.5% Nb, α/β , entre 2 y 3 órdenes superiores a los correspondientes a la autodifusión por los mismos bordes, conducen a proponer para estos solutos un mecanismo de difusión de tipo intersticial.

TABLA 27

Comparación de los coeficientes de autodifusión y difusión aparente de Ni, Co y Cr en BI de Zr-2.5%Nb, interfases α/β , a $T=900K$.

I	$P_{bi}^i (m^3/s)$	P_{bi}^i / P_{bi}^{Zr}
Co	8.9×10^{-18}	~ 10000
Ni	1.3×10^{-18}	~ 1000
Cr	7.9×10^{-19}	~ 900
Zr	9.0×10^{-22}	1

La posibilidad de comparación de estas magnitudes en todo el rango de temperatura se ve dificultada principalmente por la imposibilidad de superposición de los rangos de mediciones experimentales.

REFERENCIAS

- [ABR82] Abriata J.P. and Bolcich J.C.; Bull. of Alloy Phase Diagr. **3** (1982) 34.
- [ATK81] Atkinson A. and Taylor R. I.; Phil. Mag. **A43** (1981) 979.
- [ATK86] Atkinson A. and Taylor R. I.; J. Phys. Chem. Solids **47** (1986) 315.
- [AUR03] Aurelio G., Fernández Guillermet A., Cuello G.J. and Campo J.; Metall. And Mat. Trans. **34A** (2003) 2771.
- [AZA96] Azar J.L., Iribarren M.J. and Dymant F.; J. Nucl. Mat. **229** (1996) 10.
- [BAL83] Balart S.N., Varela N. and Tendler R.H.; J. of Nucl. Mat. **119** (1983) 59.
- [BEN75a] Benoist P. and Matin G.; Thin Solids Film **25** (1975) 181.
- [BEN75b] Benoist P. and Matin G.; J. Physique **C4** (1975) 213.
- [BOR58] Borisov E.V., Godin Yu. G., Gruzin P.L., Yevstyukin A.I. and Emeiyanov V.S.; Metll. Metallov. Isdatel'stvo Akad. Nauk. SSSR (1958) 196; Isotopes Utilisation Conf. (Moscow 1958) 291.
- [DIV04] Divinski S., Lohmann M. and Herzig Chr.; Act. Materialia **52** (2004) 3973.
- [DIV05] Divinski S. and Herzig Chr.; Defect and Diffusion Forum **237-240** (2005) 499.
- [DYM68] Dymant F. and Libanati C.M.; J. Mater. Sci. **3** (1968) 349.
- [DYM91] Dymant F., Iribarren M.J., Vieregge K. and Herzig Chr.; Phil. Mag. **A63** (1991) 959.
- [DYM93] Dymant F., Iribarren M.J., Vieregge K. and Herzig Chr.; Mat. Sci. Forum **126-128** (1993) 395.
- [ERH88] Erhart R.S., Averback R.S., Hahn H., Yadalli S. and Flynn C.P.; J. Mat. Research **3** (1988) 1276.
- [FLU63] Flubacher P., EIR-Berich **49** (1963).
- [GRU58] Gruzin P.L., Emeiyanov V.S., Riabova G. and Fedorov G.B.; Second UN Intern. Conf. for Peacefull Uses of Atomic Energy **19** (1958) 187.
- [HAR61] Harrison L.G.; Trans. Faraday Soc. **57** (1961) 1191.
- [HER87a] Herzig Chr. and Kohler U.; Mater. Sci. Forum **15-18** (1987) 301.
- [HER87b] Herzig Chr., Neuhaus J., Vieregge K. and Manke L.; Mater. Sci. Forum **15-18** (1987) 481.
- [HOO72] Hood G.M. and Schuitz R.J.; Phil. Mag. **26** (1972) 329.
- [HOO74] Hood G.M. and Schuitz R.J.; Acta Met. **22** (1974) 459.
- [HOO75] Hood G.M. and Schuitz R.J.; Phys. Rev. B **11** (1975) 3780.
- [HOO87] Hood G.M. and Schuitz R.J.; Mater. Sci. Forum **15-18** (1987) 475.
- [HOO88a] Hood G.M.; J. of Nucl. Mat. **159** (1988) 149.
- [HOO88b] Hood G.M. and Schuitz R.J.; Trabajo no Publicado (1988).
- [HOR84] Horvath J., Dymant F. and Mehrer H.; J. of Nucl. Mat. **126** (1984) 206.

- [IRI89a] Iribarren M.J. and Dymont F.; J. of Nucl. Mat. **161** (1989) 148.
- [IRI89b] Iribarren M. J. and Dymont F., Defect and Diffusion Forum, **66-69** (1989) 515.
- [IRI89c] Iribarren M. J. and Dymont F., Defect and Diffusion Forum, **66-69** (1989) 875.
- [IRI94] Iribarren M.J.; Tesis Doctoral. FCEYN UBA (1994).
- [IRI01] Iribarren M.J., Agüero O.E., Dymont F.; Defect and Diffusion Forum **194-199** (2001) 1211.
- [IRI02] Iribarren M.J., Iglesias M.M. and Dymont F.; Metall. And Mat. Trans. **33A** (2002) 715.
- [KAU88a] Kaur I. and Gust W.; "Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion" Ziegler Press, Stuttgart (1988).
- [KAU88b] Kaur I. and Gust W. "Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data" Ziegler Press, Stuttgart (1988).
- [KAU95] Kaur I., Mishin Yu. and Gust W. "Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion" John Wiley and Sons, Ltd (1995).
- [KID69] Kidson G.V. and Young G. J.; Phil. Mag. **20** (1969) 1047.
- [KID81] Kidson G.V.; Phil. Mag. **A44** (1981) 341.
- [LIU95] Liu C.L. and Plimpton S.J.; Phys. Rev. **B41** (1995) 2712.
- [LÜB91] Lübbehusen M., Vieregge K., Hood G.M., Mehrer H. and Herzig Chr.; J. Nucl. Mater. **182** (1991) 164-169.
- [LYA59] Lyashenko V.S., Bikov B.N. and Pavlinov L.V.; Phys. Metall. Metallov. **8** (1959) 362.
- [MIS00] Mishin Yu., Sorensen M.R. and Voter A.F.; "Mass and Charge Transport in Inorganic Materials – Fundamentals to Devices", edited by Vincenzini P., Buscaglia V., Techna, Faenza (2000) 377.
- [MIS05] Mishin Yu. "Diffusion Processes in Advanced Technological Materials" edited by Gupta D., William Andrew, Inc. (2005) 113.
- [NAK88] Nakajima H., Hood G.M. and Schuitz R.J.; Phil. Mag. **B58** (1988) 319.
- [NIC79] Nicolai L.I., Tendler R.H.; J. of Nucl. Mat. **82** (1979) 439.
- [NIC83] Nicolai L.I., Migoni R. and Tendler R.H.; J. of Nucl. Mat. **115** (1983) 39.
- [SEA73] Seah M.P. and Hondros E.D.; Proc. R. Soc. Lond. A. **335** (1973) 191.
- [SOR00] Sorenson M.R., Mishin Yu. and Voter A.F.; Phys. Rev. **B62** (2000) 3658.
- [SZA90] Szabo I.A., Beke D.L. and Kedves F. J.; Phil. Mag. **62** (1990) 227.
- [TEN72] Tendler R. and Varotto C. F.; J. of Nucl. Mat. **44** (1972) 99.
- [TEN73] Tendler R. and Varotto C. F.; J. of Nucl. Mat. **46** (1973) 107.
- [TEN75] Tendler R., Santos E., Abriata J. and Varotto C. F.; "Thermodynamics of Nuclear Materials 1974" Vol II IAEA Vienna (1975) 71.

- [TEN76] Tendler R., Abriata J. and Varotto C. F.; J. of Nucl. Mat. **59** (1976) 215.
- [VIE90a] Vieregge K. and Herzig Chr. ; J. Nucl. Mat. **173** (1990) 118.
- [VIE90b] Vieregge K. and Herzig Chr. ; J. Nucl. Mat. **175** (1990) 29.
- [VIE90c] Vieregge k., Willecke R. and Herzig Chr.; Colloque de Physique **C1-51** (1990) 691.
- [VRE86] Vredenberg A.M., Westendorp J.F.M., Saris F. W., van der Pers N. M. and Keijser Th. H.; J. Mater. Research **1** (1986) 774.

