

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

Fragilización por irradiación en aceros de recipientes a presión de centrales nucleares (*)

por Rodolfo Kempf

**Directora
Dra. Ana M. Fortis**

**(*) Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales
República Argentina**

Julio de 2013

.....A Marina, Camila y al pequeño Joaquín,

el mejor proyecto de mi vida.

,

“La tecnología no es neutra: con ella se transmiten los valores y las relaciones de producción imperantes en la sociedad donde se origina. Por lo tanto, su importancia sin una previa fijación de criterios –particularmente dentro del actual sistema de propiedad industrial y sin una adecuada legislación sobre inversión extranjera- conduce a una concentración de poder económico y político en los países exportadores y a una alineación social y cultural de los países importadores a través de la “reproducción” de los valores importados”

“ (...) que cada país construya una capacidad propia que le permita tener una tecnología más adecuada a sus propios objetivos, más respetuosa de sus propios valores culturales y de sus características ecológicas, más interesada en servir a la satisfacción de las necesidades básicas de su población y más apropiada a su propia constelación de factores y recursos”

Jorge Sabato en

“La producción de tecnología; ¿autónoma o trasnacional?”

J. Sabato y M. Mackenzie

ILET / Nueva Imagen, México, 1982

AGRADECIMIENTOS

La investigación tecnológica es una tarea colectiva....

Quiero dejar aquí expresado mi profundo agradecimiento:

...a la Dra. Ana María Fortis, directora de este trabajo de Tesis, por la formulación de la hipótesis central de la Tesis, por el aporte de su gran experiencia y de su esfuerzo, por la paciencia y el permanente apoyo que me brindó en todo momento.

...al Sr. Daniel Anello por su imprescindible aporte en el desarrollo del equipamiento para las irradiaciones y en el sistema de control de la cámara ambiental en las celdas calientes.

...al Ing. Antonio Iorio y el personal de la división Fractomecánica por la provisión del cupón JF y el apoyo brindado para la operación del ensayo Charpy en celdas calientes.

...al Ing. Adalberto Pereyra y a todo el personal de operación del Reactor RA1 por las jornadas de irradiación y al Sr. Carlos Grizutti por el control radiológico durante las operaciones en el RA1.

...al señor José Luis Fioretti y a todo el personal de mantenimiento de Combustibles Nucleares por el transporte del bulto contenedor de las cápsulas irradiadas desde el RA1 en el CAC hacia el LAPEP en el CAE.

...al Ing. Gabriel Ruggirello por el apoyo brindado y a los Sres. Manuel Luna y Facundo Castillo por las tareas de protección radiológica durante el trabajo en celdas calientes LAPEP-CAE.

... al Lic. Sebastián Cativa Tolosa y al Sr. Javier Cacavelli por su interés en el tema y las discusiones acerca del proceso digital de imágenes de las superficies de fractura Charpy.

... al Dr. Joaquín Sacanell por el interés hacia el tema, por el acceso al Magnetómetro de Muestra Vibrante y la disposición para discutir los resultados de la caracterización magnética.

...al Dr. Julián Milano y al conjunto de la División Resonancias del CAB que se involucró en este proyecto, por el acceso al equipamiento para el experimento de resonancia ferromagnética y por el apoyo en la discusión de los resultados.

...al Dr. Horacio Troiani, al Dr. Martin Saleta y al Sr. Gonzalo Zbihlei por el apoyo en la caracterización por microscopía electrónica de transmisión.

...a la Dra. Cinthia Ramos por su disposición hacia el tema, por el acceso al equipamiento de espectroscopía Mössbauer y por el apoyo en la discusión de los resultados.

...a la Dra. Laura Damonte del Departamento de Física de la UNLP por el acceso al equipamiento para la caracterización por aniquilación de positrones.

....a todo el personal de la Gerencia Combustibles Nucleares y de la Gerencia Materiales quienes de uno u otro modo colaboraron en esta tarea.

....al Lic. Daniel Hermida y al Lic. Guillermo Urrutia por las discusiones y el énfasis puesto en la necesidad de los estudios de comportamiento de materiales para la tecnología nuclear en Argentina.

...a mis compañeros de ruta, por los sueños compartidos...

...a los miembros del Instituto Sabato por la atención brindada.

RESUMEN

Palabras Clave: Recipiente a presión, aceros, fragilización por irradiación, Efecto Flujo.

La integridad de los componentes de los Reactores Nucleares de potencia a lo largo de su vida en servicio se ve comprometida por la degradación que sufren los materiales que los componen. Esta degradación proviene de las condiciones ambientales, particularmente de la acción de la radiación. Esta última provoca tal deterioro que hace que la vida de los reactores dependa esencialmente de que las propiedades de los materiales estructurales se mantengan durante un determinado tiempo, más allá del cual el costo de reemplazar ciertos componentes hacen inviable continuar operando la instalación.

Entre los componentes pasibles del daño por radiación está el recipiente a presión (RPR) de una Central como Atucha II, realizado con un acero ferrítico bajo la denominación SA-508 clase 3. Por radiación neutrónica un recipiente a presión fragiliza de modo tal que, bajo ciertas condiciones accidentales, se puede producir su rotura catastrófica; al ser un componente no redundante la consecuencia es el fin de la planta y el inconmensurable impacto ambiental por la consiguiente dispersión de material radiactivo si en ese accidente llegan a fundirse las primeras barreras de contención, que son las vainas de los elementos combustibles.

Para garantizar la integridad de los reactores que poseen recipientes a presión se realizan programas de vigilancia para seguir la evolución del material a distintas dosis de irradiación; además, y para anticipar los efectos, se irradian muestras del acero en forma muy acelerada en reactores experimentales. Sin embargo, la naturaleza del daño por irradiación hace que la aceleración del daño no siempre dé resultados conservativos con respecto a lo que realmente está sucediendo con el recipiente en servicio.

Las normas para realizar programas de vigilancia en recipientes a presión refrigerados por agua (ASTM, E 185-02) recomiendan que la aceleración (el llamado factor de avance) se encuentre en el rango de uno a tres. Los ensayos realizados hasta ahora en distintos reactores experimentales del mundo del material de nuestra Central Atucha I, llegan a factores mucho más altos (≥ 800), lo que no garantiza que el daño por radiación sea similar al sufrido por el recipiente

durante su vida en servicio. Es decir, si bien existen normas que aconsejan cuál es la aceleración máxima admisible, no se sabe con certeza su efecto en propiedades que dependen, entre otros factores, de la difusión de aleantes, o sea de la intensidad de la irradiación y del tiempo.

Para esta Tesis, en los Laboratorios del grupo Daño por Radiación del Departamento Estructura y Comportamiento de la Gerencia de Materiales de CNEA se llevó a cabo la planificación, el diseño y el desarrollo de una facilidad para irradiar un acero, similar al que constituye el RPR de la central Atucha II, en el Reactor RA1 del Centro Atómico Constituyentes; se llevaron a cabo irradiaciones de especímenes con distintas aceleraciones en condiciones estrictas de espectro neutrónico y temperatura y se ensayaron mecánicamente con el objeto de determinar cómo influye en la fragilidad del RPR el irradiar con distintos flujos neutrónicos. Se estableció que los ensayos acelerados no son conservativos.

Además se aplicaron diversas técnicas de análisis para relacionar los resultados de las irradiaciones con la microestructura desarrollada en el material. Técnicas como microscopía electrónica de transmisión, aniquilación de positrones, espectroscopía Mössbauer y estudio de propiedades magnéticas permitieron establecer en qué medida la distribución de aleantes provoca la fragilización del recipiente. Como consecuencia de los resultados obtenidos se destaca la importancia del efecto flujo y del espectro neutrónico en los resultados, con lo que se demuestra la inconveniencia de confiar en ensayos acelerados y se plantean asimismo alternativas experimentales para los programas de vigilancia de los RPR.

ABSTRACT

Keywords: Reactor Pressure Vessels, steels, irradiation embrittlement, Flux Effect.

The integrity of the components of nuclear power reactors throughout their service life is compromised by the degradation suffered by the materials of which they are composed. This degradation depends on the environmental conditions, particularly the action of radiation. The damage caused by radiation makes the life of reactors depends essentially on the maintenance of the properties of the structural materials during a certain time, beyond which the cost of replacing certain components make unfeasible to continue operating the reactor.

One of the components that may suffer damage by radiation is the reactor pressure vessel (RPV) like that of Atucha II, which is made of ferritic steel SA-508 class 3. Neutron radiation causes such embrittlement that a pressure vessel can be catastrophically damaged. Because the RPV is a non-redundant component, the consequence is the end of the plant and thus the immeasurable environmental impact that may be caused by the consequent dispersion of radioactive material if the first containment barriers, the cladding of the fuel elements, eventually melted in the accident.

To ensure the integrity of the reactors that have pressure vessels, are performed surveillance programs to follow the evolution of the material at different doses of radiation. In addition, to anticipate the effects, steel samples are irradiated in experimental reactors in a highly accelerated way. However, this process may not always give conservative results with respect to what is really going on in the vessel in service.

The standards to carry out monitoring programs in pressure vessels cooled by water (ASTM, E-185-02) recommend that the acceleration (called lead factor) is in the range of one to three. The tests carried out so far in various experimental reactors in the world with material from Atucha I have shown much higher factors (≥ 800). However, this does not guarantee that the radiation damage is similar to that suffered by the vessel during its service life. This means that, although there are standards that recommend which is the allowable maximum acceleration, the effects on properties that depend on, among other factors, on the

diffusion of alloying elements, i.e. on the radiation intensity and time, are not known with certainty.

For this thesis, in the Laboratories of Radiation Damage of the Department of Structure and Behavior of Materials of the National Center of Atomic Energy of Argentina (CNEA), a facility to irradiate a steel similar to that of the RPV of Atucha II was designed, developed and installed in the RA1 Reactor located in the Constituyentes Atomic Center (Buenos Aires, Argentina). Specimens were irradiated with different accelerations under strict conditions of neutron spectrum and temperature and were mechanically tested to determine how radiation with different neutron doses influences the embrittlement of the RPV. It was established that the accelerated tests are not conservative.

Different analysis techniques were also applied to relate the results of radiation with the microstructure developed in the material. Techniques such as transmission electron microscopy (TEM), positron annihilation, Mössbauer Spectroscopy and the study of magnetic properties allowed establishing to what extent the distribution of alloying elements causes the embrittlement of the vessel. The results obtained show the importance of the effect of neutron flux and neutron spectrum on the results and demonstrate the inconvenience of relying on accelerated tests. Experimental alternatives are proposed that could be used in the surveillance programs of RPVs.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ARN: Autoridad Regulatoria Nuclear de Argentina.

ASTM: American Society for Testing and Materials

BWR: Boiling Water Reactors, reactores nucleares que funcionan con agua en estado de ebullición.

CAB: Centro Atómico Bariloche de CNEA

CAC: Centro Atómico Constituyentes de CNEA

CAE: Centro Atómico Ezeiza de CNEA

CNEA: Comisión Nacional de Energía Atómica.

CELCA: Celdas Calientes; Instalación en el CAE para trabajar con material altamente activo.

CRP: Copper Rich Precipitates, precipitados ricos en cobre (representa a todos los precipitados aún los ricos en otros aleantes).

DBTT: Ductil-Brittle Transition Temperature, temperatura de transición dúctil-frágil.

DPA: Displacement Per Atom: número de átomos desplazados en una cascada de desplazamientos con respecto al número total de átomos.

EDAX: Energy Dispersive X-Ray Analysis, análisis por dispersión de Rayos X.

EDS: Energy Dispersive Scattering.

FA: Factor de avance; aceleración de la irradiación para adelantar los posibles fenómenos que pueden ocurrir en algún lugar de un reactor.

FMR: Resonancia ferromagnética.

IAEA: Agencia Internacional de Energía Atómica.

LAPEP: Laboratorio para ensayos pos-irradiación, ubicado en el CAE.

LED: Light Emitting Diode.

LOCA: (Lost of Coolant Accident), accidente por pérdida de refrigerante.

LWR: Light Water Reactors. Reactores presurizados que son moderados y refrigerados con agua liviana (H_2O)

MD: Dinámica Molecular.

MS: Espectroscopía Mössbauer.

MTR: Materials Testing Reactor; reactor para prueba de materiales y otros usos distintos de generar potencia aprovechable.

NRT: Norgett-Robinson-Torrens, modelo adoptado por la IAEA para determinar el número de átomos desplazados en una irradiación.

PAS: Espectroscopía por aniquilación de positrones.

PHWR: Pressurized Heavy Water Reactor, un PWR pero que funciona con agua pesada (D_2O).

PKA: Primary Knock-on Atom; primer átomo chocado por un neutrón y que inicia la cascada de desplazamientos.

PTS: Pressurized Thermal Shock; choque térmico producido por el ingreso de agua fría para controlar la temperatura del reactor cuando aún está bajo presión.

PWR: Pressure Water Reactors: reactores nucleares que funcionan con agua en estado líquido bajo presión.

RA-1 ó RA1: Primer reactor nuclear experimental construido en Argentina.

RPR: recipiente a presión de reactor; RPV (Reactor Pressure Vessel).

SANS: Dispersión de neutrones a bajo ángulo.

SAXS: Dispersión de rayos X a bajo ángulo.

SMD: Stable Matrix Defects, defectos creados por el impacto de los neutrones en un material.

TEM: Transmission Electron Microscopy

UMD: Unstable Matrix Defects, SMD que van modificándose a medida que progresa la irradiación.

USE: Upper Shelf Energy, Energía máxima absorbida en un ensayo Charpy.

VSM: Magnetometría de muestra vibrante.

ΔT T: corrimiento de la temperatura de transición dúctil-frágil medida a 41 Joules de energía absorbida.

INDICE

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES.....	1
I.1 Introducción.....	1
I.2 Antecedentes sobre el efecto del flujo neutrónico	4
I.3 Programas de vigilancia de los recipientes a presión en las centrales nucleares.....	6
I.4 El mecanismo de fractura de los materiales irradiados	8
 CAPÍTULO II: EFECTO DE LA RADIACIÓN SOBRE LOS MATERIALES	15
II.1 Introducción.....	15
II.1.1 Algunos tipos de reactores: PWR y BWR.....	15
II.1.2 Distribución neutrónica en un reactor	16
II.2 Daño por radiación.....	18
II.2.1 Sección eficaz de desplazamiento	20
II.2.2 Camino libre medio para la interacción neutrón-núcleo	22
II.2.3 La fenomenología de la cascada de colisiones.....	23
II.2.4 El número de desplazamientos atómicos.....	28
II.2.5 Distribución espacial del daño neutrónico.....	30
II.3 Recuperación del daño	32
II.4 Conclusiones.....	35
 CAPÍTULO III: TÉCNICAS EXPERIMENTALES MACROSCÓPICAS.....	36
III.1 Instalaciones y plan de irradiación	36
III.1.1 El reactor RAI	36
III.1.2 El factor de avance y el plan de irradiación.....	38
III.1.3 Descripción experimental de la facilidad de irradiación	40
III.1.4 Cápsula y probetas	44
III.1.5 Transporte y práctica autorizada bajo control y normas de la ARN	47
III.2 Caracterización macroscópica del material irradiado.....	47
III.2.1 Ensayo Charpy.....	47
III.2.2 Procesamiento digital de imágenes de la superficie de fractura Charpy.....	50

CAPÍTULO IV: TÉCNICAS EXPERIMENTALES MICROSCÓPICAS	55
IV.1 Caracterización microscópica del material irradiado	55
IV.2 Preparación de las muestras en caja de guantes	56
IV.3 Microscopía electrónica de transmisión	57
IV.3.1 Espectroscopía de energía dispersada.....	58
IV.4 Caracterización microestructural por propiedades Magnéticas	59
IV.4.1 Magnetometría VSM.....	59
IV.4.2 Resonancia ferromagnética (RFM).....	64
IV.5 Caracterización microscópica por técnicas nucleares	69
IV.5.1 Espectroscopía Mössbauer.....	71
IV.5.2 Equipo experimental	74
IV.5.3 Preparación de las muestras	75
IV.5.4 Espectroscopia temporal positrónica por mediciones de tiempo de vida.....	76
IV.5.5 Comportamiento de los positrones en la materia condensada.....	79
IV.5.6 Espectrometría temporal positrónica.....	79
IV.5.7 Preparación de las muestras	81
 CAPÍTULO V: RESULTADOS	 82
V.1 Introducción	82
V.2 Resultados del ensayo Charpy.....	82
V.3 Procesamiento digital de imágenes de la superficie de fractura Charpy	86
V.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	92
V.4.1 Medición de la distancia entre planos con imágenes TEM.....	95
V.5 Resultados de los análisis por magnetometría.....	99
V.6 Resultados de las técnicas nucleares aplicadas	108
V.6.1 Resultados de Espectrometría Mössbauer.....	108
V.6.2 Resultados de Espectroscopia temporal positrónica	113
 CAPÍTULO VI: DISCUSIÓN	 116
VI.1 Sobre los resultados de las mediciones de variaciones de las propiedades mecánicas .	116
VI.2 El efecto del espectro neutrónico	120

VI.3 El efecto flujo..... 122

VI.4 Análisis de las contribuciones microestructurales a los corrimientos Charpy..... 125

VI.5 Análisis de lo estudiado por técnicas magnéticas 129

VI.6 Análisis de lo estudiado por técnicas nucleares e hiperfinas 134

VI.7 Consideraciones finales 135

CONCLUSIONES 138

APÉNDICE A 139

APÉNDICE B 142

APÉNDICE C 147

PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES..... 153

REFERENCIAS..... 155

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 Introducción

En servicio, frente a la exposición de partículas energéticas, los aceros ferríticos que se usan para construir recipientes a presión (RPR) de Centrales Nucleares sufren una degradación en su resistencia a la fractura^{1 2}.

Al irradiar con neutrones una muestra de acero ferrítico se incrementa la tensión de fluencia, se reduce la ductilidad y la tenacidad; además, se produce un corrimiento de la temperatura de la transición dúctil-frágil del material (DBTT) hacia temperaturas más altas en valores iguales o mayores a 100 °C durante la vida de la Central Nuclear. Esto se comprueba experimentalmente analizando los resultados de los ensayos de impacto Charpy. Estos ensayos miden la energía absorbida por la muestra durante el impacto, antes y después de la irradiación.

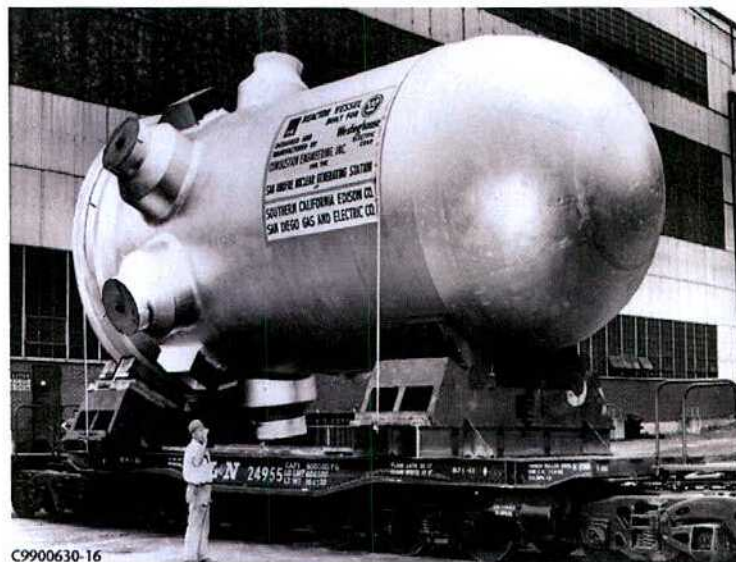


Figura I.1: Un típico recipiente a presión para una Central Nuclear tipo PWR. Los espesores de las paredes habitualmente oscilan entre 25 cm y 30 cm.

Habitualmente, el estado de fragilización alcanzado por los aceros de recipientes a presión se caracteriza reportando el valor de corrimiento de la temperatura de transición dúctil-frágil (ΔT_T) en el proceso de fractura, medido en 41 Joules de energía absorbida [Ver

Capítulo III]. Al desplazarse la DBTT a valores mayores de temperatura pone al recipiente en condiciones de fragilidad ya sea bajo determinadas condiciones de servicio o en el caso que deba bajarse bruscamente la temperatura por accidente (como la pérdida abrupta de refrigerante).

Se han realizado numerosos trabajos de caracterización microestructural de aceros de RPR y de aleaciones adrede preparadas^{3 4 5 6}; estas observaciones han revelado precipitación incrementada por la radiación, fundamentalmente de Cu, Ni y Mn⁷. Por primera vez Fisher et al.^{8, 9} propusieron un modelo de envejecimiento desarrollado por Russell y Brown¹⁰ para aplicarlo al endurecimiento y la fragilización de los RPR. Los modelos recientes de fragilización de RPR¹¹ incluyen una componente de endurecimiento por dispersión basada en ese modelo pero modificado, para tener en cuenta el incremento de la difusión producida por la sobresaturación de vacancias como resultado de la radiación.

En 1998 se mejoraron las correlaciones de fragilización - fluencia a partir de una versión avanzada de la base de datos obtenida del informe Fragilización Power Reactor (PR-EDB)¹² preparados por Eason, Wright y Odette de la U. S. Nuclear Regulatory Commission¹³. La importancia de este informe es que introduce en forma explícita los mecanismos físicos de la fragilización en la metodología de análisis de los reactores de agua ligera a partir de datos de vigilancia de los RPR de estos reactores. Hay consenso científico general que los cambios microestructurales inducidos por radiación neutrónica a un nivel micro o nanométrico son la principal fuente de esta degradación mecánica del acero^{1- 14}. Los defectos nanométricos que se desarrollan debido a la irradiación pueden ser asociados a dos formas dominantes de degradación. Estos son los defectos estables en la matriz (SMD), y los precipitados ricos en cobre (CRP) los cuales son fuente muy importante de la fragilización del acero debido al endurecimiento que ellos producen^{15 16 17}.

También se conoce que la irradiación provoca el aumento de la concentración de ciertos elementos dentro de unas capas nanométricas en los bordes de grano. Este último proceso no produce endurecimiento pero está asociado con el desarrollo de niveles crecientes de fractura intergranular por la segregación principalmente del fósforo en los bordes de grano. Razón por la cual desde varias décadas atrás se mitiga el fósforo en la composición de los aceros de los recipientes a presión de las centrales nucleares^{18 19}.

El daño en la matriz (SMD) domina la respuesta de los aceros de bajo contenido de cobre ($\text{Cu} < 0.1$ a 0.15 % peso) y tiene que ver con la formación tanto de aglomerados de defectos (vacancias y autointersticiales) como con la combinación de átomos de aleantes con los defectos creados por la irradiación. Dada la baja fluencia^{*} en los RPR, los aglomerados de defectos creados por la irradiación, que son obstáculos para el movimiento de las dislocaciones, son considerados barreras dispersas y, en estas condiciones, el endurecimiento varía como la raíz cuadrada de la fluencia de los neutrones rápidos, y decrece con el incremento de la temperatura de irradiación¹⁴. Este comportamiento es consistente con la información experimental de las propiedades mecánicas medidas y ha sido también modelada con éxito usando simulaciones atomísticas^{3, 14, 17}. La información experimental indica que el SMD es independiente del flujo neutrónico en un rango de cinco órdenes de magnitud¹⁵.

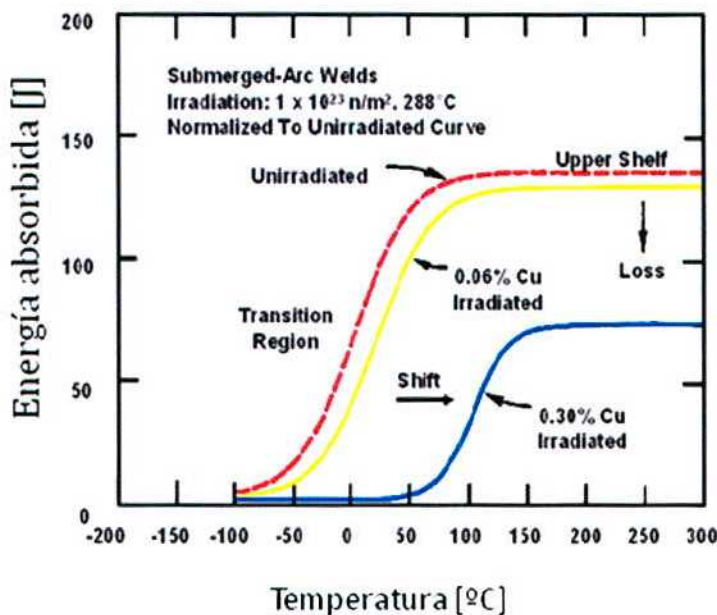


Figura I.2 Corrimiento con los distintos contenidos de Cu de las curvas Charpy que indican el comportamiento dúctil-frágil.

