

 Comisión Nacional de Energía Atómica	GERENCIA DE ÁREA ENERGÍA NUCLEAR GERENCIA MATERIALES DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE		
Fecha: 05/05/2025	Código ITE: ITE-EN_GMAT-DTF-005	ANEXO/S : N/A	Pág. N° 1 de 22 Rev 0
Redactado por: Zaira Celiz	Revisado por: Nicolás Iriberri Carlos Ararat Claudio Ariel Danón	Intervino Calidad: Rodrigo Ramelli Daniela Cirello	Aprobado por: Sergio Víctor ILARRI
INFORME TÉCNICO			
Sector/es: División Transformaciones de Fase		Informe/s asociado/s: IE-EN_GMAT-DTF-139 Acuerdo servicio: N/A	
TÍTULO: Ensayos preliminares para la preparación de pares de difusión Zry-4/ acero 316L mediante dilatometría			
SOLICITANTE: Zaira Celiz – Carlos Ararat			
RESUMEN: En el marco de las prácticas de verano del Instituto Sabato, se presentó el tema de investigación: “Estudio preliminar del comportamiento dilatométrico de pares difusivos acero 316L-Zry-4” para ser desarrollado durante el mes de febrero del presente año por Micaela Morón, estudiante de Licenciatura en Ciencias Básicas de UNCUYO, bajo la dirección de Zaira Celiz y Carlos Ararat. En el presente informe se presentan los resultados obtenidos durante dichas prácticas, que incluyen principalmente ensayos de dilatometría efectuados sobre probetas de Zry-4 y de acero inoxidable 316L. Además, se describe una técnica alternativa para la preparación de pares de difusión a partir de muestras cilíndricas, utilizando el dilatómetro de temple DIL 805-A de la DTF. La caracterización de los pares obtenidos fue realizada mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de ruptura inducida por láser (LIBS). Se concluye que la técnica de dilatometría resulta efectiva en la formación de pares difusivos, pero se requieren nuevos ensayos para definir las condiciones experimentales apropiadas, de manera de evitar la formación de fases líquidas.			
DISTRIBUCIÓN: Jefe de División Transformaciones de Fase			

	INFORME TÉCNICO		
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 2 de 22	

1. INTRODUCCIÓN

La soldadura por fusión es uno de los métodos más utilizados para la unión de materiales en la fabricación de un dispositivo o componente [1]. Sin embargo, unir materiales mediante técnicas convencionales resulta muy difícil si difieren mucho en su composición química y propiedades físicas, tales como la temperatura de fusión y el coeficiente de expansión térmica. Las incompatibilidades metalúrgicas entre los materiales de la unión pueden además dar lugar a microestructuras sin la resistencia mecánica requerida, tanto en el cordón de soldadura como en la zona afectada por el calor (ZAC).

La aleación base circonio Zircaloy 4 (Zry-4) y el acero inoxidable 316L son materiales clave en la tecnología de reactores nucleares. Mientras que el Zry-4 se emplea como material estructural en las vainas de combustible, el acero inoxidable se utiliza en estructuras de soporte. En particular, la unión de Zry-4 con aceros inoxidables como 304, 304L, 316 y 316L ha cobrado relevancia en distintos diseños tecnológicos, especialmente en tubos de presión y elementos combustibles de algunas centrales nucleares [2]. La unión de estos materiales mediante soldadura por fusión no es aceptable debido a la formación de compuestos intermetálicos frágiles en la zona soldada, tales como $ZrFe_2$ y $ZrFe_3$, que afectan negativamente la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión de la unión [3]. En ese contexto, la soldadura por difusión se presenta como una posible solución ya que permite unir los materiales sin fusión localizada.

La unión por difusión, también conocida como soldadura por difusión, es una técnica que emplea la difusión de átomos en estado sólido como proceso principal para el desarrollo de una unión [4]. Esta técnica implica mantener las piezas a unir en estrecho contacto bajo presión moderada en una atmósfera de vacío o sin oxígeno y calentar el conjunto a una temperatura elevada durante un tiempo determinado. En ese sentido, el dilatómetro de temple del Laboratorio de Técnicas Dinámicas cuenta con la capacidad de efectuar tratamientos térmicos en muestras metálicas en condiciones controladas. Su utilización como técnica auxiliar para la formación de pares difusivos resulta de interés científico, dada la simplicidad en su operación y la posible reducción de costos por ensayo. Los trabajos publicados sobre esta temática son escasos y más aún los relacionados específicamente a los sistemas Zry-4/316L, por lo que se propone realizar una serie de pruebas con el objetivo principal de establecer las condiciones experimentales requeridas para la formación de pares de difusión de estos dos materiales mediante dilatometría. El estudio se complementa con el análisis del comportamiento dilatométrico de ambos materiales y su caracterización microestructural, tanto en el estado inicial como luego de ser ensayados, mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM) en conjunto al análisis químico obtenido por espectroscopia de ruptura inducida por láser (LIBS).

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 División de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 3 de 22	

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales de partida

Zircaloy – 4

La *Tabla 1* muestra la composición química de la barra de Zry-4 de la que se obtuvieron las probetas para dilatometría.

Tabla 1: Composición química del Zry-4 [5].

<i>Elemento</i>	<i>Porcentaje en peso (%)</i>
<i>Zr</i>	<i>98,41</i>
<i>Sn</i>	<i>1,28</i>
<i>Fe</i>	<i>0,20</i>
<i>Cr</i>	<i>0,11</i>

El circonio puro exhibe dos modificaciones alotrópicas: la fase α (hexagonal compacta hcp), estable hasta 862°C, y la fase β (cúbica centrada en el cuerpo bcc), estable desde 862°C hasta su punto de fusión. En el caso del Zry-4, la adición de elementos aleantes (1,5 % Sn, 0,2 % Fe, 0,1 % Cr y 1000-1500 ppm de oxígeno) modifica sus temperaturas de estabilidad, extendiendo la fase β desde aproximadamente 1000 °C y manteniendo la fase α estable por debajo de 800 °C, con un campo bifásico $\alpha+\beta$ comprendido entre 800 °C y 1000 °C [6].

Acero 316L

El acero inoxidable 316L es una aleación baja en carbono que pertenece a la familia de los austeníticos, cuya particularidad reside en su gran resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas gracias a su microestructura con alto contenido de Cr y Mo. La *Tabla 2* muestra la composición química de un acero inoxidable 316L típico.

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 Division de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 4 de 22	

Tabla 2: Composición química del acero inoxidable 316L [7].

<i>Elemento</i>	<i>Porcentaje en peso (%)</i>
<i>Cr</i>	16,00-18,00
<i>Ni</i>	10,00-14,00
<i>Mo</i>	2,00-3,00
<i>Mn</i>	2.00 máx.
<i>Si</i>	0,75 máx.
<i>P</i>	0,045 máx.
<i>S</i>	0,03 máx.
<i>C</i>	0,03 máx.

2.2 Preparación de las muestras para análisis metalográfico

Se prepararon muestras de Zry-4 y de acero 316L para conocer el estado inicial de los materiales y se cortaron secciones – tanto en la dirección transversal como longitudinal – de las probetas de dilatometría luego ser ensayadas. Las muestras fueron desengrasadas con alcohol etílico en un lavador ultrasónico y se incluyeron en resina, para luego ser pulidas con papeles abrasivos de carburo de silicio de granulometrías decreciente finalizando en 1500. Posteriormente se pulieron con paños embebidos con pasta de diamante de 6 y 1 μm . Finalmente, las muestras de Zry-4 fueron sometidas a un ataque químico realizado con una solución ácida refrigerada (50% H_2O : 45% HNO_3 : 5 % HF) mientras que las muestras de acero fueron sometidas a un ataque químico electrolítico durante 1 min a un potencial de 6 V.

Una vez atacadas, las muestras fueron analizadas utilizando un microscopio óptico Olympus BX-60M equipado con cámara CCD NOVA D3-01.

2.3 Dilatometría de alta velocidad y alta resolución

Los materiales que son sometidos a ciclos de calentamiento y enfriamiento experimentan cambios dimensionales como resultado de la expansión y de la contracción térmica asociadas al cambio de temperatura además de las eventuales transformaciones de fase que pudieran sufrir durante el ciclo térmico. En ese sentido, la dilatometría de alta velocidad y alta resolución es una de las técnicas dinámicas que permite detectar y medir los cambios en una determinada dimensión de la muestra metálica en función de la temperatura y del tiempo durante ciclos térmicos bien definidos.

