

ESTUDIO TEÓRICO Y NUMÉRICO DE LA DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO EN ALEACIONES BASE Zr-Nb

THEORETICAL AND NUMERICAL STUDY OF HYDROGEN DIFFUSION IN Zr-Nb ALLOYS

G. Beltramo¹, V. P. Ramunni^{2,3} y R. C. Pasianot^{*1,2,3}

¹ Instituto Sabato, UNSAM/CNEA
Av. Gral. Paz 1499, (1650) San Martín, Argentina.

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - CONICET
Godoy Cruz 2390 (C1425FQD), Argentina.

³ Gcia. Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica,
Av. Gral. Paz 1499, (1650) San Martín, Argentina.

Recibido: 02/06/2021 ; Aceptado: 15/08/2021

En el marco de los problemas de fisuración asistida por hidruros en los tubos de presión de los reactores nucleares tipo CANDU, estudiamos la influencia de la fase continua Zr- β ($\sim 20\%$ Nb - $\sim 80\%$ Zr) sobre el coeficiente de difusión del hidrógeno, D_H , en las aleaciones bifásicas Zr- α / Zr- β . Proponemos un modelo fenomenológico de la difusión en tubos que constituye una mejora respecto de otros disponibles en literatura. También estudiamos la influencia del contenido de Nb sobre el D_H en la fase Zr- β (cúbica) empleando la teoría del estado de transición, provista de parámetros ab-initio calculados con el código SIESTA. En particular, consideramos 9 aleaciones ordenadas con distintas concentraciones de Nb, y determinamos energías de activación efectivas mediante ajustes de Arrhenius para cada aleación. Encontramos que la concentración de Nb varía la energía de activación de forma no monótona, pasando por un máximo para Zr-50%Nb. Finalmente, observamos que la mayor difusividad en la dirección longitudinal (o axial) del tubo vs. la radial, predicha y medida, es consistente con la microestructura texturada del material. Concluimos que la pérdida de continuidad de las láminas de Zr- β presentes en la microestructura de los tubos de presión, es consistente con la disminución de D_H a medida que transcurre el tiempo a una dada temperatura.

Palabras Clave: Zr-Nb, Difusión de H, Ab-Initio, fisuración asistida por hidruros.

Within the framework of the delayed hydride cracking phenomena reported for the pressure tubes of CANDU-type nuclear reactors, we study the influence of the Zr- β ($\sim 20\%$ Nb - $\sim 80\%$ Zr) continuous phase on the hydrogen diffusion coefficient, D_H , through the Zr- α / Zr- β biphasic alloy. We propose an improved phenomenological model for D_H with respect to those found in the literature. Furthermore, we study the influence of the Nb content on D_H for the cubic phase Zr- β , employing the transition state theory furnished with ab-initio parameters provided by the SIESTA code. In particular, 9 ordered alloys are considered with different Nb content and effective activation energies are computed by Arrhenius fits for each alloy. We find that activation energies vary in a non-monotonic way as Nb content increases, reaching a maximum value at about Zr-50%Nb. Finally, we observe that the predicted and measured larger diffusivity along the tube axis vs. the radial direction, is consistent with the material texture. Moreover, we conclude that the loss of continuity of the Zr- β sheets present in the tube microstructure, is consistent with the decrease of D_H in time at a given temperature.

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

<https://doi.org/10.31527/analesafa.2021.32.4.112>



ISSN 1850-1168 (online)

I. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones base zirconio son utilizadas en los reactores nucleares debido a su baja absorción de neutrones y buena respuesta a la corrosión a alta temperatura [1], en particular, la aleación Zr-2,5%Nb es utilizada en la fabricación de los tubos de presión de las centrales nucleares tipo CANDU (CANadá Deuterio Uranio) [2]. En éstas, el hidrógeno altera la mayoría de las propiedades mecánicas del material y puede llevar a la rotura catastrófica del componente a través del proceso conocido como fisuración asistida por hidruros (DHC). Teniendo en cuenta que el hidrógeno puede estar

presente en las aleaciones como una impureza remanente del proceso de fabricación y además puede ingresar durante la vida en servicio del material, es de suma importancia evaluar la respuesta de las aleaciones frente al hidrógeno [3]. Así, a fin de evaluar el daño producido al componente y pronosticar su vida útil en servicio, resulta fundamental poder caracterizar la difusión del H en el material. En estas condiciones, los tubos son sometidos a temperatura e irradiación, que modifican sus propiedades mecánicas, microestructura, solubilidad y coeficiente de difusión del H, lo cual afecta directamente la DHC.

La aleación Zr-2.5Nb es bifásica con granos de fase Zr- α rodeados de láminas de Zr- β [4]. La Fig. 1 muestra mi-

* pasianot@cnea.gov.ar

crografías del material de los tubos de presión, obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las láminas originales de Zr- β son metaestables en el rango de temperaturas de funcionamiento del reactor. Por esta razón

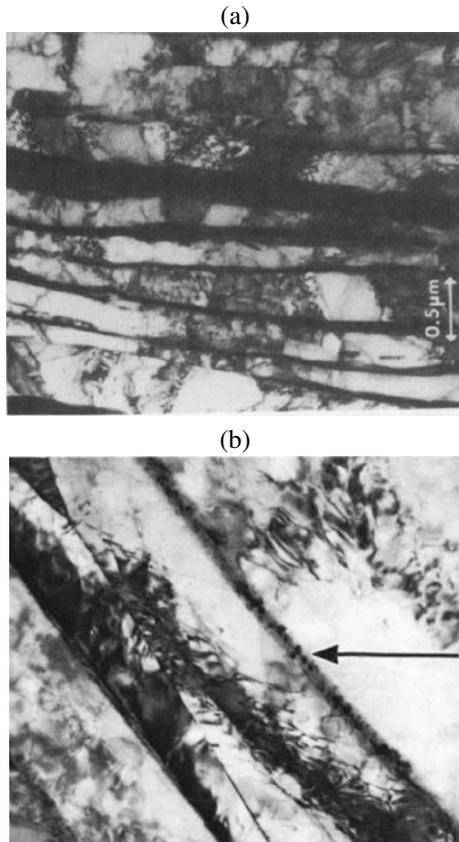


FIG. 1: Micrográficas TEM del material de tubos de presión tomadas de (a) ref.[4] y (b) ref.[1]. La flecha señala pequeños precipitados de Zr- ω en una matriz de Zr- β enriquecida