La componente del daño asociada al aumento de los precipitados ricos en cobre (CRP) se conforma con agrupamientos ricos en ese aleante a través de la normal nucleación debido a la alta sobresaturación de cobre. La contribución al daño por CRP a la fragilización depende del contenido de Cu y Ni del acero y también depende de la fuerte interacción entre Cu-Ni-Mn⁵. La contribución al daño por CRP al total de la DBTT depende de la duración de la

^{*} Se define fluencia neutrónica [n. m^2] al producto del flujo neutrónico [$\text{n.m}^{-2}\text{s}^{-1}$] por el tiempo que dura la irradiación.

irradiación y la temperatura, ya que la conformación de precipitados depende del coeficiente de difusión de los aleantes y del número de defectos producidos en las cascadas de desplazamientos como consecuencia de la irradiación neutrónica²⁰. Ver Capítulo II.

En la Figura 1.2 se observa la importancia del contenido de cobre en el corrimiento de la DBTT en los ensayos Charpy²¹. En las primeras prácticas de acería se utilizaba chatarra de automóviles, que aún contenían cobre, para la fabricación del material base de la vasija del reactor y también se empleaban electrodos recubiertos de cobre en las soldaduras. Después de 1972, el contenido de cobre se redujo sustancialmente pero aún existe un significativo número de vasijas que funcionan con altos niveles de cobre en sus soldaduras.

De las dos contribuciones que hacen aportes a la fragilización, la que se conoce mejor experimentalmente es el daño por CRP. Tanto la microscopía electrónica de transmisión TEM como las técnicas PAS (aniquilación de positrones), MS (espectroscopía Mössbauer), Microscopía de efecto túnel, SAXS (dispersión de rayos X a bajo ángulo)²², SANS (dispersión de neutrones a bajo ángulo)²³, han permitido caracterizar experimentalmente el tamaño de los precipitados, el número relativo de estas nanoestructuras, su composición y su fracción volumétrica^{2, 24, 25}.

I.2 Antecedentes sobre el efecto del flujo neutrónico

El efecto flujo o tasa de dosis no está aun completamente demostrado¹⁵. Recientemente, se han realizado estudios sobre el endurecimiento por irradiación de materiales para RPR con diferentes composiciones que ponen en duda el efecto flujo¹⁶. En estos trabajos se estudian múltiples aceros para RPR bajo diversas temperaturas y sometidos a irradiación neutrónica en distintos reactores con espectros neutrónicos significativamente diferentes.

De acuerdo al estado actual de conocimiento, para espectros rápidos, el efecto flujo depende del nivel de intensidad, donde el flujo rápido es definido como $n/m^2 s^{-1}$ para $E > 1$ MeV. Se identifican tres regiones⁶⁻⁹: niveles bajos, intermedios y altos de intensidad para flujos rápidos. En cada rango es dominante un tipo específico de mecanismo físico:

- a) las contribuciones térmicas al proceso difusivo de aleantes ricos en Cu-Mn-Ni para bajos flujos,
- b) la recombinación intersticial-vacancia en el rango intermedio y
- c) la componente de defectos inestables en la matriz (UMD) domina para la intensidad de flujo más alta.

Para una baja intensidad de flujo neutrónico rápido ($E > 1$ MeV), la dosis para alcanzar el pico de endurecimiento por precipitados ricos en cobre (CRP) es una función de la tasa de dosis. Esta baja intensidad de flujo es típica de los Boiling Water Reactor (BWR) y no de los Pressure Water Reactor (PWR)²⁶. Pero se debe destacar, sin embargo, que esta condición se cumple en la pared interna del recipiente a presión (RPR) de un Presurized Heavy Water Reactor (PHWR) como Atucha II, dado el tamaño de la vasija del mismo (está más alejada del núcleo donde se originan los neutrones).

En la Figura I.3 se muestra la variación de la fluencia o dosis neutrónica integrada, para alcanzar el pico de endurecimiento CRP según el modelo de Odette et al²⁷.

Como se observa, el comportamiento de máximo endurecimiento por precipitados de Cu depende del flujo neutrónico instantáneo. Se indican en el gráfico dónde corresponden las irradiaciones llevadas a cabo en esta tesis junto a las realizadas en experimentos acelerados en distintos reactores para el material de la Central Atucha I. Se indica también la situación real de la pared interna de esta central.

Según este modelo se necesita menos fluencia (menos tiempo de funcionamiento) para alcanzar el máximo de endurecimiento por precipitación (probablemente la mayor fragilización) cuando los flujos son bajos, es decir en la situación real de los RPR.

Tanto el daño de la matriz debido a la formación durante la irradiación de aglomerados de defectos puntuales y lazos de dislocaciones (SMD), como la formación de precipitados ricos en cobre favorecida por la irradiación (CRP), se traducen en un incremento del número de obstáculos para el movimiento de las dislocaciones, lo que en última instancia causa la fragilización.

Para determinar efectivamente si la tasa de dosis es importante en el desarrollo de la

PRECIPITADOS RICOS EN COBRE. ESQUEMA PARA ESPECTRO NEUTRONICO RAPIDO $E > 1$ MeV

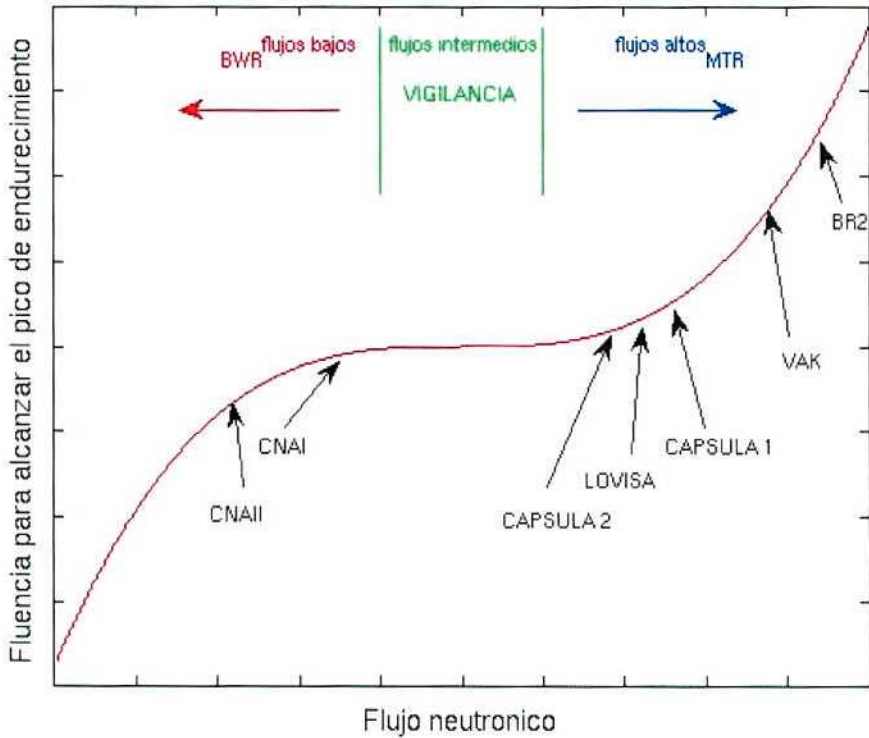


Figura I.3: Fluencia vs. flujo neutrónico para obtener el máximo endurecimiento por precipitación²⁷

microestructura y en el consecuente comportamiento mecánico, es que en el trabajo correspondiente a esta tesis de doctorado las irradiaciones neutrónicas se realizaron en el mismo reactor variando únicamente la intensidad de flujo. Es decir, manteniendo invariable el espectro neutrónico y la temperatura de irradiación.

I.3 Programas de vigilancia de los recipientes a presión en las centrales nucleares

La caracterización microestructural de los aceros de RPR utiliza un amplio rango de técnicas, sustentadas con modelización y simulaciones atomísticas. Estas deben complementar los datos obtenidos a través de programas de vigilancia, los cuales realizan ensayos periódicos sobre material irradiado, obteniéndose información útil para predecir el comportamiento a futuro. También se realizan irradiaciones del material en reactores MTR, en lugares donde el flujo neutrónico normalmente es muy superior al que recibe el RPR. Las extrapolaciones, como se verá, no siempre son confiables.

La mecánica de fractura se utiliza para establecer los límites de operación de los reactores, por ejemplo, las curvas presión-temperatura para establecer los márgenes de seguridad contra la fractura frágil. Los niveles de tenacidad de las planchas, los aros forjados y las soldaduras se establecen a priori y, a través de programas de vigilancia, se determinan las variaciones de los parámetros definidos por norma.

Una condición límite para la integridad del RPR es conocida como Pressurized Thermal Shock (PTS) que puede ocurrir durante un transitorio severo en el sistema tal como un accidente de pérdida de refrigerante (LOCA, Lost Of Coolant Accident) o la ruptura de una tubería de vapor.

En estos casos, para evitar la fusión del núcleo, se inyecta agua a temperatura ambiente mientras el recipiente está aún bajo presión; esto pone al material en una condición extrema de fragilidad, Figura. I.4.

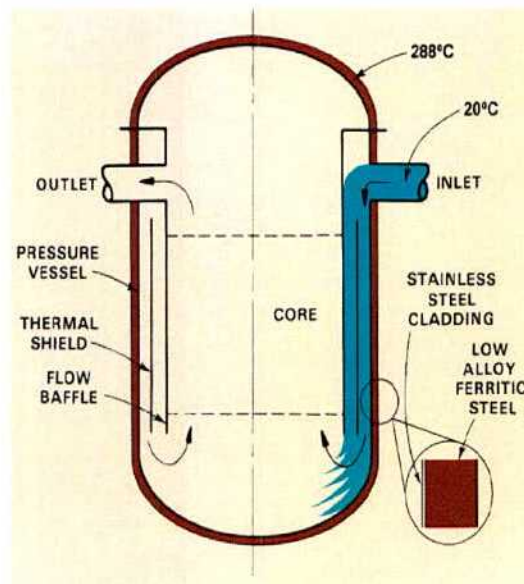


Figura I.4: PTS (Choque térmico presurizado)

Para los reactores de USA, el primer programa de vigilancia fue desarrollado por ASTM en 1962. En ese momento se intentaron definir los cambios en la tenacidad de los aceros de las vasijas por la exposición a la radiación. Con los avances de la mecánica de la fractura, la dosimetría, la especificación de los aceros y la mayor comprensión general del daño por radiación en los metales, los documentos fueron modificándose, aún siguiendo el llamado ASTM Standard Method for Surveillance of Neutron Radiation of Reactor Pressure Vessel Steels (E

185-61). Esta metodología fue seguida en la mayoría de los países con reactores tipo PWR, y, con los años, fueron agregándose técnicas alternativas para ajustar los corrimientos de la DBTT, y se establecieron las bases para fijar los límites superiores de presión sobre las vasijas en función de la temperatura durante el calentamiento y enfriamiento en términos de las predicciones para los diferentes períodos en servicio.

Los criterios fueron cambiando con el tiempo y llevó a cambios en los códigos, las regulaciones y los estándares que gobiernan el desarrollo de los programas de vigilancia y la interpretación de los resultados. Sin embargo, muchos temas quedan aún abiertos dada la compleja variedad de reactores, de materiales y de historias de funcionamiento.

1.4 El mecanismo de fractura de los materiales irradiados

La fractura ocurre cuando la carga aplicada en un material con fisuras excede la resistencia del material a la falla (tenacidad a la fractura). La tenacidad a la fractura es una propiedad del material para una dada condición del mismo. Se obtiene de ensayos de impacto y también como el área debajo de una curva tensión-deformación. La fuerza que impulsa el crecimiento de una fisura es función de las tensiones aplicadas, el tamaño de la fisura y factores de geometría de la pieza con fisuras.

La tenacidad está afectada por factores externos como temperatura, ritmo de aplicación de las cargas y de ambiente: irradiación neutrónica, medio corrosivo, etc. y propios del material como: composición química/impurezas, tratamiento térmico, nivel de tensiones internas, método de fabricación (método de soldadura, de trabajado mecánico, etc.) y cambios metalúrgicos dependientes del tiempo-temperatura.

Es interesante comprobar las alteraciones producidas por la irradiación en los mecanismos de fractura de los aceros. El desarrollo del mecanismo de fractura a muy altas fluencias está caracterizado por un confinamiento de la deformación en bandas angostas de planos. A muy altas dosis, el esfuerzo de corte sobre los planos de deslizamiento se hace tan grande que los cristales literalmente se separan. La apariencia de caras planas interrumpidas por escalones muestra que el corte ocurre sucesivamente a lo largo de planos paralelos y planos de intersección dentro del cristal. El aspecto es muy similar al clivaje pero la fractura es generada

por deformación de corte. Los estudios micrográficos permiten asociar esta fractura con un mecanismo conocido como canalización de dislocaciones.^{28, 29}

Un acero no irradiado, en cambio, muestra usualmente una fractura plástica transgranular con cavidades, que es el resultado de la aparición de microporos en inclusiones y el posterior crecimiento y coalescencia de estos poros.

En el caso de los recipientes a presión tanto la fluencia alcanzada durante el tiempo normal de servicio como las temperaturas de trabajo hacen que el mecanismo de canalización de dislocaciones sea improbable, sin embargo podría ser importante en el caso de extensión de vida de las centrales.

Bajo condiciones normales de operación, la vasija debe mantenerse en la zona de comportamiento dúctil, y las tensiones en la vasija deben ser cuidadosamente controladas durante el calentamiento y enfriamiento para evitar una fractura frágil. Por lo tanto, es importante caracterizar la temperatura para la cual ocurre la transición dúctil-frágil. Esta zona de transición se observa en los ensayos de impacto Charpy y en los de tenacidad a la fractura. Hay que tener en cuenta que en esta zona la fractura dominante es la de clivaje que presenta una gran aleatoriedad intrínseca, por lo que la dispersión de los datos es importante lo que hace difícil establecer una definición única de la temperatura de transición, Figura I.5

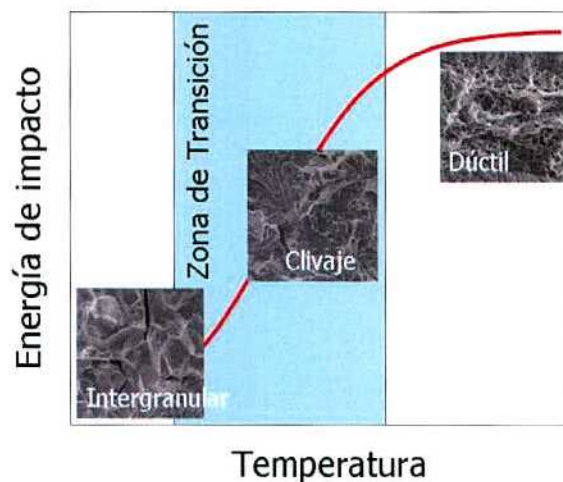


Figura I.5: Zona de transición de los materiales ferríticos

Para las fracturas frágiles las tensiones locales cerca de una fisura dependen de la tensión aplicada σ y de la raíz cuadrada de la longitud a de la fisura. La relación se llama factor de intensidad de tensiones³⁰:

$$K_I = \sigma (\pi a)^{1/2} \quad [\text{Mpa (m)}^{1/2}]$$

Su valor crítico es el K_{Ic} que depende del material. Esta relación se encuadra dentro de un mecanismo de fractura elástica lineal.

Un ensayo clásico de tenacidad a la fractura es la medida en especímenes compactos prefisurados de la carga vs el desplazamiento producido por la apertura de la fisura. En la Figura 1.6 se muestra la configuración típica de un ensayo de tenacidad y su relación con las curvas Charpy.

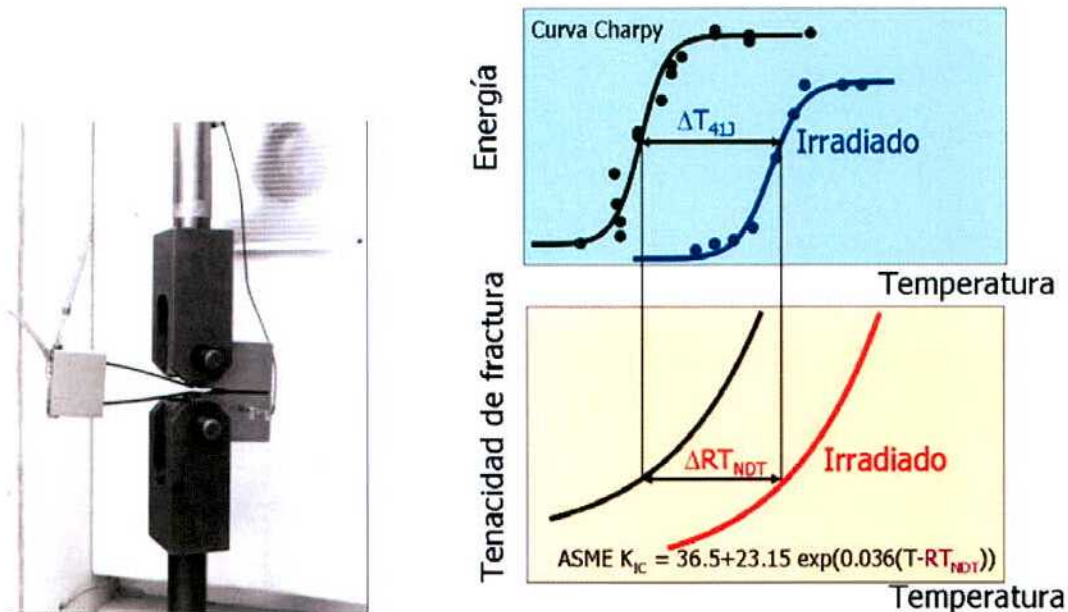


Figura 1.6: Ensayo de tenacidad y relación de la fragilización con un ensayo Charpy

El cálculo de la temperatura de transición para el material irradiado supone que la variación de la tenacidad a la fractura con la fluencia neutrónica es la misma que la sufrida por la energía de impacto Charpy en términos de temperatura de transición, ver Figura 1.6. Es decir, la determinación de la tenacidad a la fractura del material irradiado se realiza indirectamente a través del ensayo de impacto Charpy. Este método de evaluación de la tenacidad del material irradiado no es totalmente correcto, debido a que se relacionan dos

propiedades del material de naturaleza diferente, es decir, se relaciona la variación de la curva de tenacidad de fractura estática, K_{IC} , con la variación de la curva de impacto de carácter dinámico, a través del ΔTT a 41J.

Bajo irradiación con neutrones rápidos los aceros de recipientes a presión exhiben incremento en la tensión de fluencia, una reducción de la ductilidad y una reducción de la tenacidad a la fractura. El endurecimiento del material produce a su vez un desplazamiento de la temperatura de transición dúctil frágil, que se puede explicar a través del diagrama de Ludwig-Davidenkov, ver Figura I.7. Según este diagrama la fractura frágil ocurre cuando el límite elástico excede la tensión crítica de clivaje. En este punto de intersección es donde se define la temperatura de transición dúctil-frágil, DBTT³¹.

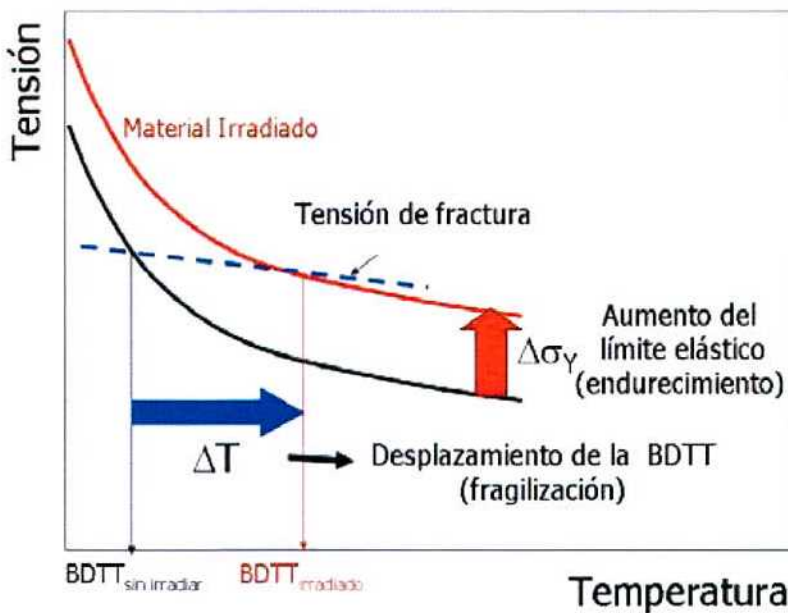


Figura I.7: Efecto de la irradiación: Diagrama de Ludwig-Davidenkov

La iniciación de la fluencia plástica en metales irradiados es controlada por la interacción de las dislocaciones con los defectos³².

A lo largo del tiempo durante el cual se estudió el endurecimiento por irradiación, dos principales mecanismos de endurecimiento fueron propuestos. El más reconocido es el endurecimiento de zona propuesto por Seeger³³, que es conocido como modelo de barreras dispersas. Las barreras, que bloquean el paso de las dislocaciones, serían los lazos de

dislocaciones con o sin fallas de apilamiento producido luego del colapso de las cascadas (Ver Cap II). Es una forma modificada de la teoría de Orowan para el salto de dislocaciones ancladas en obstáculos impenetrables. La tensión de corte para curvar un segmento de dislocación es

$$\tau = \alpha Gb/l \quad [\text{Ec. I.1}]$$

donde G es el módulo de corte, l la distancia entre obstáculos y α el parámetro que indica la “dureza” del obstáculo. Para el caso de una distribución al azar de obstáculos de diámetro d y densidad en volumen N , $l = (Nd)^{-1/2}$, entonces $\tau = \alpha Gb(Nd)^{1/2}$.

Suponiendo que cada neutrón produce un obstáculo, esto es, N proporcional a la fluencia neutrónica, la dependencia con la dosis puede escribirse como

$$\tau = K (\varphi t)^{1/2} \quad [\text{Ec. I.2}]$$

en donde φ es el flujo neutrónico y t el tiempo de irradiación.

El otro modelo para el endurecimiento ha sido considerado en términos de la formación de nubes de defectos a lo largo de las dislocaciones presentes antes de la irradiación de modo que no pueden actuar como fuentes de nuevas dislocaciones³². O sea, la deformación plástica no puede iniciarse hasta que las dislocaciones se destraben de la nube de defectos; la tensión necesaria para esto es la tensión de fluencia del cristal irradiado. A este mecanismo se lo conoce como endurecimiento de fuente y da cuenta de que parte de los aglomerados de defectos creados durante la radiación son móviles y pueden migrar hacia las dislocaciones dificultando el proceso de fluencia.

Cualquiera de los mecanismos descriptos se condice con el comportamiento a bajas dosis de la proporcionalidad del endurecimiento con la raíz cuadrada de la fluencia. Puede variar para dosis mayores en donde el segundo mecanismo explica mejor la canalización de dislocaciones evidenciada por el “yield drop” o caída brusca de la tensión. Cabe aclarar que las fluencias alcanzadas por las paredes del recipiente a presión siempre están por debajo de este fenómeno por lo que el modelo de barreras dispersas se ajusta al comportamiento de los aceros.

La incidencia de mecanismos como los descritos en el comportamiento de elementos estructurales de reactores sometidos a largas exposiciones a la radiación, lleva a desarrollar los programas de vigilancia sobre los recipientes a presión, cuyo objetivo primordial es preservar la integridad de las plantas^{14, 34}. El conocimiento del corrimiento de la temperatura de transición dúctil-frágil para cada fluencia permite operar el reactor en condiciones seguras.

Los programas de vigilancia se llevan a cabo en la mayoría de los reactores con vasija en el mundo, Figura 1.8. Tanto Atucha I como Atucha II no fueron diseñados con la posibilidad de ubicar cápsulas de vigilancia. Esto llevó a que los programas de control para Atucha I fueran hechos en reactores experimentales (VAK, Loviisa, BR2) en donde los flujos fueron hasta 800 veces superiores a los de las paredes internas de la vasija del reactor RA1.