Los datos resultantes permiten determinar el inicio y la finalización de una o más transformaciones de fase. Asimismo, el estudio de la curva derivada del cambio dimensional con respecto a la

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 Division de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 5 de 22	

temperatura brinda información detallada sobre el comportamiento del coeficiente de expansión térmica (CET) del material.

El Dilatómetro Bähr DIL 805 A realiza calentamiento por inducción, esto es, a través de una bobina debidamente refrigerada en cuyo centro se sitúa la muestra [8]. Esta se posiciona y alinea mediante dos palpadores opuestos entre sí que la sostienen ejerciendo una presión controlada sobre ella y que pueden ser tanto de sílice como de alúmina. La temperatura se registra por medio de un termopar tipo S ($Pt_{90}Rh_{10} - Pt$) soldado en la superficie de la muestra en el centro de su longitud; el valor medido a su vez retroalimenta un lazo de control PID que permite controlar el ciclo térmico programado. El cambio dimensional se mide mediante un dispositivo LVDT (transductor desplazamiento-voltaje) cuyo núcleo permanece solidariamente unido a uno de los palpadores que soportan la muestra. La *Figura 1* muestra el equipo utilizado.



Figura 1: Dilatómetro Bähr DIL 805 A.

2.3.1 Preparación del ensayo dilatométrico

Previo a la etapa de ensayos, las probetas fueron desengrasadas con alcohol etílico en un lavador ultrasónico. A continuación, utilizando un calibre digital se tomaron sus dimensiones. En la *Tabla 3* se presentan las medidas iniciales y la denominación de las probetas ensayadas.

Tabla 3: Dimensiones de las probetas utilizadas para los ensayos dilatométricos.

<i>N° Probeta</i>	<i>Material</i>	<i>Longitud</i>	<i>Diámetro</i>
1	Zry-4	10.04 mm	4.01 mm
2	Zry-4	10.04 mm	4.08 mm
3	Acero 316L	10.02 mm	3.98 mm
4	Acero 316L	10.01 mm	3.98 mm

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 Division de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 6 de 22	

Una vez obtenidas las medidas iniciales de cada probeta, se suelda la termocupla, *Figura 2(a)*, utilizando una soldadora de punto provista por el fabricante del equipo, *Figura 2(b)*. En el caso de los pares Zry-4/316L, se soldó una termocupla en cada material, ubicándose la termocupla de control en el acero 316L para el primero y en el Zry-4 para el segundo.

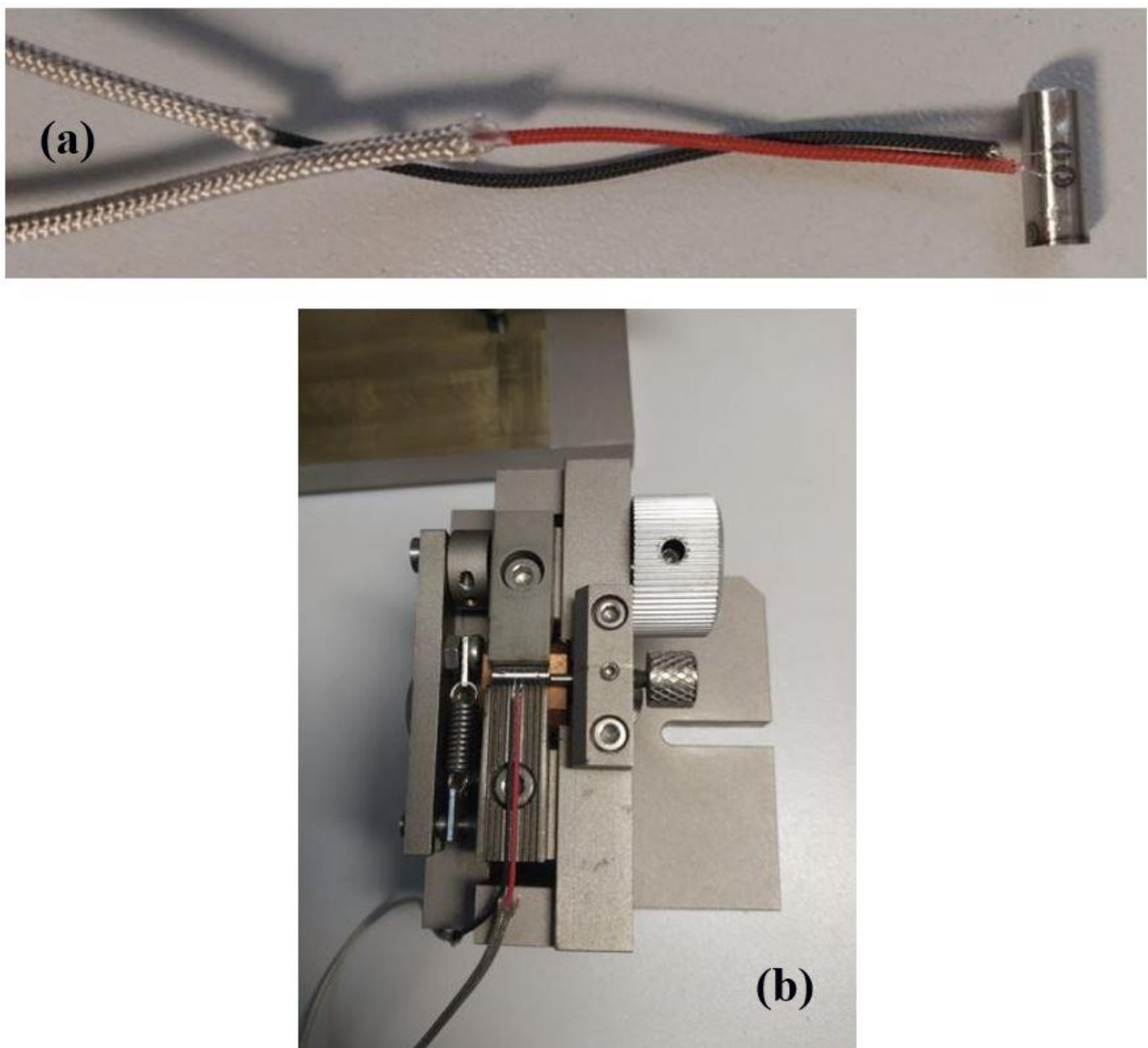


Figura 2: (a) Probeta de Zry-4 con termocupla soldada (b) Soldadora de punto del equipo.

Finalmente, la probeta con la termocupla soldada es colocada entre los palpadores de sílice dentro la cámara del dilatómetro y ubicada en el centro geométrico de la bobina del horno. Una vez montada

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 División de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 7 de 22	

la muestra, se procede a la configuración del ciclo térmico utilizando el software del equipo de dilatometría.

La *Tabla 4* resume las condiciones de cada uno de los ciclos térmicos a los que fueron expuestas las probetas de Zry-4, del acero 316L y de los pares de difusión. La elección de los tratamientos térmicos para lograr la unión por difusión de los pares se basó en ensayos previos realizados por la División Difusión [9].

Tabla 4: Especificaciones del ciclo térmico al que fueron sometidas las probetas las probetas ensayadas.

<i>Nº Ciclo Térmico</i>	<i>Condiciones</i>	<i>Probeta</i>	<i>Nº Ens.</i>
1	$V_{cal} = 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 25 a 1050 °C) $T_{isot} = 1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{isot} = 5 \text{ min}$ $V_{enf} = 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 1050 a 25 °C)	Zry-4 (1)	958
2	$V_{cal} = 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 25 a 1050 °C) $T_{isot} = 1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{isot} = 10 \text{ min}$ $V_{enf} = 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 1050 a 25 °C)	Zry-4 (2)	959
3	$V_{cal} = 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 25 a 1050 °C) $T_{isot} = 1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{isot} = 5 \text{ min}$ $V_{enf} = 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 1050 a 25 °C)	316L (1)	960
		316L (2)	961
4	$V_{cal} = 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 25 a 1050 °C) $T_{isot} = 1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{isot} = 120 \text{ min}$ $V_{enf} = 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 1050 a 25 °C)	Zry-4/316L (1)	963
5	$V_{cal} = 0,25 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 25 a 900 °C) $T_{isot} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{isot} = 60 \text{ min}$ $V_{enf} = 0,25 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 900 a 25 °C)	Zry-4/316L (2)	964

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 División de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 8 de 22	

2.3.2 Preparación de los pares de difusión

Se armaron dos pares de difusión Zry-4 - acero 316L, siguiendo los ciclos térmicos N° 4 y 5. La *Figura 3(a)* muestra las probetas de Zry-4 y de acero 316L del par N °1, sostenidas entre los palpadores del dilatómetro, antes de ser sometidas al ciclo térmico y luego del mismo, *Figura 3(b)*.