se degradan con el tiempo perdiendo su continuidad, e interrumpiendo así los caminos (supuestamente) rápidos para la difusión del hidrógeno en la dirección longitudinal del tubo, al mismo tiempo que se modifica su contenido de Nb. Los experimentos realizados en nuestro laboratorio [5] plantean dos importantes interrogantes que pretendemos responder en este trabajo, ellos son:

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

En las secciones que siguen presentamos las metodologías que utilizamos para abordar estas cuestiones y los resultados que de ellas se derivan. Brevemente, i) desarrollamos un modelo fenomenológico de la difusión en los tubos de presión, con el fin de evaluar la influencia de la fase continua Zr- β sobre el coeficiente de difusión del hidrógeno, tanto axial como radial; y ii) empleamos la teoría del estado de transición [6] (TST), provista de parámetros calculados ab initio mediante el código SIESTA [7], para estudiar el

coeficiente de difusión en el Zr- β conforme varía la concentración de Nb.

II. METODOLOGÍA

Modelo de la difusión en tubos

Proponemos un modelo de difusión unidimensional, Fig. 2, basado en el de Skinner y Dutton (S&D) [1], que consiste de un arreglo tridimensional formado por un paralelepípedo de fase Zr- α , rodeado en tres de sus caras por finas láminas, L, R y T , de una fase bifásica, que llamaremos β a secas, compuesta por 31% de Zr- β enriquecida y 69% de Zr- ω según los resultados de S&D [1]. Esto último correspondería a la condición del tubo luego del tratamiento ordinario en autoclave a 400 °C por 24 h, previo al ingreso en reactor (c.f. Fig. 1). Dichas láminas cumplen la función de caminos rápidos para la difusión del H, en consonancia con el modelo original de Sawatsky et al. [4].

Observamos que en cualquier dirección del tubo, el camino efectivo de difusión es una sucesión de granos α seguidos de finas láminas β , en paralelo con un camino continuo compuesto por láminas β únicamente. Por ejemplo, en la dirección longitudinal el grano α está en serie con la lámina L de espesor δ_L , y a su vez este conjunto está en paralelo con las láminas R y T de espesores δ_R y δ_T respectivamente. La Fig. 3 muestra el análogo eléctrico del caso. Considerando que el coeficiente de difusión desempe-

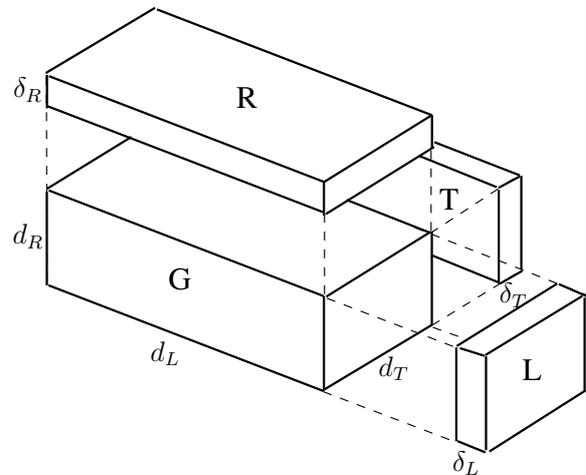


FIG. 2: Bloque de difusión modelo, esquemático.

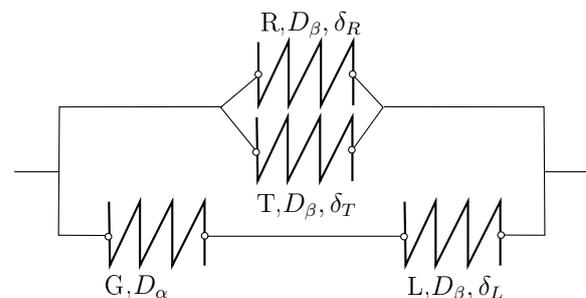


FIG. 3: Circuito equivalente para la dirección L.

ña el papel de una conductividad, la resolución del circuito conduce a la siguiente expresión del coeficiente de difusión

TABLA 1: Parámetros geométricos.

d_L	50
d_R	1
d_T	5
δ_L	Variable 1
δ_R	0.08 [4]
δ_T	Variable 2

efectivo en la dirección longitudinal del tubo, D_L ,

$$D_L = \frac{(1 - \phi_{RT})D_L^* + \phi_{RT}KD_\beta}{1 + \phi_{RT}(K - 1)}, \quad (1)$$

donde $\phi_{RT} = (\phi_R + \phi_T)$ y

$$\frac{1}{D_L^*} = \left(\frac{1 - \phi_L}{D_\alpha} + \frac{\phi_L}{KD_\beta} \right) \{1 + \phi_L(K - 1)\}. \quad (2)$$

En las ecs. (1) y (2), $D_{\alpha,\beta}$ son coeficientes de difusión, $\phi_X = \delta_X/d_X$ es la fracción volumétrica de lámina X , K es el coeficiente de partición de solubilidades del H en fase β respecto de α . Una expresión análoga se obtiene para D_R sin más que intercambiar R con L .