Figura 1.8: Un reactor PWR y una cápsula de vigilancia. La ubicación de la cápsula de vigilancia es tal que el flujo neutrónico no es mayor que 3 veces que el del área más afectada por la radiación en el RPR (ASTM, E 185- 02, E900-02)

También se realizaron programas de vigilancia con especímenes irradiados en ubicaciones en donde los espectros neutrónicos fueron absolutamente diferentes a los de la

zona más crítica del reactor. Los resultados obtenidos en todos estos casos no fueron concluyentes en cuanto a aseverar el estado del recipiente de Atucha I³⁵.

Para esta tesis se irradió un acero similar al que compone el RPR de la central nuclear Atucha II con dos factores de avance, con el objeto de conocer su dependencia con la difusión de aleantes, estudiando con distintas técnicas las estructuras del daño por radiación obtenidas con diferentes tiempos de irradiación.

Se realizó el experimento con el objetivo de analizar el efecto flujo en la interpretación de la fragilidad de los RPR y determinar si son conservativos los resultados de los ensayos realizados en reactores experimentales a altos flujos y tiempos muchísimos más cortos que los de la vida de una Central Nuclear. Los resultados obtenidos tienen una importancia fundamental para la interpretación del estado de fragilización de los aceros de RPR, para la seguridad de las plantas y para la posible prolongación de su vida útil de diseño.

CAPÍTULO II

EFFECTO DE LA RADIACIÓN NEUTRÓNICA EN LOS MATERIALES

II.1 Introducción

En este capítulo se introducen algunos conceptos generales sobre las características de los reactores motivo del desarrollo de esta tesis y sobre las causas del deterioro de los materiales en el ambiente radiactivo en que funcionan.

II.1.1 Algunos tipos de reactores: PWR y BWR

Un PWR es un reactor a agua presurizada (Pressure Water Reactor, PWR); el agua, que circula a través del núcleo y extrae el calor, es contenida dentro de una vasija a una presión muy grande (cientos de atmósferas) que la mantiene en el estado líquido. Posee un generador de vapor que, a través de un circuito secundario, lo envía a una turbina; a este tipo de reactor se lo llama de ciclo indirecto ya que ese vapor proviene de agua que nunca estuvo en contacto con los elementos combustibles.

En un reactor a agua hirviente (Boiling Water Reactor, BWR), por el contrario, el agua menos presurizada entra en ebullición al contacto con los combustibles. La mezcla de agua y de vapor así creada es introducida en los separadores de vapor situados en la parte superior de la vasija del reactor y, mientras la fase líquida es reintroducida a la entrada del núcleo, el vapor es enviado directamente a una turbina; es lo que se llama ciclo directo.

Se economiza así un generador de vapor y un circuito secundario; sin embargo, esta relativa simplicidad tiene algunos inconvenientes: el flujo de calor extraído es más bajo que en un PWR, el manipuleo de los combustibles es más complejo y existe un riesgo de llevar productos radiactivos a las turbinas.

Cuando un PWR tiene como combustible el uranio natural, la moderación se hace con agua pesada y el reactor es llamado PHWR (Pressurized Heavy Water Reactor).

Nuestro país tiene dos centrales nucleares en funcionamiento y otra en desarrollo (Atucha 1, Embalse y Atucha II) que fueron concebidas para funcionar con uranio natural dadas las reservas de mineral que tiene el país. En la actualidad se aplica a estos reactores un leve enriquecimiento con los que aumenta la eficiencia, ya que, por ejemplo, en Atucha I por pasar de 0,7% al 0,85% de enriquecimiento, de 6000 Mw.día/Tn (de uranio) se pasó a producir 11 Mw.día/Tn. Todas funcionan con agua pesada como moderador y refrigerante.

En general los neutrones producidos en el proceso de fisión en los elementos combustibles de estos reactores pierden energía dentro del mismo núcleo por interacciones elásticas e inelásticas con los átomos del medio y, finalmente, la distribución de energías neutrónicas (espectro neutrónico) en el núcleo de un reactor es muy diferente del espectro de fisión y es dependiente del tipo de reactor. Fuera del núcleo las energías neutrónicas continúan modificándose.

A partir de estos conceptos, múltiples diseños de reactores se han desarrollado considerando distintos tipos de material combustible (reproductores, conversores), teniendo en cuenta el material moderador usado (grafito, agua pesada, agua liviana), o el tipo de uso del reactor: compactos (reactor para submarinos), productores de energía (de agua presurizada PWR, de agua hirviendo BWR), para prueba de materiales (MTR), para la producción de radioisótopos, etc.

Lo interesante es que cada reactor sufre la radiación en sus componentes de modo diferente, puesto que las energías neutrónicas, los materiales, la geometría y las temperaturas de funcionamiento son diferentes. Para cada reactor habrá que analizar los cambios en las propiedades bajo su circunstancia particular.

II.1.2 Distribución neutrónica en un reactor

A medida que los neutrones generados en la fisión sufren interacciones con los materiales del núcleo sus energías se van modificando; la distribución en función de la energía varía produciéndose un incremento de varios órdenes de magnitud de los neutrones llamados "lentos"; es importante entonces conocer esta distribución, para lo cual se comenzará por definir algunos parámetros de gran utilidad.

Se define flujo neutrónico ϕ al producto de la densidad neutrónica (neutrones/m³) por la velocidad (m/s) de los mismos:

$$\phi = nv \quad [n/m^2s]$$

Como la velocidad neutrónica es consecuencia de su energía cinética, para todos los neutrones presentes en un reactor se puede definir una función $\phi(E)$, que toma una forma particular para cada rango de energías, dependiendo del tipo de reacciones que tienen lugar en cada rango.

En la Figura II.1 se observa la función $\phi(E)$ en función de la $\log E$ para un medio bastante parecido al que corresponde a un reactor moderado con agua. Hay una zona llamada *térmica* porque las velocidades neutrónicas son del mismo orden de magnitud que las de las vibraciones de los átomos a las temperaturas normales de trabajo. La velocidad térmica más probable viene dada por la ecuación de Maxwell-Boltzman y es, a 20°C, de 2200 m/s, que corresponde a una energía cinética de 0,025 eV.

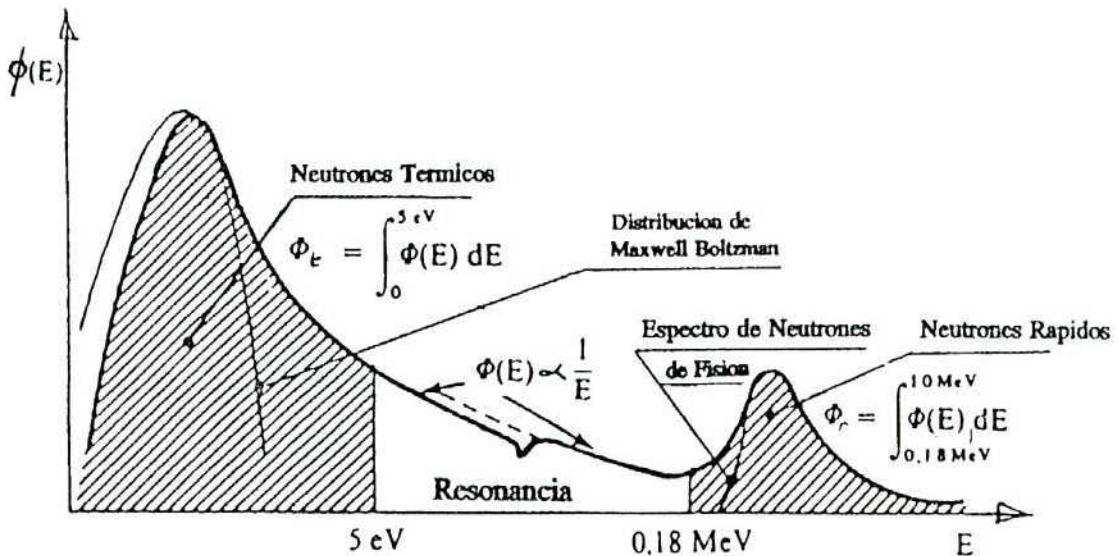


Figura II.1: Distribución de energías neutrónicas para un reactor térmico

Otra zona es la llamada epitérmica o de resonancia, cuyas energías van de aproximadamente 1 eV a 100 o 200 keV, en donde la distribución varía como $1/E$. Por último la zona “rápida” que se corresponde con el espectro de fisión puro. Los apartamientos de un

espectro maxwelliano puro se deben a los fenómenos de absorción neutrónica que ocurren a muy bajas energías.

A medida que la distancia al núcleo aumenta los neutrones continúan sufriendo el efecto del moderador y se deforma la distribución aumentando el número de neutrones térmicos y epitérmicos, con respecto a los rápidos. Cuando llegan a los límites del reactor, esto es, por ejemplo, la vasija o recipiente a presión de un PWR, los neutrones pueden escapar o interaccionar con el recipiente efectuando daño, o pueden reflejarse y volver al medio. Existen materiales reflectores como el grafito que se colocan adrede para evitar la fuga de neutrones y aumentar la eficiencia (se producen interacciones elásticas que cambian la dirección de los neutrones sin que sean absorbidos).

II.2 Daño por radiación

El efecto del bombardeo neutrónico sobre un material puede describirse teniendo en cuenta las características siguientes: los neutrones no tienen carga eléctrica, no necesitan sobrepasar fuerzas coulombianas repulsivas y pueden actuar directamente con los núcleos. La interacción depende fuertemente de la energía del neutrón. En un reactor nuclear el espectro de energías neutrónicas es amplio y varía de un lugar a otro dependiendo de las interacciones con cada material que el neutrón encuentra en su camino. Para los neutrones de altas energías, llamados rápidos ($E > 1 \text{ MeV}$), el proceso más común es el desplazamiento atómico^{36 37}.

Los átomos del blanco pueden ser desplazados de su sitio en las redes por dos mecanismos básicos diferentes:

- a) Una colisión del neutrón con un núcleo durante la cual le transfiere una energía mayor que un cierto umbral y, sin embargo, el núcleo no cambia de naturaleza. Estas colisiones pueden ser tanto elásticas (colisiones clásicas de esferas duras), o inelásticas (o no elásticas). Para que ocurra, el neutrón debe tener una $E_n > 100 \text{ eV}$. La energía umbral para los desplazamientos, T_d , depende del núcleo blanco y de la dirección de colisión, pero, en principio, es de unas decenas de eV.

- b) El neutrón es capturado por el núcleo produciendo un núcleo compuesto excitado con masa $M_2 + 1$ que es inestable y que decae en unos 10^{-16} s con la emisión de neutrones, protones y radiación γ /o productos de fisión. El “rebote” conectado con la emisión de los productos del decaimiento puede producir un átomo desplazado como en el caso anterior, Figura. II.2. La captura puede ocurrir tanto para los neutrones de muy baja energía (0.01eV) como para los neutrones rápidos con energías por arriba de 2 MeV. Una parte considerable de la interacción de los neutrones de baja energía (térmicos o lentos) con las redes son de tipo inelástico (por ej. para el Fe, $\sigma_{\text{elást.}} = 4 \sigma_{\text{inelást. (captura)}}$, donde σ es la sección eficaz para el proceso respectivo).

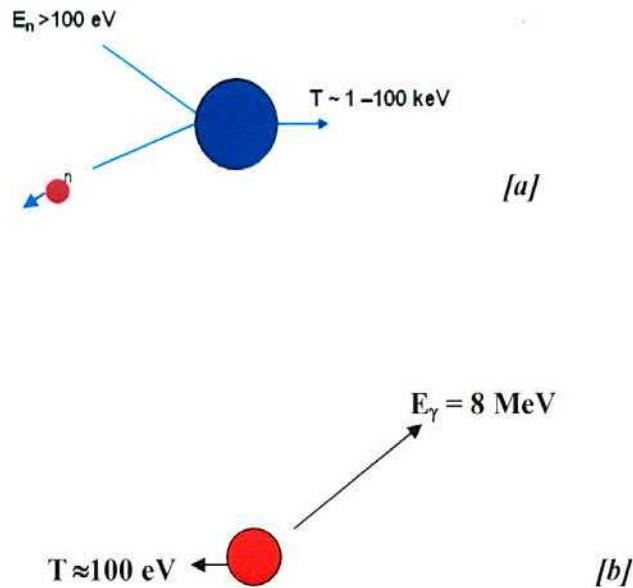


Figura II.2: [a] Un núcleo es desplazado por un choque elástico con un neutrón. [b] Un núcleo que capturó un neutrón decae emitiendo un fotón γ y sufriendo un retroceso (recoil) suficiente para salir desplazado de su sitio en la red.

La energía del átomo de retroceso en una reacción (n,γ) es $T = E_\gamma^2 / 2 M_2 c^2$, donde E_γ es la energía del fotón emitido. La energía total de los fotones emitidos corresponde a la energía de ligadura del neutrón en el núcleo (aproximadamente 8 MeV). Los valores medios de T son del orden de 100 eV, luego pueden producir desplazamientos.

Sin embargo, la contribución de la reacción (n,γ) a la producción de desplazamientos se puede despreciar frente a otras reacciones, ya que, por ejemplo, en un choque elástico neutrón-blanco, este último adquiere energías cinéticas del orden de los keV.

Los procesos de dispersión no elástica de los neutrones [reacciones (n,n') o *inelastic scattering*] son menos frecuentes ya que es necesario superar la energía de excitación del núcleo (≈ 8 MeV) para que el neutrón vuelva a ser despedido con otra energía. Para elementos de número de masa medio alto, la energía mínima de excitación es del orden de 100 keV. Al disminuir la masa, en general tiende a aumentar la energía de excitación, por lo que se requerirán neutrones de más energía para producir este tipo de dispersión inelástica.

II.2.1 Sección eficaz de desplazamiento

La sección eficaz σ de un blanco para una determinada interacción con los neutrones, es una propiedad que depende del blanco y de la energía del neutrón incidente; se define como el número medio de procesos individuales que tienen lugar por átomo (por núcleo) y por neutrón incidente. Se puede deducir que σ [cm^2] es la “superficie efectiva por núcleo individual” para una dada interacción.

Habrán entonces valores de secciones eficaces correspondientes a interacciones de dispersión elástica, a dispersión inelástica y para absorciones.

Es usual, dado los pequeños valores de estas secciones, utilizar como unidad el **barn**, que equivale a 10^{-24} cm^2 . Este valor corresponde aproximadamente a la sección geométrica que presenta como blanco un núcleo atómico medio ($r = 10^{-12} \text{ cm}$). Las secciones eficaces varían de un isótopo a otro de un material, y esta variación puede ser enorme.

Si se consideran sólo las colisiones que producen desplazamientos, existirá una probabilidad para este evento dada por una sección eficaz definida como:

$$\sigma(\Omega) = \frac{\text{n}^\circ \text{ de partículas dispersadas en } d\Omega \text{ por unidad de tiempo}}{\text{intensidad incidente}}$$

Se deduce que $\sigma(\Omega)d\Omega = \sigma(E_n, T_p) dT_p = -2\pi p dp$, en donde Ω es el ángulo sólido, p el parámetro de impacto y T_p la energía del átomo desplazado o energía transferida³⁸.

Se puede interpretar $\sigma(E_n, T_p) dT_p$ como la probabilidad no normalizada medida en área, de que la energía transferida esté entre T_p y $T_p + dT_p$. Para esta energía transferida existe una probabilidad $P(T_p)$ para que se produzca un desplazamiento. La sección eficaz de desplazamiento se puede expresar:

$$\sigma_d(E_n) = \int_0^{T_p^m} P(T_p) \sigma(E_n, T_p) dT_p$$

donde T_p^m es la energía máxima que se puede transferir en la colisión.

La energía transferida se deduce de consideraciones de conservación de impulso y energía:

$$T_p = \Lambda E_n \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad \text{donde} \quad \Lambda = \frac{4M_n M_p}{(M_n + M_p)^2}$$

En esta relación φ es el ángulo de dispersión en el centro de masa y depende del potencial de interacción y del parámetro de impacto; M_n y M_p son las masas respectivas del neutrón y del átomo blanco, llamado primario. En general la dispersión es isotrópica hasta energías neutrónicas de 2 MeV, o sea que $d\sigma/d\Omega$ es constante, y las colisiones se asemejan a las que se producen entre esferas rígidas, donde todas las energías de retroceso del átomo chocado son igualmente probables.

La energía transferida máxima es $T_p^m = \Lambda E_n$. Como la masa del neutrón es despreciable frente a la de un átomo promedio, entonces

$$T_p^m \cong \frac{4}{A} E_n$$

en donde A es la masa atómica del átomo colisionado.

Si la dispersión es isotrópica, entonces, la energía transferida promedio es $\bar{T} = T_p^m / 2$.

Si se toma $T_p = T_d \approx 25$ eV, que es la energía promedio necesaria para arrancar un átomo de su posición en una red cristalina, se obtiene la energía neutrónica mínima para desplazar un átomo en colisión directa que, por ejemplo para el Cu es 150 eV, para el Fe es 400 eV y para el Zr, 575 eV.

II.2.2 Camino libre medio para la interacción neutrón-núcleo

Si σ es el área efectiva por cada núcleo para una dada reacción, entonces $\Sigma = \sigma n_0$ es el área efectiva de todos los núcleos comprendidos en un volumen unitario de blanco, siendo Σ [cm^{-1}] la sección eficaz macroscópica y n_0 la densidad del blanco.

Si un haz de neutrones es de densidad n [cm^{-3}] y velocidad v [cm s^{-1}], el número de neutrones que llegan por segundo en un área de 1 cm^2 de blanco es nv , o sea, el flujo neutrónico ϕ .

Entonces $\Sigma nv = \Sigma \phi$ es igual al número de interacciones entre neutrones y núcleos por cm^3 de material irradiado y por segundo, lo que habitualmente se denomina ritmo de interacción. Este ritmo suele expresarse en función del camino libre medio λ , que denota la distancia total promedio que viaja un neutrón en un material antes de chocar.

Puesto que v es la distancia que viaja un neutrón en la unidad de tiempo, v/λ es el número promedio de interacciones por segundo. Para un haz de densidad n :

$$\text{Ritmo de interacción} = nv/\lambda \text{ [neutrones/cm}^3\text{/s]} = \Sigma nv$$

Por lo tanto

$$\lambda = 1/\Sigma = 1/n_0\sigma \quad [\text{cm}]$$

Entonces el camino libre medio para producir desplazamientos podrá expresarse como:

$$\lambda_d = 1/n_0\sigma_d$$

En la Tabla II-1 se dan algunos valores de camino libre medio entre desplazamientos para algunos metales y para energías neutrónicas típicas³⁹.

Tabla II.1: Caminos libres medios para algunos metales

	E_n [MeV]	T_p [keV]	σ_d [barn]	$n_0 [\times 10^{23} \text{ cm}^{-3}]$	λ_d [cm]
Fe	1	64	3.4	0.64	4.6
	0.2	3.2	5.7		2.7
Cu	1	63	3.2	0.83	3.75
	0.2	3.1	5.5		2.2
Zr	1	86	2.46	0.43	9.4

Como se observa de los valores de esta tabla, la distancia entre choques es del orden de los centímetros, lo que indica que para una muestra de dimensiones normales el evento es poco probable, siendo muy posible que el neutrón atravesase la muestra sin haber interaccionado. Sin embargo, en un medio como el núcleo de un reactor, con flujos neutrónicos del orden de $10^{16} - 10^{17} \text{ n/m}^2/\text{s}$ o mayores, los eventos se producen en forma homogénea en todo el volumen del material irradiado. En un RPR el flujo es similar pero cambia la energía de los neutrones por la termalización que sufren al atravesar el moderador. Sin embargo, como se desprende de los valores de la Tabla II.1, los caminos libres medio son del mismo orden, independiente de la energía de los neutrones.

II.2.3 La fenomenología de la cascada de colisiones

La formación del primer átomo chocado y desplazado (PKA, primary knock-on atom) es equivalente a la formación de un par intersticial-vacancia y constituye la estructura básica del daño (par de Frenkel). Si la energía cinética del PKA es del orden de las decenas de eV o más, puede seguir moviéndose por el cristal produciendo colisiones con otros átomos para formar átomos desplazados secundarios, terciarios etc., Figura. II-3.

Similar a la formación de pares de Frenkel, la totalidad de las colisiones se desarrolla en un tiempo muy corto (menos de 10^{-13}s), durante el cual el resto de la red puede considerarse en reposo (proceso atómico). Este evento se llama *cascada de colisiones*.

En la primera parte de la cascada de colisiones, cuando la energía del PKA es todavía alta, las colisiones individuales están relativamente lejos una de otra y el movimiento se puede expresar a través de colisiones binarias individuales.

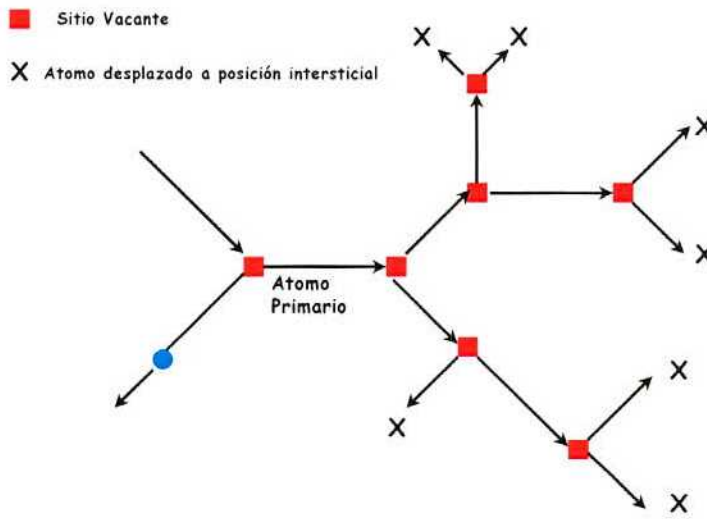


Figura. II.3: El comienzo de la cascada de colisiones

A medida que la energía de los átomos decrece la distancia entre colisiones también baja hasta que se hace comparable a las distancias interatómicas. Se vio anteriormente que el camino libre medio para la colisión neutrón-átomo es del orden de los centímetros, lo que da idea de la distribución de los puntos donde comienza a producirse el fenómeno definido como cascada. Dentro de la misma cascada, ya producido el primer átomo desplazado o átomo primario, habrá una frecuencia de eventos de colisiones átomo-átomo, para el que se puede definir también un camino libre medio entre colisiones.

Una considerable cantidad de energía (eV/átomo) se concentra en la parte final del camino del PKA en un intervalo de tiempo muy corto ($\approx 10^{-13} - 10^{-12}$ s) y en un volumen muy pequeño (10^4 átomos). Esto lleva a un desarreglo colectivo en esa región y a la formación al azar e irregular de aglomerados de vacancias rodeados por una capa de intersticiales que escapan de la región perturbada (llamada *zona desnuda* según Brinkman⁴⁰), Figura. II.4. Si la energía de la partícula incidente es muy grande, la cascada exhibe la tendencia a separarse en subcascadas.

En la modelización de la etapa final del camino del PKA, donde las colisiones ocurren

en intervalos muy cortos y la cascada es entonces muy densa, se han descrito dos fases: una es la llamada pico de desplazamientos y la otra pico térmico, aunque ambas están íntimamente conectadas.