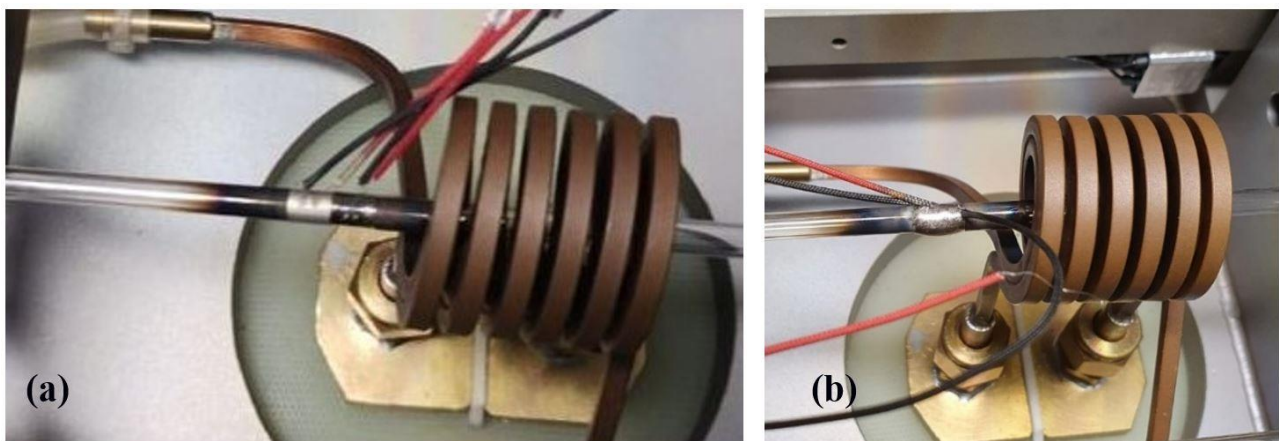


Figura 3: Muestras de Zry-4 y de acero 316L, antes del ensayo (a) y después del mismo (b).

La *Figura 4* muestra los pares de difusión logrados luego de ser incluidos en baquelita (a) y resina acrílica (b).

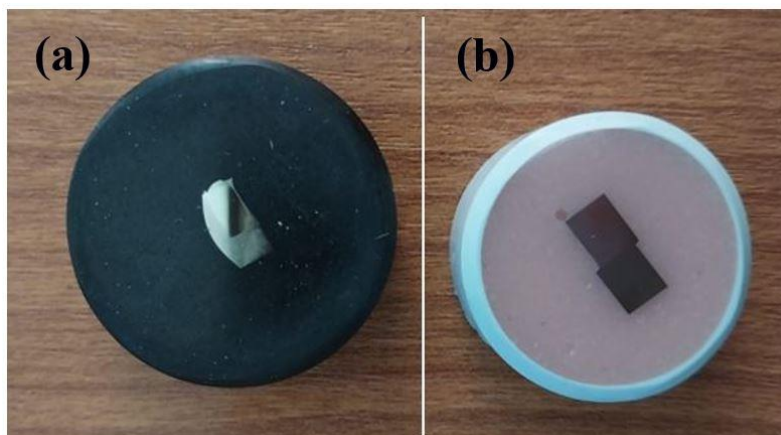


Figura 4: Pares de difusión obtenidos luego del ciclo térmico (a) Par N °1 (b) Par N °2.

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 Division de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF- 005 Rev 0 Página 9 de 22	

2.4 Espectroscopia de ablación inducida por láser (LIBS)

Los pares de difusión obtenidos fueron analizados mediante espectroscopia de ablación para determinar los perfiles de concentración de las especies presentes tanto en la zona de interacción como en sus inmediaciones.

La técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) consiste en la obtención de un espectro de emisión de una muestra determinada por la detección de la radiación generada en un proceso de ablación [10].

Dicho proceso es el resultado de la aplicación de un haz de láser pulsado que es focalizado en un área muy pequeña (pocos μm^2) sobre la superficie del material; la interacción láser - materia produce dos procesos necesarios para la técnica: ablación (desprendimiento de material) y excitación térmica electrónica de las especies recién ablacionadas por la formación de un plasma.

Posteriormente, al producirse el enfriamiento del plasma, los estados electrónicos de las especies presentes vuelven a su estado fundamental, haciendo que se generen emisiones de radiación característica, que son detectadas y procesadas para la obtención del espectro esperado.

De esta descripción se desprende que la técnica tiene la capacidad de analizar cualquier sustancia independientemente de su estado de agregación, ya sean sólidos, líquidos o gases, incluso coloides como aerosoles, geles y otros. Debido a que todos los elementos de la tabla periódica emiten luz cuando son excitados convenientemente, la técnica puede potencialmente resolver la composición elemental de cualquier muestra.

2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, más conocida como SEM (Scanning Electron Microscopy), es una técnica de caracterización que utiliza un haz de electrones para obtener imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra.

Se realizaron observaciones de los pares de difusión con el microscopio electrónico de barrido FEI QUANTA 200 de la Gerencia Materiales. Las imágenes se obtuvieron en el modo de electrones retrodifundidos, que permite obtener mayores contrastes por diferencias en el número atómico promedio de las fases presentes. Además, aprovechando las prestaciones del equipo, se efectuó un análisis químico semicuantitativo empleando espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS).

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 División de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 10 de 22	

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Materiales iniciales

Caracterización de la microestructura inicial y post-ensayos

En la *Figura 5* se muestran imágenes de la microestructura del acero 316L de partida. Se observan granos con diferentes tamaños que van entre los 20 y los 60 micrones, aproximadamente. Los granos corresponden a la fase austenítica y muchos presentan maclas.

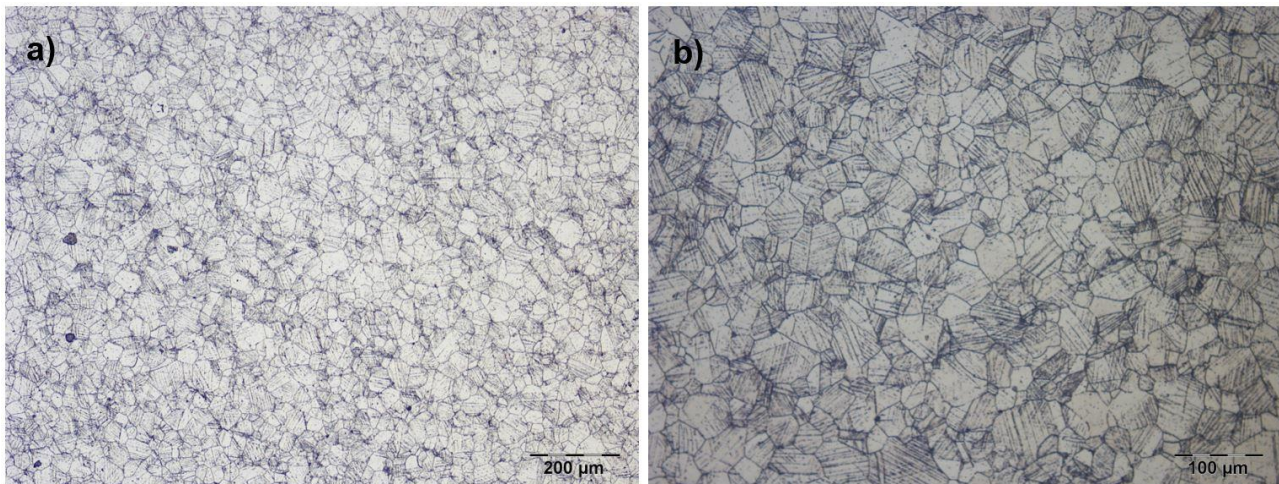


Figura 5: Microestructura del acero de partida. Micrografías a 100x (a) y a 200x (b).