Resumimos a continuación los datos del modelo. Para las difusividades, $D = D^0 \exp(-Q/RT)$, ($[D] = \text{m}^2/\text{s}$ y $[Q] = \text{KJ/mol}$): $D_\alpha^0 = 7.73 \times 10^{-7}$, $Q_\alpha = 45.348$ de ref. [8] y $D_\beta^0 = 1.1 \times 10^{-7}$, $Q_\beta = 27.139$ de ref. [1]. Para el coeficiente de partición usamos $K = 2$ [4]. Los datos geométricos se consignan en la Tabla 1 (c.f. Fig. 2). Las dimensiones del grano α respetan proporciones típicas para los tubos [9]. Las variables 1 y 2 se fijan buscando el mejor ajuste con las mediciones de cociente de velocidades de propagación de fisuras (V_p) en sentido longitudinal vs. radial; según Dutton et al.[10] V_p es proporcional a las difusividades. Además imponemos la condición que el volumen de las láminas rodeando al grano α no debe exceder el 10% del total [11].

Coefficientes de difusión ab initio

Para el caso escalar, adecuado a la presente situación de redes cúbicas, el coeficiente de difusión D adopta la expresión

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle R_t^2 \rangle}{6t}, \quad (3)$$

donde \vec{R}_t es la posición del trazador a tiempo t y $\langle \rangle$ indica promedio sobre el ensamble de trayectorias. Considerando al H como un caminante aleatorio por la red BCC, \vec{R} se compone de saltos elementales entre sitios tetraédricos (T) primeros vecinos, conectados por barreras de energía. En el marco de la TST [6] la frecuencia Γ de estos saltos se expresa según,

$$\Gamma = \frac{2kT}{h} \frac{\prod_1^3 \sinh(hv_i/2kT)}{\prod_1^2 \sinh(hv'_i/2kT)} e^{-\Delta E/kT}, \quad (4)$$

donde ΔE es la barrera de energía determinada por la configuración de ensilladura entre sitios T y v_i y v'_i son las frecuencias de vibración del H en T (equilibrio) y en el punto silla, respectivamente. Obsérvese que para la silla se suprime la frecuencia imaginaria asociada y además hemos supuesto, dado la diferencia de masas, que el H vibra

desacoplado de la red. A altas temperaturas el factor pre-exponencial se reduce al clásico cociente de frecuencias.

En este contexto, para el caso de una matriz BCC pura (e.g. H en Nb) la ec. (3) toma la forma explícita,

$$D_H = \frac{2}{3} s^2 \Gamma, \quad (5)$$

siendo s la longitud del salto. Lamentablemente las expresiones analíticas resultan imposibles ni bien la simetría se degrada, máxime en aleaciones desordenadas como el Zr- β . En este trabajo enfocamos el estudio sobre nueve aleaciones con distintos contenidos de Nb. Cada una de estas, si bien ordenada, posee un conjunto de saltos no equivalentes, razón por la cual atacamos el cálculo de D_H mediante simulación numérica de la ec. (3), empleando la técnica de Monte Carlo cinético [12] (KMC), alimentada con frecuencias del tipo ec. (4) en el límite clásico (suficiente para nuestros propósitos). Esto produce gráficos de Arrhenius, $\log D_H$ vs. $1/T$, ligeramente curvos, que ajustamos con una sola energía de activación Q (tomada como representativa) en un intervalo de temperaturas que comprende las de operación del reactor.

Calculamos todas las frecuencias y energías necesarias mediante el código SIESTA [7], basado en la teoría del funcional densidad (DFT), pseudopotenciales y bases numéricas localizadas. Los dos últimos aspectos fueron desarrollados y optimizados en este trabajo, a fin de lograr una pareja de especies Zr-Nb lo más consistente posible. La mayoría de los cálculos se realizaron sobre (super)celdas cúbicas BCC de 16 nodos ($2 \times 2 \times 2$ celdillas unitarias), con distinto contenido de Nb: 0, 1, 2, 4, 8, 12, 14, 15 y 16 átomos, nueve en total, que en lo sucesivo notaremos como $(n/16)$. Estas celdas fueron generadas con la máxima simetría posible a fin de minimizar el número de saltos a considerar. Para c/u de ellas encontramos el parámetro de red óptimo, luego lo fijamos e introducimos 1 átomo de H en distintas posiciones, que a su vez optimizamos mediante relajación de coordenadas. Así determinamos que los sitios tetraédricos son mínimos de la energía, en tanto que los octaédricos (de mayor energía) resultan sillas de rango 2. En cuanto a las sillas entre dos sitios T, la mayoría puede evaluarse ubicando al H a mitad de camino sobre el segmento entre ambos y minimizando la energía con la restricción de mantener al H sobre el plano perpendicular al segmento. Para los pocos casos no simétricos recurrimos al método de "drag" [13], que consiste en levantar el perfil de energía para posiciones iniciales del H interpoladas entre dos configuraciones T relajadas, y minimizar la energía anulando la componente de la fuerza sobre el (hiper)segmento de interpolación.

En todas estas simulaciones con SIESTA empleamos los siguientes parámetros principales: i) paso de malla espacial equivalente a 450 Ry (MeshCutoff), ii) temperatura electrónica de 0.15 eV (distribución de Fermi-Dirac), iii) malla en espacio recíproco de $5 \times 5 \times 5$ puntos, iv) fuerzas residuales por debajo de 0.01 eV/Å para relajaciones convergidas.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Modelo fenomenológico

La Fig. 4 muestra difusividades axiales del hidrógeno para tubos bajo distintas condiciones, ya sea medidas, en líneas llenas, o predichas por modelos, en líneas de trazos. La curva (a) corresponde a Zr- α [8], (b) y (c) corresponden a Zr-2.5wt%Nb con tratamientos térmicos de 565 °C y 400 °C respectivamente [1], (d) es la medición de [4] también para Zr-2.5wt%Nb, (e) es la predicción de [4], (f) la de [1] y (g) la del presente trabajo. Para esta última, las variables 1 y 2 de la Tabla 1 se fijaron en 0.08, lo que resulta en una fracción de volumen de 9% para la fase β , por debajo del máximo permitido de 10% [11]. El rango de temperaturas de 453 a 543 K es el que en general se utiliza para los ensayos de DHC [11].