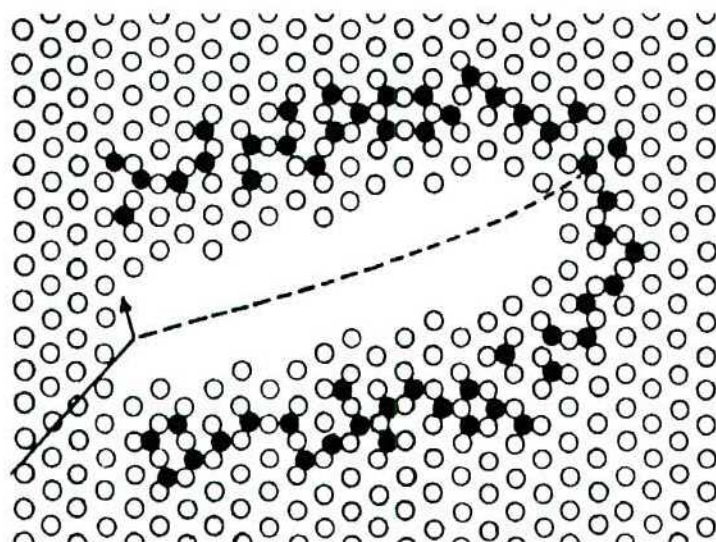


Figura II.4: Esquema de la zona desnuda según Brinkman

1) Pico de desplazamiento: En esta primera fase, que dura varias décimas de picosegundos, se produce un movimiento atómico dinámico colectivo; la reubicación ocurre al azar. Esta fase transitoria se denomina pico de desplazamiento (displacement spike). La distribución de energía entre los átomos durante las colisiones es afectada por la regularidad de su ordenamiento en el cristal. Esto puede producirse de dos maneras:

- a) Durante las colisiones los movimientos se focalizan (ver Figura. II.5) y la energía o masa atómica es transferida a grandes distancias (≈ 100 distancias atómicas) con pocas pérdidas. Esta focalización ocurre a bajas energías (≈ 100 eV).
- b) El segundo proceso es la canalización, durante la cual el átomo es transportado a través de túneles en la red, bordeados por planos densamente ocupados. La longitud de los trayectos canalizados es relativamente larga (la mayoría de la energía se pierde en colisiones inelásticas con los electrones). Estos conceptos fueron modificaciones al modelo de Brinkman, realizado por Seeger⁴¹.

Ambos procesos pueden llevar a los átomos desplazados del centro de la zona dañada hasta ≈ 0.2 nm hacia afuera limitando la recombinación espontánea entre i y v. La

configuración atómica en la fase del pico de desplazamiento es aparentemente inestable y vuelve al equilibrio durante la subsecuente evolución. También involucra recombinación instantánea y espontánea de pares de Frenkel próximos.

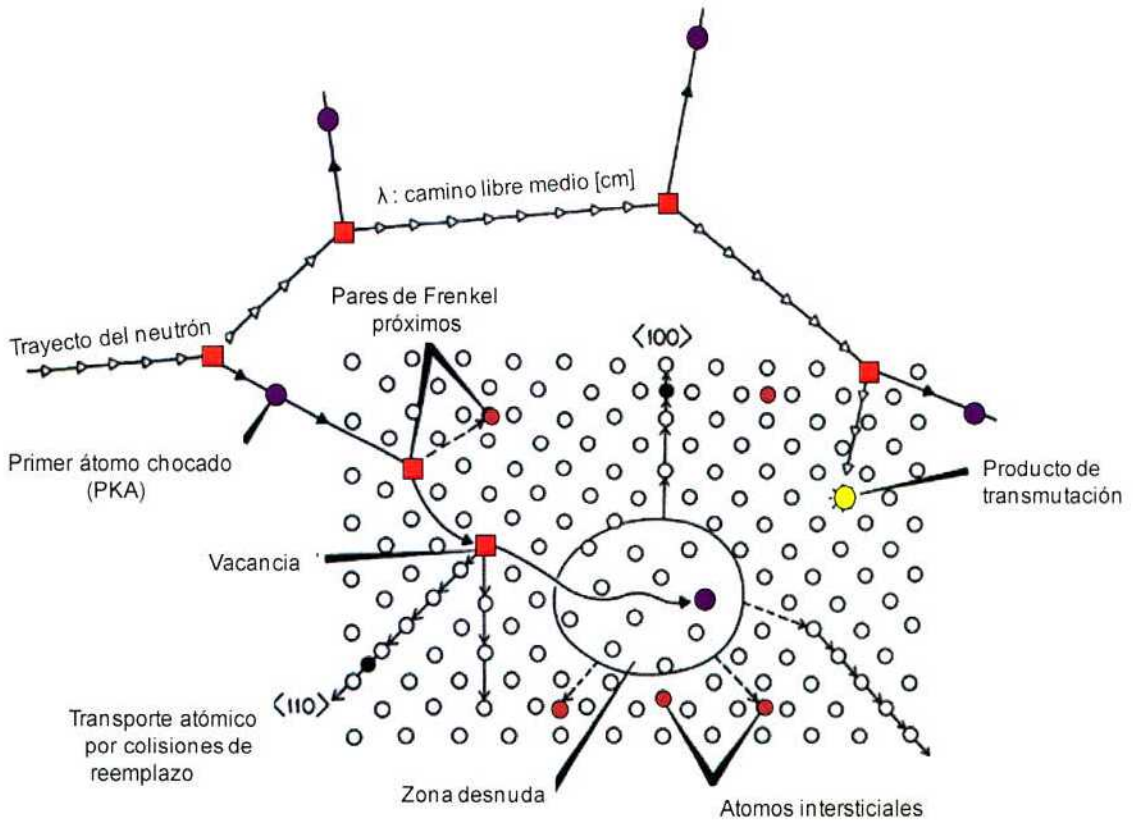


Figura II.5: Modelo de Seeger. Notar que la figura no conserva escalas. Esto se aprecia en la magnitud de las distancias entre colisiones neutrónicas comparada con las distancias interatómicas.

2) Pico térmico: Cuando la energía entre átomos durante las colisiones decrece debajo de la energía umbral para producir un desplazamiento, T_d , se disipa como un incremento de las vibraciones atómicas. El correspondiente pulso de calor se denomina pico térmico. La temperatura correspondiente al cambio local en la intensidad de las vibraciones atómicas de los átomos de la red puede alcanzar el punto de fusión después de cierto período de tiempo. Es gradualmente dispersada a través de colisiones con los electrones. Debido a la transferencia relativamente lenta de energía entre los componentes de los subsistemas de iones y electrones (la cual en primera aproximación es proporcional a la relación de masas entre el electrón y el ion), o sea la termalización, requiere un tiempo mayor de 10^{-11} s, que es

el lapso de tiempo en el que ocurren varias vibraciones atómicas.

El posterior desarrollo en la cascada suele llamársele fase de relajación y sigue después que el pico de desplazamiento llega al equilibrio térmico y a la formación de una cuasi-distribución de defectos en la región dañada. En la fase final ocurre el colapso de la cascada, resultado de un cierto número de mecanismos, entre ellos el termotransporte (movimiento de vacancias contra el gradiente térmico de la periferia al centro de la cascada) y el movimiento de intersticiales a lo largo de los gradientes de temperatura y concentración.

Entonces el desarrollo completo de la cascada de colisiones se puede separar esquemáticamente en varias etapas como se resume en la Tabla II-2.

Tabla II-2

Evento	Tiempo (s)	Resultado
Colisiones binarias y transferencia de energía	$< 10^{-13}$	PKA
Desplazamiento colectivo de átomos, cascada de desplazamientos y recombinación espontánea	10^{-13}	Cascada de colisiones
Disipación de energía (pico térmico y colapso de la cascada)	10^{-11}	Pares de Frenkel estables y zonas desnudas
Interacciones entre defectos por movimientos térmicamente activados	10^{-8}	Recombinación y aglomerado de defectos, formación de defectos extendidos y cambios microestructurales.

Las primeras tres etapas ocurren a tiempos menores que 10^{-11} y están determinadas por los procesos de colisión. Luego aparece la formación de defectos: defectos aislados, pares de Frenkel, zonas desnudas, lo que se conoce como *estado de daño primario*.

El proceso subsiguiente ocurre a tiempos $> 10^{-8}$ s y está controlado por procesos de difusión; el movimiento térmicamente activado de defectos puntuales elementales da como resultado cambios en el estado microestructural del material irradiado.

II.2.4 El número de desplazamientos atómicos

Un parámetro básico que caracteriza a la cascada de colisiones es el número de átomos desplazados o el nº de pares de Frenkel formados en la disipación gradual de energía de la partícula proyectil. De los procesos antes descriptos se destacan:

- 1) La formación del PKA como resultado de la colisión elástica entre el proyectil bombardeante que incide con una energía E y el átomo de la red; el PKA recibe una energía cinética T_p en el intervalo (T_d, T_{max}) .
- 2) La formación de múltiples átomos desplazados como resultado de las colisiones elásticas del PKA con energía inicial T_p y los átomos de la red.

El parámetro **DPA [desplazamiento por átomo]** es el número de átomos desplazados con respecto a los átomos que hay en una unidad de volumen. Para calcular el DPA, que es una medida de la exposición a la radiación y sensible al espectro, se utiliza un modelo para el cálculo de los átomos totales desplazados en una cascada. El **DPA** indica el número de veces que un átomo es sacado de su posición en la red. No es una medida del daño pero permite comparar entre varios experimentos en donde se irradia con partículas diferentes: neutrones, iones pesados, en reactores rápidos o térmicos...etc.).

Para este modelo se supone que el número de defectos formados es proporcional a la energía de daño, esto es, la energía consumida en la cascada. Es el modelo conocido como Kinchin - Pease⁴². Es un modelo basado en numerosas simplificaciones: colisiones elásticas clásicas de esferas duras, existencia de un abrupto umbral T_d por debajo del cual no hay desplazamientos, se desprecian los efectos de la red y la recombinación i-v.

El modelo se puede resumir así: El PKA tiene una energía T_p luego de ser chocado por el neutrón. En promedio este átomo chocará con otro llevando cada uno la mitad de la energía original ($T_p/2$). En la etapa siguiente hay 4 átomos con energía $T_p/4$; en la etapa n habrá 2^n

átomos con energías $T_p/2^n$. Cuando la energía transferida sea menor al doble de la energía mínima para producir un desplazamiento (T_d), la cascada finaliza. Es decir, el número de desplazamientos será

$$\eta(T_p) = fT_p / 2T_d \quad [\text{Ec. II-1}]$$

donde f es un factor resultante de refinamientos posteriores del modelo involucrando el cálculo de una energía de daño y una estimación más realista del umbral T_d . Uno de ellos, el modelo de Norgett -Robinson-Torrens (NRT)⁴³, es el recomendado como un estándar por la IAEA (Agencia Internacional de Energía Atómica). Los autores incluyen la pérdida de energía asociada a las colisiones inelásticas con los electrones y el valor anisotrópico de T_d para distintas direcciones cristalográficas. Esto permite una simulación por computadora de la cascada de colisiones y permite la comparación con varios experimentos de irradiación.

En el modelo NRT se considera que cuando la energía transferida al átomo primario es suficientemente alta, alcanza a ionizarlo. El átomo interactuará en forma culombiana con los electrones del cristal y disipará energía por excitación electrónica y por ionización.

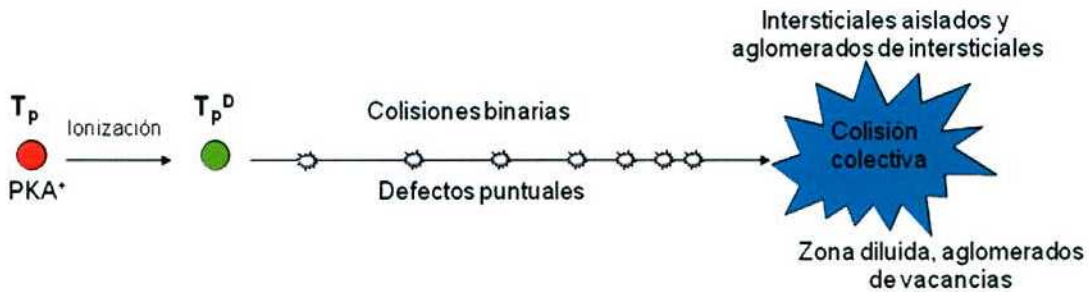


Figura II.6: Esquema de los procesos en una cascada

A medida que la energía del PKA va decayendo, son capturados electrones hasta que la carga efectiva del proyectil se anula. Finalmente la energía restante se disipa en colisiones elásticas con la red. Si bien este cambio es gradual, se ha intentado estimar un valor para esta energía de transición entre tipos de interacciones. Una de las estimaciones tiene en cuenta la energía de ionización de los átomos blanco, y se obtiene, para la mayoría de los metales que $T_{\text{transición}} \approx A$ [keV], donde A es la masa atómica del metal. Esta energía de transición puede asociarse la energía de daño T_p que es la resultante de restar a la energía del primario la

pérdida en la excitación electrónica Figura II-6.

El resultado de la [Ec. II-1] es un límite máximo que corresponde a irradiaciones a 0°K, donde no ocurren reagrupamientos ni recombinaciones de vacancias e intersticiales térmicamente activados.

Para determinar el DPA, usando el modelo de NRT, es necesario conocer el espectro, el flujo y fluencia neutrónicos; además, la sección eficaz de desplazamiento efectiva $\sigma_d(E)$, que da la probabilidad de desplazamiento de un átomo del blanco por su colisión con el neutrón incidente de energía E; en general, incluye las contribuciones de varios procesos de dispersión, (n,n), (n,n'), (n,2n), etc. Este valor ha sido tabulado, [ANSI/ASTM E 693-79].

El avance en el conocimiento de los procesos que ocurren cuando se irradia con neutrones ha sido en parte debido a que el daño en materiales modelo ha sido estudiado usando dinámica molecular (MD) y métodos de cinética de Monte Carlo⁴⁴. Basado en estos resultados es ahora comúnmente aceptado que las predicciones de daño basados en el DPA y el NRT no son totalmente adecuadas cuando hay grandes variaciones en los espectros neutrónicos. Esto se debe a que los modelos son aproximaciones más o menos realistas pero que no contemplan todos los posibles procesos que tienen lugar cuando se irradia. En particular, además del número de átomos desplazados importa conocer su distribución, lo que es fuertemente dependiente de la energía neutrónica y del flujo neutrónico, o sea en qué intervalo de tiempo fue entregada esa energía.

II.2.5 Distribución espacial del daño neutrónico

En la Figura II-7 se esquematiza en forma idealizada cómo se puede representar en daño neutrónico en un componente, cuando la energía de los neutrones es suficiente como para desplazar átomos de las redes. Se puede inferir que a flujos neutrónicos bajos o a tiempos cortos de irradiación, las cascadas producidas pueden considerarse fenómenos dispersos, como se observa en la Figura II.7. Pero a medida que una irradiación se prolonga las cascadas pueden superponerse o influenciarse una con otra, variando entonces el comportamiento del material irradiado.

Siguiendo el modelo de Seeger, en cada colisión colectiva se generan aglomerados de

vacancias; éstos son comprimidos hasta formar discos que son transformados luego en lazos de dislocaciones. Se puede demostrar que cuando un aglomerado tiene un número suficiente de vacancias, un lazo de dislocaciones tiene la menor energía de formación. No en todos los materiales se produce este colapso del aglomerado. En muchos materiales de estructura cúbica como el hierro estos aglomerados quedan confinados como burbujas o, en ciertos casos, en los llamados voids, o burbujas llenas de gas (en general He, como producto de transmutación).

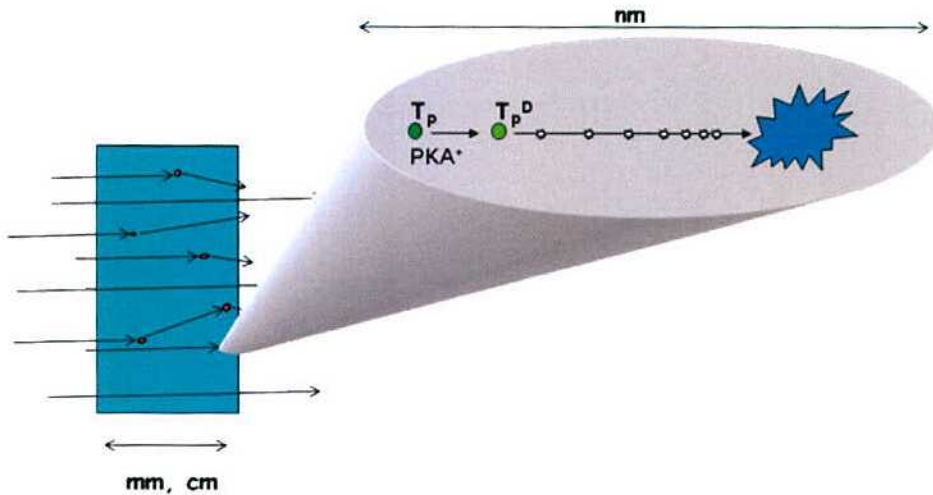


Figura II.7: Esquema de la distribución del daño en un material irradiado

Si los intersticiales están en condición de agruparse tomarán la configuración de mínima energía en la forma de un disco de un átomo de espesor, situado entre dos planos compactos adyacentes.

A diferencia de los lazos de vacancias, este tipo de proceso con los intersticiales requiere cierta activación térmica, por lo que será factible después de cierto tiempo, cuando los procesos de difusión hayan comenzado a modificar la estructura inicial del daño. Sin embargo, luego de algunas simulaciones hechas con dinámica molecular, existe alguna evidencia de la formación atérmica de cierto tipo de aglomerados de intersticiales en los primeros instantes de vida de la cascada^{38, 45, 46}.

Si los lazos de dislocaciones son suficientemente grandes ($\geq 20 \text{ \AA}$), pueden ser resueltos por microscopía electrónica de transmisión y, además, su tipo (vacancia/intersticial) puede determinarse por técnicas de contraste. Sin embargo los aglomerados resultantes del evento de colisión (aglomerados atérmicos) no suelen tener tamaños visibles por TEM^{47, 48}.

Procesos posteriores de difusión permiten el crecimiento de los lazos por la llegada de vacancias e intersticiales que los toman como sumideros preferenciales, estos últimos son mecanismos térmicamente activados que influirán decisivamente en la modificación de alguna de las propiedades de los materiales irradiados. Son los que se definen como SMD o UMD (defectos de la matriz estables e inestables).

II.3 Recuperación del daño

Como resultado de la irradiación con neutrones los defectos creados en los metales pueden catalogarse simplemente en defectos puntuales y aglomerados de defectos; se ha eliminado aquí toda referencia a posibles transmutaciones, cambios de fase en aleaciones y cualquier otro fenómeno derivado.

Ya se mencionó que el número y distribución espacial de defectos puede diferir bastante de lo que puede calcularse meramente con una teoría de desplazamientos. Y, además de esto, por encima de 0 K, la agitación térmica provocará una subsiguiente modificación que dependerá, fundamentalmente, de la temperatura y del tiempo: los defectos se moverán o modificarán de modo de disminuir la concentración por encima del equilibrio termodinámico.

Muchos procesos tienen lugar a temperaturas bien definidas, lo que inmediatamente lleva a considerar que si se conocen estas temperaturas, es posible identificar los procesos que están ocurriendo, a través de algún cálculo de migración.

El valor de energía para mover un defecto es la energía libre de activación para la migración, ΔG_m . Esta es suministrada por las fluctuaciones al azar en el campo local, el cual posee una densidad de energía vibracional. Si esta energía está distribuida según una distribución de Maxwell-Boltzman, la probabilidad de que se alcance el exceso de energía necesario será proporcional a $\exp(-\Delta G_m/kT)$.

De este modo se han identificado los procesos que tienen lugar a cada temperatura, de modo que en cada material que está siendo irradiado se están produciendo defectos pero, dependiendo de la temperatura muchos estarán desapareciendo en diferentes sumideros o por recombinación³⁸.

Cada propiedad es más sensible a un tipo de defecto que a otro, y, como cada radiación produce distintos defectos, las propiedades lo reflejan; pero lo interesante es que, para cada material, se puede decir que los rangos de temperaturas (o etapas) en donde la recuperación se produce coinciden aproximadamente, cualquiera sea la propiedad y cualquiera sea la radiación usada.

En la Figura II.8 se observan las recuperaciones isócronas de la resistividad eléctrica, después que especímenes de Cu fueron irradiados con fragmentos de fisión y con una dosis neutrónica de $2 \cdot 10^{18} \text{ n/cm}^2$ para $E \geq 1 \text{ MeV}$; las irradiaciones fueron realizadas a 4,5 K. La coincidencia de los picos en las primeras etapas es un ejemplo de lo expresado en el párrafo anterior, aunque la importancia de cada etapa puede variar.

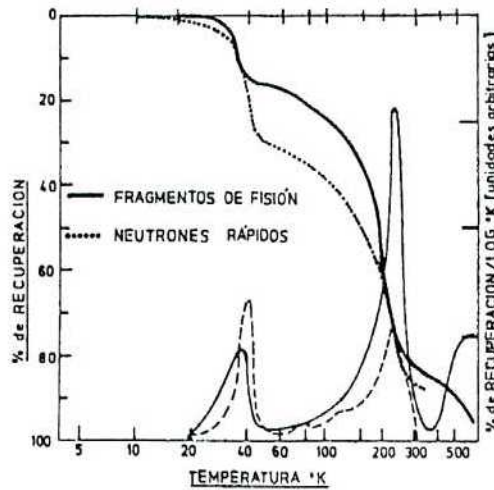


Figura II-8: Recuperación de la resistividad eléctrica de Cu irradiado con neutrones y fragmentos de fisión⁴⁹

Durante muchos años se trabajó en la identificación de los defectos responsables de cada etapa de recuperación. Algunas etapas tienen una interpretación prácticamente inequívoca pero otras han sido motivo de controversias⁵⁰.

Pero, en general, de numerosos estudios en diversos metales y, en particular, los estudios de la recuperación del endurecimiento por irradiación dan como resultado que las etapas en donde se produce el mayor porcentaje de recuperación de la estructura de defectos

creada por irradiación que influyen en el endurecimiento, son las identificadas como IV y V en la literatura:

Etapas IV: $[(0,22 - 0,33) T/T_m]$. Aquí parece jugar el rol principal el crecimiento de los aglomerados de vacancias. En general es un pico estrecho debido a la discreta energía de migración de vacancias. Es una etapa que es más evidente cuando se irradia con neutrones que con electrones.

Etapas V: Es una etapa amplia en la que parecen ocurrir varios procesos: disolución de lazos de dislocaciones y de aglomerados de defectos en general; al final de la etapa V todo el daño es removido y la energía de activación de esta etapa está próxima a la de autodifusión. Es una etapa detectable principalmente con recuperaciones de la tensión de fluencia, puesto que los aglomerados de defectos influyen en el endurecimiento⁵¹.

Según estas consideraciones, en el caso de los aceros, la etapa V comienza alrededor de los 250 °C. Esto se corrobora con experimentos realizados en los Programas Coordinados de Investigación de la IAEA⁵², en donde se analizaron aceros para recipientes a presión irradiados a 290°C y a 250 °C. Entre ellos el JF A508 cl3 usado en esta Tesis. Tanto los ensayos de tenacidad a la fractura como los corrimientos de la temperatura de transición dúctil frágil mostraron una dependencia marcada entre estas dos temperaturas de los parámetros medidos, sugiriendo que el decrecimiento de la temperatura de irradiación muestra un incremento de la sensibilidad a la radiación neutrónica. Esto se observa en la Figura II.9 para distintos aceros con distintas relaciones químicas (CR) usadas para caracterizarlos.

Además, cálculos basados en la teoría cinética⁵³ han demostrado que para temperaturas de irradiación entre 250-300 °C la cantidad de daño en la matriz puede ser muy sensible al flujo neutrónico.

El endurecimiento de los aceros ferríticos por proceso de daño por radiación ocurre por debajo de los 400°C, dependiendo esta temperatura de la composición del acero; el endurecimiento es causado por las vacancias e intersticiales que produce la irradiación y por el precipitado de nuevas fases. En general, debajo de $0,3 T_m$ ($\sim 250^\circ\text{C}$), se forman lazos de dislocaciones provenientes del aglomerado de vacancias e intersticiales que incrementan la tensión de fluencia, produciendo endurecimiento y fragilización. Entre $0,3$ y $0,4 T_m$ (250-

450°C) los lazos de dislocaciones se hacen inestables y crecen incorporándose a la red de dislocaciones y la difusión es suficiente para la formación de precipitados.