La *Figura 6* presenta micrografías del Zry-4 de partida. Se observa que los granos presentan una distribución heterogénea en cuanto a tamaño y morfología. Esta variabilidad es consecuencia del conformado termo-mecánico al que se sometió la barra de Zry-4 durante su fabricación. La microestructura es mixta, compuesta por granos pequeños recristalizados y granos más grandes con una subestructura tipo Widmanstätten de placas o agujas paralelas de fase α , formadas en los ex – granos β .

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 Division de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 11 de 22	

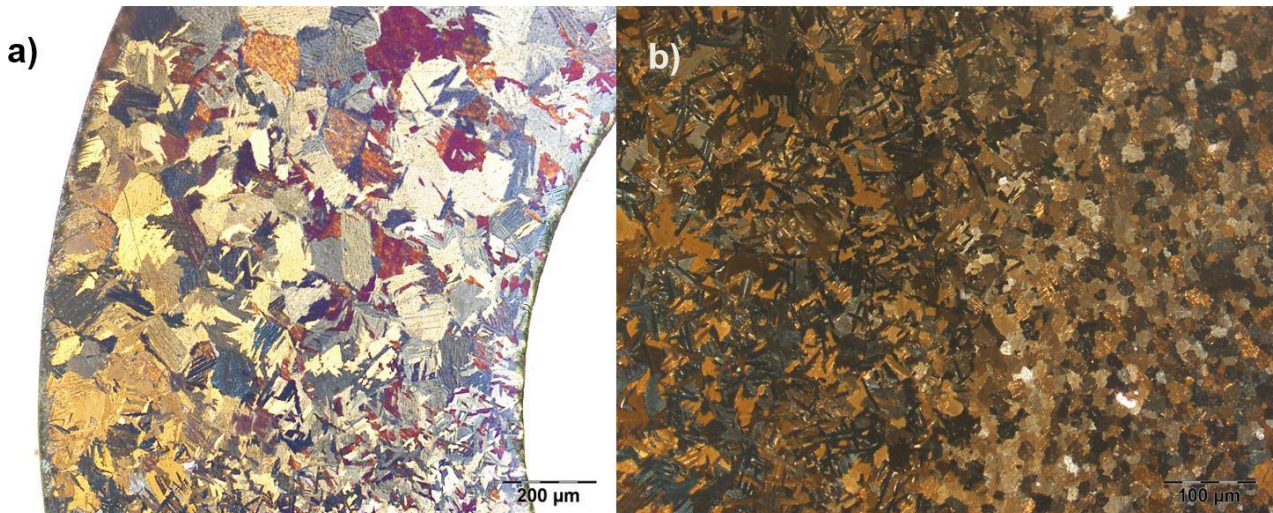


Figura 6: Microestructura del Zry-4 de partida. Imágenes a 100x (a) y 200x (b).

En la *Figura 7* se observan imágenes de la microestructura obtenida luego de los ensayos dilatométricos en el acero 316L. En relación con su estado inicial, no se observan cambios importantes, debido a que este material durante el tratamiento térmico no sufrió transformaciones de fase. La fase final continúa siendo austenita.

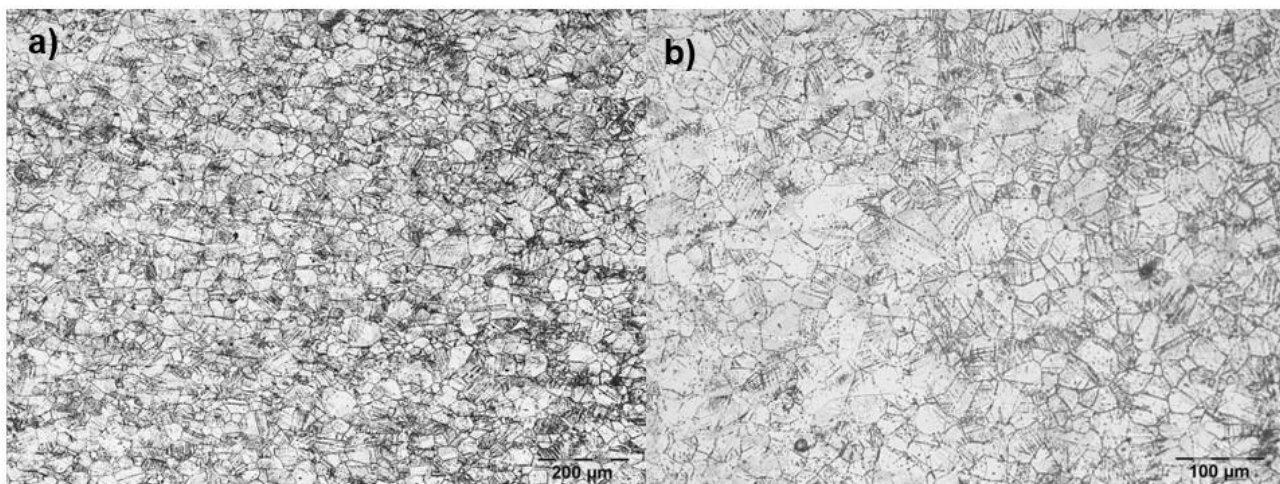


Figura 7: Microestructura del acero ensayado. Micrografías a 100x (a) y a 200x (b).

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 Division de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 12 de 22	

La *Figura 8* muestra la microestructura final del Zry-4. En este caso, se presentan cambios notorios respecto al estado inicial. Los granos se observan de mayor tamaño y presentan una morfología Widmanstätten tipo placas paralelas. En algunos granos, estos agrupamientos forman una especie de entramado llamado Widmanstätten tipo canasta que es característico de aleaciones Zry-4 enfriadas a velocidades intermedias [11].

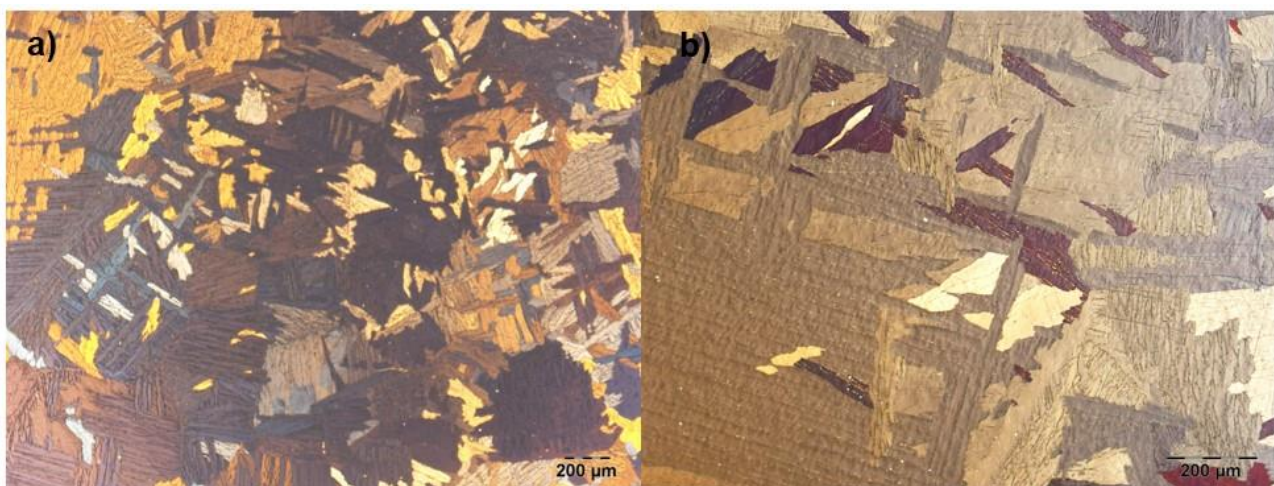


Figura 8: Estructura cristalina del Zry-4 ensayado. Micrografía a 50x (a) y a 100x (b).

Comportamiento dilatométrico

La *Figura 9* presenta las curvas dilatométricas obtenidas en los ensayos individuales del acero 316L y del Zry-4 de partida. En el caso del acero 316L, la curva del *Cambio relativo de longitud* (roja) “copia” la de *Temperatura* (negra) lo que indica la ausencia de transformaciones de fase. Este comportamiento es esperable, ya que la fase austenita es estable en todo el rango de temperaturas estudiado. En contraste, el Zry-4 experimenta las conocidas transformaciones $\alpha \leftrightarrow \beta$ durante el ciclo térmico. Las temperaturas de transformación fueron estimadas teniendo en cuenta el punto en el cual la curva derivada comienza a apartarse de la linealidad [12] y se presentan en la *Tabla 5*.