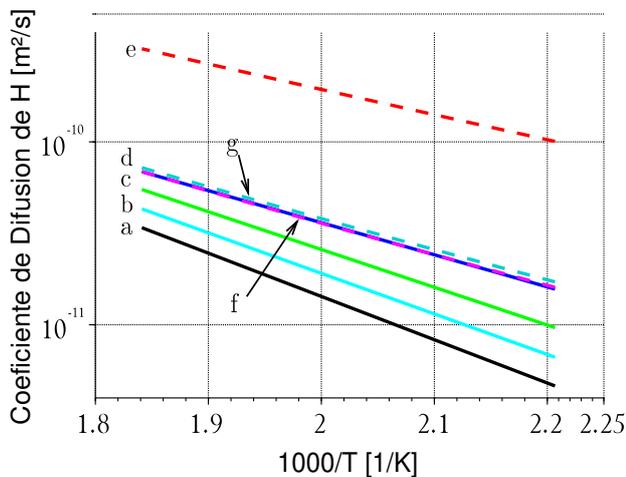


FIG. 4: D_H axial medido para tubos en distintas condiciones, líneas llenas, y predicciones de modelos, líneas de trazos. Detalles en texto principal.

Observamos que nuestro modelo concuerda muy bien con los resultados experimentales de Sawatsky et al. [4].

Por otra parte, en la Fig. 5 mostramos el cociente de V_P axial/radial medido por Jovanović et al. [14], curvas (a), (b) y (c), en material Zr-2.5wt%Nb de tubos con tratamientos térmicos a 400 °C por 1 h, 24 h y 1000 h, respectivamente. La curva (d) es lo mismo pero según la norma canadiense CSA 285.15 [15]; finalmente (e) es nuestra predicción para el cociente de difusividades axial/radial. Esta última tiene un comportamiento parecido al de la norma canadiense para el cociente de V_P y está dentro de los valores consignados en literatura para esta magnitud [1, 8]. Ambas difieren sin embargo de los resultados de Jovanović et al., curvas (a) y (b), aunque también dentro del rango de valores. Al presente, las razones de esta discrepancia son de carácter sumamente especulativo.

Respetando la limitación mencionada respecto de la fracción volumétrica de las fases presentes, es posible ajustar los espesores δ_L , δ_R , y δ_T de nuestro modelo con el fin de alcanzar otros valores máximos y mínimos de cociente axial/radial para D_H . El rango de valores se muestra de forma esquemática en la Fig. 6. Los valores máximos fueron alcanzados con $\delta_L = 0$, $\delta_R = 0.08$, y $\delta_T = 0$, obteniendo un

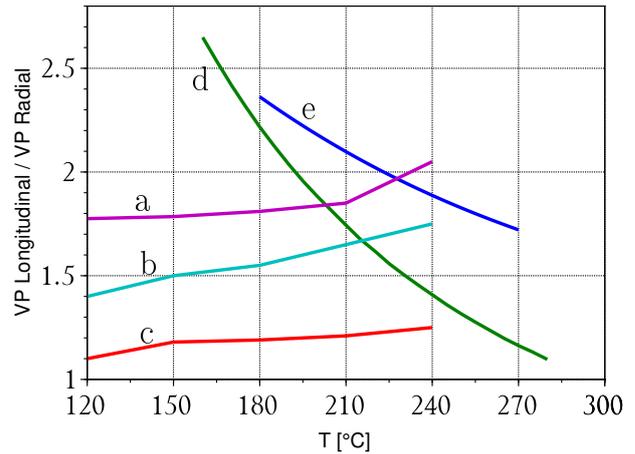


FIG. 5: Cocientes de V_P axial/radial (a-d) y nuestra predicción para el cociente de D_H axial/radial (e).

volumen para las láminas que rodean al grano de Zr- α de 7.4%; los valores mínimos fueron logrados para $\delta_L = 0.3$, $\delta_R = 0.08$ y $\delta_T = 0.1$, obteniendo una fracción volumétrica de aproximadamente 10%.

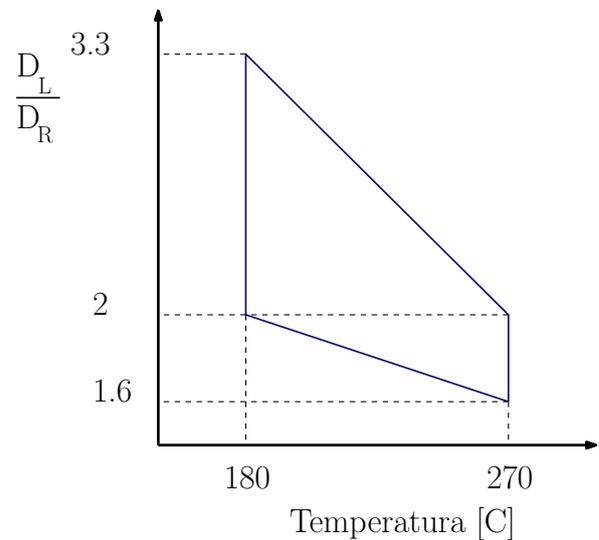


FIG. 6: Espacio de valores accesible para el cociente de D_H axial/radial

Cálculos ab initio preliminares

A fin de validar nuestras predicciones, en primer término realizamos cálculos de parámetros de red y energía de activación para D_H en Nb puro, dado la existencia de resultados experimentales confiables así como de cálculos de literatura. En la Fig. 7 mostramos la variación del parámetro de red en función del contenido de Nb, predicha a partir de las nueve aleaciones mencionadas, comparada con otras estimaciones ab initio [16] mediante el código Wien2k [17], y una interpolación de resultados experimentales [18, 19]. Nuestros cálculos emplearon celdas cúbicas de 16 nodos, los de ref. [16] celdas no cúbicas de 32 nodos, y los experimentos corresponden a aleaciones desordenadas retenidas desde temperaturas y concentraciones de Nb que estabilizan la fase BCC (~ 700 K y $\gtrsim 10\%$ resp.). Ambos cálculos muestran un razonable acuerdo con los experimentos, reproduciendo en particular el comportamiento lineal tipo ley

TABLA 2: Energías de activación. (*) indica extrapolación elástica.