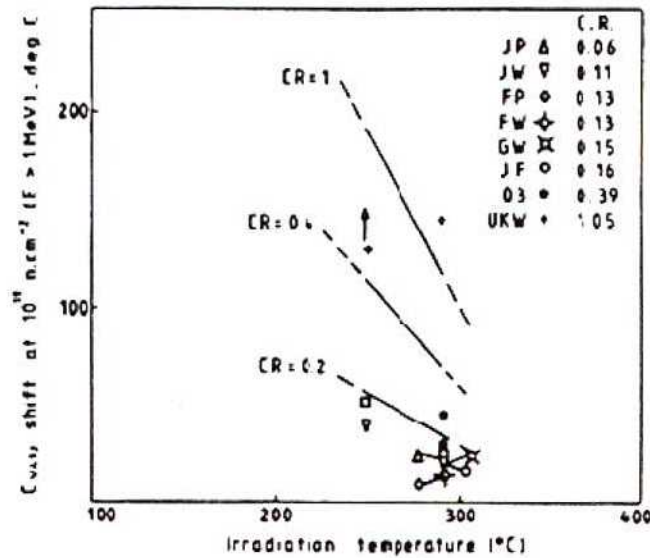


Figura II.9: Variación con la temperatura de irradiación de parámetros fractomecánicos de aceros para recipientes a presión.

II.4 Conclusiones

En este capítulo se resumió lo más significativo del daño por radiación neutrónica. El bombardeo con neutrones en las redes cristalinas deja como resultado un exceso de defectos puntuales por encima del correspondiente al equilibrio termodinámico y un número variable de aglomerados de defectos. Este esquema simple de daño modifica profundamente las propiedades de los materiales. Además, los defectos contribuyen a la migración de aleantes, lo que constituye una enorme alteración del material durante la irradiación, que no es recuperable a las temperaturas normales de funcionamiento de los reactores.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS EXPERIMENTALES MACROSCÓPICAS

3.1 Instalaciones y plan de irradiación

3.1.1 El reactor RA1

El reactor RA-1 de la CNEA es un reactor térmico del tipo piscina con diseño de los EEUU, pero construido localmente con aportes de modificaciones de los ingenieros de CNEA. Está ubicado en el Centro Atómico Constituyentes y se inauguró en 1958, siendo el primer reactor nuclear argentino y primero en operar en Latinoamérica. Es un reactor de los llamados experimentales, concebido entre otras aplicaciones para la producción de radioisótopos y utilizado actualmente para realizar experimentos de distinto tipo, entre ellos los estudios de comportamiento bajo irradiación de distintos materiales.

El reactor posee 40 kW de potencia térmica; es del tipo tanque abierto, con núcleo de uranio enriquecido al 20% con ^{235}U , reflejado por grafito con moderador y refrigerante de agua liviana desmineralizada. Su flujo neutrónico promedio⁵⁴ es de $\sim 10^{16}$ neutrones $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$; como es un reactor de bajo flujo tiene la ventaja de poseer menor ruido térmico y menos vibraciones mecánicas; es más fácil el control de la temperatura y la estimación del tiempo de irradiación; el producto del flujo neutrónico por el tiempo de irradiación constituye la llamada dosis o fluencia neutrónica.



Figura III.1: El reactor RA1

En el centro del núcleo se encuentra la llamada columna central para irradiar muestras que son introducidas y extraídas tanto manualmente como en forma neumática (*Figura III.2*).

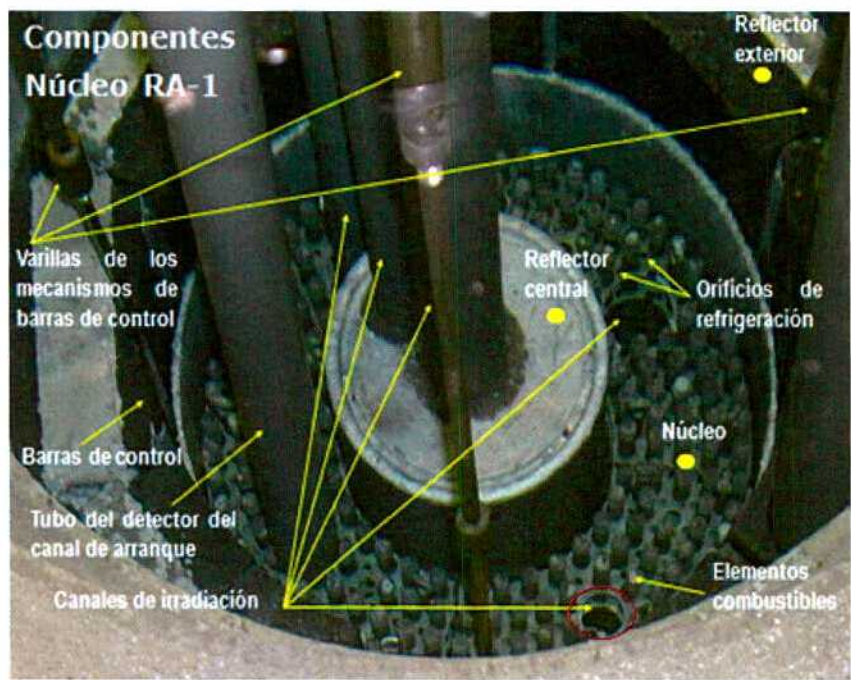


Figura III.2: Núcleo del reactor RA1

Existe además una posición de irradiación rodeada de elementos combustibles en el centro de la grilla (marcada en rojo en la *Figura III.2*) en donde puede ubicarse un dispositivo para irradiar bajo condiciones controladas de temperatura y flujo neutrónico.

En este último lugar es que se instaló una facilidad para irradiar y en donde se realizaron las irradiaciones de las probetas que se ensayaron mecánicamente y de donde luego se extrajo el material para esta tesis. En la Tabla III.1 se indican los flujos medidos en el lugar de irradiación para los diferentes intervalos de energías neutrónicas⁵⁵.

Tabla III.1: Espectro neutrónico del reactor RA1

Energía neutrónica [MeV]	Flujo neutrónico [$\text{n m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
0 – 0.1	2.25×10^{16}
0.1 - 1	3.318×10^{15}
1 – 17.33	3.715×10^{15}

III.1.2 El factor de avance y el plan de irradiación

Como se especificó en el Capítulo II el parámetro DPA [desplazamiento por átomo] es una medida de la exposición a la radiación sensible al espectro, es decir a la energía de los neutrones que impactan en la muestra; para calcularlo se utilizan modelos para determinar el número de átomos totales desplazados en una cascada de colisiones. Desde el punto de vista microestructural, no ha podido justificarse el uso de DPA como parámetro del daño, pero permite comparar entre varios experimentos en donde se irradia con partículas diferentes o con diferentes espectros neutrónicos.

Así, muchas propiedades de los materiales irradiados se miden en función de este parámetro o, en otros casos, en función de la fluencia neutrónica. La diferencia entre unidades de exposición a los neutrones y parámetros de correlación del daño debe siempre tenerse presente. Una propiedad como la fragilización de los aceros depende en parte de la formación o morfología de los precipitados, por lo tanto depende fuertemente del tiempo, dado que la difusión de especies juega un papel importante en la precipitación; entonces ni los DPA, ni la fluencia total recibida pueden dar cuenta por sí solas del comportamiento bajo irradiación.

En las irradiaciones llevadas a cabo en instalaciones de investigación, donde los flujos neutrónicos son muy intensos, se obtienen resultados diferentes de los obtenidos en las irradiaciones llevadas a cabo en posiciones de vigilancia de centrales nucleares PWR.

Además todos los datos a lo largo de las irradiaciones en reactores experimentales en el mundo tienen la incerteza de los flujos instantáneos, los espectros neutrónicos y la temperatura en cada lugar de irradiación.

Para independizarse de estos parámetros, para esta Tesis se propuso irradiar en un mismo lugar del reactor RAI (igual espectro neutrónico) y a una temperatura similar a la de operación de las centrales, dos conjuntos de 8 probetas del acero JF a iguales dosis integradas pero con distintos tiempos de irradiación. Es decir distintos factores de avance (FA) para los mismos DPA. El factor de avance es la relación entre la densidad de flujo neutrónico instantáneo en la posición del espécimen de vigilancia y la densidad de flujo neutrónico máxima calculada en la superficie interna de la pared del recipiente y da una medida de la aceleración de la irradiación:

$$FA = \Phi_{VIGILANCIA} (E > 1 \text{ MeV}) / \Phi_{RPR} (E > 1 \text{ MeV}) \quad [\text{Ec. III.1}]$$

Los distintos factores de avance se lograron irradiando a potencia máxima e irradiando bajo las mismas estrictas condiciones pero a menor potencia. Un conjunto de probetas sin irradiar sirvió como referencia. Cabe destacar que muy pocas instalaciones en el mundo pueden funcionar a potencias menores que las máximas por lo que el experimento es único en su tipo y el reactor utilizado posee las características óptimas para realizar este experimento.

El daño en la pared del recipiente a presión de las Centrales Nucleares es producido en la mayoría de los casos por un flujo no muy intenso de neutrones rápidos, luego de un largo periodo de irradiación. Cuando se habla de un flujo poco intenso significa que es bajo respecto del valor del flujo rápido que existe en el núcleo de un reactor. Por ejemplo, el flujo rápido en la pared interna del recipiente de la CNA-I es $\Phi_{PI}(E>1\text{MeV})=1.19 \times 10^{14} \text{ n m}^{-2} \text{ seg}^{-1}$ y el flujo promedio en el núcleo de un reactor de potencia (depende de la geometría del reactor) es de $\Phi (E> 1 \text{ MeV}) \sim 3 \times 10^{17} \text{ n m}^{-2} \text{ seg}^{-1}$; el flujo en una instalación MTR (Materials Testing Reactor) es por lo general 2-3 órdenes de magnitud mayor que en la pared interna de un RPR. En este sentido se pueden recordar las irradiaciones suplementarias para el material de CNA-I que se ejecutaron en el reactor alemán VAK, donde el factor de avance fue $FA = \Phi_{VAK} (E>1\text{MeV})/\Phi_{PI} (E>1\text{MeV})=183$.

Aun así hay que tener en cuenta que en la Central CNA-I el flujo rápido en la pared interna (PI) del recipiente a presión es alto comparado con el de RPR de centrales más modernas y la razón es que los PWR construidos a principios de los años 70 tenían la pared más cerca del núcleo. A medida que la producción de aceros de recipientes a presión se modernizó, aumentó la potencia de las centrales y aumentó el espacio núcleo-RPR, con lo que el flujo en el RPR disminuyó. Se estima⁵⁶ que el flujo de neutrones rápidos en la pared interna del recipiente a presión de la Central CNA-II será de $\Phi_{PI}(E>1\text{MeV})=2 \times 10^{13} \text{ n m}^{-2} \text{ seg}^{-1}$. Se ha estimado también que para 40 años calendario de vida útil de diseño (VUD) se llegará a una fluencia de $\approx 2.5 \times 10^{22} \text{ n m}^{-2}$.

El plan de irradiación de este trabajo se muestra en la Tabla III.2, donde se indica la duración neta en horas que se irradió pero que, dada la disponibilidad del reactor llevó un

tiempo real de aproximadamente cuatro y nueve meses:

Tabla III.2 - Plan de irradiación

Conjuntos irradiados	Flujo [n/m²s] [E> 1 MeV]	Fluencia [n/m²]	FA	Duración [horas]	Temp. [°C]
Primer conjunto	3,7X10 ¹⁵	6,58X10 ²¹	186	492	275
Segundo conjunto	1,86 X10 ¹⁵	6,58X10 ²¹	93	984	275

III.1.3 Descripción experimental de la facilidad de irradiación

Previo a la irradiación se realizó la fabricación de las probetas tipo Charpy, la construcción de una cápsula para la irradiación y el diseño y construcción de una facilidad para irradiar a temperatura en el núcleo del reactor RA1.

La facilidad para irradiar consta de un tubo de Aluminio 6063 con sección circular, de 2.8 metros de largo, que se coloca en el canal de irradiaciones del reactor RA1. Concéntrico al tubo de aluminio se coloca un horno por efecto Joule con un elemento calefactor de NiCr de forma tal que la potencia máxima por unidad de superficie es de 2.3 W/cm². El mismo se ubica de forma que coincida con la zona de máximo flujo del núcleo del reactor a la altura del nivel medio de los elementos combustibles.

Todo el dispositivo es refrigerado exteriormente por el agua del primario del reactor RA-1. La Figura III.3 muestra en detalle el tubo exterior y el conjunto horno–prolongador.

En el interior se colocan las cápsulas con 8 probetas del material JF. De esta forma al instalarse la facilidad en el reactor se reproduce, en forma controlada mediante su horno y varias termocuplas, las condiciones de temperatura en el down-comer y en la pared interna del recipiente a presión.

En particular, el horno consiste en un cuerpo de Al 6063, con un calefactor bobinado sobre ranuras helicoidales y con proyección de Al para asegurar el perfecto contacto y la baja inercia. El elemento calefactor es de tipo compacto, de NiCr con aislante de MgO y vaina de acero inoxidable AISI 316 de 1.6 mm de diámetro.



Figura III.3: Tubo exterior y conjunto horno- prolongador. Se observa el calefactor de NiCr con aislante de MgO y vaina de acero inoxidable AISI 316 de $\delta=1.6\text{ mm}$.

El sensado de temperatura se efectúa con termocuplas compactas de 0.8mm de diámetro de Chromel-Alumel, con aislante de MgO envainada en AISI 316. Los calefactores se prolongan hacia el exterior con conductores de Cu, con MgO como aislante y envainados en AISI 316; para la salida al exterior se utilizan conectores pasantes para calefactores. En la Tabla III.3 se muestran las especificaciones en forma detallada.

Tabla III.3. Características generales del horno calefactor

Longitud efectiva del horno	30 cm
Longitud de una espira calefactora	10.45 cm
Resistencia del calefactor	5.5 ohm/m
Resistencia total	60.5 ohm
Potencia máxima: V^2/R	800 vatios
Corriente máxima admitida	3,6 A
Superficie de disipación	348,7 cm ²
Potencia máxima por unidad de superficie	2.3 W/cm ²

En la Figura III.4 se destacan las bridas que aseguran la estanqueidad del sistema y los pasantes de calefactores y termocuplas de la parte superior del dispositivo⁵⁷.

La transferencia térmica entre la pared de la facilidad y el horno se puede modificar con la inyección de gases de diferente conductividad. El centrado se realiza a través de patines en su parte inferior. En la Figura III.5 se muestra el bobinado del horno y su proyección de aluminio para lograr un horno de baja inercia térmica. Luego de la proyección se lo tornea para lograr un espaciado de 1 mm con las paredes de la facilidad.

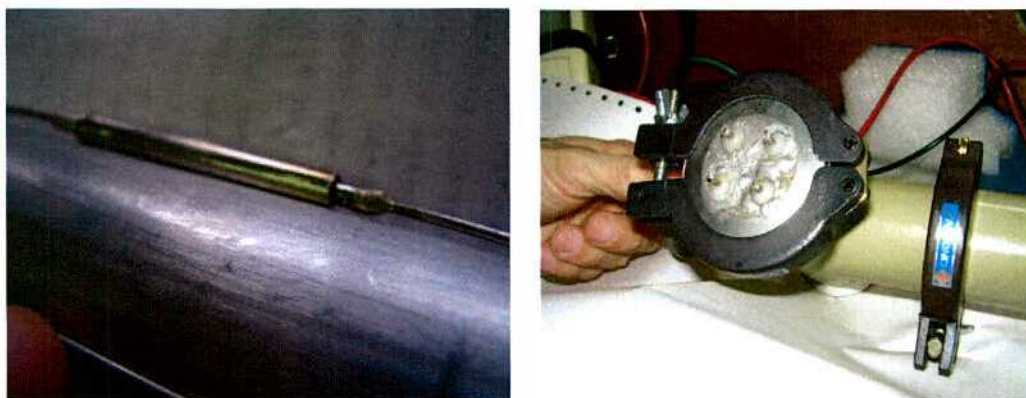


Figura III.4: Unión calefactor-conductor y conectores de señales

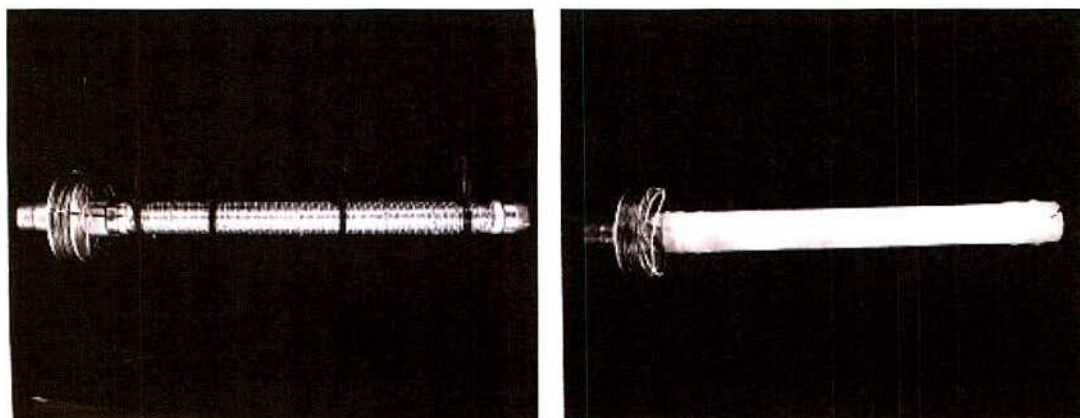


Figura III.5: bobinado del horno y proyección de aluminio

El control de temperatura se logra mediante un regulador diferencial con acción proporcional e integral que regula por medio de tren de onda. Las señales de las termocuplas llegan a través de cable compensado al panel de control que se encuentra en una sala anexa al reactor. El gradiente de temperatura sobre las probetas es inferior a $1\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la Figura III.6 se muestra un esquema de la instalación con los circuitos de control de temperatura y de inyección de gases de transferencia.

Para las pruebas de estanqueidad se utilizó un sistema vacío que consiste en un conjunto de bomba mecánica y bomba difusora con las cuales se realizaron las pruebas de estanqueidad de las tapas, en los tubos y finalmente en el dispositivo completo, comprobando una aceptable tasa de fuga del orden de $5,7 \cdot 10^{-7} [1\text{ s}^{-1}]$. Las irradiaciones se realizaron en atmósfera de gases inertes a una presión de 0.12 MPa ; el tipo de gas utilizado (Ar, N o He) permite modificar la temperatura máxima a alcanzar. Se comprobó que la aislación eléctrica entre vaina y calefactor fuera mayor a los $850\text{ k}\Omega$, llegando a resistencias del orden del $\text{M}\Omega$.

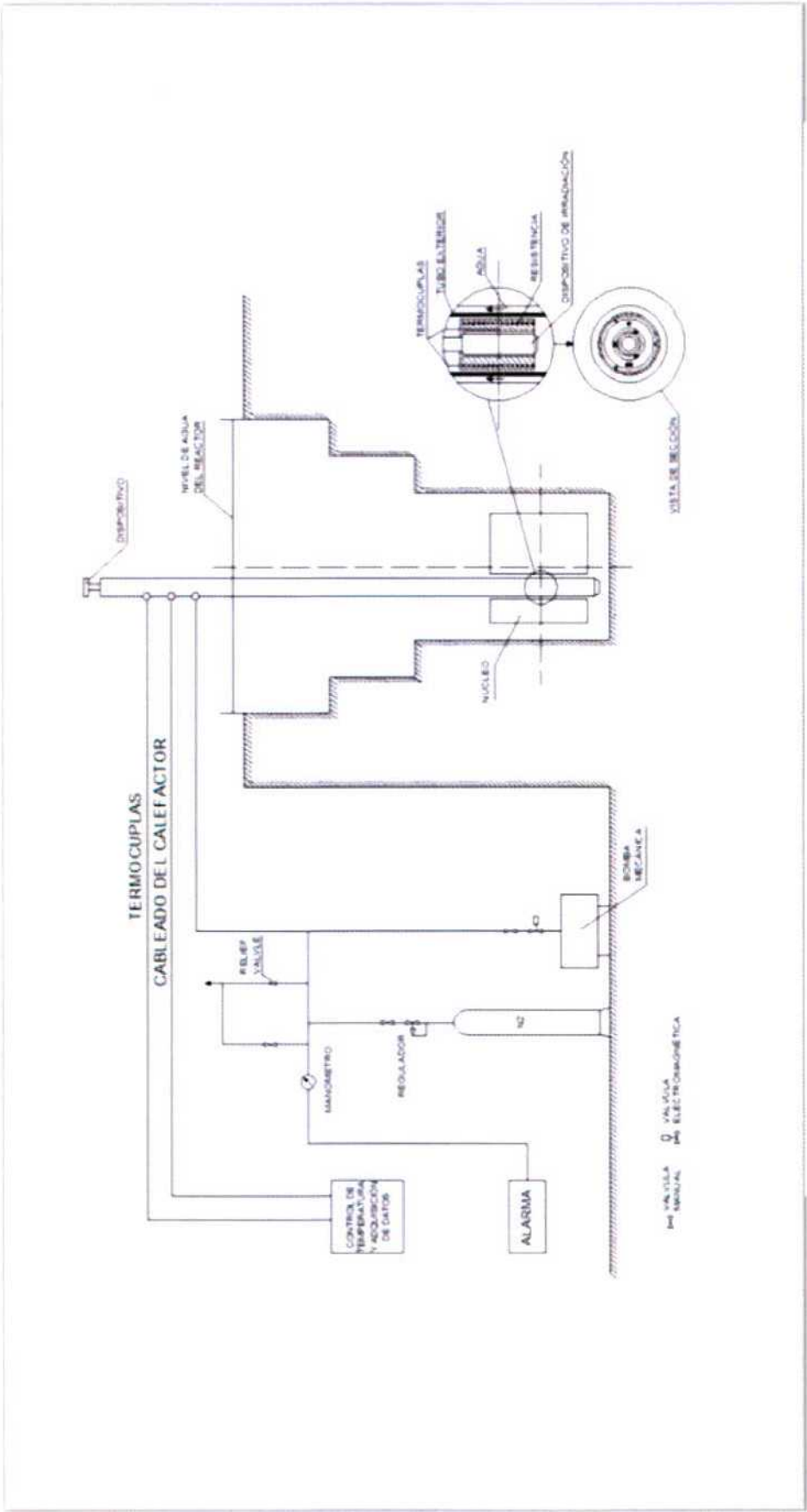


Figura III.6: Tanque del reactor RA1 con la facilidad y los controles de las irradiaciones

III.1.4 Cápsula y probetas

Como material de estudio se seleccionó un acero similar al que se utilizó en la fabricación del RPR de Atucha II, el cual está nombrado como un JF. El material JF, al igual que el JRQ, es el utilizado en los proyectos coordinados de investigación de la Organización Internacional de la Energía Atómica, OIEA, sobre fragilización de aceros de vasijas a presión. En el informe del Japan Steel Works SA Muroran Plant se lo especifica según el código ASME como un acero forjado SA-508 clase 3. En la Tabla III.4 se especifica la composición química.

La fragilización por irradiación neutrónica es muy sensible a la composición química, siendo la presencia del cobre y del fósforo la más perjudicial. El informe CNAII-PSAR⁵⁸ del año 1981 especifica concentraciones por debajo de 0.10 p% de Cu y de 0.012 p% para el P para el material del recipiente y sus soldaduras.

En cada cápsula de irradiación se ubican 8 probetas Charpy con entalla en V, todas orientadas en la dirección T-L. Es decir, con la entalla en la dirección del trabajado mecánico. En esa dirección se absorben energías menores en el ensayo de impacto y se favorece la determinación de la temperatura de transición dúctil-frágil.

El número de probetas para cada caso depende del espacio dentro de la facilidad para que todas reciban la misma dosis de irradiación, teniendo en cuenta la distribución cosenoidal del flujo neutrónico con respecto al centro de los elementos combustibles.

Es bien conocido que en el proceso de fabricación de las probetas puede introducirse una anisotropía en el material, es decir que sus propiedades mecánicas dependan de la orientación. Este efecto de la orientación es especialmente importante en la determinación de la tenacidad de fractura, puesto que una microestructura con una orientación preferente puede contener planos más débiles, en donde los cuales la propagación de grietas es más fácil.

Las normas ASTM definen una nomenclatura para la orientación de las probetas de forma que la primera letra designa la dirección normal al plano de la grieta y la segunda letra define la dirección paralela al plano de fractura, Figura III.8.

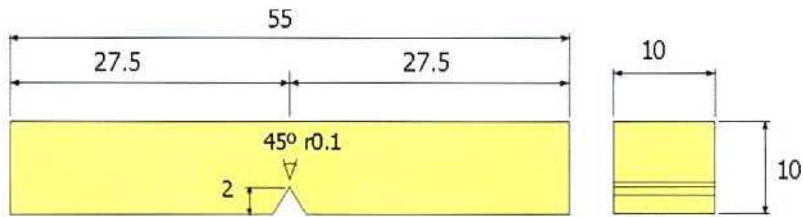


Figura III.7: Probeta Charpy-V, CVN, según norma ASTM A370.