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 División de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 13 de 22	

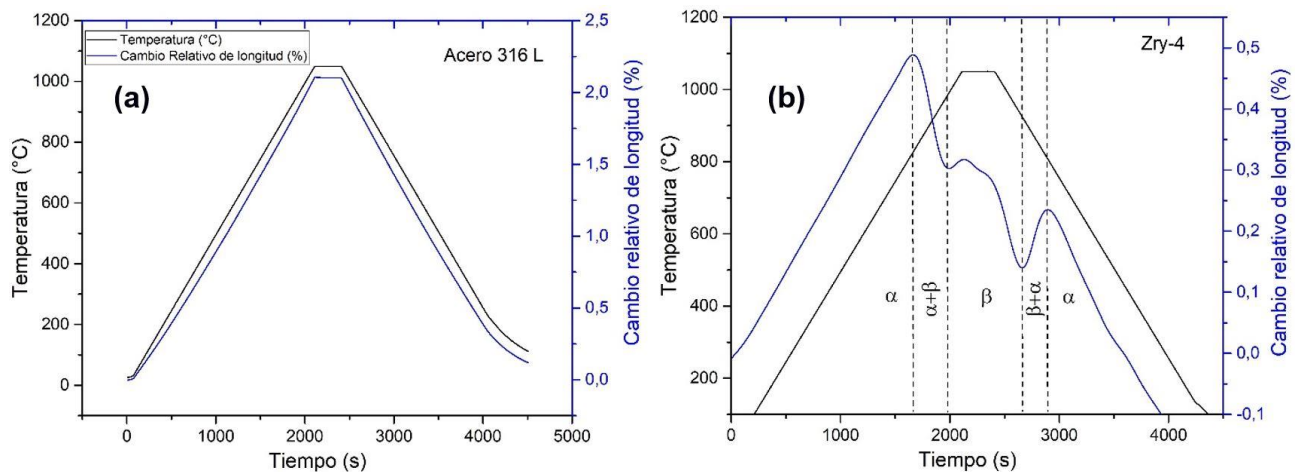


Figura 9: Comportamiento dilatométrico de los materiales de partida. (a) Acero 316L (b) Zry-4.

Tabla 5: Temperaturas de transformación del Zry-4 de partida.

<i>Temperaturas de transformación (°C)</i>			
<i>Calentamiento</i>		<i>Enfriamiento</i>	
$T_{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}$	$T_{\alpha + \beta \rightarrow \beta}$	$T_{\beta \rightarrow \alpha + \beta}$	$T_{\alpha + \beta \rightarrow \alpha}$
816	1009	935	762

3.2 Pares de difusión

Caracterización y comportamiento dilatométrico

En la *Figura 10* se presenta el comportamiento dilatométrico durante el primer ensayo efectuado para formar el par de difusión N° 1. Puede observarse que durante el intervalo isotérmico la dilatación (curva azul $\Delta l/l_0$) experimentó una caída brusca y el ensayo se interrumpió. La observación del par obtenido y su análisis metalográfico permitieron determinar los motivos de este comportamiento: la formación de un compuesto eutéctico de bajo punto de fusión. Durante el ensayo, un importante sector de la probeta de Zry-4 alcanzó la composición eutéctica y la formación de fases líquidas, ver *Figura 11(a)*, ocasionando, debido a la presión ejercida por los palpadores, una especie de recubrimiento sobre la probeta de acero 316L, ver *Figura 11(b)*. Este proceso no pudo ser detectado inmediatamente debido a que la termocupla de control fue soldada en el extremo del acero 316L, registrándose únicamente las fluctuaciones de temperatura de ese sector, mientras que la termocupla de medición fue soldada sobre la probeta de Zry-4 que se desconectó a los pocos segundos de iniciado el ensayo.

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 División de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 14 de 22	

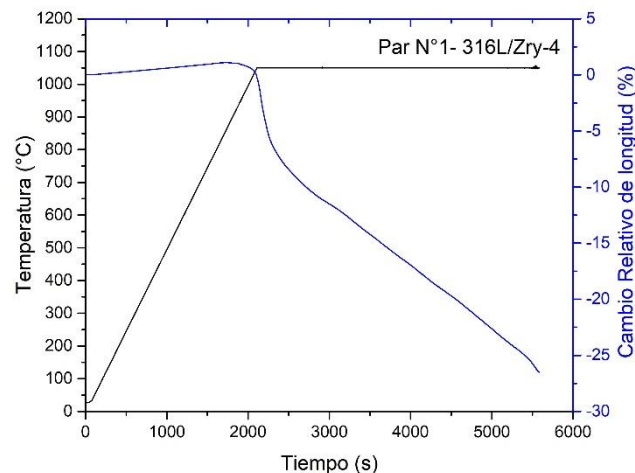


Figura 10: Comportamiento dilatométrico durante el ensayo del par de difusión N° 1 316L/Zry-4. La medición de temperatura se efectuó del lado del acero 316L.

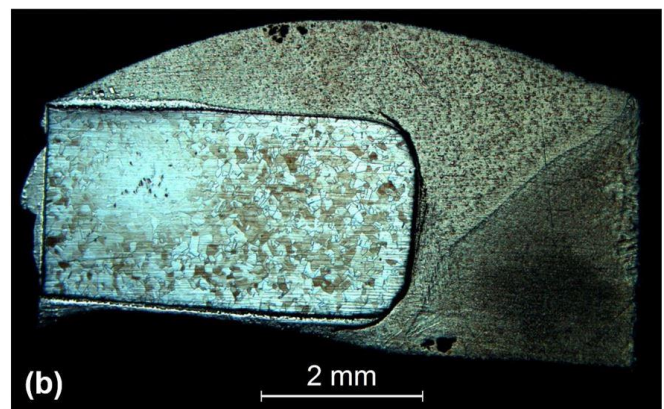
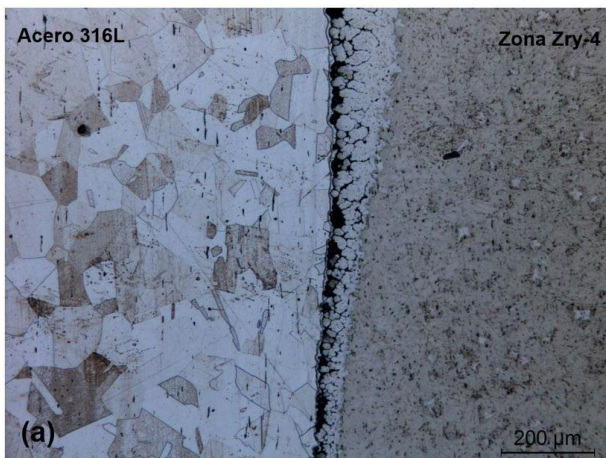


Figura 11: imágenes del par de difusión N°1. (a) La zona central corresponde a la fase eutéctica formada. (b) Probeta de Zry-4 rodeando la probeta de acero 316 L.

Sobre la base de los inconvenientes detectados durante el ensayo del par de difusión N° 1, se decidió reducir la temperatura y el tiempo del intervalo isotérmico, a 900 °C y 60 minutos respectivamente. Además, se optó por soldar la termocupla de control en el extremo del Zry-4, para no perder de vista los cambios que pudieran generarse debido a la fusión. La evolución de este ensayo se presenta en la Figura 12. En este caso, la prueba pudo finalizarse y durante el isotérmico se presentó una caída importante en la curva de dilatación.

La observación del par formado nuevamente dio indicios de la fusión de ciertos sectores en la zona de unión de las probetas, produciéndose el desplazamiento de un material respecto del otro, tal como puede apreciarse en la Figura 13.