VII CONCLUSIONES

- 1- Los bordes de grano analizados se muestran en todos los casos como caminos rápidos para la difusión de Cr, Fe, Co y Ni. Es decir que presentan una relación $D_{bg}^I/D_v^I \approx 10^4-10^7$, siendo D_{bg}^I el coeficiente de difusión del soluto en borde de grano y D_v^I en volumen.
- 2- Los gráficos de Arrhenius para Co en bordes de grano de Zr(α), para las cinéticas B y C, resultan rectos, con parámetros de difusión únicos y definidos. Este hecho contrasta con el gráfico de Arrhenius curvo del mismo elemento en el volumen de Zr(α).
- 3- Las mediciones de Co en bordes de grano de Zr(α) en cinética B muestran una muy buena correspondencia con valores de la literatura. Esto indicaría que la influencia de las distintas impurezas presentes no resulta significativa.
- 4- La complementación de mediciones en las cinéticas B y C de la clasificación de Harrison permitió extender significativamente el rango de medición a bajas temperaturas, abarcando directamente regiones de interés tecnológico. A partir de las mediciones en cinética C (las primeras en su tipo para estos materiales) se obtuvo información cuantitativa del factor de segregación de Co en los bordes de grano de Zr(α).
- 5- La segregación de Co en BG de Zr(α) aparece como muy importante en la región de bajas temperaturas y fuertemente dependiente de la misma. Muestra, en un rango de alrededor de 50K, una variación de hasta tres órdenes de magnitud.
- 6- La difusión de Co en bordes de grano de Zr-20%Nb (β) muestra un gráfico de Arrhenius recto, indicando un único mecanismo de difusión operante.
- 7- La relación entre P_{bg} y D_v , sumado al hecho de la alta solubilidad del Co en Zr (β), permite inferir un factor de segregación de Co, en los bordes de grano de Zr-20%Nb (β), próximo a la unidad.

- 8- Los gráficos de Arrhenius para Cr en bordes de grano de Zr(α), para las cinéticas B y C, resultan rectos, con parámetros de difusión únicos y definidos en cada una de ellas.
- 9- Las mediciones de Cr en las cinéticas B y C posibilitaron extender el rango de estudio a bajas temperaturas, comprendiendo las de trabajo de reactor. Las mediciones en cinética C (también primeras en su tipo para estos materiales) permitieron analizar la influencia del factor de segregación de Cr en los bordes de grano de Zr(α).
- 10- La segregación de Cr en bordes de grano de Zr(α) no resulta tan significativa como en el caso del Co, permitiendo registrar una buena correlación lineal entre los valores de difusión medidos en ambas cinéticas de difusión.
- 11- La difusión de Cr en bordes de grano de Zr-20%Nb (β) presenta un gráfico de Arrhenius recto con parámetros de difusión definidos.
- 12- La relación P_{bg}/D_v indica que la segregación de Cr en la fase β del Zr-20%Nb resulta muy próxima a la unidad, en correspondencia con la alta solubilidad del Cr en la fase Zr (β).
- 13- La difusión de Cr en bordes de grano de Zr-20%Nb (β) resulta similar a la difusión de este mismo elemento en bordes de interfase de Zr-2.5Nb (α/β), no detectando el cambio de estructura de borde de grano/borde de interfase.
- 14- Como una consecuencia directa de todos los puntos anteriores, y para el caso del Co y Cr, se logró identificar experimental y cuantitativamente los valores de los parámetros que conforman el coeficiente de difusión aparente en caminos rápidos, δ , $D_{bg,i}$ y s.
- 15- El Cr presenta valores de energía de activación para la difusión en todo tipo de caminos rápidos sensiblemente menores que los correspondientes al Co, que es el otro elemento estudiado en esta tesis. Esto puede extenderse también al Ni. Esta afirmación se refiere tanto a las energías de activación aparentes (cinética B), como a las

correspondientes a los coeficientes de difusión por borde de grano propiamente dichas (cinética C).

- 16- El análisis de las mediciones en ambas cinéticas permite trazar dos tipos de gráficos de Arrhenius: uno que refleja el transporte neto de materia por los caminos rápidos (cinética B), incluyendo el coeficiente de difusión propiamente dicho y el factor de segregación y otro con el coeficiente de difusión por caminos rápidos exclusivamente (cinética C).
- 17- Los mecanismos de difusión operantes en el volumen de cada una de las fases involucradas parece tener una correspondencia con los caminos rápidos asociados, tal como lo indicarían las relaciones entre auto y heterodifusión en volumen y en caminos rápidos.
- 18- Las diferencias entre las energías de activación obtenidas en cinética B con respecto a las de cinética C se asocian a la existencia de una entalpía de segregación. Ésta es más importante en el caso del Co que del Cr.
- 19- Se postula, adicionalmente, un mecanismo que, basado en el solapado de las cinéticas B y C al variar el tiempo de difusión a una temperatura fija, permite explicar la mencionada diferencia entre las energías de activación, a partir del rol que la segregación cumple como aportante adicional de elemento difundente. Este análisis permite además explicar ciertas desviaciones adicionales (en el caso del Co a bajas temperaturas en cinética B) por un aumento muy importante de la segregación en consonancia con una brusca disminución de la solubilidad en la fase α del Zr.

APENDICE

A-1 MECANISMOS DE DIFUSIÓN

En el análisis de los mecanismos de difusión se considera a la materia como discreta, con una distribución en el espacio de sus entidades elementales constituyentes siguiendo un determinado orden. Regiones en donde no se verifica este orden (en forma puntual, lineal o bidimensional) son consideradas defectos de la red. Los mecanismos explican la forma mediante la cual un átomo puede migrar, por una sucesión de saltos elementales, de un sitio a otro del cristal. Dichos saltos se producen cuando los átomos poseen la energía térmica necesaria. Esta energía requerida dependerá del lugar al cual salta, desde dónde salta, el "camino" por el que lo hace, etc. Estas particularidades dan lugar a los diferentes mecanismos de difusión.

En este análisis atómico, para que exista un transporte neto de materia, es necesaria la existencia de defectos puntuales. De esta forma aparecen, como más probables, el mecanismo de vacancia y el mecanismo intersticial.

Mecanismo de vacancia

Cuando un sitio normal de la red no se encuentra ocupado, se dice que existe en tal posición una vacancia. Si un átomo vecino puede intercambiar su posición con la vacancia, entonces habrá difundido por el mecanismo de vacancia. Este átomo podrá continuar su migración cuando una nueva vacancia llegue a su entorno o volver a intercambiar posición con la antigua vacancia, después que ésta haya realizado una caminata aleatoria.

Mecanismo intersticial

Lugares intersticiales se encuentran normalmente en la red cristalina. Es así como se puede hablar de átomos de impureza en solución sólida intersticial. Si estos átomos se trasladan de un sitio intersticial a otro, se dirá que lo estarán haciendo mediante un mecanismo intersticial. Este mecanismo es típico de la migración de C, O, N, H en metales. Se lo designa como mecanismo intersticial directo.

En soluciones infinitamente diluidas este mecanismo se caracteriza por la aleatoriedad total de los saltos, dado que un átomo ubicado en un intersticio de la red puede saltar indistintamente a cualquier otra posición intersticial vecina.

Una variante de este mecanismo se da cuando un átomo migra ocupando sucesivamente una posición sustitucional e intersticial; en este caso el mecanismo se llama intersticial indirecto.

A continuación se presenta un esquema de los mecanismos intersticial y de vacancia mencionados anteriormente, así como también otros mecanismos posibles y una explicación de los mismos.

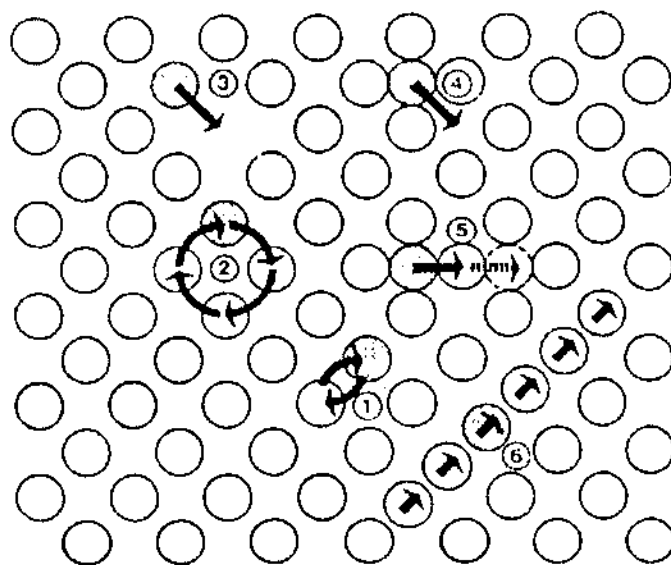


Figura 1. Esquema de los principales mecanismos de difusión: (1) Intercambio directo, (2) anillo, (3) por vacancias, (4) por intersticial, (5) por intersticial indirecto, (6) Crowdion.

Intercambio directo/anillo

En el mecanismo de intercambio directo se concibe el movimiento atómico a través del intercambio de posición con un átomo vecino. Es altamente improbable en una estructura compacta debido a la fuerte repulsión de corto alcance entre los átomos. En cambio, en el mecanismo de anillo, esta fuerza repulsiva cumple un rol positivo para la migración, en donde cada átomo "empuja" a su vecino en una permutación circular. Este último mecanismo es energéticamente muy favorable, requiriendo baja energía, pero la probabilidad de ocurrencia es baja por tener que combinar el movimiento simultáneo de un conjunto de átomos vecinos.

El mecanismo de anillo se utiliza para explicar situaciones en sistemas donde se requiere mantener un determinado orden de la estructura cristalina (por ejemplo en algunos cristales iónicos).

Otros mecanismos más complejos también son posibles. Un ejemplo sería el caso de un intersticial extendido a lo largo de una dirección densa: "crowdion"; otro caso sería la vacancia deslocalizada, descrita como una zona de fusión local, en donde los átomos pueden migrar de forma similar a la que lo harían en un líquido.