Sistema	Q_A (eV)
Nb calc. 16 át.	0.19 / 0.15*
Nb calc. 54 át.	0.17 / 0.15*
Nb calc. 128 át.	0.16 [20]
Nb exp.	0.106 [21]
Zr calc. 16 át	0.13

de Vegard, si bien el nuestro con una subestimación un poco mayor.

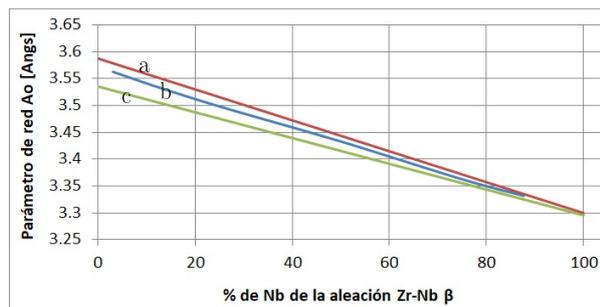


FIG. 7: Parámetro de red vs. contenido de Nb; (a) ajuste a datos experimentales [18, 19], (b) cálculo de ref. [16], (c) cálculo presente.

En la Tabla 2 presentamos energías de activación Q_A para las especies puras, calculadas y medida en Nb. Nuestros valores marcados con (*) representan una extrapolación a celda de tamaño infinito, basada en teoría elástica y siguiendo metodologías de literatura [22, 23]. Su coincidencia para los dos tamaños que probamos, 16 y 54 átomos, indica que debe considerarse como el (mejor) valor predicho por nuestra técnica. Observamos además un muy buen acuerdo con valores de otros autores [20] utilizando celdas más grandes y el código VASP[24]. Ambas estimaciones, sin embargo, difieren significativamente de los (abundantes) resultados experimentales [21]. Este hecho sugiere que los cálculos de Q_A aquí presentados difícilmente puedan ser cuantitativamente comparados contra experimentos. Las sutilezas que rodean los aspectos cuantitativos de este tipo de cálculos para el H, ya fueron observadas por nosotros[25] en el sistema Fe-Cr, de similar estructura cristalina que el presente.

Por otra parte, el cálculo de Q_A para Zr BCC también presenta problemas. Esta fase es elásticamente inestable a 0 K, $(C_{11} - C_{12}) < 0$. Ambos códigos, SIESTA y VASP (resultados propios), arrojan sin embargo valores positivos muy pequeños de este módulo. Entendemos es por esta razón que, al introducir el H en el sitio T de celdas mayores que 16 átomos, las mismas adquieren grandes deformaciones espurias. Resulta claro además, que las extrapolaciones elásticas en estas circunstancias serían de validez dudosa.

Resumiendo, en virtud de los dos párrafos previos decidimos, para todos los cálculos de barreras de energía que siguen, fijar el tamaño de celda en 16 átomos y no aplicar correcciones elásticas. De este modo trabajamos con un conjunto de valores comparables entre sí, con el cual pretendemos al menos reproducir correctamente comportamientos cualitativos.

Aleaciones ordenadas: barreras de energía

Geoméricamente podemos identificar las aleaciones estudiadas, $n/16$, mediante las coordenadas de la especie minoritaria dentro de la supercelda de $2 \times 2 \times 2$. En unidades de parámetro de red, 1/16 y 15/16: (0,0,0) 2/16 y 14/16: (0,0,0) (1,1,1) 4/16 y 12/16: (0.5,0.5,0.5) (1.5,1.5,0.5) (1.5,0.5,1.5) (0.5,1.5,1.5) 8/16: como en estructura B2.

A fin de revelar posibles sistemáticas y determinar la posibilidad de su aplicación a aleaciones aleatorias, caracterizamos las barreras atendiendo a los octaedros (entorno cercano) centrados en sitios O, dentro de los cuales ocurren los saltos. Para las aleaciones consideradas existen 5 de estos octaedros, que comprenden un total de 8 saltos, identificados como J_n y representados esquemáticamente en la Fig. 8.

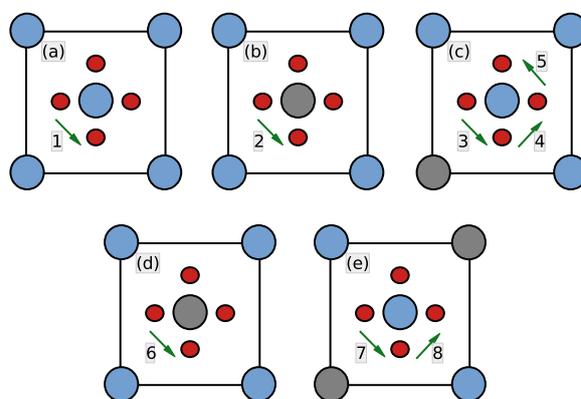


FIG. 8: Los 8 saltos posibles en aleaciones ordenadas de acuerdo al octaedro continente.

Las figuras muestran una proyección en planta del sitio O de la red BCC. Los círculos pequeños indican sitios T, sobre una cara de la celdilla unitaria corriente. Los círculos más grandes representan átomos de Nb o Zr, aquellos en el centro quedan por arriba y por debajo del plano del papel; en (b) esos 2 átomos son distintos y en (d) iguales. Finalmente, la especie minoritaria aparece en gris.