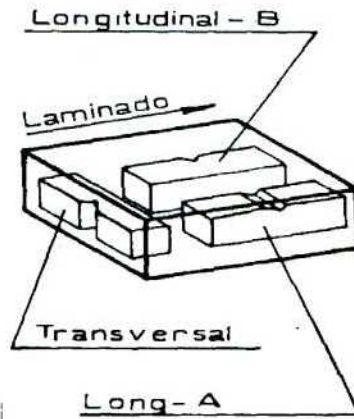


Figura III.8: Orientación de las probetas para una placa. Según la norma ASTM la indicada como transversal corresponde a la T-L. La longitudinal -A corresponde a la L-S. La longitudinal -B corresponde a la L-T.

En placas, generalmente se ensayan probetas orientadas de forma que la grieta propague en la dirección de laminación TL puesto que es la orientación más débil y así se obtienen valores de tenacidad de fractura conservativos.



Figura III.9: Cápsula y probetas

En el caso de aceros ferríticos de vasija el efecto de la orientación es muy claro, siendo los valores de tenacidad de fractura, y de impacto Charpy en la orientación TL los menores⁵⁹.

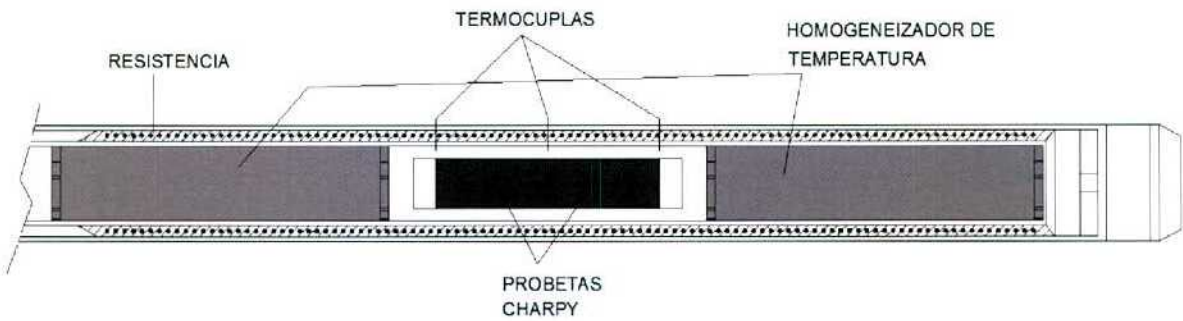


Figura III.10: Cápsula con las 8 probetas Charpy dentro de la facilidad para irradiar

Las probetas se colocan unas sobre otras en grupos de 4, formando una columna vertical de 16,5 cm de longitud. La cápsula, construida en aluminio, de 2.93 cm de diámetro por 22 cm de largo con dos prolongadores de aluminio 6063 de 6 cm de largo, se ubica en el tubo de irradiación de manera tal que la entalla de las probetas Charpy enfrenta al haz de neutrones provenientes del núcleo al nivel medio de los elementos combustibles, Figura III.9. Los prolongadores tienen el objetivo de homogeneizar la temperatura en la totalidad de las probetas. En la Figura III.10 se destaca la cápsula con sus homogeneizadores de aluminio y las probetas Charpy ubicadas en la misma.

Tabla III.4 – Composición del acero en estudio (% peso)

C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Al	Ta
0.25	1.40	0.012	0.015	0.15	0.74	0.20	0.53	0.03	0.10	0.05	0.03

Todo material que se irradia, a través de procesos de interacción de la radiación con la materia queda activo, es decir, en estado inestable, decayendo a su estado estable con la emisión de partículas y radiación electromagnética. Como esto es inevitable, el manipuleo de muestras irradiadas requiere de la intervención de oficiales de seguridad para la protección radiológica. En este sentido resultó imprescindible la calificación del autor de esta tesis con la Licencia Individual Número 1208 para la función de operador en Laboratorios Radioquímicos, de acuerdo con la resolución del directorio de la ARN N 51/08.

Fue necesario además esperar un tiempo prudencial para que la radiactividad decayera

hasta un nivel que permitió que las muestras sean extraídas de la facilidad para irradiar. Una vez que se llegó al nivel permitido de actividad, las probetas se trasladaron al laboratorio de ensayos mecánicos.

III.1.5 Transporte y práctica autorizada bajo control y normas de la ARN.

Una vez concluida la irradiación el conjunto de la cápsula con las 8 probetas se extrajo de la facilidad mediante una grúa hacia un contenedor ad-hoc para ser trasladado al CELCA (Celdas Calientes), en el Centro Atómico Ezeiza. Para tal fin se utilizó un contenedor blindado de Pb de 35 cm de diámetro y 60 cm de alto.

Al retirarse del reactor la actividad total del conjunto probetas mas cápsula resultó ser de 0.18 GBq. Siendo el Co60 el principal radionucleído presente.

Al incorporar las probetas más la capsula en el contenedor blindado se identificó que la medida de la contaminación superficial externa resultó menor a los 0.4 Bq/cm², siendo su tasa de exposición en contacto menor a 0.1mSv/h. Se certificó que el contenido para el transporte hacia el CAE se encontraba en condiciones adecuadas para su transporte de conformidad con la reglamentación vigente. (IAEA Safety Standard N 6). Cumpliendo con estas normas se calificó al embalaje como de tipo EXCEPTUADO, con un índice de transporte IT tipo 0 (CERO) y una etiqueta clase III.

III.2 Caracterización macroscópica del material irradiado

III.2.1 Ensayo Charpy

Los ensayos de impacto Charpy se realizaron según la norma ASTM E 23. El ensayo consiste básicamente en un péndulo con una maza en su extremo, que es soltada desde una determinada altura e impacta sobre una probeta entallada apoyada en una base. La energía potencial de la maza en su parte superior se va convirtiendo en energía cinética a medida que baja. La energía necesaria para romper la probeta es el resultado del ensayo. Esta energía perdida por el péndulo es la que hace que no vuelva a su altura original. La energía de rotura se obtiene fácilmente midiendo la altura que alcanza la maza después de romper la probeta.

Estos ensayos se realizaron en la instalación Celdas Calientes (CELCA) del Laboratorio de ensayos posirradiación LAPEP ubicado en el CAE, en donde se encuentra un péndulo de ensayos de impacto Charpy WOLPERT de 300 J de capacidad, Figura III.11.

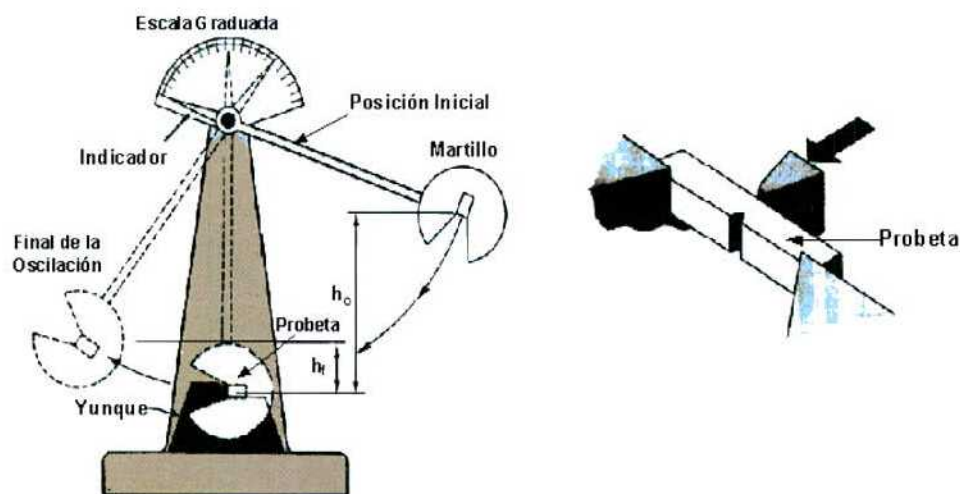


Figura III.11: Máquina para ensayo Charpy

Dado que la utilidad del ensayo viene dada sobre todo por el diferente comportamiento del mismo según la temperatura, es necesario disponer de diversos baños termostáticos para realizar los ensayos tanto a altas como a bajas temperaturas. La operación de sacar la probeta del baño a la temperatura adecuada, colocarla en la base de alojamiento y soltar el péndulo debe durar como máximo 5 segundos, según la norma ASTM E 23.

Para tener esto en cuenta se necesitó diseñar un sistema de calentamiento y enfriamiento en el cual se introduce una resistencia calefactora en un termo que contiene N_2 líquido; la función de esta resistencia es calentar el nitrógeno y presurizarlo para poderlo transportar hacia la cámara ambiental que se encuentra dentro de las Celdas Calientes y enfriar/calentar las probetas hasta la temperatura previamente elegida y ajustada en un controlador de temperatura (Figura III.12). Este proceso se realizó con cada probeta y a diferentes temperaturas para obtener la curva Energía Absorbida vs. Temperatura de ensayo.

Los ensayos necesitaron de un operador entrenado porque el tiempo que se necesita para posicionar y ensayar la probeta debe ser pequeño de forma tal que su temperatura se mantenga constante (Figura III.13).

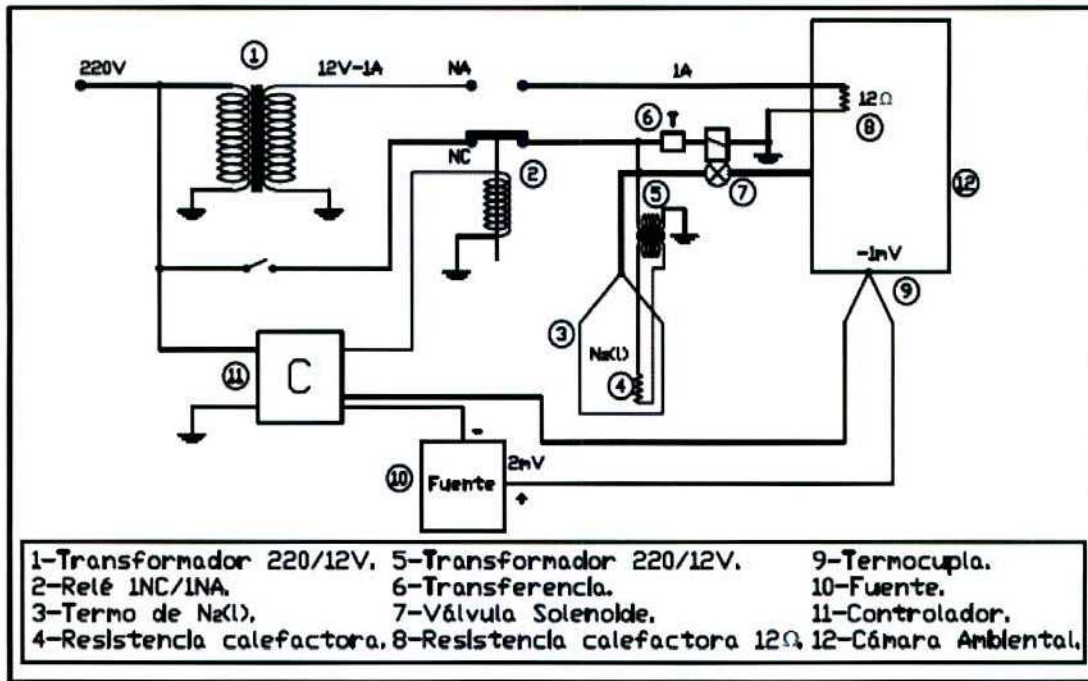


Figura III.12: Sistema de calentamiento-enfriamiento de las probetas



Figura III.13: Máquina Charpy instrumentada instalada en el CELCA- LAPEP y el autor de esta tesis realizando un ensayo.

Los ensayos se realizaron a temperaturas entre -30°C hasta 55°C . En la Figura III.14 se observan dos curvas típicas de material irradiado y sin irradiar. Es un ejemplo en donde se

indica el corrimiento de temperatura correspondiente a 41 Joule (ASTM A-23) entre las dos curvas. Este ejemplo corresponde a un material altamente irradiado.

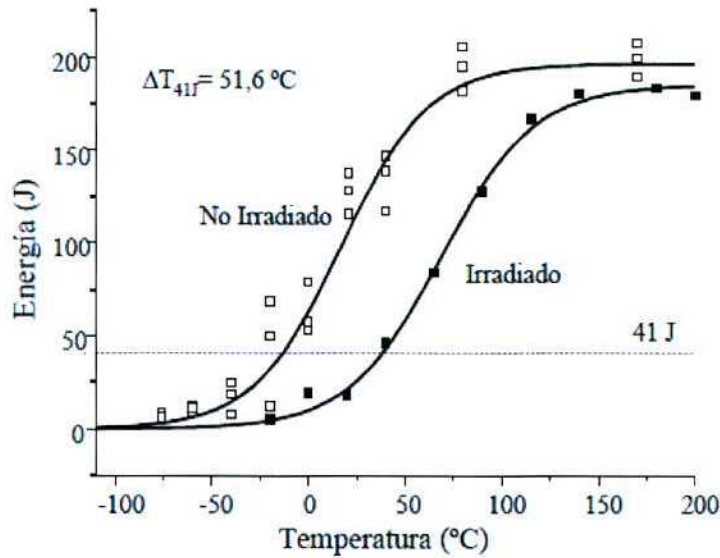


Figura III.14: Ejemplo de corrimiento una curva Charpy de material irradiado.

Mediante el ensayo Charpy V se determinan una serie de características importantes para conocer el comportamiento del material. Las fundamentales son las siguientes:

- Energía de rotura: Es la energía que absorbe la probeta durante la fractura.
- Expansión lateral: Según sea el comportamiento de la probeta se produce una mayor o menor deformación de la misma en el área de rotura y sus proximidades, que se mide después del ensayo sobre la superficie de fractura.
- Porcentaje de fractura dúctil: Una vez rota la probeta se examina la superficie de rotura y se determina el % que corresponde a una rotura dúctil (de aspecto fibroso y mate) en contraposición a la rotura frágil (de aspecto brillante).

III.2.2 Procesamiento digital de imágenes de la superficie de fractura Charpy

Para desarrollar un método en el procesamiento digital de imágenes de la superficie de fractura Charpy de manera que resulte apropiado al ensayo con material irradiado y al trabajo en celdas calientes se planteó cómo extraer del ensayo en forma objetiva y sistemática más información que la energía total absorbida.

Para ello se desarrolló un algoritmo para diferenciar la región de fractura dúctil que

precede al comienzo del clivaje, la región dúctil de post clivaje asociado con el colapso plástico de la muestra y las dos regiones de corte dúctil en la superficie de los lados de la muestra. Con el objetivo de poner a punto la técnica de segmentación apropiada al análisis de las probetas de acero ferrítico irradiadas y ensayadas en celdas calientes descritas anteriormente, se analizaron las superficies de fractura de probetas sin irradiar bajo un ensayo de impacto Charpy.

Luego fueron analizadas las superficies de fractura en los dos grupos de probetas irradiadas. Se tomó el porcentaje de fractura dúctil como un resultado de la segmentación para poder ser comparada con la información obtenida por inspección visual.

Las imágenes fueron registradas con un microscopio óptico con salida digital comunicándose con una PC a través del puerto USB. Las condiciones de iluminación, provistas por LED, y la configuración del microscopio fueron mantenidas en todo momento constantes durante la adquisición de la imagen en un set completo de muestras. Todas las imágenes fueron registradas con 16 bit y una resolución de 640 x 480.

El concepto de segmentación se puede definir como la división de una imagen en regiones o categorías que corresponden a objetos o partes de objetos, en donde cada píxel se encuentra asociado a una etiqueta distintiva del objeto a que pertenece, ver Apéndice A.

Los resultados dependen de los valores de los parámetros de segmentación. Es posible encontrar una combinación de estos parámetros para cualquier superficie de fractura que producirá un porcentaje ajustado a la inspección visual de las probetas. Pero para poder procesar muchas imágenes rápidamente los mismos parámetros de segmentación deben ser aplicados a todas las imágenes. Esto producirá valores de ductilidad que pueden estar muy lejanos de aquellos percibidos visualmente en algunas muestras.

Como se observó, la correlación fue mejor para muestras de alto porcentaje frágil que para las muestras de gran porcentaje dúctil en la fractura. Es decir las superficies de fractura que aparecen totalmente dúctiles a través de la inspección visual no fueron reconocidas o consideradas como tal, por la presente técnica de segmentación. Esto es una consecuencia de asociar la región más brillante con el área de fractura frágil. Aparece la región más brillante en la segmentación de cualquier imagen, aunque muestre una superficie de fractura con una

fase no frágil. Por lo tanto esta región más brillante de una superficie de fractura dúctil es erróneamente identificada como un área frágil.

Una posible solución para este problema es distinguir las regiones dúctiles y frágiles basadas en el promedio de su brillo. Se propuso una la segmentación basada en el algoritmo “split and merge”⁶⁰ que permite distinguir regiones con un significado físico claro. En la Figuras III.15 se muestra un ejemplo de las imágenes de superficies de fractura analizadas utilizando una segmentación basada en el algoritmo “Split and merge”.

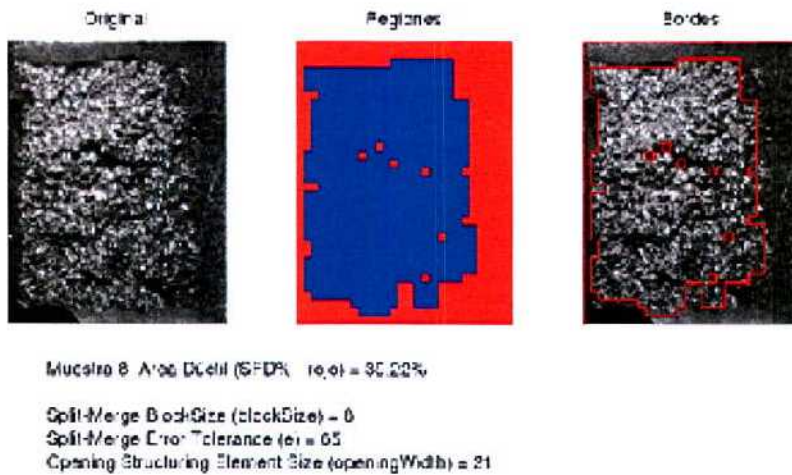


Figura III.15: Fractografía óptica para la muestra con FA 186 para el ensayo realizado a -5 °C.

Con este método se estimaron los porcentajes de ruptura frágil en cada caso, tanto para las muestra irradiadas como para las sin irradiar, hallándose una buena correlación con los porcentajes relativos obtenidos de las curvas Charpy.

Con el objetivo de poner a punto la técnica de segmentación apropiada al análisis de las probetas de acero ferrítico irradiadas y ensayadas en celdas calientes se analizaron las superficies de fractura de probetas sin irradiar bajo un ensayo de impacto Charpy.

Previamente fueron analizadas las superficies de fractura en un grupo de 24 muestras Charpy, construidas con acero 1040. Se tomó el porcentaje de fractura dúctil como un resultado de la segmentación para poder ser comparada con la información obtenida por inspección visual.

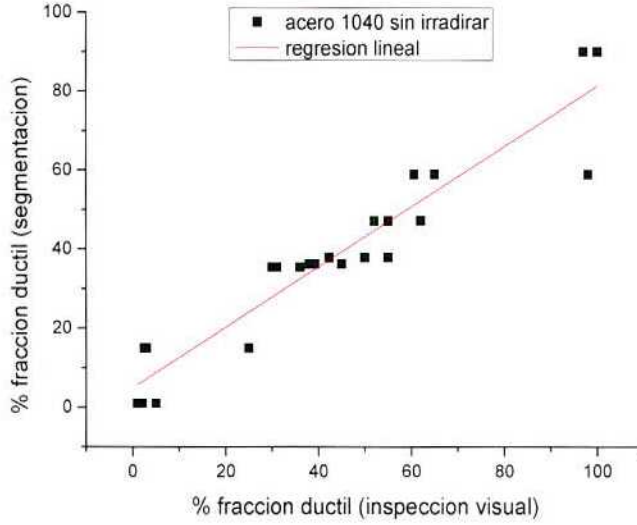


Figura III.16: Correlación de la fracción dúctil obtenida por inspección visual y por lo entregado por el algoritmo de segmentación de imágenes.

El concepto de segmentación se puede definir como la división de una imagen en regiones o categorías que corresponden a objetos o partes de objetos, en donde cada píxel se encuentra asociado a una etiqueta distintiva del objeto al que pertenece. Un modelo posible es el que distingue las regiones dúctiles y frágiles basadas en el promedio de su brillo. Este método de segmentación está basado en el crecimiento de regiones basado en un algoritmo de división y fusión de regiones (“split and merge”). Sin embargo, puede existir una diferencia visual comparándola con la imagen inicial; la razón para esto es la existencia de muchas regiones pequeñas, hasta con píxeles individuales, las cuales están situadas entre grandes regiones significativas. Por esta razón se avanzó en obtener la partición de la imagen final sin regiones menores a e_{size} que se combinan con regiones adyacentes con una mínima diferencia de brillo promedio. Sumado a esto, las regiones con una diferencia de brillo promedio menor a e_{avg} son también fusionadas juntas sin considerar su tamaño. Por esto este modelo tiene cuatro parámetros. Estos son; la tolerancia de error e , el nivel de partición de la imagen l_0 , el umbral límite para fusionar regiones pequeñas e_{size} y el umbral límite para fusionar regiones con brillos similares e_{avg} .

El porcentaje de fracción dúctil calculado con la técnica de segmentación es graficado en función del valor obtenido por única inspección visual a través del vidrio plomado en la celda caliente como se observa en la figura A.1 La correlación entre estas dos medidas es

aceptable (0,85). Tomando en cuenta la naturaleza subjetiva de la estimación visual, basada en la experiencia y habilidades del operador del test Charpy en celdas calientes y al hecho de que el conjunto unificado de parámetros genera una secuencia sin valor, para alguna de las muestras la correlación parece razonable. Existe una mejor correlación para las muestras de baja fracción dúctil que para las de alta fracción dúctil. Las superficies de fractura que aparecen como totalmente dúctiles a través de la inspección visual no fueron reconocidas o consideradas como tal por la técnica de segmentación.

Esto es una consecuencia de asociar la región más brillante con el área de fractura frágil. La idea que una superficie de fractura frágil es más brillante que una dúctil se basa en la aceptación de que la fractura frágil está compuesta por facetas de clivaje las cuales reflejan la luz mejor que los hoyuelos dúctiles. Sin embargo como se explicó en el Capítulo II, la apariencia de caras planas interrumpidas por escalones se puede deber a la deformación por corte asociado con el mecanismo de canalización de dislocaciones.

CAPÍTULO IV

TÉCNICAS EXPERIMENTALES MICROSCÓPICAS

IV.1 Caracterización microscópica del material irradiado

El examen microestructural es un aspecto esencial para el entendimiento de los mecanismos del daño por radiación en los aceros de RPR. Hay muchos instrumentos posibles para el examen de los aceros irradiados, por ejemplo:

- Metalografía óptica
- Fricción interna
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Análisis por dispersión de rayos X (EDAX)
- Dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS)
- Espectroscopía de aniquilación de positrones (PAS)
- Espectroscopia Mössbauer (EM)
- Propiedades magnéticas
- Tomografía de fuerza atómica
- Propiedades de transporte. Poder termoeléctrico y Resistividad eléctrica

Ninguna de estas técnicas por sí solas puede identificar las estructuras de defectos que se desarrollan en los materiales irradiados. Usadas en conjunto y de manera complementaria pueden aumentar la capacidad de revelar las interacciones a nivel atómico y ayudar así al desarrollo de modelos mecanísticos más precisos.

Los métodos magnéticos y por técnicas nucleares para determinar el efecto que el daño por radiación produce en los materiales son una alternativa viable que requiere, a diferencia de los ensayos Charpy u otros ensayos de tenacidad a la fractura, mucho menos material, reduciendo así el nivel de exposición del personal que realiza el ensayo y minimizando la cantidad de material necesario para hacer las determinaciones de la fragilización por irradiación. Otra de las ventajas es que son métodos que, convenientemente implementados,

podrían realizarse “in situ” durante el funcionamiento del reactor.