Mecanismos de difusión en bordes de grano y bordes de interfase

Los mecanismos de difusión (por vacancias y por intersticiales) planteados anteriormente pueden ocurrir también en los BG y BI, y aparecen como los más probables. Sin embargo se debe tener presente que para el establecimiento de estos mecanismos se consideró necesaria la existencia de defectos puntuales; dichos defectos no podrían concebirse sin el previo supuesto de la existencia de un orden en la red.

Los bordes de grano y bordes de interfase fueron considerados inicialmente como zonas amorfas bidimensionales; con el transcurso de las investigaciones se demostró la existencia de cristalinidad en la mayoría de los tipos de BG y BI. [HAS72, DAH72, HAR76, VIT80, WOL81]. En particular, en [BOL70] se presenta la teoría de Bollmann, donde se describen las estructuras de equilibrio que se forman entre cristales de diferentes orientaciones y/o estructuras. En este trabajo se supone una interpenetración de estructuras que da lugar a la formación de una red de sitios coincidentes. Específicamente en [COR06] se analiza la cristalinidad en bordes de grano de Zr (α).

Clasificación para bordes de grano

Distintas clases de BG pueden discriminarse. A continuación se analizarán algunos de ellos.

Bordes tipo *tilt* y *twin*

Para caracterizar un BG, el primer dato importante es la orientación relativa de los granos; esto se puede especificar definiendo los ejes principales de las redes cristalinas y su orientación relativa. Si en los dos granos que forman el BG se

encuentra un eje principal común compartido, se pueden definir dos formaciones básicas:

- Si el eje compartido es coplanar al BG se llama al borde, tipo *tilt*, figura 2.
- Si el eje compartido es perpendicular al BG este es un borde tipo *twist*, figura 3.

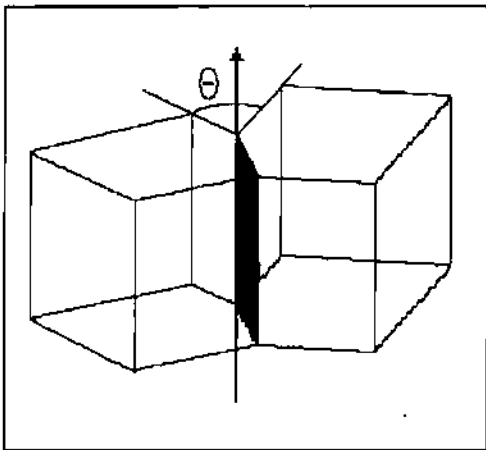


Figura 2. Esquema de la formación de un BG tipo *tilt*.

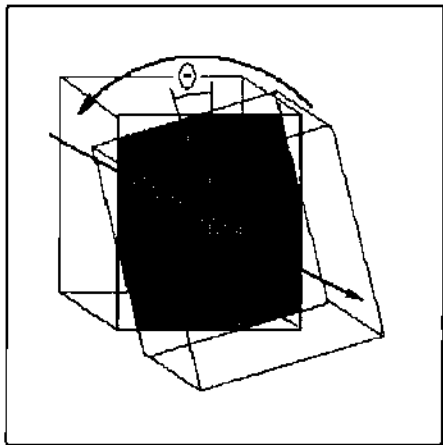


Figura 3. Esquema de la formación de un BG tipo *twist*.

-Bordes de alto ángulo

Resultados de simulación computacional realizados mediante dinámica y estática molecular demostraron que esta clase de borde de grano también posee estructura. Sin embargo, la mayoría de estas simulaciones fueron realizadas para metales cúbicos y hacen referencia a una clase particular de BG de baja energía, llamados bordes coincidentes.

Para estas orientaciones, una fracción de la totalidad de los sitios normales de la red de ambos cristales es coincidente; es decir, son posiciones normales para ambos granos. A esta región (BG) de superposición de las redes con distintas orientaciones puede asignársele una estructura que contemple solamente los sitios de coincidencia; ésta es una súper-red llamada precisamente red de sitios coincidentes. Se caracteriza por un valor Σ , que es el recíproco de la densidad de estos sitios de la región en cuestión. De esta forma se concibe una estructura periódica en una zona que tiene baja energía de activación.

Variaciones al modelo, tanto en las orientaciones de los cristales adyacentes al BG como así también en la condición de mínima energía, pueden ser contempladas mediante el agregado de un conjunto de dislocaciones. Sin embargo

debe tenerse presente que en todos los casos se mantiene la característica básica de una corta periodicidad de la estructura en una dirección perpendicular al borde.

Cabe agregar que los modelos teóricos de cristalinidad de los bordes de grano tuvieron buena concordancia con trabajos experimentales al respecto, en donde se utilizaron técnicas como: microscopía de transmisión, rayos X, etc.

-Bordes de bajo ángulo

Para el análisis de la cristalinidad de estos bordes se utiliza frecuentemente el modelo de dislocaciones. En dicho modelo el borde de grano, considerado como la región de separación de dos granos contiguos con una diferencia de orientación menor a 15° , puede ser descrito por un arreglo discreto de dislocaciones de borde.

A medida que la diferencia de orientación entre los cristales aumenta, aumenta también la cantidad de dislocaciones necesarias para representar al borde de grano, decreciendo la separación entre las mismas. Este modelo colapsa cuando la separación entre dislocaciones es comparable al diámetro de una dislocación.

La clasificación para el caso de los bordes de interfases no es tan clara como para los BG; esto se debe a que presenta singularidades, generando que la dificultad para encontrar la red de sitios coincidentes sea mayor. En particular, siendo de nuestro interés, en [ZHA98] se evidencia la cristalinidad de los bordes de interfase (hcp-bcc) en aleaciones de Zr-Nb, sustentando la existencia de defectos y por consiguiente, de mecanismos de difusión por estos caminos rápidos.

REFERENCIAS

- [BOL70] Bollmann W. ; "Crystal Defects and Crystalline Interfaces", Springer-Verlag, Berlin (1970).
- [COR06] Corregidor D. H.; Tesis de Licenciatura. FCEyT UNT 2006.
- [DAH72] Dahl Jr. R. E., Beeler Jr. J. R. and Bourquin R. D.; "The nature and Behavior of Grain Boundaries", Hu H. (Ed.), Plenum Press New York (1972) 123.
- [HAR76] Harrison R. J., Bruggeman G. A. and Bishop G. H. "Grain Boundary Structure and Properties" Chadwick G.A. and Smith D.A. (Eds.), Academic Press, London (1976) 45.
- [HAS72] Hasson G., Biscondi M., Lagard P., Levy J. and Goux C.; "The nature and Behavior of Grain Boundaries", Hu H. (Ed.), Plenum Press New York (1972) 3.

[VIT80] Vitek V., Sutton A.P., Smith D.A. and Pond R.C. "Grain Boundary Structure and Kinetics" Balluffi R.W. (Ed.) American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1980) 115.

[WOL81] Wolf D. "Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metals Systems", Pask J. and Evans A. (Eds.) Plenum Press New York (1981) 13.

[ZHA98]] Zhang W. Z., Perovic V., Perovic A., Weatherly G. C. and Purdy G. R.; Acta Mater. , **46 (10)** (1998) 3443.

PUBLICACIONES Y CONGRESOS

- DIFUSION DE Co EN BORDES DE GRANO DE ZIRCONIO - α .
Corvalán, M. Iribarren, F. Dymont. Vol. 3 Nro. 2 (2006) 27-32.
Revista oficial (de carácter virtual) de la Asociación Argentina de Materiales (SAM).
<http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/revista/revista.htm> - Año 2006
- Co DIFFUSION ALONG α -Zr AND β -Zr 20% Nb GRAIN BOUNDARIES.
C. Corvalán, M. Iribarren, F. Dymont. Vol. 9 Nro. 2 (2007) 161-166.
Advances in Technology of Materials & Materials Processing Journal (ATM).
Nagaoka, Japan.
- Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales- Saltillo-México 2005.
- Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales (SAM) – Chile 2006.
- Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales – Argentina 2006. (El trabajo presentado recibió una mención).
- Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales (SAM) – San Nicolás, Argentina 2007.
- 92º Reunión Anual de la Asociación Física Argentina (AFA) – Salta, Argentina 2007.
- XXXIV Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (AATN) – Buenos Aires, Argentina 2007.
- Actualmente se encuentran en etapa de escritura las publicaciones con los datos obtenidos para la difusión de Cr en bordes de grano de Zr (α) y Zr-20%Nb (β).

Co DIFFUSION ALONG α -Zr AND β -Zr 20% Nb GRAIN BOUNDARIES

*C. CORVALÁN MOYA ^(1,2), M. J. IRIBARREN ⁽¹⁾ and F. DYMENT ⁽²⁾

¹ Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)

Av. del Libertador 8250 (1429) Buenos Aires, República Argentina

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (CONICET)

*E-mail: corvalan@cnea.gov.ar

Atomic transport along grain boundaries (GB) and interphase boundaries (IB) plays a key role in a large number of metallurgical processes.

The experimental determination of GB or IB diffusion coefficients is very similar to that for the corresponding bulk diffusion, the main difference being the relation between penetration and diffuser concentration. In this framework, Harrison's classification allows us to deal with different kinetics (type A, B and C). The proper employment of type B and C kinetics in different ranges of temperature provides the opportunity to obtain not only extended diffusion parameters, but additional information about the physical factors included in the "apparent diffusion coefficient" in grain boundaries ($P = \delta \cdot D_{gb}$).