Las Tablas 3 y 4 reúnen todos nuestros cálculos de barreras. La barrera asociada a un dado salto J_n no es necesariamente simétrica respecto del sentido del salto. A los fines de estas tablas tomamos el valor medio de ambos sentidos. Para el cálculo del coeficiente de difusión en cambio (e.g. via KMC), tales asimetrías son consideradas. En todos los casos en que un dado J_n se repite, los saltos respectivos son equivalentes desde el punto de vista del octaedro, siempre y cuando no se cruce la composición del 50%; en este último caso los octaedros asociados al salto J_6 resultan complementarios (Fig. 8(d)).

De la inspección de las tablas surge claro un comportamiento sistemático de las energías de salto, como así también que el entorno cercano definido por el octaedro resulta algo deficiente para la predicción cuantitativa. En general las aleaciones ricas en Nb muestran un comportamiento más consistente a lo largo de las distintas concentraciones,

TABLA 3: Barreras de energía ΔE (eV) según la concentración de Nb en la aleación.

1/16	salto	15/16	2/16	salto	14/16
0.124	J_1	0.190	0.123	J_1	0.191
0.187	J_1	0.180	0.078	J_2	0.243
0.166	J_1	0.197	0.113	J_3	0.192
0.141	J_1	0.208	0.216	J_4	0.118
0.148	J_1	0.178	0.170	J_5	0.165
0.082	J_2	0.252			
0.136	J_3	0.177			
0.186	J_4	0.110			
0.106	J_5	0.173			

TABLA 4: Barreras de energía ΔE (eV) según la concentración de Nb en la aleación.

4/16	salto	12/16	8/16	salto
0.062	J_2	0.253	0.015	J_6
0.309	J_7	0.172	0.358	J_6
0.167	J_8	0.049		

siendo más notable la dispersión de valores para las ricas en Zr. Nótese en particular lo que sucede con J_1 , donde las ΔE para las aleaciones ricas en Nb prácticamente coinciden con el valor de Nb puro, Tabla 2, no siendo así para las ricas en Zr. Queda para la especulación si este resultado está o no relacionado con la (casi) inestabilidad elástica del Zr BCC mencionada anteriormente.

Aleaciones ordenadas: coeficientes de difusión

Con las barreras disponibles nos abocamos al cálculo de los coeficientes de difusión, D_H , en particular determinamos una energía de activación efectiva, Q_A , por ajuste de Arrhenius en el intervalo entre 300 K y 1000 K. Los resultados de este procedimiento se consignan en la Tabla 5. Para algunas aleaciones el cálculo puede hacerse analíticamente, en otros casos utilizamos KMC, condición que también se indica en la tabla. A modo de ejemplo, a continuación detallamos un caso de KMC y otro analítico de cierto interés.

Para la composición 15/16 se identifican 4 sitios T no equivalentes, A, B, C, D , en la Fig. 9, de acuerdo a su posición respecto de un átomo de Zr. La figura también indica todos los saltos no equivalentes, en el sentido en que ingresan al código KMC. Nótese que sitios equivalentes pueden estar conectados por saltos no equivalentes. Por otra parte, la frecuencia del salto inverso queda determinada por la condición de balance detallado, dado las energías relativas de los sitios T involucrados. Para este caso particular, los parámetros más relevantes del cálculo fueron,

- Frecuencia de ataque: $\nu_0 = 2.396 \times 10^{13}$ Hz
- Matriz de barreras (eV):

$$\begin{pmatrix} A_1A_2 & AB & 0 & 0 & A_1A_3 \\ 0 & BB & BC & 0 & 0 \\ 0 & 0 & CC & CD & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D_1D_2 & D_1D_3 \end{pmatrix} =$$

TABLA 5: Energías de activación (eV) entre 300 y 1000 K para las aleaciones estudiadas

Aleac.	Q_A	Método
0/16	0.13	analít.
1/16	0.21	KMC
2/16	0.24	KMC
4/16	0.17	analít.
8/16	0.36	analít.
12/16	0.25	analít.
14/16	0.19	KMC
15/16	0.20	KMC
16/16	0.19	analít.

$$= \begin{pmatrix} 0.1774 & 0.1022 & 0 & 0 & 0.2524 \\ 0 & 0.1726 & 0.1963 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.1804 & 0.2430 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.2077 & 0.1776 \end{pmatrix} \quad (6)$$

- Número de trayectorias: 10000
- Número de saltos/trayectoria: 10000

Los 2 últimos aseguran un error en D_H inferior a 1 %.

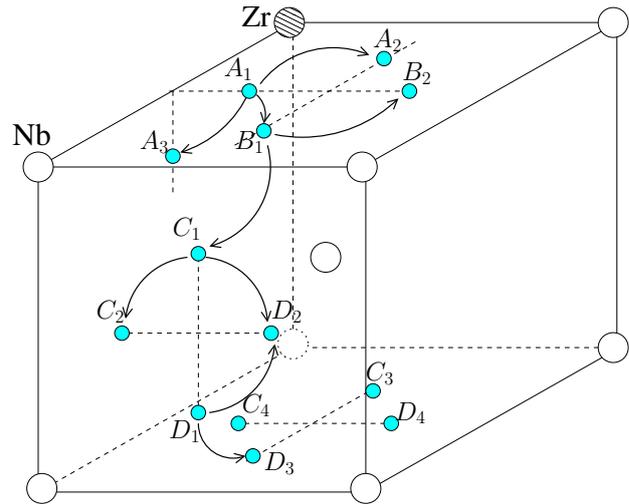


FIG. 9: Saltos para la composición 15/16.