Para esta Tesis la caracterización microestructural del daño producido en la red y la distribución de precipitados ricos en cobre y manganeso del acero A508 cl 3 se exploró por microscopía electrónica de transmisión (TEM), por EDAX, por técnicas magnéticas (VSM y FRM) y por técnicas nucleares (EM y PAS).

Fueron estudiadas las propiedades magnéticas estáticas y dinámicas a través de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) y por la técnica de resonancia ferromagnética (FMR).

Para las técnicas nucleares se utilizaron fuentes radiactivas calibradas: ^{57}Fe en el caso de espectroscopia Mössbauer (MS), y ^{22}Na para la espectroscopia por aniquilación de positrones (PAS).

IV.2 Preparación de las muestras en caja de guantes

Posteriormente a la irradiación y al ensayo Charpy, el material irradiado se trasladó a la caja de guantes que posee la planta LAPEP (Laboratorio para Ensayos Posirradiación) de CNEA en el Centro Atómico Ezeiza. En ella se realizaron los diferentes cortes para obtener las muestras que fueron caracterizadas por distintas técnicas. Figura IV.1.



Figura IV.1: Vistas de las celdas de corte y pulido para material irradiado

Se cortaron discos para análisis por TEM y para estudios de resonancia ferromagnética y muestras tanto en polvo como masivas para estudios magnéticos, para espectroscopía Mossbauer y para estudios con la técnica de aniquilación de positrones. Los cortes se realizaron con discos diamantados refrigerados con alcohol, colectando además polvo de las muestras. En todos los casos se mantuvo refrigeradas a las muestras para evitar afectar al material durante el corte producido por el calor del disco de diamante.

A continuación se desbastaron y pulieron los cortes hasta llegar a discos de 3 mm de diámetro y 100 micrones de espesor. El polvo se utilizó para la caracterización por espectroscopía Mössbauer y magnetometría. Los discos se utilizaron para la caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y por técnicas magnéticas (VSM, y FMR). Trozos extraídos de las probetas Charpy fueron utilizados para aplicar la técnica de aniquilación de positrones.

IV.3 Microscopía electrónica de transmisión

El primer microscopio no convencional fue el microscopio electrónico de transmisión (TEM) desarrollado por los científicos alemanes Max Knoll y Ernst Ruska cerca de 1930.

El TEM consta de un cañón, ubicado en la parte superior de la columna, que genera un haz de electrones monocromático y semicoherente. Los electrones son acelerados por una diferencia de potencial alta (en este trabajo 200 kV) y posteriormente son proyectados hacia las lentes condensadoras y posteriormente sobre las muestras.

Una vez que el haz de electrones incide sobre la muestra se divide. Una parte del haz atraviesa la muestra sin desviaciones (haz transmitido) y otra porción interactúa con ella y los electrones dispersados. El haz dispersado puede sufrir interacciones inelásticas (transfiriendo parte de su energía) o elásticas (sin transferencia de energía). Ambos haces son enfocados por la lente objetivo formando en el plano focal un patrón de difracción. Luego estos haces se combinan en el plano imagen formando correspondiente imagen ampliada de la muestra. En una cámara digital se puede proyectar el patrón de difracción o la imagen magnificada. Debido a que los electrones deben atravesar la muestra, dependiendo de sus propiedades y de su interacción con los electrones, esta técnica requiere muestras con espesores del orden de las centenas de nanómetros.

La superficie fue adelgazada por electropulido utilizando la técnica de doble jet⁶¹ en un equipo TENUOL. Se usó un electrolito de ácido fosfórico, alcohol isopropílico, alcohol

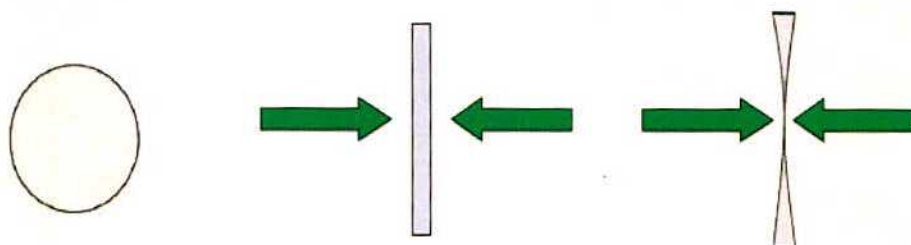


Figura IV.2. Esquema de las láminas delgadas para TEM compatible con los portamuestras de los microscopios electrónicos de transmisión. Con 3 mm de diámetro (izquierda) desbastadas mecánicamente a 0.1 mm de espesor (centro) y adelgazadas por técnica doble jet en un equipo TENUOL (derecha).

etílico y urea a una temperatura entre 5 y 10°C y una corriente de 80 mA durante unos 30 segundos a 1 minuto. La densidad de corriente fue de 6,5 nA/mm², que equivale a $4,1 \times 10^{12}$ iones /cm²s.

En particular las imágenes TEM, algunas de las cuales se presentan en este trabajo en el Capítulo V, fueron adquiridas con un microscopio Philips CM200, ubicado en el grupo Física de Metales del CAB. Las micrografías fueron adquiridas con la colaboración de los Dres. H. E. Troiani y M. Saleta. Este equipo cuenta con una lente *ultrawin*, un filamento de emisión termoiónica de LaB₆ y una cámara CCD para obtener las imágenes en forma digital. Como se mencionó anteriormente, la tensión de aceleración de operación fue de 200 kV. El diámetro del haz es pequeño (10 nm para un filamento de LaB₆), otorgándole una alta resolución espacial. Como equipamiento adicional este microscopio TEM cuenta con una sonda EDAX que permite realizar análisis de composición atómica.

IV.3.1 Espectroscopía de energía dispersada

La identificación (y en algunos casos la cuantificación) local de los elementos constitutivos de las muestras se realizó por la técnica de espectroscopía de energía dispersada (EDS-energy dispersive spectroscopy). Esta técnica espectroscópica se basa en estudiar la energía de los rayos X emitidos por la muestra, los cuales se producen por la interacción del electrón incidente con la materia. Los electrones incidentes son producidos por el cañón del

microscopio electrónico. Cada fotón X emitido por la muestra es característico de un elemento químico donde su longitud de onda está relacionada con la energía del fotón.

Los rayos X emitidos son registrados por el detector el cual los discrimina por energía y cuenta el número de pulsos eléctricos para cada una de ellas. Estos pulsos eléctricos son procesados por un analizador multicanal, el cual informa el número de pulsos (cuentas) en función de la energía característica de cada elemento. Con esta información se puede identificar cada uno de los elementos presentes en la muestra, siempre y cuando sean elementos con número atómico mayor a 5 (Boro). A partir del espectro EDS se realiza la cuantificación de los elementos contenidos en la muestra, obteniendo de esta manera su composición semicuantitativa.

El detector EDS posee un límite de detección de fotones X el cual depende de varios factores como: el tiempo de medición, el voltaje de aceleración de los electrones, la corriente del haz, la línea utilizada para medir el elemento (líneas K, L o M) y la composición de la muestra.

IV.4 Caracterización microestructural por propiedades Magnéticas

IV.4.1 Magnetometría VSM

Las mediciones de magnetometría (VSM) consistieron en la realización de curvas de histéresis con el objetivo de observar el cambio de forma de dichas curvas y obtener cuantitativamente el campo coercitivo H_c y la magnetización de saturación M_s para el material irradiado. Los cambios de dichos parámetros con la radiación neutrónica están relacionados con la generación de aglomerados de defectos y por la creación de nanoprecipitados. Las bases teóricas para la comprensión de las magnitudes puestas en juego para la caracterización de las muestras de este trabajo se desarrollan en el Apéndice B.

Para obtener los ciclos de histéresis se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante marca Versalab Quantum Design, instalado en la Departamento Materia Condensada del CAC, Figura IV.3; el mismo permite medir la magnetización en función de la temperatura entre 50 y 400 K bajo la aplicación de un campo magnético de hasta 3 Tesla. Los espectros y su análisis fueron llevados adelante en colaboración con el Dr Joaquin Saccanell.

La técnica de medición por muestra vibrante consiste en mover una muestra magnetizada dentro de un sistema de bobinas de detección; este movimiento induce en las bobinas una tensión que es proporcional al campo magnético de la muestra. Con este sistema, el equipo logra una precisión del orden 10^{-6} emu. Este procedimiento se realizó para el material de las probetas irradiadas a diferentes FA y para el del juego sin irradiar.

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM) basa su funcionamiento en la ley de Faraday. Un esquema se muestra en la figura IV.4. La muestra se centra entre los polos de un electroimán y va montada al final de una varilla. Dicha varilla conecta la muestra con un transductor que la hace vibrar verticalmente. Así la muestra es sometida a un movimiento sinusoidal de frecuencia ν , generando una fem (fuerza electromotriz) que es detectada en las bobinas colectoras. La señal eléctrica de salida de estas bobinas tienen la misma frecuencia ν que la muestra y su intensidad es proporcional al momento magnético de la muestra, la amplitud de vibración y la frecuencia ν . La intensidad de esta fem es medida por un circuito amplificador lock-in. El montaje permite realizar rotaciones de la muestra alrededor del eje vertical.

Para realizar una óptima determinación en la caracterización microestructural por las técnicas magnéticas es necesario no saturar la sensibilidad de cada equipo. Previo al trabajo con el material irradiado se estimaron las cantidades óptimas de material ferromagnético. Se realizaron las pesadas de 3 muestras de polvo en una balanza obteniendo los resultados que se observan en la tabla IV.4.

Tabla IV.4 Peso de las muestras del polvo para la caracterización por VSM

Tipo de muestra	Peso de la muestra (mg)	Actividad [μSv]
No irradiada	4,5 +/- 0.1	< 0,1
Irradiada con FA=93	4,9 +/- 0.1	< 0,1
Irradiada con FA=186	6,8 +/- 0.1	< 0,1

El polvo se colocó en pequeñas cantidades (1-2 mg) en un porta muestra y se midió su actividad con el dosímetro marca Graetz que tiene un rango de operación de 0,1 μSv - 10 Sv con el cual siempre puede controlar la seguridad del operador (Fig. IV.5). También se realizó

el estudio en muestras masivas con el objetivo de analizar el efecto del trabajado mecánico que sufrieron las muestras en polvo. La actividad medida en cortes de 1 cm^2 de sección fue de $10\mu\text{Sv}$ correspondiente a tres pastillas con una masa total de 5 g.



Figura IV.3 Magnetómetro de muestra vibrante VersaLab

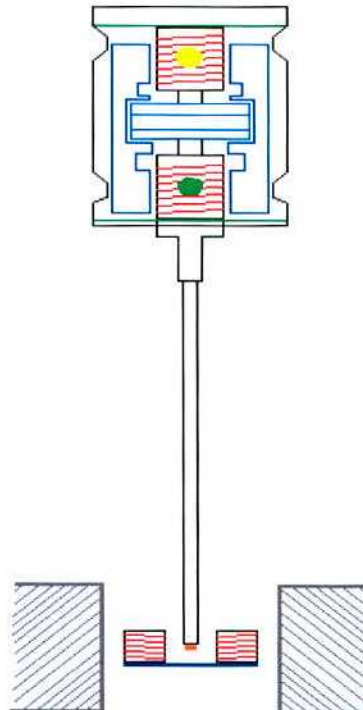


Figura IV.4 Esquema básico del Magnetómetro de muestra vibrante. La muestra es sometida a una oscilación armónica únicamente en el eje vertical, perpendicular al campo magnético generado por el electroimán

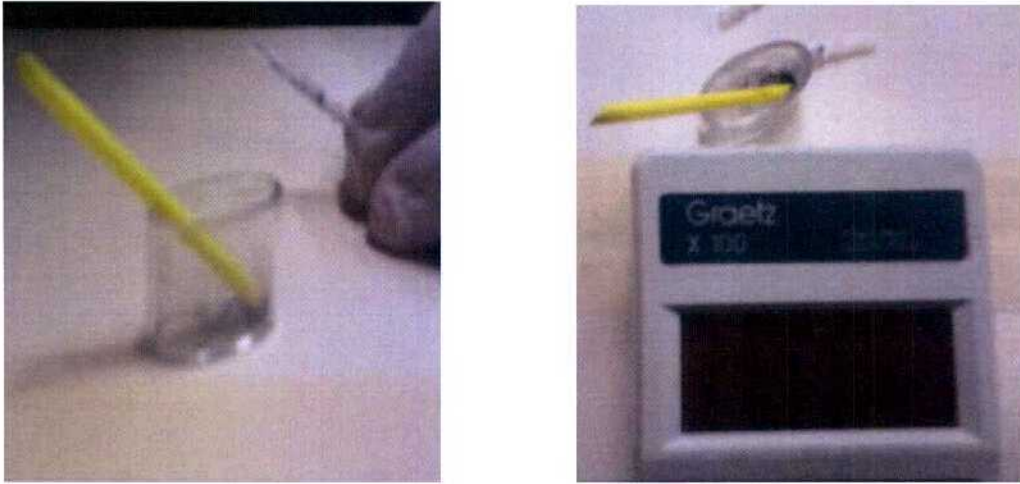


Figura IV.5: Portamuestras para VSM y dosímetro

El experimento consistió en la realización de diferentes bucles magnéticos de modificación del campo magnético desde 0 a H_{max} , luego a $-H_{max}$ y de nuevo a 0 para cerrar el ciclo. Este procedimiento tiene que cumplir, en cada bucle, la condición $H_{max} < H_{sat}$ (campo de saturación), siendo H_{sat} el campo necesario para alcanzar M_{sat} (magnetismo de saturación). La figura IV.6 muestra esquemáticamente el protocolo H vs tiempo utilizado. Se extrajeron H_c (campos coercitivos) a partir de los datos de la siguiente manera: se tomó $H_c + (-H_c)$ como el campo magnético necesario para volver a cero magnetización después de llegar a H_{max} ($-H_{max}$). Luego, se guardó H_c como el valor medio de $|H_c +|$ y $|-H_c|$.

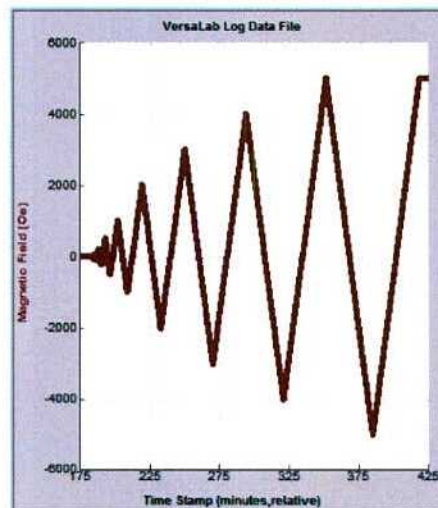


Figura IV.6 Muestra del protocolo utilizado para la generación de pequeños lazos de histéresis

Se realizaron ciclos de pruebas aplicando campos magnéticos crecientes desde 50 hasta 5000 Oe, a diferentes temperaturas entre 50 y 300 K, para obtener el campo coercitivo correspondiente a la saturación de la muestra y poder después aplicar ciclos crecientes desde 0 hasta 3000 Oe a temperatura de 300 K.

Una vez pesadas todas las muestras irradiadas y sin irradiar se colocaron en el porta muestra dentro del magnetómetro de muestra vibrante y por medio del software del equipo se aplicó una secuencia de campo creciente H desde 0 hasta 3000 Oersted a 300 K de temperatura, para observar la variación del campo coercitivo con el aumento del campo magnético aplicado. Este procedimiento se realizó para el material de las probetas irradiadas a diferentes factores de avance y para el del juego sin irradiar.

Una vez obtenidos todos los datos de campo magnético aplicado y momento magnético de saturación, se puede obtener el valor del campo coercitivo que es el valor de interés en esta Tesis, ya que el campo coercitivo es la propiedad más sensible que caracteriza a los materiales ferromagnéticos. Como ya se dijo éste es el campo magnético necesario para reducir a cero la inducción magnética. El campo coercitivo aumenta cuanto mayor es el contenido de defectos y también cuando aumentan las tensiones internas⁶².

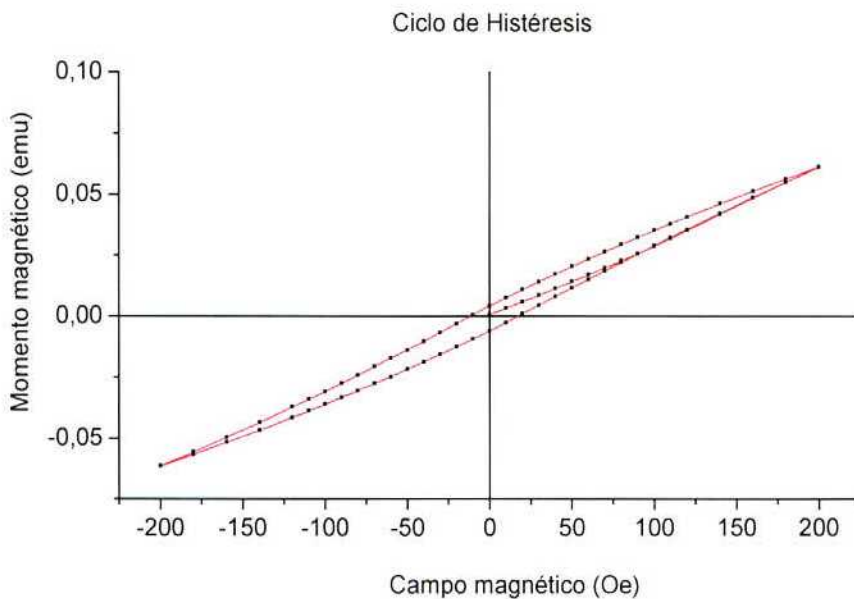


Figura IV.7 Ciclo de histéresis

Para obtener el valor del campo coercitivo (H_c) se graficaron todos los ciclos desde 50

– 3000 Oe y por medio de una interpolación se obtuvo el valor de H_c .

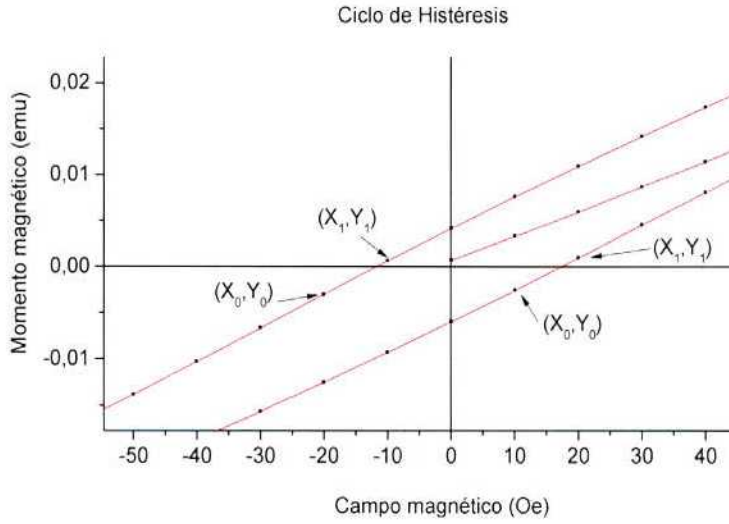


Figura IV.8: Variables para el cálculo del campo coercitivo y para la determinación del error.

Esto se aplica a cada uno de los ciclos antes obtenidos para luego poder realizar una grafica del campo coercitivo vs el campo aplicado.

IV.4.2 Resonancia ferromagnética (FMR).

La resonancia ferromagnética es una técnica espectroscópica que sensa excitaciones de momentos magnéticos electrónicos. Es una poderosa técnica experimental para el estudio de las propiedades magnéticas dinámicas, como la anisotropía magnética, el acoplamiento entre capas de cambio y la relajación de la magnetización. Esto es posible a través de ver cómo se ve afectada la resonancia de los iones magnéticos por las anisotropías magnéticas del material en estudio⁶². Decimos que un sistema tiene anisotropías magnéticas si su magnetización se orienta espontáneamente en alguna o algunas direcciones preferenciales. Por la simetría de los ejes preferenciales, las anisotropías magnéticas pueden clasificarse en: uniaxiales, biaxiales, cúbicas, etc. Las anisotropías magnéticas contribuyen de manera específica a la densidad de energía libre del sistema.

Es posible describir el fenómeno de resonancia aplicando una ecuación microscópica de movimiento para el comportamiento del vector de magnetización $\mathbf{M}$ de la muestra.

En un experimento de resonancias, la muestra está sometida a un campo de microondas $\vec{h}_{rf}$ con frecuencia fija $\omega = 2\pi\nu$, y a un campo magnético $\vec{H}_0$ cuya magnitud se varía. El campo al cual ocurre la absorción de las microondas se denomina campo de resonancia y depende de diversos parámetros magnéticos además de los campos externos, como un campo interno ($\vec{H}_{eff}$) dado por las anisotropías magnéticas y el acople del sistema. El campo de resonancia depende también del factor giromagnético $\gamma = g\mu_B/\hbar$. Las microondas $\vec{h}_{rf}$ se generan en un *klystron* y se propagan por una guía de ondas hasta una cavidad resonante ubicada entre los polos de un electroimán que genera el campo $\vec{H}_0$. La muestra se coloca dentro de la cavidad resonante donde $\vec{h}_{rf} \perp \vec{H}_0$. En la condición de resonancia la muestra absorbe parte de la microonda y la señal del detector cae. Se le suma a $\vec{H}_0$ una modulación $\vec{H}_{mod}$. La señal alterna obtenida es enviada a un amplificador *lock-in* que devuelve una señal continua correspondiente a la derivada de absorción. En nuestros experimentos en general la frecuencia de modulación es $\nu_{mod} \approx 100\text{kHz}$ y el campo de modulación $\vec{H}_{mod}$ está entre 5 y 15 Oe.

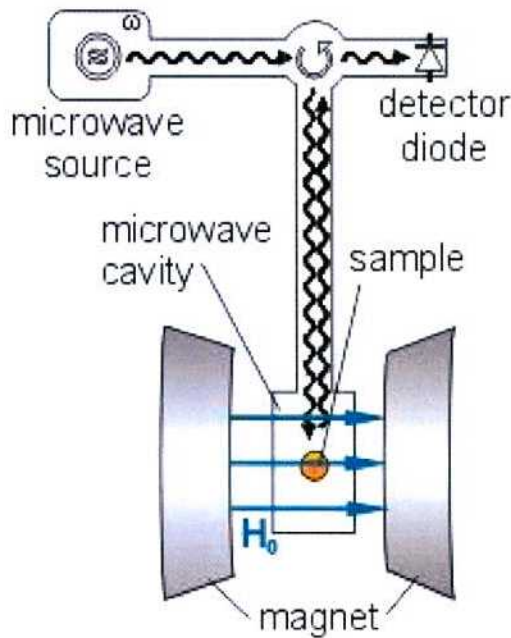


Figura IV.9: Esquema del equipo de resonancia ferromagnética.

Las mediciones de este trabajo fueron realizadas en banda X ($\nu \approx 9.44\text{GHz}$) en un espectrómetro Bruker ESP 300 instalado en la división Resonancias Magnéticas del CAB. Los espectros y su análisis fueron llevados adelante con la colaboración del Dr. Julián Milano. Se trabajó con un campo magnético aplicado hasta 1,8 Tesla. Se realizaron barridos angulares a temperatura ambiente desde la configuración en el plano a la fuera del plano de las muestras. Se trabajó con con films de 3 mm de diámetro y 200 μm de espesor, similares a los usados en los estudios por TEM.

En el experimento de resonancia ferromagnética la muestra es colocada en una cavidad de microondas, Fig IV.9. Se aplican entonces dos campos perpendiculares entre sí: uno alterno ($\vec{h}_{rf}$) de frecuencia constante y otro dc (H). El campo dc se varía mientras la amplitud y frecuencia alterno quedan fijas, para obtener un espectro de resonancia ferromagnética.