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 División de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 15 de 22	

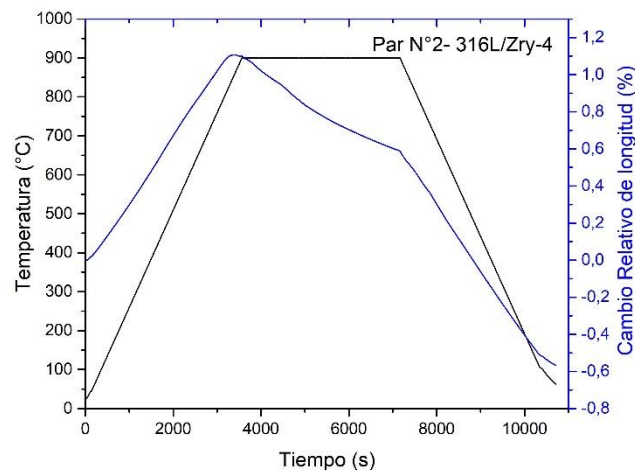


Figura 12: Comportamiento dilatométrico durante el ensayo del par de difusión N° 2 316L/Zry-4. La medición de temperatura se efectuó del lado del Zry-4.

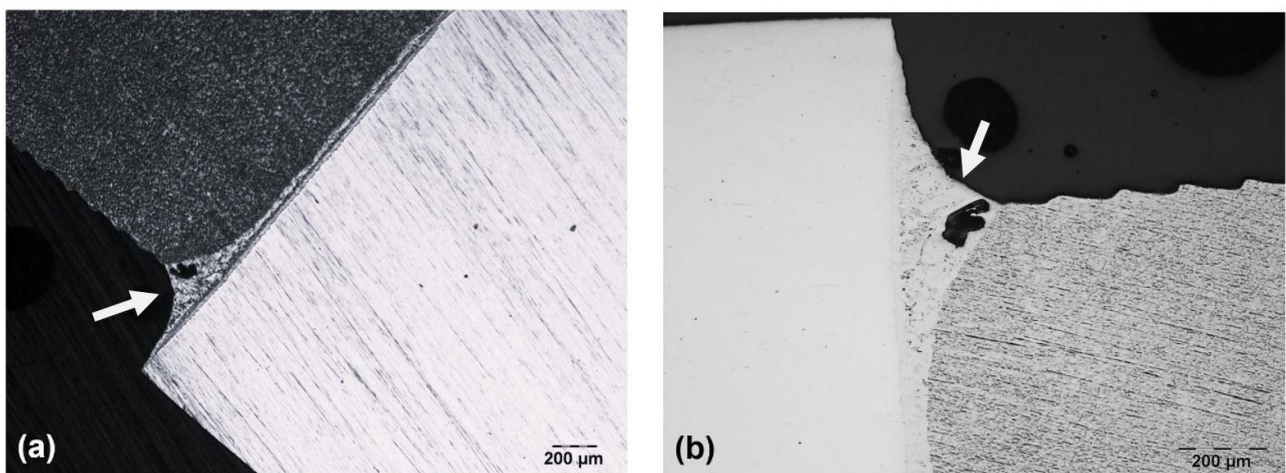


Figura 13: imágenes ópticas de la zona de unión (señalada) del par de difusión N° 2 a 50x (a) y a 100x(b). El extremo más claro corresponde al acero 316L y puede notarse su desplazamiento respecto al Zry-4.

En las imágenes SEM de la Figura 14 se visualiza con mayor detalle la morfología de la zona de unión del par de difusión N° 1 y la Tabla 6 muestra los resultados del análisis EDS efectuado en los puntos señalados

En (a) pueden apreciarse claramente cuatro zonas, contrastadas por diferencias en el número atómico promedio. La más clara de todas (P4) corresponde al Zry-4. Del sector señalado en (a) se obtuvo la micrografía de la Figura 14 (b), en la que se aprecian tres zonas de diferente composición: acero 316L (P1), fase rica en Zr, Fe y Cr (P2), de características similares a un eutéctico y una zona rica en Zr y Fe (P3).

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 División de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 16 de 22	

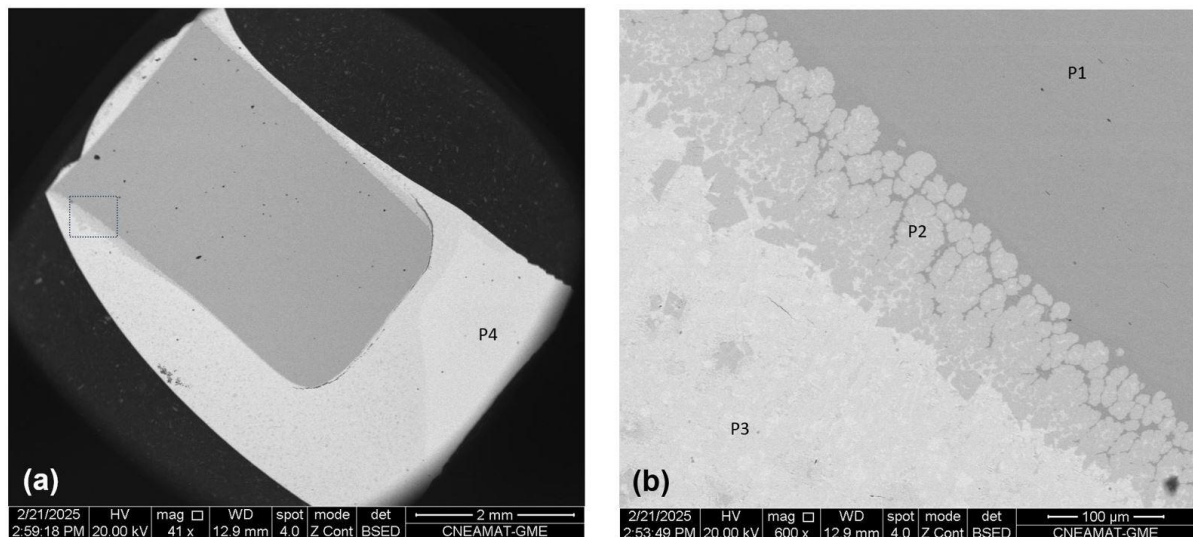


Figura 14: imágenes SEM del par de difusión N°1. Nótese los contrastes generados por diferencias en el número atómico promedio. La imagen (b) fue obtenida del sector marcado en (a).

Tabla 6: Resultados del análisis EDS del par de difusión N°1.

Zona	Composición química (%p)								
	Zr	Sn	Fe	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
P1	-	-	64,2	3,0	16	10,8	2,4	2,6	1,0
P2	46,8	-	31,4	7,2	14,6	-	-	-	-
P3	91,1	2,6	6,3	-	-	-	-	-	-
P4	97,7	2,3	-	-	-	-	-	-	-

Las imágenes SEM de la Figura 15 muestran, a diferentes magnificaciones, las zonas de interacción generadas en el par de difusión N°2, en la esquina en la que se observó el desplazamiento del Zry-4 respecto al acero 316L, Figura (a), y otro sector de la zona de unión (de alrededor de 50 μm de espesor), Figura 15 (c). A simple vista pueden apreciarse al menos cuatro regiones presentes en la zona de contacto de ambos materiales, a diferencia de las dos únicas regiones observadas en la zona de unión del par N°1. Los resultados del análisis EDS se presentan en la Tabla 7.

Las composiciones de P2 y P9 corresponden a la del acero 316L. En la Figura 15 (b), el orden creciente de contraste por número atómico promedio (desde el gris oscuro al más claro) en la zona de interdifusión es: P3, P4, P1 y P5. A medida que Z promedio aumenta el % en peso de Zr también lo hace mientras que el contenido de Fe disminuye.

El alto contenido de Fe encontrado en P6, zona correspondiente al Zry-4, mostraría la alta movilidad de difusión este elemento en la estructura $\alpha+\beta$, que se presenta a la temperatura de 900 °C.