La composición 4/16 admite resolución analítica. La estructura cristalina consiste de celdillas BCC unitarias conteniendo Nb en su centro, rodeadas en sus 6 caras por celdillas conteniendo Zr (mayoritario) y viceversa. Esa simetría produce que los sitios T sean todos equivalentes, y los saltos entre ellos simétricos: J_2, J_7 y J_8 de Tabla 4. De este modo identificamos caminos de migración independientes, paralelos a los ejes Cartesianos, que pueden interpretarse como una sucesión de un paralelo de saltos J_2 en serie con un paralelo entre J_7 y J_8 , representados en la Fig. 10. Luego, aplicando ideas similares a las del modelo fenomenológico, obtenemos una expresión cerrada para D_H ,

$$\frac{1}{D_H} = \frac{12}{A_0^2} \left(\frac{1}{2\Gamma_2} + \frac{1}{\Gamma_7 + \Gamma_8} \right), \quad (7)$$

donde A_0 es el parámetro de red de la aleación y Γ_i las frecuencias de salto. Incidentalmente, para esta composición

J_2 resulta un cortocircuito relativo, y siendo la barrera de J_7 muy alta, D_H queda dominado por J_8 . De ahí el pozo en Q_A respecto de las concentraciones vecinas, c.f. Tabla 5. Obsérvese que para la aleación espejo en cambio domina J_2 .

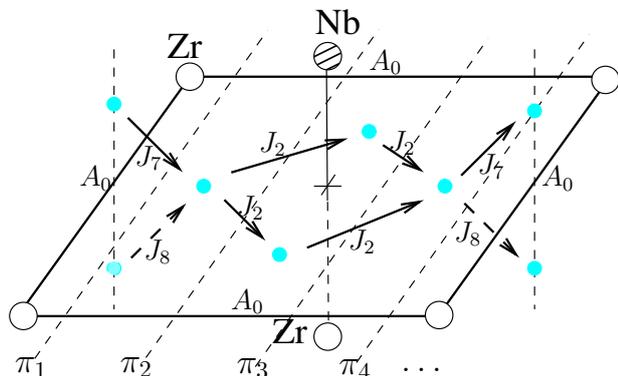


FIG. 10: Caminos de migración en la aleación 4/16.

Los gráficos de Arrhenius $\log D_H$ vs. $1/T$ presentan una leve desviación respecto del comportamiento lineal, no obstante es posible identificar los saltos cuyas barreras dominan Q_A . En la Fig. 11 reunimos todas las barreras y energías de activación calculadas. Aparte de los casos J_2 y J_8 recién mencionados, observamos que J_1 es dominante para las composiciones de Nb y Zr puros (obviamente), 14/16 y 15/16; J_4 domina en las aleaciones 1/16 y 2/16; finalmente J_6 domina para 50%.

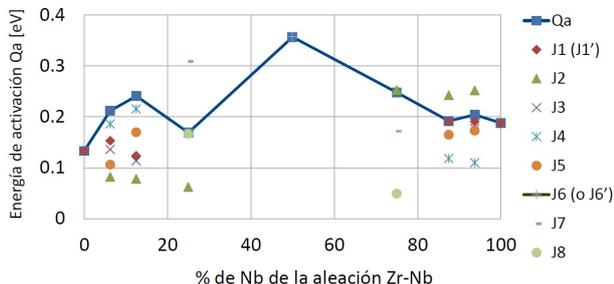


FIG. 11: Energías de salto y de activación en las aleaciones estudiadas.

Por último ya mencionamos que no esperamos acuerdo cuantitativo de nuestros cálculos con los escasos valores experimentales, e.g. $Q_A = 0.26$ eV para Zr-20%Nb [4], o $Q_A = 0.28$ eV para la fase bifásica de 31% Zr- β enriquecido +69% Zr- ω [1]. No obstante, en la Fig. 12 mostramos nuestros resultados para D_H vs. % de Nb para diversas temperaturas. Este gráfico resulta similar a otro calculado por Samin et al. [26] en el sistema Fe-Cr, BCC desordenado, utilizando otras metodologías (mucho más costosas). En literatura se ha notado [1] que a medida que la fase β se enriquece en Nb, disminuye el volumen de la misma y eventualmente pierde continuidad, lo cual produce un descenso de D_H . La Fig. 12 sugiere que dicho descenso también ocurriría de modo intrínseco, por lo menos hasta alcanzar 50% de Nb.

IV. CONCLUSIONES

Brevemente, desarrollamos un modelo de difusión fenomenológico adaptado de otros existentes en la literatura y calculamos el coeficiente de difusión del H en aleaciones

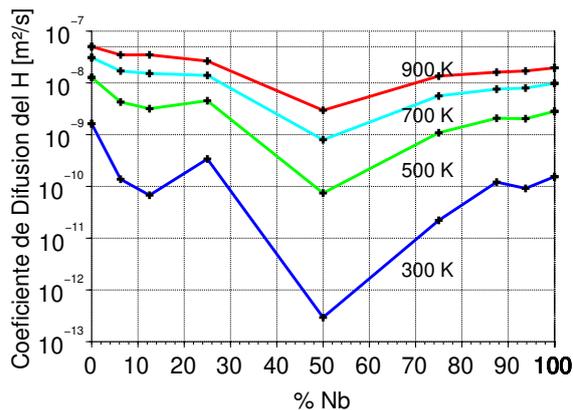


FIG. 12: Coeficiente de difusión D_H en función del contenido de Nb y de la temperatura.

de Zr-Nb para diferentes concentraciones de Nb.

Respecto de la primera pregunta que planteáramos al inicio en I, podemos decir que los resultados de nuestro modelo de difusión son consistentes con la hipótesis de que la disminución observada en la difusividad del H a medida que transcurre el tiempo se debe a la pérdida de continuidad de las láminas de fase β que originalmente rodean a los granos α del tubo de presión.