In this paper, diffusion parameters of cobalt along the grain boundaries of pure α -Zr are presented. In order to cover a range of temperature of technological interest, the interval 430-633 K was studied. Suzuoka and Gaussian solutions for type B and C kinetics were employed. Also, diffusion parameters of cobalt along grain boundaries of β -Zr 20% Nb are presented in a temperature interval of 710-875 K, according to B kinetics.

The results show that cobalt behaves as an ultra-fast diffuser in α -Zr and β -Zr 20% Nb grain boundaries. In α -Zr, comparison between B and C kinetics allows us to estimate the segregation factor, its temperature dependence and hence, to obtain the true value of D_{gb} even in the range of temperature where only P is available. (KEY WORDS: Diffusion, Pure Zr, Zr-Nb Alloys, Grain Boundaries, Segregation)

INTRODUCTION

Atomic transport along both grain boundaries (GB) and interphase boundaries (IB) is orders of magnitude faster than in the bulk crystal. For this reason both GB and IB play a key role in a large number of metallurgical processes such as plastic deformation, corrosion at high temperatures, solid-state transformations, surface treatments and the stability of precipitates in a matrix.

Zr-based alloys (mainly Zircalloys and Zr 2.5% Nb) are extensively used in nuclear and chemical industries due to their excellent corrosion resistance, mechanical properties and nuclear properties. They are usually employed in polycrystalline forms, exhibiting a high density of GB and IB.

In this context, solute and self diffusion studies in the bulk and in GB and IB are relevant from a basic and an applied point of view. In most nuclear power installations, Fe, Co, Ni and Cr are normally present as solutes or impurities in devices which are in contact with Zr. For instance, different types of steels, including stainless steels, are used along with Zircalloys or Zr-Nb alloys. Elements such as Fe, Co, Ni and Cr show diffusion coefficients several orders of

magnitude faster than self-diffusion in Zr and they are usually referred as ultra-fast diffusors.

The experimental determination of the diffusion coefficients in GB and IB is similar to that for bulk diffusion, except that the relation between the concentration of the diffuser and the penetration is approximately linear instead of parabolic.

EXPERIMENTAL

The material was cut into samples around 0.75 cm² surface area. They were mechanically polished finishing with 1 micron diamond paste. Some of the samples were employed for metallographic purposes in order to correlate the real morphology with the mathematical models, for the correct application of the different possible kinetics. Zr-20%Nb samples were annealed at 1223 K for 2 hours, and then quenched, obtaining a stabilized grain boundary network structure, while pure α -Zr samples showed a well stabilized structure of small grain size.

The radiotracer ⁶⁰Co was obtained in the laboratories of the National Atomic Energy Commission of Argentina.

Cobalt powder was irradiated in the Nuclear Reactor RA1; the irradiation time was calculated in order to obtain the minimum activity suitable for our experiments. For the dissolution of the Co two different reagents were assessed: nitric and hydrochloric acids. As a first attempt, non irradiated Co was used. According to this experience, nitric acid was chosen since it generates a minor amount of active solution and the dissolution is completed in a shorter time. In addition, according to data obtained from the bibliography, the use of nitric acid in preference to hydrochloric acid diminishes the damage caused by corrosion of the samples, which, if it happens, would disturb the diffusion results. The ^{60}Co was obtained, therefore, in a HNO_3 solution and it was deposited directly onto the polished surface of the samples in order to make a diffusion couple. The samples were wrapped in high purity tantalum foil and vacuum sealed in quartz tubes with a slight overpressure of high purity argon. The diffusion anneals were performed in Adamel electrical furnaces, provided with P+I+D electronic control, with a precision of ± 1 K.

Later, the samples were turned radially, to assure a flat front diffusion from the deposited face. The sectioning of the samples was performed in a precision abrasion machine. The thicknesses of the removed layers were determined by weight difference of the samples after each sectioning. The measurements were made with a 10^{-5} g accuracy electronic balance; the density of the material involved and the area of the samples were known.

An InNa(Tl) well detector was employed in order to measure the activity (concentration) of the layers, this information being collected and analyzed by means of a multichannel analyzer device.

The quoted errors were estimated around 15% for the grain boundary diffusion parameters P_{gb} and D_{gb} .

RESULTS

Diffusion in grain boundaries is a complex process that includes the serial elemental processes:

- bulk diffusion from the surface of the sample
- diffusion along the GB
- bulk diffusion from the GB

According to the relative importance of these processes, different situations or kinetics could result. Harrison [1] allows us to deal with three different kinetics: types A, B and C. We will give the expressions corresponding to B and C kinetics, both used in this work.

Kinetic Type B

Main processes: diffusion along GB and bulk diffusion from GB.

$$100 \delta < \text{bulk diffusion distance} = (Dt)^{1/2} < d/20$$

where d is the mean grain size and δ is the GB thickness. Then we can apply Fisher's model [2] of an isolated GB.

In this framework, and in order to obtain the penetration profile, the following equations are applied:

Constant source

$$P_{gb} = \delta s D_{gb} = 1.322 (Dt)^{1/2} (-\partial c / \partial x^{6/5})^{-5/3} \quad (1)$$

Instantaneous source

$$P_{gb} = \delta s D_{gb} = 1.308 (Dt)^{1/2} (-\partial c / \partial x^{6/5})^{-5/3} \quad (2)$$

where s is the segregation factor; D is the bulk diffusion coefficient and $P_{gb} = \delta s D_{gb}$ is the experimentally measurable parameter, called "apparent diffusion coefficient". The B kinetic is the more employed one because it allows reasonable times and temperatures for the diffusion anneals.

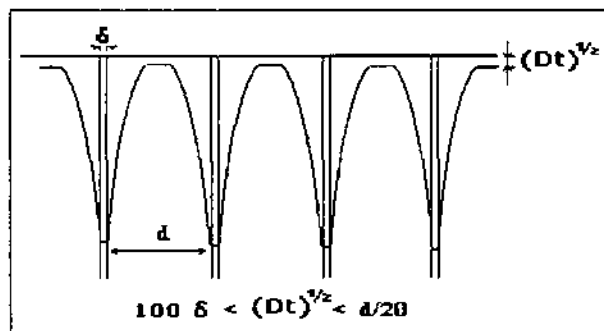


Figure 1. Schematic illustration of diffusion B kinetic.

Kinetic Type C

Main process: diffusion along GB. The bulk diffusion from the surface and from the GB is meaningless.

The penetration profile in this kinetic, equivalent to bulk diffusion, is either gaussian (instantaneous source) or an error function (constant source). D_{gb} is directly measured. For a Gaussian solution

$$C(x, t) = C_0 \exp(-x^2/4D_{gb}t) \quad (3)$$

where C_0 is the initial diffusor concentration.

Figure 3 shows a typical penetration profile in B kinetic obtained in α -Zr GB.

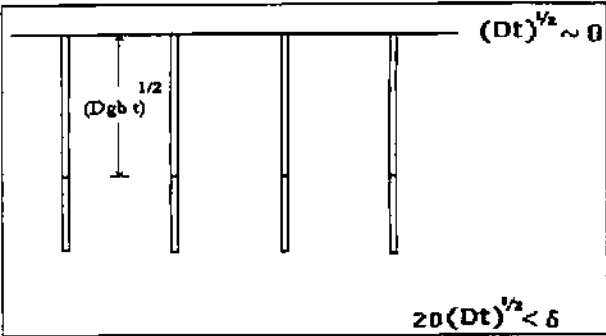


Figure 2. Schematic illustration of diffusion C kinetic.

The temperatures and annealing times of the experiments done with this kinetic were determined using data from Vieregge and Herzig [3]. The range of temperature used in this work was very low and the maximum mean square bulk diffusion distance calculated was 0.4 μm . As the grain size was between 7 and 10 μm , it was possible to consider that we have isolated grain boundaries, necessary for the B kinetic. Experiments at the same temperature for different times were considered unnecessary as the concentration profiles followed well the model used. It is important to remark that the structure of the $\alpha\text{-Zr}$ samples remains unchanged during the diffusion annealing. This is so because a possible change, for instance grain size, would be related to Zr bulk self-diffusion. According to previous work, Co [4] is a diffusor about nine orders of magnitude faster than Zr self-diffusion [5] in the bulk. As can be seen in [3], this is also similar for GB diffusion: Co diffusion along $\alpha\text{-Zr}$ GB is eight orders of magnitude faster than Zr GB self-diffusion in the range of temperature involved in that work. When estimating the maximum segregation of Co in $\alpha\text{-Zr}$, the authors of [3] considered that about four decades of that difference have to be ascribed to different GB diffusion coefficients.

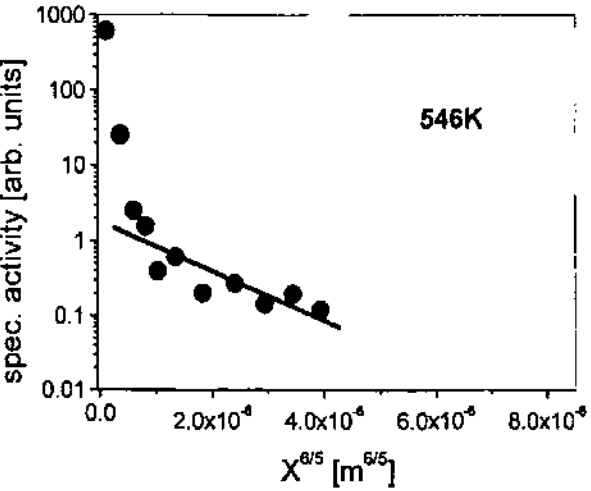


Figure 3. GB Diffusion in $\alpha\text{-Zr}$. B Kinetic.