	INFORME TÉCNICO		
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 17 de 22	

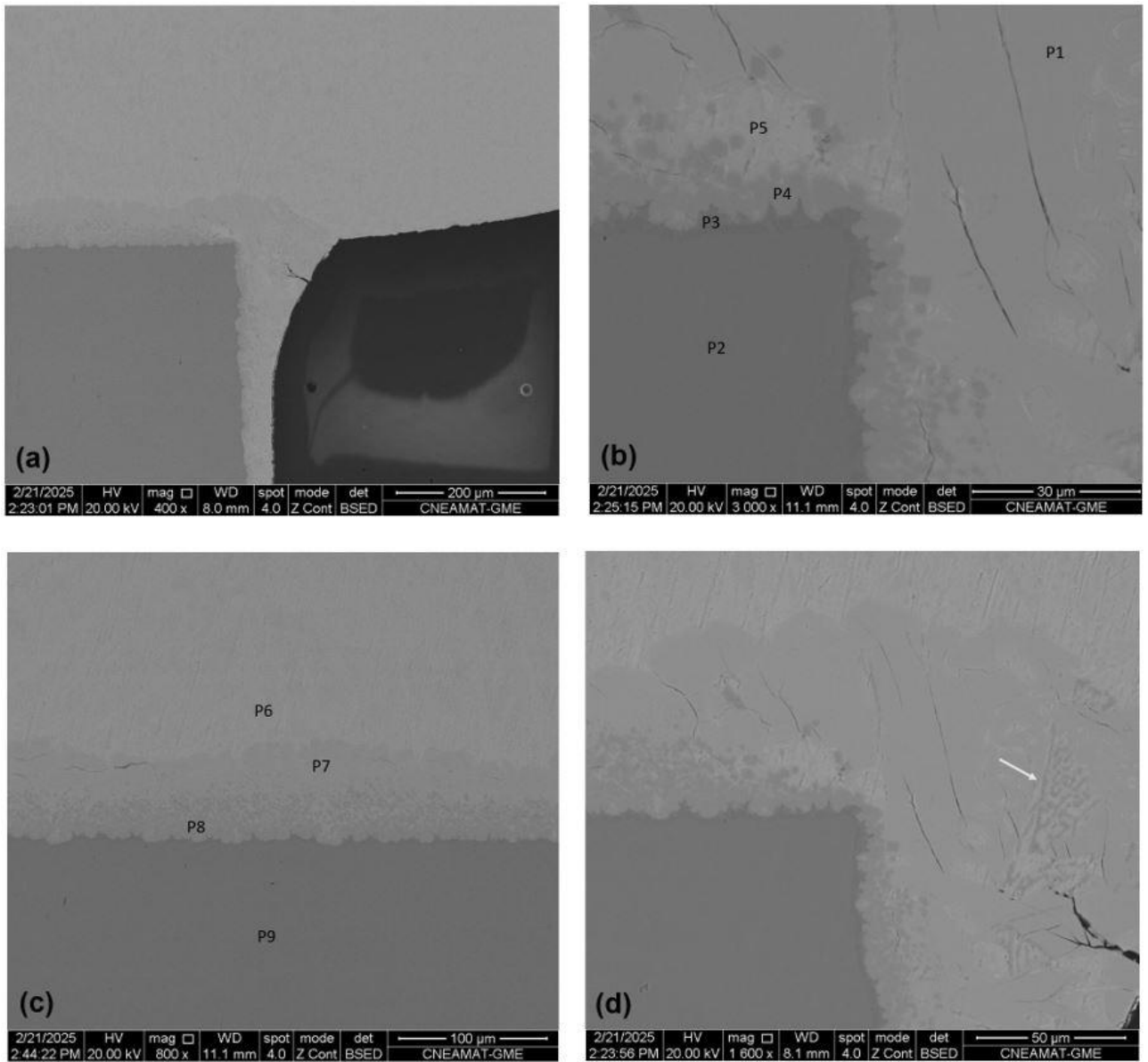


Figura 15: imágenes SEM del par de difusión N °2 a 400x (a), 3000x (b), 800x (c) y 1600(d).

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 División de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 18 de 22	

Tabla 7: Resultados del análisis EDS del par de difusión N °2.

Zona	Composición química (%p)								
	Zr	Sn	Fe	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
P1	67,4	-	15,6	11,5	-	5,5	-	-	-
P2	-	-	61,6	7,2	15,4	10,5	2,2	2,2	0,9
P3	3,3	-	53,9	5,0	29,6	2,7	3,3	2,2	-
P4	43,2	-	30,6	7,3	16,3	1,3	-	1,3	-
P5	81,5	2,0	4,6	10,4	-	1,5	-	-	-
P6	94,9	2,0	3,1	-	-	-	-	-	-
P7	76,4	-	16,8	-	1,9	4,9	-	-	-
P8	46,1	-	28,9	6,8	16,5	-	-	1,6	-
P9	-	-	66,7	-	16,8	10,6	2,3	2,4	1,2

Las imágenes obtenidas de los dos pares de difusión ensayados muestran indicios de la presencia de eutécticos, tal como puede apreciarse en la zona señalada de la *Figura 15 (d)*.

El diagrama de equilibrio Zr-Fe [13] muestra una transformación eutéctica a 938 °C a una composición 70,3% at. en Zr, presentándose la reacción: $L \leftrightarrow FeZr_2 + \beta (Zr,Fe)$. Por otra parte, el diagrama Fe-Cr-Zr presenta a 936°C la siguiente reacción invariante: $L \leftrightarrow (Fe,Cr)_2Zr + \beta (Fe,Cr,Zr) + FeZr_2$. Alguno de los puntos analizados podría coincidir en composición con los compuestos de equilibrio mencionados, sin embargo, su identificación requiere de un análisis más minucioso y el uso de otras técnicas como difracción de rayos X y microsonda electrónica.

Perfiles LIBS

Se realizaron mediciones **LIBS** siguiendo la metodología descrita en [9], tomando lecturas laterales cada 50 µm. A partir de los espectros de emisión obtenidos, se identificaron y se seleccionaron las **señales características** de los elementos mayoritarios de los materiales analizados: **Zr** para el Zry-4 y **Cr, Fe, Ni** para el acero 316L.

Posteriormente, se graficaron los **perfiles de intensidad** de estas líneas, expresados como intensidad normalizada en función de la posición del disparo del láser en el par de difusión. La *Figura 16* muestra estos perfiles, que abarcan desde el extremo del Zry-4, pasando por la zona de difusión, hasta el extremo del acero 316L. Estos perfiles confirmaron la presencia de intensas señales de **Zr** en el Zry-4 y de **Fe, Cr y Ni** en el acero 316L.

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 División de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 19 de 22	

En el par N°1, *Figura 16 (a)*, la alta señal de Zr detectada al final del recorrido sobre el acero 316L se atribuye al **recubrimiento de Zry-4** formado por la fusión.