El modelo también arroja valores de la relación axial/radial para la velocidad de propagación de fisuras, comparables a valores de literatura, dentro de un marco teórico mayormente aceptado, que la relacionan con la difusividad. Esto sería una consecuencia de la textura del tubo heredada del proceso de fabricación.

Respecto de la segunda pregunta, nuestros cálculos ab initio predicen que efectivamente la difusividad del H se ve afectada por el contenido de Nb en la fase β , y que varía de manera no monótona pasando por un mínimo para la concentración de 50%Nb. Esto podría convertirse en una razón adicional de la disminución de la difusividad antes mencionada. Identificamos aquí dos caminos posibles para profundizar el estudio de la cuestión: i) extender los cálculos a aleaciones realmente desordenadas y ii) estimar el efecto de los bordes de grano en términos de tamaño y temperatura a la manera de [27].

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a la Dra. Gladys Domizzi por sus comentarios sobre el manuscrito. Este trabajo fue parcialmente financiado por el PIP CONICET: 11220170100021CO.

REFERENCIAS

- [1] B. Skinner y R. Dutton. en *Hydrogen effects on material behavior* (eds. Moody, R. y Thompson, W.) 73-83 (The Minerals, Metals & Materials Society, 1990).
- [2] D. Khatamian, A. Shaddick y V. Urbanic. Influence of neutron irradiation on H diffusion in Zr-2.5Nb alloy. *J. Alloys Compd.* **293-295**, 324-328 (1999).
- [3] C. García. *Solubilidad de hidrógeno en aleaciones base Zr-Nb para aplicaciones nucleares* Tesis de mtría. (UNSAM, 2019).

- [4] A. Sawatzky, G. Ledoux, R. Tough y C. Cann. en *Metal-Hydrogen Systems* (ed. Vizeroglu, T.) 109-120 (1982).
- [5] J. Mieza, G. Vigna y G. Domizzi. Evaluation of variables affecting crack propagation by Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5Nb with different heat treatments. *J. Nucl. Mater.* **411**, 150-159 (2011).
- [6] G. H. Vineyard. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 121-127 (1957).
- [7] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón y D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745-2779 (2002).
- [8] J. Kearns. Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4. *J. Nucl. Mater.* **43**, 330-338 (1972).
- [9] *Effects of Radiation on Materials: Sixteenth International Symposium* (eds. Kumar, A., Gelles, D., Nanstad, R. y Little, T.) (ASTM International, 1994).
- [10] R. Dutton, K. Nuttall, M. P. Puls y L. A. Simpson. Mechanisms of hydrogen induced delayed cracking in hydride forming materials. *Metall. Mater. Trans. A* **8**, 1553-1562 (1977).
- [11] S. Hanlon. *The Effect of Testing Direction on DHC Growth Rate Using Zr-2.5Nb Plate* Tesis doct. (Carleton University, Canada, 2013).
- [12] W. M. Young y E. W. Elcock. Monte Carlo studies of vacancy migration in binary ordered alloys: I. *Proc. Phys. Soc.* **89**, 735-746 (1966).
- [13] G. Simonelli. *Simulación por computadora de defectos puntuales en Fe, Mo y Cr* Tesis doct. (UBA, Argentina, 1998).
- [14] M. Jovanović, R. Eadie, Y. Ma, M. Anderson, S. Sagat y V. Perović. The effect of annealing on hardness, microstructure and delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb pressure tube material. *Mater. Charact.* **47**, 259-268 (2001).
- [15] Canadian Standards Association. *CSA-N285.15, Technical requirements for in-service evaluation of zirconium alloys pressure tubes in CANDU reactors* (2015).
- [16] Kharchenko y Kharchenko. Ab-initio calculations for the structural properties of Zr-Nb alloys. *Condens. Matter Phys.* **16**, 13801 (2013).
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin y S. Trickey. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399-415 (1990).
- [18] G. Grad, J. Pieres, A. F. Guillermet, G. Cuello, J. Granada y R. Mayer. Systematics of lattice parameters and bonding distances of the omega phase in ZrNb alloys. *Phys. B: Condens. Matter* **213-214**, 433-435 (1995).
- [19] G. Benites, A. F. Guillermet, G. Cuello y J. Campo. Structural properties of metastable phases in Zr-Nb alloys. *J. Alloys Compd.* **299**, 183-188 (2000).
- [20] W. Lu, A. Gao, Y. Liu y Z. Dai. Diffusion behaviors of hydrogen isotopes in niobium from first-principles. *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **55**, 2378-2382 (2012).
- [21] G. Schaumann, J. Völki y G. Alefeld. The diffusion coefficients of hydrogen and deuterium in vanadium, niobium, and tantalum by gorsky-effect measurements. *physica status solidi (b)* **42**, 401-413 (1970).
- [22] C. Varvenne, F. Bruneval, M.-C. Marinica y E. Clouet. Point defect modeling in materials: Coupling ab initio and elasticity approaches. *Phys. Rev. B* **88** (2013).
- [23] R. C. Pasianot. On the determination of defect dipoles from atomistic simulations using periodic boundary conditions. *Philos. Mag. Lett.* **96**, 447-453 (2016).
- [24] G. Kresse y J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **54**, 11169-11186 (1996).
- [25] P. Bruzzoni y R. Pasianot. A DFT study of H solubility and diffusion in the Fe-Cr system. *Comput. Mater. Sci.* **154**, 243-250 (2018).
- [26] A. J. Samin, D. A. Andersson, E. F. Holby y B. P. Uberuaga. First-principles localized cluster expansion study of the kinetics of hydrogen diffusion in homogeneous and heterogeneous Fe-Cr alloys. *Phys. Rev. B* **99**, 014110 (2019).
- [27] V. P. Ramunni, M. I. Pascuet, N. Castin y A. M. Rivas. The influence of grain size on the hydrogen diffusion in bcc Fe. *Comput. Mater. Sci.* **188**, 110146-110156 (2021).