In the case of kinetic type B, P_{gb} are the values experimentally measured; these values are given in Table 1.

Table 1. "Apparent diffusion coefficients" in $\alpha\text{-Zr}$ GB

T /K	t/s	$P_{gb}/\text{m}^3\text{s}^{-1}$
546	976320	$(9.7\pm1.4)\times10^{-23}$
573	106200	$(6.0\pm0.9)\times10^{-22}$
633	1440	$(2.3\pm0.3)\times10^{-19}$

Figure 4 shows a typical penetration profile in C kinetic obtained in $\alpha\text{-Zr}$ GB.

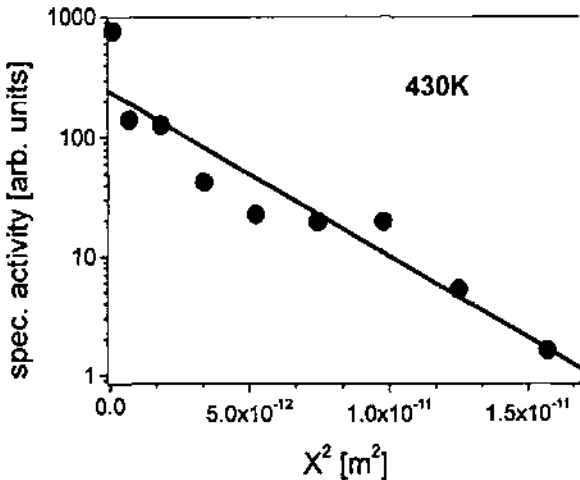


Figure 4. GB Diffusion in $\alpha\text{-Zr}$. C Kinetic.

In the case of kinetic type C, the values experimentally measured are D_{gb} directly. The importance of this kinetics is that we do not need to know the values of the thickness of the GB and the segregation factor. The measured values in this work are shown in Table 2.

Table 2. Diffusion coefficients in $\alpha\text{-Zr}$ GB

T /K	t/s	$D_{gb}/\text{m}^2\text{s}^{-1}$
430	1296000	$(6.0\pm0.9)\times10^{-19}$
440	83448	$(1.0\pm0.1)\times10^{-17}$
460	61920	$(8.7\pm1.3)\times10^{-17}$
487	1200	$(2.6\pm0.4)\times10^{-15}$

In Figure 5, the Arrhenius plot shows previous experimental data [3] and results from this work: measurements in B kinetic, P_{gb} , and the product $\delta\cdot D_{gb}$ in C kinetic. It is possible to see that the influence of the segregation factor is more important at lower temperatures.

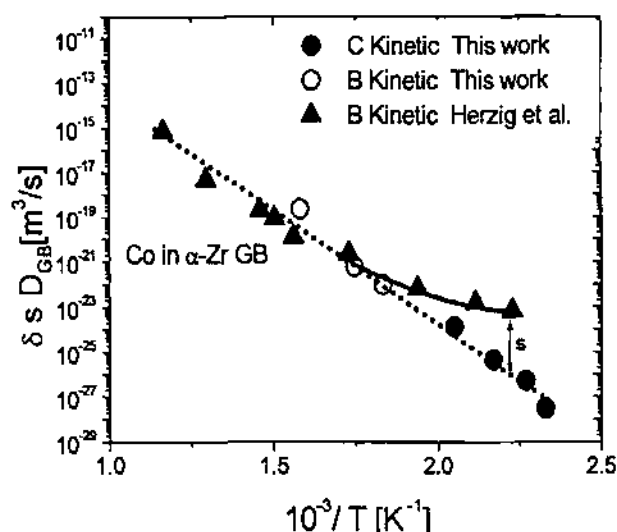


Figure 5. Arrhenius diagram of Co diffusion along α -Zr GB. B and C kinetics.

For the diffusion in Zr-20%Nb, Figure 6 shows a typical penetration profile in kinetic type B and Table 3 gives the P_{gb} values measured.

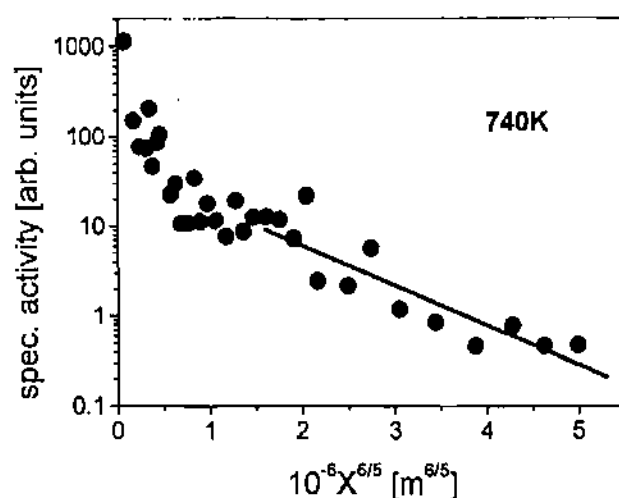


Figure 6. GB Diffusion in Zr-20%Nb. B Kinetic.

Table 3. "Apparent diffusion coefficients" in β -Zr 20% Nb GB.

T /K	t /s	$P_{gb} / m^3 s^{-1}$
710	4233600	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-21}$
740	1296000	$(4.1 \pm 0.6) \times 10^{-21}$
775	388800	$(5.5 \pm 0.8) \times 10^{-20}$
800	175200	$(2.3 \pm 0.3) \times 10^{-19}$
875	20160	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-18}$

Figure 7 shows the Arrhenius plot of P_{gb} measured in the range of temperatures 710-875 K.

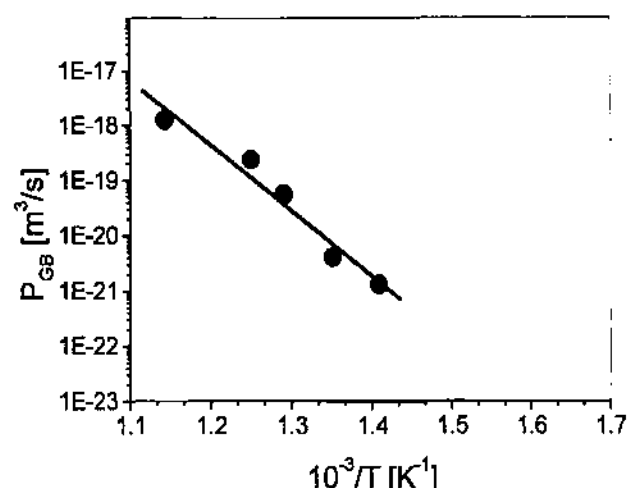


Figure 7. Arrhenius diagram of Co diffusion along β -Zr-20%Nb GB.

DISCUSSION

This work presents results of the diffusion of Co in GB of pure α -Zr in the range of temperatures 430-633 K and the diffusion of Co in GB of β -Zr 20% Nb in the range of temperatures 710-875 K. In α -Zr this is the first time where the kinetic type C has been applied.

The results show that Co is an ultra-fast diffuser in GB of pure α -Zr and β -Zr 20% Nb as it is in bulk α -Zr. In both cases the relation between GB and bulk diffusion [5, 6] is around 10^6 , in agreement with the theory of diffusion by short-circuit paths. In both materials the Arrhenius plot is straight, indicating the operation of a unique diffusion mechanism.

In α -Zr, the measured values of P_{gb} in type B kinetic show a good coincidence with the values measured in [3]. The concentration of impurities, particularly Fe, is very similar in both materials (192 ppm of Fe in [3], 138 ppm in our case), the main difference being the O content, which is larger in our case.

The comparison between B and C kinetics lets us obtain a direct evaluation of the segregation factor s of Co in the α -Zr GB, according to equation (4)

$$s = P_{gb} / (\delta D_{gb}) \quad (4)$$

For calculating s as the ratio between P_{gb} and δD_{gb} we need to take into account Vieregge and Herzig's work at the lower temperatures; then it is necessary to consider the analysis made by the authors with respect to those values. To explain the lower activation energy obtained below 600 K, they considered the possibility of the coexistence of different diffusion paths in grain boundaries and then, the dominance of those processes

with lowest activation energies. They also considered the possibility of strong segregation of an impurity such as Fe with the resultant formation of new phases in the grain boundaries that could lead to a deviation from the Henry-type segregation behaviour. In [3], the Fe content of the material used for the lower temperatures is really very low (20 ppm) as compared to the one used at higher temperatures (192 ppm). Finally they mentioned the possibility of using too large values of Co bulk diffusion, D , in the expressions used to calculate P_{Co} . To obtain a straight line in the whole temperature range covered in [3] would imply a strong downward curvature of the Arrhenius plot of bulk diffusion of Co in α -Zr, as the square root of D appears in the expressions (1) or (2). In this work, we do not neglect the possibility of a curvature. In fact, in the work by Pérez, Nakajima and Dymant [7] this characteristic is carefully analyzed. Nevertheless, all the positive curvature of Co P_{GB} in α -Zr obtained in [3] would not be cancelled with the negative curvature of Co bulk diffusion in α -Zr discussed in [7]. Taking into account the former arguments and the fact that we have measured using both kinetics, a first approximation to the segregation coefficient value can be made.