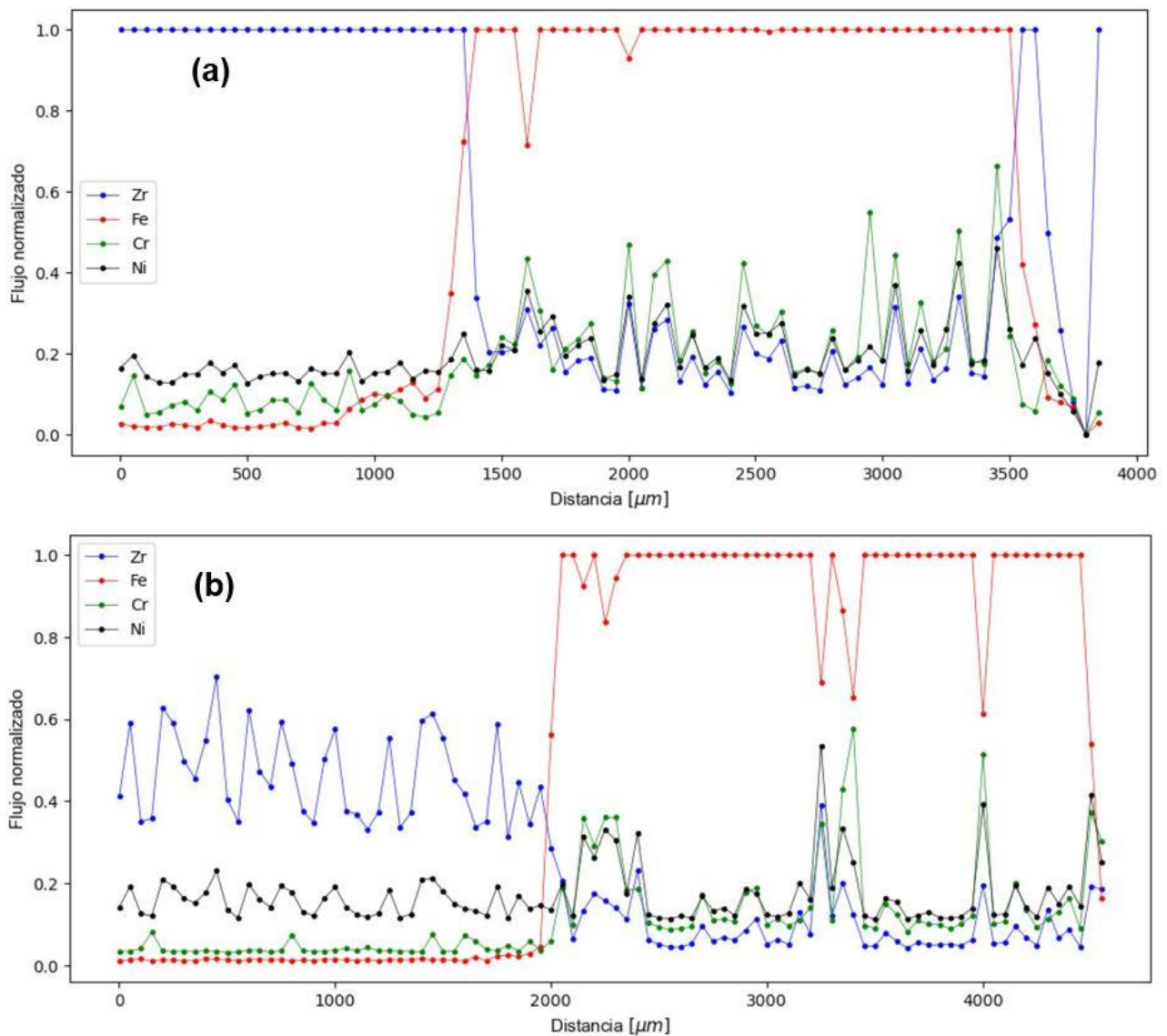


Figura 16: perfiles de difusión obtenidos con la técnica LIBS del par de difusión N° 1 (a) y N° 2 (b).

La *Figura 17* muestra los pares después del análisis LIBS, donde pueden apreciarse los surcos o marcas que forman los disparos del láser sobre la superficie de las muestras.

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 Division de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF-005 Rev 0 Página 20 de 22	

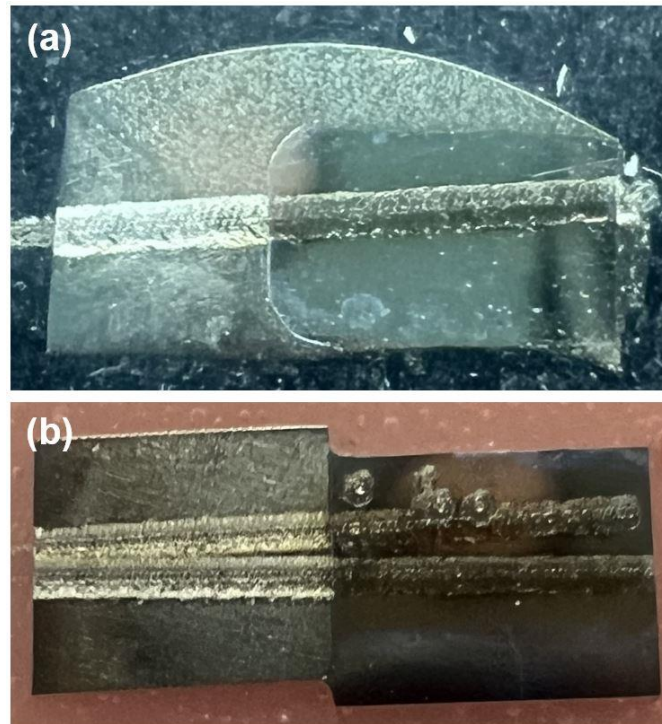


Figura 17: Pares de difusión N°1 (a) y N°2 (b) luego de ser sometidos al análisis LIBS.

4. CONCLUSIONES

Las experiencias de dilatometría realizadas permitieron obtener una zona de difusión cuando se ponen en contacto Zry-4 y acero inoxidable 316L. Aunque las condiciones experimentales elegidas generaron la fusión parcial de ciertas partes de la probeta de Zry-4, fenómeno que intenta evitarse durante la formación de pares difusivos, los resultados son alentadores dado que comprueban la factibilidad de la técnica para tal fin.

Las condiciones de los tratamientos térmicos para generar la zona de unión deben ser seleccionadas cuidadosamente de manera de evitar la formación de fases líquidas, por lo que se propone realizar ensayos de calorimetría diferencial de barrido para determinar en qué rango de temperatura aparecen las mismas. Luego con esa información disponible, se diseñarán nuevos ensayos de dilatometría de manera de producir pares con zonas de interacción generadas únicamente por difusión en estado sólido.

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 División de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF- 005 Rev 0 Página 21 de 22	

5. REFERENCIAS

- [1] Bhadeshia H., Honeycombe R. (2017), Weld Microstructures in Steels: Microstructure and Properties. Butterworth-Heinemann, Elsevier, 377-400. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100270-4.00013-5>.
- [2] Ahmad M., Akhter J.I., Shaikh M.A., Akhtar M., Iqbal M., Chaudhry M.A. (2002), Hardness and microstructural studies of electron beam welded joints of Zircaloy-4 and stainless steel, *Journal of Nuclear Materials*, 301, 2–3, 118-121. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00757-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00757-7).
- [3] Kumar A., Thirunavukarasu G., Kundu S. (2024), Electrochemical behavior and microstructure of diffusion welding of zirconium alloy and super duplex stainless steel, *Materials Today Communications*, 41,11735. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.110735>.
- [4] Banerjee S., Mukhopadhyay P. (2007), Diffusional Transformations in Phase Transformations – Examples from Titanium and Zirconium Alloys. Pergamon Materials Series, Elsevier, 55-716. [https://doi.org/10.1016/S1470-1804\(07\)80060-5](https://doi.org/10.1016/S1470-1804(07)80060-5).
- [5] División Metodologías Nucleares de Análisis, Departamento de Química Analítica, Gerencia Química (2022), Informe interno IE-GQ_FRX-120.
- [6] Menoni C., Arias D. (1980), Transformaciones de fase a alta temperatura en Zircaloy-4. Informe Interno, Gerencia Materiales, CNEA. <https://nuclea.cnea.gob.ar/handle/20.500.12553/2313>.
- [7] ASTM A240/A240M-22a (2022), Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [8] Iriberry, N. (2024) Medición convencional en un dilatómetro de alta velocidad y alta resolución – Parte I, ITE-EN_GMAT-DTF-03, Informe técnico División Transformaciones de Fase - Gerencia Materiales.
- [9] C. Ararat-Ibarguen C., Lucia A., Corvalán C., Di Lalla N., Iribarren M., Pérez R., Rinaldi C. y Vicente E. (2020), Libs application to reaction-diffusion studies in Nuclear Materials, *Spectrochimica Acta B*, 105798. ISSN: 0584-8547. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105798>.
- [10] Ararat Ibarguen C. E. (2021), Aplicación de la Técnica LIBS a la detección de trazas y estudios de su movilidad vía difusión en materiales de uso nuclear. Tesis de doctorado, Universidad Nacional de General San Martín-Comisión Nacional de Energía Atómica-Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sábato”.

 Comisión Nacional de Energía Atómica	INFORME TÉCNICO		 División de Transformaciones de Fase
	DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE	ITE-EN_GMAT-DTF- 005 Rev 0 Página 22 de 22	

[11] Leopold R., Celiz, Z., Aricó S., Danón A. (2024), Características de la transformación de fase $\beta \rightarrow \alpha$ durante el enfriamiento continuo de la aleación Zircaloy-4. Córdoba UTN, F. R. 8vo. Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales - JIM 2023. AJEA (Actas De Jornadas Y Eventos Académicos De UTN), (AJEA 25). <https://doi.org/10.33414/ajea.1299.2023>.

[12] ASTM A 1033-10 (2015), Standard Practice for Quantitative Measurement and Reporting of Hypoeutectoid Carbon and Low-Alloy Steel Phase Transformations. ASTM International, West Conshohocken, PA.

[13] Yang Y., Tan L., Bei H., Busby J.T. (2013), Thermodynamic modeling and experimental study of the Fe–Cr–Zr system, *Journal of Nuclear Materials*, 441, 1–3, 190-202. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.061>.

6. INTERVINIENTES

Listado de Intervinientes en el presente Informe Técnico		
Nombre y Apellido	Cargo	Sector
Daniel Acosta	Supervisor Taller de Fractomecánica (maquinado de probetas)	División Fractura – GMAT
Zaira Celiz	Analista de Materiales	División Transformaciones de Fase – GMAT