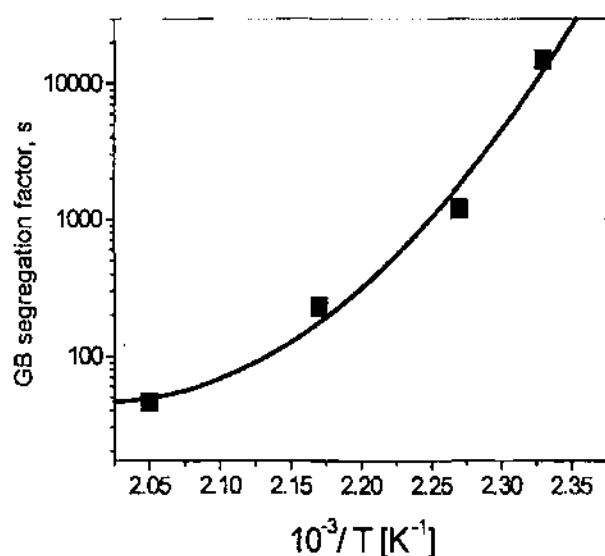


Figure 8. Temperature-dependence of the GB segregation factor, s , of Co in α -Zr.

The values of s at the different temperatures were calculated assuming $\delta = 5 \times 10^{-10}$ m. They are given in Table 4. " s " shows an important variation with the temperature, from roughly 50 to 15000 over a range of 50 K, as can be seen in Figure 8.

Considering the possible influence of Fe on Co diffusion and its different contents between [3] and this work, we think that a fraction of the ratio $P_{gb} / \delta D_{gb}$ could not be attributed to the pure segregation factor. A small uncertainty of the s value could be assumed, taking into account that at the low temperatures Vieregge and Herzig used a purer Zr with only 20 ppm of Fe. This point deserves further investigation, and we are working in this direction.

Figure 9 shows the Arrhenius plot of Co GB diffusion in: pure α -Zr (Vieregge and Herzig's work [3] and the present work) and in β -Zr 20% Nb (present work); and for comparison, in α/β IB diffusion in Zr 2.5% Nb [6]. First of all there is observed a reduction of about 4 orders of magnitude between GB diffusion in pure α -Zr and the diffusivity in GB of Zr-20%Nb and in IB of Zr-2.5%Nb. Also, it is possible to see a slight reduction of the diffusivity with the increase of Nb between IB diffusion in Zr-2.5%Nb and GB diffusion in Zr-20%Nb; this difference remains within one order of magnitude in the range of temperature measured. It is necessary to have in mind that two different kinds of short circuit paths are involved: pure β GB in the present work and α/β IB in [6]. A question arises: is the difference obtained related to a different diffusion mechanism along a grain boundary as compared to the other short circuit path, or is the segregation factor mainly responsible for the difference?

In [6] for Co and in [8] for Cr it was interpreted that in IB diffusion in Zr 2.5% Nb mostly the β -phase acts in the complex mechanism involved in these short circuits, due to the very limited solubility of Co and Cr in the α -phase. If this is the case, it seems that for Co diffusion, the amount of Nb present in the alloy is a second order effect compared to the fact of the existence of the β phase. This subject deserves more data to be elucidated and we are working in this direction.

Table 4. Segregation factor of Co along α -Zr GB.

T/K	$P_{gb} / m^2 s^{-1}$	$D_{gb} / m^2 s^{-1}$	s
430	$4,5 \times 10^{-24}$	6×10^{-19}	15000 ± 4500
440	6×10^{-24}	1×10^{-17}	1200 ± 360
460	1×10^{-23}	$8,7 \times 10^{-17}$	230 ± 69
487	6×10^{-23}	$2,6 \times 10^{-15}$	46 ± 14

*Extrapolated of [3] and Table I [this work]

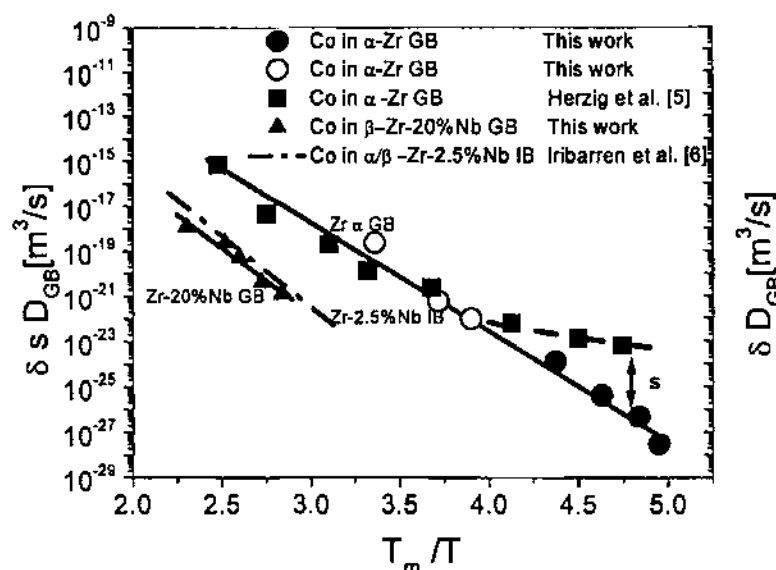


Figure 9. Arrhenius plot of Co GB diffusion along pure α -Zr, β -Zr 20% Nb and α/β IB diffusion in Zr 2.5% Nb.

Related to the difference found between P_{gb} in pure α -Zr compared to P_{gb} in Zr-20%Nb and P_{ib} in Zr-2.5%Nb (based on Figure 9 as well as Table IV), the segregation factor could only explain between one and two orders of magnitude in the P 's difference in the region of high temperatures. So, D_{gb} in α -Zr could be at least two orders of magnitude higher than D_{gb} (in β -Zr-20%Nb) and D_{ib} (in α/β Zr-2.5%Nb) respectively.

CONCLUSIONS

This paper presents results of the diffusion of Co in GB of pure α -Zr in the temperature range 430-633 K and the diffusion of Co in GB of β -Zr 20% Nb in the temperature range 710-875 K. In α -Zr these are the first results where the kinetic type C has been applied.

The results show that Co is an ultra-fast diffuser in GB of pure α -Zr and in β -Zr 20% Nb as it is in bulk α -Zr. In both materials the Arrhenius plot is straight, indicating the operation of a unique diffusion mechanism.

In α -Zr, the results obtained for P_{gb} in kinetic type B show a good coincidence with the values measured in [3]. This fact and the comparison between B and C kinetics lets us to obtain a direct evaluation of the segregation factor s of Co in the α -Zr GB; extending this estimation towards higher temperatures, where only P_{gb} is available, the extrapolation of D_{gb} values (type C kinetics) seems to be applicable. Therefore, Co D_{gb} in α -Zr seems to be at least two orders of magnitude higher than D_{gb} in β -Zr-20%Nb and D_{ib} in α/β Zr-2.5%Nb respectively.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank the support of CONICET (PIP n° 5322) and Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 20479) for the grants obtained.

REFERENCES

1. G. Harrison, "Influence of Dislocations on Diffusion Kinetics in Solids with Particular Reference to the Alkali Halides", *Trans. Faraday Soc.*, **57** (1961) 1191-1199.
2. J.C. Fisher, "Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain-boundary Diffusion", *J. Appl. Phys.*, **22** (1951) 74-84.
3. K. Vierende and Chr. Herzig, "Grain Boundary Diffusion in α -zirconium : Part II: Fast Diffusing Cobalt Bulk Interstitials", *J. of Nucl. Mat.*, **175** (1990) 29-41.
4. G.V. Kidson, "The Diffusion of ^{58}Co in Oriented Single Crystals of Alpha-zirconium", *Philos. Mag. A*, **44** (1981) 341-355.
5. J. Horvath, F. Dymont and H. Mehrer, "Anomalous Self-diffusion in a Single Crystal of α -zirconium", *J. Nucl. Mat.*, **126** (1984) 206-214.
6. O.E. Agüero, M.J. Iribarren and F. Dymont, "Co-Diffusion Along the Alpha/Beta Interphase Boundaries of Zr-2.5%Nb Alloy", *Defect and Diffusion Forum*, **194-199** (2001) 1211-1216.
7. R.A. Pérez, H. Nakajima and F. Dymont, "Diffusion in α -Ti and Zr: Diffusion in Materials and its Application: Recent Development", *Materials Transactions JIM*, **44** (2003) 2-13.
8. M. J. Iribarren, M. M. Iglesias and F. Dymont, "Diffusion along Grain and Interphase Boundaries in Alpha Zr and Zr-2.5 Wt Pct Nb Alloy", *Met. and Mat. Trans. A*, **33** (2002) 797-800.



DIFUSION DE Co EN BORDES DE GRANO DE ZIRCONIO- α

C. Corvalán Moya^(1,2),
M. Iribarren⁽¹⁾, F. Dymont⁽²⁾

¹ COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA (CNEA).

Av. del Libertador 8250 (1429) Buenos Aires, República Argentina.

² CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS DE LA
REPÚBLICA ARGENTINA (CONICET)

Email: corvalan@cnea.gov.ar

RESUMEN

La difusión juega un rol decisivo en muchos procesos metalúrgicos y, por ende, su estudio reviste gran importancia. Se produce por la existencia de defectos, pudiendo determinarse así coeficientes de difusión en volumen, en bordes de grano (BG) ó de interfase (BI), en dislocaciones, en superficie, etc.

Tanto los BG como los BI muestran velocidades de migración varios órdenes de magnitud mayores que las correspondientes al volumen de las regiones adyacentes; a temperaturas en las que ésta puede considerarse prácticamente nula, una apreciable aunque localizada cantidad de material puede estar desplazándose a lo largo de los "caminos rápidos". Esto implica que los fenómenos asociados a la difusión muestren en BG y BI una importante aceleración. Entre ellos, deformación plástica y corrosión a alta temperatura, sinterizado, transformaciones en estado sólido en general, etc.

Se presentan resultados de difusión de Co en BG de Zr- α puro, en el rango de temperaturas [430-633] K. Se utilizaron las cinéticas B y C de la clasificación de Harrison, siendo los correspondientes a la cinética C los primeros en este tipo de materiales. El Co resultó ser un difusor ultrarrápido en los "caminos rápidos", al igual que en el volumen. La comparación entre las cinéticas B y C permitió obtener una evaluación directa del factor de segregación del Co en los BG.

Palabras clave: difusión, borde de grano, segregación, Zr, nuclear.

1. INTRODUCCIÓN

La difusión en estado sólido juega un rol decisivo en la mayoría de los procesos metalúrgicos, y por ende, la determinación de los valores de los coeficientes de difusión, parámetro que caracteriza dicho fenómeno, reviste gran importancia. En los materiales en general y en los metales en particular, la difusión se produce por la existencia de defectos: puntuales, lineales, bi y tridimensionales, existiendo formas experimentales que permiten identificar si la difusión se realiza a través de uno u otro tipo de defectos. Se determinan así los coeficientes de difusión en volumen, en bordes de grano, en dislocaciones, etc.

Un borde de grano (BG) se define como la región de transición entre dos cristales adyacentes en un material monofásico, los que están en contacto y solo difieren en la orientación cristalográfica. Cuando la zona de transición entre dos granos ocurre entre dos fases de una aleación, se denomina borde de interfase (BI). En él, las regiones adyacentes difieren tanto en orientación cristalográfica como en composición. Los BG y BI son zonas altamente desordenadas si se comparan con las regiones cristalográficas contiguas, por lo que conforman un medio mucho más "abierto" para el movimiento atómico que las regiones



adyacentes. Esto redundará en velocidades de migración varios órdenes de magnitud mayores que las correspondientes al volumen de las regiones adyacentes por los que se denominan como "caminos rápidos" o "corto-circuitos" para la difusión. A temperaturas en las que la difusión en volumen puede considerarse prácticamente nula, una apreciable aunque localizada cantidad de material puede estar desplazándose a lo largo de los "caminos rápidos", implicando que todos los fenómenos a ella asociados presenten una importante aceleración. Entre ellos, podemos mencionar: deformación plástica y corrosión a alta temperatura, sinterizado, transformaciones en estado sólido, etc.

En el área nuclear, el Zr puro y algunas de sus aleaciones, como Zircalloys y Zr-Nb, son muy empleados debido a sus buenas propiedades mecánicas y su excelente resistencia a la corrosión. Se presentan por lo general en forma de agregados policristalinos, monofásicos como en el Zircaloy-2 y 4 y bifásico como en el Zr-2.5%Nb, por lo que tanto BG como BI son defectos de gran importancia cuando se analiza y predice el comportamiento de estos materiales. Por ello en el grupo Difusión se han efectuado numerosos estudios de difusión en BG y BI [1] y referencias ahí mencionadas}. En este trabajo se presentan resultados de la difusión de Co en BG de Zr- α puro, en el rango de temperaturas [430-633]K, generando además, un avance en la determinación de la segregación del difundente respecto a lo publicado en [1].

La difusión por BG y BI en materiales policristalinos es un proceso complejo que involucra una serie de fenómenos elementales: difusión por volumen proveniente de la superficie, difusión a lo largo del BG o BI, difusión por volumen proveniente del BG o BI. Dependiendo de la importancia relativa de cada uno de estos procesos se pueden apreciar diferentes cinéticas. Esta importancia relativa varía con el tratamiento térmico de las experiencias de difusión y con el tamaño de grano. Cada cinética tiene lugar en un determinado dominio de temperaturas-tiempos. El conocimiento de todos los posibles regímenes es de extrema importancia tanto para el diseño de los experimentos como para interpretar sus resultados. La primera clasificación de cinéticas y la más utilizada es la de Harrison [2]. Considera, en un policristal convencional, tres regímenes llamados A, B y C.

En este trabajo se utilizaron las cinéticas B y C siendo los valores correspondientes a la cinética C, los primeros en este tipo de material.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se cortó el material en probetas de aproximadamente 0.75 cm^2 de superficie. Se desbastaron mecánicamente a fin de obtener muestras de caras paralelas y se pulieron mecánica y químicamente; algunas fueron destinadas a la observación metalográfica a fin de constatar la correcta relación de la morfología deseada con la real, para la adecuada aplicación de las cinéticas.

El radiotrazador ^{60}Co fue obtenido experimentalmente en los Laboratorios del Centro Atómico Constituyentes. Se irradió Co en esponja, se hicieron los cálculos del tiempo de irradiación para la obtención de la actividad necesaria para la experiencia de difusión. Se contó con la colaboración del personal del RA1 de la CNEA para la irradiación y del personal de Seguridad Radiológica para el transporte y estiba del material. Se estudió la forma más conveniente de disolución del Co, ensayando en primera instancia dos reactivos diferentes: ácido nítrico y clorhídrico concentrados, utilizando Co no irradiado. De acuerdo a los resultados obtenidos se decidió continuar las experiencias utilizando sólo ácido nítrico ya que genera menor cantidad de solución activa y la

disolución se logra en menor tiempo. Además, según datos bibliográficos, la utilización del ácido nítrico en preferencia al ácido clorhídrico, minimiza el daño por corrosión localizada de las probetas, lo que, de suceder, perturbaría las experiencias de difusión. Se logró así la disolución del ^{60}Co , para su posterior utilización.

Se realizó el depósito del radiotrazador en las caras especulares de las probetas preparadas, por deposición de unas gotas del ^{60}Co diluido. Se envolvió cada probeta en tantalio laminado y se sellaron en tubos de cuarzo transparente a los que se les efectuó vacío y se les introdujo Ar de alta pureza de forma que a la temperatura de cada recocido existiera una ligera sobrepresión con respecto a la presión atmosférica. Los tratamientos térmicos fueron realizados en hornos eléctricos de precisión con controladores P-I-D, controlándose la temperatura con termocuplas de Cromel-Alumel calibradas. En todos los casos el tratamiento térmico se interrumpió con un templado brusco sin rotura del cuarzo.

Posteriormente, y antes del seccionamiento, se tornearon las probetas radialmente de forma de asegurar un frente de difusión plano proveniente desde la cara depositada. El seccionamiento se efectuó en una máquina seccionadora de precisión, determinándose la penetración alcanzada por medio de sucesivas pesadas en una balanza electrónica de precisión de 10^{-5}gr . Se establecieron así las diferencias de pesadas (anterior y posterior a cada una de las abrasiones) a partir de las cuales, conociendo la densidad del Zirconio -y la superficie de las muestras, se pudo determinar la penetración del difundente.

La concentración, proporcional a la actividad del difundente, fue determinada por medio de un detector de Ina(Tl) de pozo y un sistema adquirente/analizador multicanal.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el caso de nuestro trabajo, mostraremos las expresiones que permiten calcular los coeficientes de difusión en BG para las cinéticas B y C.

Cinética tipo B

Los procesos elementales de mayor importancia en esta cinética son dos: la difusión por BG y la difusión por volumen proveniente del BG. La distancia de difusión es mayor que el ancho del BG y mucho menor que el tamaño de grano. La penetración del trazador es mucho más profunda por los BG que por difusión en volumen proveniente directamente de la superficie y el flujo de trazador proveniente de un BG no se solapa con el flujo proveniente de otro BG, por lo que se asimila al modelo de borde de grano aislado de Fisher [3]. Para procesar el perfil se aplican las siguientes ecuaciones según sean las condiciones:

$$\text{fuente constante} \quad \delta s D_b = 1.322 (D/t)^{1/2} (-\partial c / \partial y^{6/5})^{-5/3} \quad (1)$$

$$\text{fuente instantánea} \quad \delta s D_b = 1.308 (D/t)^{1/2} (-\partial c / \partial y^{6/5})^{-5/3} \quad (2)$$

donde δ : ancho del BG y s : factor de segregación, siendo $P_{bg} = \delta s D_b$ el parámetro medible experimentalmente, llamado coeficiente de difusión aparente. La cinética B es la más usada ya que permite tiempos razonables de recocidos y un rango de temperaturas y distancias de difusión convenientes.

Cinética tipo C

En esta cinética el proceso elemental de mayor importancia es la difusión por BG. Se considera que las distancias típicas de difusión por volumen son lo suficientemente pequeñas como para suponer que no hay filtrado lateral hacia el interior del grano y todo el material migra en una única estructura: la del borde de grano. El perfil de concentración en la cinética de tipo C puede ser, en consonancia con la teoría de difusión en volumen, una función gaussiana (fuente instantánea) o una función error (fuente constante), trabajando directamente con el coeficiente de difusión en BG (D_{bg}). En nuestro trabajo, la expresión que permite conocer el coeficiente de difusión en borde de grano corresponde a la conocida solución gaussiana:

$$C(x, t) = C_0 \exp(-y^2/4D_{bg}t), \quad (4)$$

donde C_0 representa la concentración de difundente en el plano inicial de difusión en el tiempo t .

Valores experimentales medidos. Discusión de los resultados

Se efectuaron siete tratamientos térmicos, correspondiendo tres de ellos a la cinética tipo B y los cuatro restantes a la cinética C. Perfiles de penetración típicos pueden apreciarse en las Figuras 1 y 2.

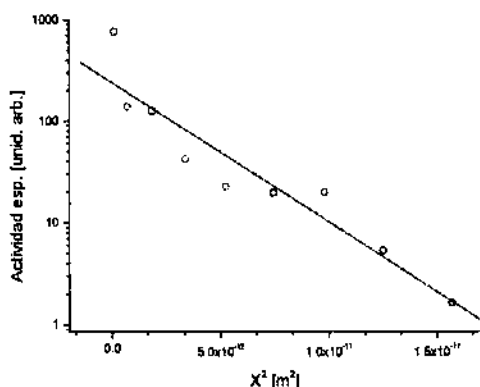
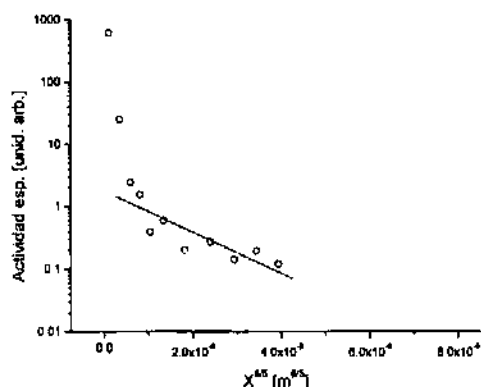


Figura 1. Difusión en BG. Cinética B

Figura 2 Difusión en BG. Cinética C

En el caso de la cinética B, el valor accesible experimentalmente es P_{bg} , cuyos valores se encuentran en la Tabla I. Para el cálculo de los respectivos valores se consideraron coeficientes de difusión en volumen interpolados a partir de los datos de Kidson [4].

Tabla I. Coeficientes aparentes de difusión en BG de Zr- α . Cinética B

T [K]	t [s]	$P_{bg}[m^3/s]$
546	976320	$9,7 \times 10^{-23}$
573	106200	$6,0 \times 10^{-22}$
633	1440	$2,3 \times 10^{-19}$

Para el caso de la cinética C, se puede obtener directamente el coeficiente de difusión en borde de grano, D_{bg} , por aplicación de la solución gaussiana, en forma análoga a la difusión en volumen. La importancia de la utilización de este tipo de cinética se basa en que no necesitamos conocer los valores del ancho de BG ni el factor de segregación. Los valores medidos en este trabajo se encuentran en la Tabla II.

Tabla II. Coeficientes de difusión en BG de Zr- α . Cinética C.

T [K]	t [s]	$D_{bg}[m^2/s]$
430	1296000	$6,0 \times 10^{-19}$
440	83448	$1,0 \times 10^{-17}$
460	61920	$8,7 \times 10^{-17}$
487	1200	$2,6 \times 10^{-15}$

La figura 3, Gráfico de Arrhenius, reúne la información de un trabajo anterior [5] y las nuevas mediciones en la cinética B, P_{bg} , junto con el producto de $\delta \cdot D_{bg}$, medido en cinética C en este trabajo. Puede apreciarse en forma directa la influencia del factor de segregación, que es más importante a medida que disminuye la temperatura. La combinación adecuada de los valores de las Tablas I y II, permite, asumiendo el valor de $\delta = 5 \times 10^{-10}$ m, obtener el valor del coeficiente de segregación, s, por medio de la expresión:

$$s = P_{bg} / (\delta \cdot D_{bg}), \quad (5)$$

donde los valores de P_{bg} y D_{bg} corresponden a interpolaciones y/o extrapolaciones de los valores de las Tablas I y II. Los valores calculados pueden apreciarse en la Tabla III.

Tabla III. Factor de segregación de Co en los bordes de grano de Zr- α

T[K]	$P_{bg} [m^3/s]^*$	$D_{bg}[m^2/s]$	s
430	$4,5 \times 10^{-24}$	6×10^{-19}	15000
440	6×10^{-24}	1×10^{-17}	1200
460	1×10^{-23}	$8,7 \times 10^{-17}$	230
487	6×10^{-23}	$2,6 \times 10^{-15}$	46

*Extrapolado de [5] y Tabla I [este trabajo]

En la figura 4 puede verse la dependencia del factor de segregación con la temperatura, en una representación tipo Arrhenius.

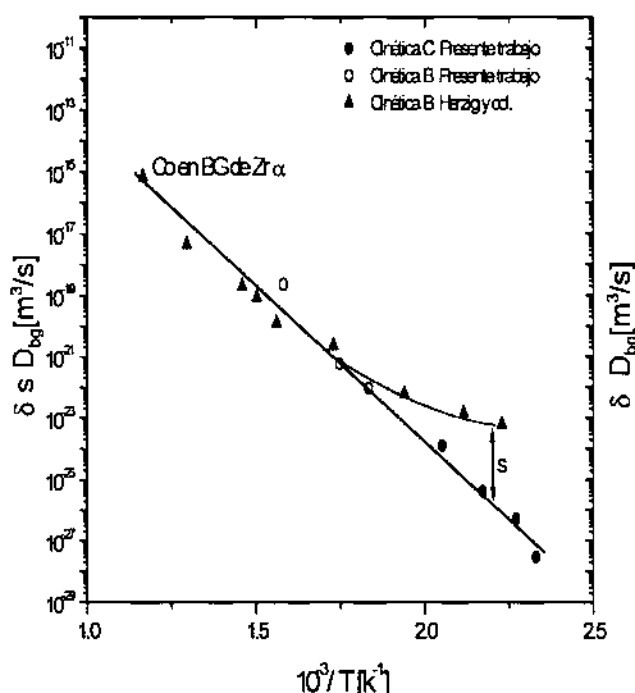


Figura 3. Gráfico de Arrhenius de Co en BG de Zr □. Cinética tipo B y C

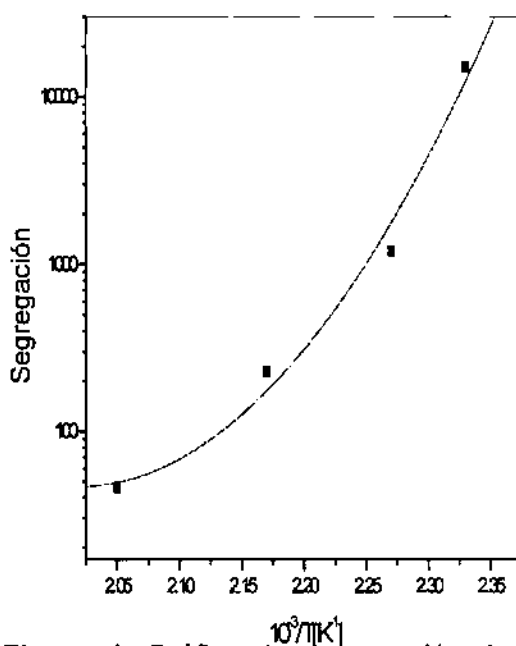


Figura 4. Gráfico de segregación de Co en BG de Zr

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se midió, por primera vez, la difusividad del Co en los bordes de grano de Zr- α , en el régimen de cinética C. Se obtuvieron los coeficientes de difusión en borde de grano, se compararon con los de volumen de Co [4] a las mismas temperaturas, mostrando una relación alrededor de 10^6 , en acuerdo con lo que predice la teoría de difusión por caminos rápidos. El gráfico de Arrhenius resulta recto, indicando un único mecanismo de difusión operante.

Las determinaciones de P_{bg} bajo la cinética B, muestran muy buena coincidencia con los valores medidos en [5], lo que resulta importante pues el Zr y las aleaciones de base Zr son fuertemente dependientes, en su aspecto difusivo, del tenor de impurezas. Esto y la combinación de ambas cinéticas permite calcular los coeficientes de segregación cuyos valores varían fuertemente, aumentando desde un valor cercano a 50 hasta 15000 en un rango de temperaturas de aproximadamente 50 K.

5 REFERENCIAS

1. M. J. Iribarren, M. M. Iglesias and F. Dymont, Met. and Mat. Trans. A, 33, 797-800, 2002
2. G. Harrison: Trans. Faraday Soc. 57, 1191, 1961.
3. J.C. Fisher: J. Appl. Phys. pp. 74-84, vol. 22, 1951
4. G.V. Kidson: Phil. Mag. A44, 341, 1981
5. K. Vieregge and Chr. Herzig: J. of Nucl. Mat. 175, 29-41, 1990