El movimiento de la magnetización $\vec{M}$ de la muestra en un experimento de RFM puede ser descripto por:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma \left(\vec{M} \times \vec{H}_{eff} \right) + \vec{R} \quad [\text{Ec IV.1}]$$

donde $\gamma = g\mu_B/\hbar$ es el factor giromagnético ($\gamma/2\pi = 2.8\text{GHzkOe}^{-1}$ para $g = 2.0$). $\vec{R}$ es un término de amortiguamiento. El primer término de la derecha describe la precesión de la magnetización en un campo magnético efectivo $\vec{H}_{eff}$ que incluye el campo externo H , el campo desmagnetizante y campos de anisotropías magnéticas. En ausencia de amortiguamiento ($\vec{R}$), la precesión de la magnetización se produce a una frecuencia característica denominada de Larmor $\omega = \gamma H/2\pi$.

a) *Precesión*

A partir de la ecuación IV.1 Smit y Beljers⁶³ derivaron una formula general para la condición de resonancia en un material ferromagnético considerando un movimiento no

amortiguado y suponiendo pequeñas desviaciones de la magnetización respecto de su posición de equilibrio:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = H_r(H) [H_r(H) + 4\pi M_{eff}] \quad [\text{Ec. IV.2}]$$

Para la configuración paralela a la superficie de la muestra:

$$\omega_r = \gamma [H_r(\perp) + 4\pi M_{eff}] \quad [\text{Ec. IV.3}]$$

Y para la configuración perpendicular:

$$4\pi M_{eff} = 4\pi M_s - H_k \quad [\text{Ec. IV.4}]$$

En estas ecuaciones ω_r es la frecuencia de resonancia, el radio giromagnético es $\gamma = ge / 2mc$, H_r es el campo de resonancia ferromagnética, M_s es el magnetismo de saturación y H_k es el campo de anisotropía axial⁶⁴. El factor de división espectroscópico, g , y la magnetización eficaz, M_{eff} se determinan en las ecuaciones anteriores.

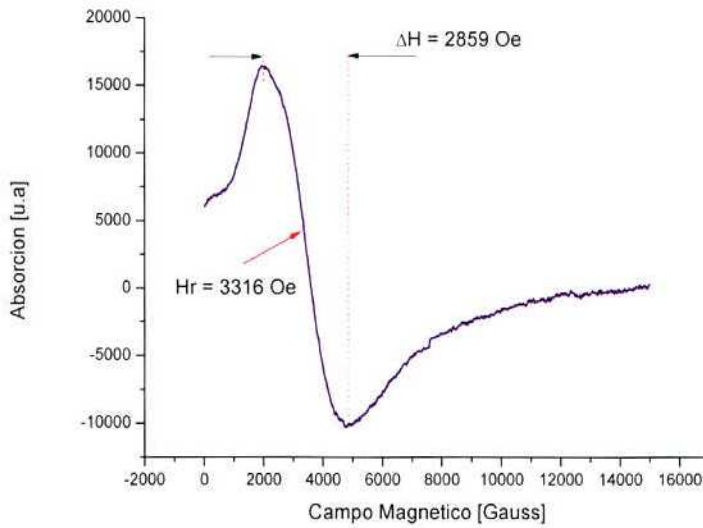


Figura IV.10: Espectro típico de RFM de una hojuela del acero SA 508 cl3 irradiado, medido a temperatura ambiente. Se indica el valor del campo de resonancia, H_r , y del ancho de línea, ΔH .

Los espectros de RFM correspondientes consisten en líneas individuales, ligeramente asimétricas como se observa en la figura IV.10.

Las anisotropías magnéticas de un material ferromagnético se pueden calcular a partir del ajuste de la dependencia angular de su espectro de resonancia ferromagnética. Los espectros RFM se pueden estudiar en dos geometrías diferentes. La primera rotando el campo magnético en el plano de las muestras (EP) mientras que en la segunda se varía el campo H desde el plano hasta la dirección normal al plano de las muestras (FP).

En la configuración EP, el ángulo polar del campo magnético se mantienen fijo a $\theta_H = 90^\circ$ mientras que su ángulo azimutal ϕ_H varía de acuerdo a la figura IV.11, entre 0 y 360° . En la configuración FP, en cambio, el ángulo ϕ_H se mantiene constante mientras que se rota θ_H entre 0 y 180° . En la configuración EP el campo de radio frecuencia de la microonda, $\vec{h}_{rf}$ es perpendicular al film y al campo magnético dc aplicado. En la configuración FP en cambio, el campo de radio frecuencia, $\vec{h}_{rf}$, esta aplicado siempre paralelo al plano del film y perpendicular al campo externo dc aplicado.

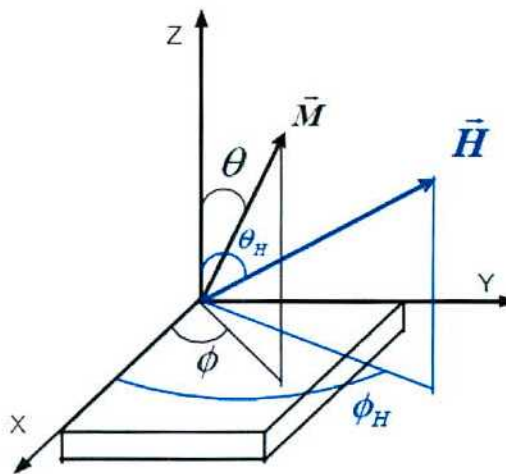


Figura IV.11. Descripción de la geometría de un experimento RFM en un film cuya normal es perpendicular al plano XY.

b) Amortiguamiento

El término $\vec{R}$ en la ecuación IV.1 describe el amortiguamiento de la precesión de la magnetización $\vec{M}$. La ecuación de movimiento de Landau-Lifshitz⁶⁵ extendida con el término de amortiguamiento de Gilbert⁶⁶ (proceso LLG) se escribe como:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma \left(\vec{M} \times \vec{H}_{eff} \right) + \frac{G}{\lambda M^2} \vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \quad [\text{Ec. IV.5}]$$

Siendo la constante G la tasa de relajación en s^{-1} . Si el efecto se describe en función del parámetro adimensional $\alpha = G/\gamma$, la expresión resulta análoga a la del amortiguamiento viscoso en fricción mecánica. Esta es la ecuación más utilizada para describir la dinámica de la magnetización en materiales ferromagnéticos.

La figura IV.12 muestra la precesión de la magnetización considerando el proceso LLG.

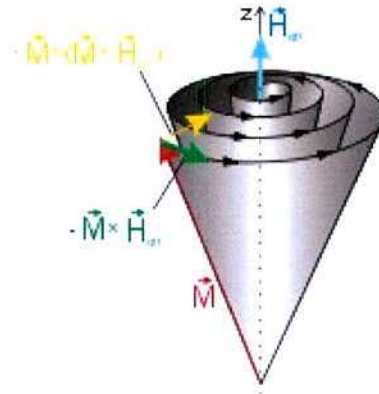


Figura IV.12: Relajación de la precesión de M según la ecuación LLG para $|M|=\text{constante}$

IV.5 Caracterización microscópica por técnicas nucleares.

En las últimas décadas se han ido incorporando técnicas nucleares a estudios del área de la Ciencia de los Materiales de forma creciente. Esto se debe a las potencialidades que

éstas presentan, a su alta sensibilidad y relativo bajo costo. Estas características han impactado favorablemente aportando información relevante para el análisis y la fabricación de nuevos materiales de interés tecnológico e industrial.

En ese ámbito, podemos citar dos técnicas que han sido implementadas en el presente trabajo:

1) Se utilizó la Espectroscopia Móssbauer (con Fe como átomo sonda) que permite la caracterización hiperfina de compuestos de hierro. Da información sobre el estado electrónico de la sonda y sobre la densidad de carga electrónica, el gradiente de campo eléctrico y el campo magnético locales. A través de esa información pueden inferirse otras características del material estudiado, como fases presentes, defectos, desorden, rol de las impurezas, efectos superficiales, etc.

El diseño experimental utilizado en este trabajo está instalado en el Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer del Departamento de Física de la Materia Condensada del Centro Atómico Constituyentes (CAC), perteneciente a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). El mismo cuenta con dos espectrómetros que trabajan en geometría de transmisión, con sendas fuentes de $^{57}\text{Co/Rh}$. Uno de ellos cuenta, además, con un crióstato de ciclo cerrado de He que permite realizar mediciones abajas temperaturas (hasta 15 K). Los espectros fueron medidos a una velocidad de 11 mm/s a temperatura ambiente y su análisis fue llevado a cabo conjuntamente con la responsable del citado Laboratorio, la Dra. Cinthia Ramos.

2) La segunda técnica nuclear aplicada fue la Espectroscopía de Aniquilación de Positrones (PAS), que es una técnica no destructiva que permite el estudio de la estructura electrónica y de los defectos en sólidos. A través del análisis de la densidad electrónica local, de la distribución de energía y del momento de los dos fotones gamma de aniquilación de un positrón y un electrón, proporciona información sobre el entorno químico y físico de la región donde se ha producido la aniquilación.

El diseño experimental utilizado en este trabajo está instalado en el Departamento de Física de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP); el mismo permite realizar espectroscopía temporal positrónica a temperatura ambiente. El análisis de los espectros obtenidos fue llevado adelante por su responsable, la Dra. Laura Damonte.

IV.5.1 Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer está basada en el efecto Mössbauer, es decir, en la emisión y absorción resonante de fotones gamma por los núcleos atómicos sin pérdida energética por retroceso.

Para el isótopo Mössbauer más común, el ^{57}Fe , el ancho de línea resultante es de 4.67×10^{-9} eV. Comparado con la energía del gamma Mössbauer de 14.4 keV da una resolución de aproximadamente 1 en 10^{12} . Este es un nivel increíblemente alto de resolución de energía; por lo tanto el efecto Mössbauer puede utilizarse para explorar el entorno electrónico de una muestra a través de las denominadas **interacciones hiperfinas**, que son las interacciones de tipo eléctrico y/o magnético entre el núcleo y su entorno. Esta técnica permite cuantificarlas mediante la medida de tres parámetros hiperfinos: el corrimiento isomérico (CS), el desdoblamiento cuadrupolar (DC) y el campo magnético hiperfino (B_{hf}). Como con otros métodos espectroscópicos, se puede realizar un análisis cuantitativo de compuestos de hierro en base a la determinación de las áreas de los picos del espectro.

Interacción hiperfina	Origen
Corrimiento isomérico (CI)	Interacción monopolar eléctrica
Desdoblamiento cuadrupolar (DC)	Interacción cuadrupolar eléctrica
Desdoblamiento magnético-efecto Zeeman	Interacción dipolar magnética

a) Corrimiento Isomérico

Los electrones tienen muy poca probabilidad de encontrarse dentro del volumen nuclear (aquellos con **CI** distinto de cero tienen probabilidad nula, excepto una pequeñísima probabilidad causada por efectos relativistas para los electrones $p_{1/2}$). Pero la pequeña parte del tiempo que los electrones pasan dentro del núcleo es suficiente para que aparezca una interacción entre la carga nuclear y la electrónica que produce un corrimiento de los niveles nucleares. Esta interacción es directamente proporcional a la densidad electrónica s del átomo. Este corrimiento no existiría si el núcleo fuera puntual y depende de la variación del radio nuclear entre los estados excitados y el fundamental.

El corrimiento isomérico brinda información sobre el estado de oxidación y de la

coordinación del isótopo Mössbauer. Por lo general su valor se refiere a un cero arbitrario, que en el caso del ^{57}Fe suele ser el centro de simetría del espectro de $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente.

b) Interacción cuadrupolar eléctrica

La interacción cuadrupolar eléctrica es la interacción del momento cuadrupolar nuclear con el gradiente de campo eléctrico (GCE) producido por una distribución asimétrica de cargas alrededor del núcleo. Esta interacción rompe parcialmente la degeneración de los niveles nucleares. En el ^{57}Fe el nivel fundamental no sufre desdoblamiento, mientras que el nivel excitado se desdobra en dos subniveles. Por ello, el espectro Mössbauer de un absorbente policristalino con orientación al azar consta de dos líneas denominadas doblete cuadrupolar y la separación entre estas dos líneas se denomina desdoblamiento cuadrupolar (DC).

El valor del DC proporciona información sobre el estado de oxidación, el número de coordinación y la distorsión de la red cristalina.

c) Interacción dipolar magnética

Los núcleos con espín nuclear $I \neq 0$, poseen momento magnético y pueden interactuar con un campo magnético. Esta interacción rompe completamente la degeneración de los niveles nucleares y desdobra cada nivel en $2I + 1$ subniveles igualmente espaciados. En el ^{57}Fe , el nivel fundamental se desdobra en dos subniveles, y el nivel excitado en cuatro subniveles, de modo que existen seis transiciones permitidas (es decir, aparecen seis líneas en el espectro Mössbauer correspondiente)

La interacción dipolar magnética aparece cuando en el sitio del núcleo existe un campo magnético que no fluctúa durante el tiempo de vida media del nivel excitado. Cuando existen variaciones muy rápidas su valor promedia a cero y el espectro Mössbauer no difiere del no perturbado. Para tiempos intermedios se comienza a observar una relajación en el espectro Mössbauer, hasta que para tiempos muy largos se logra la situación estática.

Esta propiedad de la espectroscopia Mössbauer permite distinguir sustancias que se

encuentren en regímenes paramagnéticos de aquellas que estén en un estado magnético ordenado.

Debido a que el efecto Mössbauer es el resultado de la suma de las contribuciones individuales de cada átomo, sin requerir una acción cooperativa, es posible observar la magnetización de cada subred con gran nitidez, cosa que no se observa con técnicas macroscópicas, cuyos resultados son el promedio de una propiedad extendida a todo el volumen de la muestra.

d) Interacciones combinadas

La Figura IV.13 es un resumen de las principales formas que adoptan los espectros Mössbauer cuando actúan las distintas interacciones hiperfinas en forma individual o combinada.

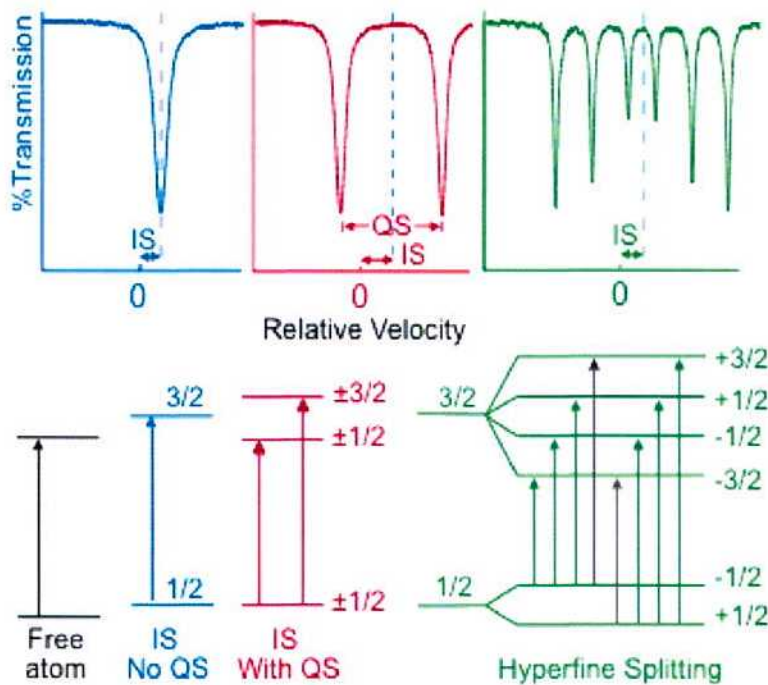


Figura IV.13: Resumen del efecto de las distintas interacciones hiperfinas sobre la forma del espectro de Transmisión Mössbauer. CI (en azul): corrimiento isomérico; DC (en rojo): desdoblamiento cuadrupolar; interacción combinada (en verde; se observan en verde las interacciones permitidas y en negro las dos interacciones prohibidas por las reglas de selección).

Analizando el gráfico de izquierda a derecha, en el primer caso se observa la interacción de la distribución de carga nuclear con la densidad electrónica en el núcleo en ambos: fuente y absorbente (CI). En el segundo caso se observa la interacción del momento cuadrupolar nuclear con un GCE en el núcleo (DC). El último caso corresponde a una interacción combinada, es decir la resultante de la suma de la interacción dipolar magnética y cuadrupolar eléctrica.

Para esos casos las cuatro líneas internas del espectro están corridas respecto de las dos externas. Este corrimiento 2ε , debido a la interacción cuadrupolar está dado por

$$2\varepsilon = DC (3\cos^2\theta - 1)/2 \quad [\text{Ec. IV.6}]$$

Donde θ es el ángulo entre el campo magnético hiperfino y el gradiente de campo eléctrico.

IV.5.2 Equipo experimental

Los datos se colectan usando un espectrómetro Mössbauer de aceleración constante ya que se requiere que a iguales intervalos de tiempo correspondan iguales incrementos de velocidad, es decir, una escala de energía lineal. Las mediciones se hacen en geometría de transmisión detectando los rayos γ provenientes de la fuente. Esta geometría es la más adecuada para estudiar fenómenos en volumen, Figura IV.14.

La espectroscopía Mössbauer estudia elementos que contienen un isótopo activo Mössbauer. En nuestro caso la fuente utilizada es de ^{57}Co en matriz de Rh. El ^{57}Co decae con una vida media de 270 días al estado excitado de 136 keV del ^{57}Fe mediante captura electrónica, luego los γ van rápidamente al estado de 14.4 eV o directamente al estado fundamental. Si decae al de 14.4 keV éste, a su vez, decae al fundamental. La emisión de rayos γ de 14.4 keV tiene una fracción sin retroceso significativa, por lo cual es la que se utiliza en experimentos Mössbauer.

Por otra parte, como el entorno de los núcleos en un sistema a estudiar suele ser diferente al de la fuente, la energía de la transición nuclear será distinta. Para detectar esto es necesario cambiar la energía de los rayos porque los cambios de energía causados por las interacciones hiperfinas que se quieren observar son muy pequeños (del orden de billonésimas

de un eV). Se pueden lograr pequeñas variaciones en la energía del rayo original mediante efecto Doppler, por eso se le aplica un movimiento a la fuente para que se acerque y aparte del absorbente. Por conveniencia la escala de energía de un espectro Mössbauer se da entonces en términos de la velocidad de la fuente.

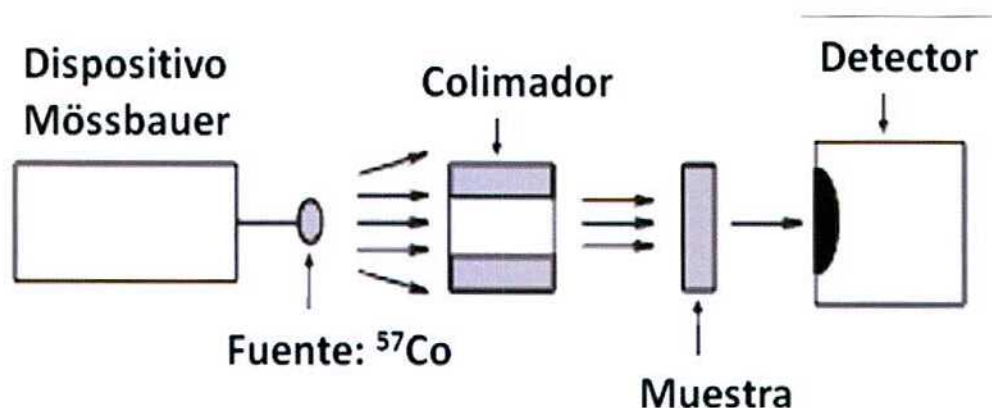


Figura IV.14: Esquema de un espectrómetro Mössbauer en geometría de transmisión

IV.5.3 Preparación de las muestras

Como se estudian los efectos Mössbauer a través de los rayos gamma transmitidos, es necesario que la muestra sea suficientemente delgada para permitir que los gamma pasen a través de ella. Por tal motivo se calculó la cantidad de polvo necesaria para conformar cada una de las muestras dentro de la aproximación de absorbente delgado.

Los portamuestras utilizados están confeccionados en acrílico de forma circular con un diámetro de 14 mm y una altura de 0,7 mm. Dentro de los mismos se compactaron las muestras. Se realizaron ensayos previos con polvo no irradiado para especificar la cantidad de masa óptima para la experiencia Mössbauer.

IV.5.4 Espectroscopía temporal positrónica por mediciones de tiempo de vida.

El positrón fue descubierto por Anderson en 1932 mediante el estudio de radiación cósmica en una cámara de Wilson, aunque su existencia ya había sido predicha por Dirac en

1930. Sin embargo, recién en 1933 Blacket y Ochiliani vincularon ambos resultados concluyendo que el positrón es la antipartícula del electrón, por lo tanto los positrones y los electrones tienen la misma masa en reposo m , la misma carga e pero con distinto signo. En los materiales, los positrones se comportan como ondas y, en equilibrio térmico, la longitud de onda de de Broglie es más grande que la distancia interatómica de forma que

$$2\pi\lambda/a \gg 1$$

En la figura IV.15 se muestra un esquema del proceso de interacción electrón-positrón. A la transformación de masa en fotones se la conoce como proceso de aniquilación y puede representarse como $e^+ + e^- \rightarrow \gamma$

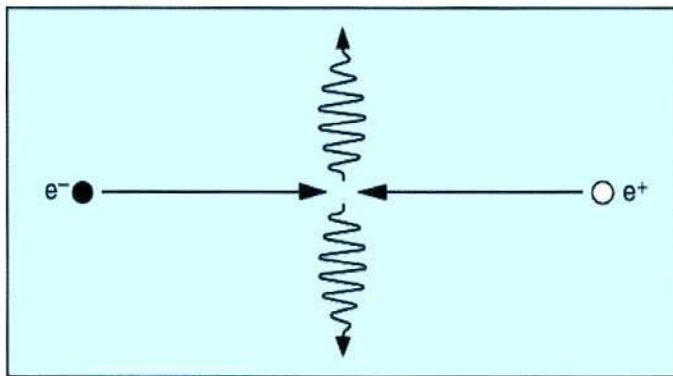


Figura IV.15.

El proceso de aniquilación obedece leyes de conservación tales como la conservación de a) energía total, b) cantidad de movimiento total, c) carga total, d) momento angular total y e) paridad; de modo que el estudio de la naturaleza de los cuantos de aniquilación brinda información necesaria acerca del estado del par que se está aniquilando, inmediatamente después de la transición.

IV.5.5 Comportamiento de los positrones en la materia condensada.

a) Frenado y termalización.

El proceso de frenado (o termalización) por electrones puede describirse dentro de la llamada “aproximación de slowing down continuo”^{67 68}. La pérdida de energía ocurre vía

ionización y excitaciones electrónicas. Sintéticamente se puede decir que en metales, para bajas energías, los procesos dominantes de frenado se deben a la excitación de electrones libres (plasmones, pares electrón-hueco) y, por debajo de 1 eV, a fonones; en el caso de semiconductores, no se observan excitaciones electrón-hueco por debajo de un valor E_c , donde E_c se define como la energía a partir de la cual el frenado debido a la interacción con fonones es mayor que el frenado electrónico. Es por esto que el valor de E_c , que depende de cada material, se puede aproximar a las energías térmicas.

Por su parte, el tiempo de termalización a temperatura ambiente se encuentra entre 1-3 ps; hay casos de termalización incompleta en donde los positrones implantados a bajas energías, con un tiempo de permanencia corto, pueden escapar de la muestra a través de la superficie como positrones no termalizados posibilitando el estudio de efectos no-térmicos en aisladores o en la superficie de los materiales.

b) Perfil de implantación

El perfil de implantación de los positrones energéticos obtenidos de una fuente de ^{22}Na fue medido por Brandt y Paulin⁶⁹ para un gran número de materiales. Los resultados pueden describirse mediante la siguiente expresión

$$I(x) = I(0)e^{-\alpha x} \quad [\text{Ec. IV.7}]$$

en donde x es la distancia tomada desde la posición de “producción” del positrón, α es un coeficiente de absorción e $I(0)$ es la densidad inicial de positrones. El coeficiente de absorción depende de la densidad del material ρ y la energía máxima de los positrones de acuerdo a la expresión⁷⁰

$$\alpha = (16 \pm 1) \rho E_{\text{max}}^{-1.43} \text{ cm}^{-1} \quad [\text{Ec. IV.8}]$$

De la Ec. IV.7 y usando la Ec. IV.8 es posible obtener el rango r_x en el cual se está aniquilando el $x\%$ de los positrones, (ver tabla IV.5). La mayoría de las profundidades de penetración son del orden de décimas de mm; sin embargo en aire $r_{90\%} \approx 0,5 \text{ m}$ y $r_{99\%} \approx 1 \text{ m}$.

c) Difusión de los positrones y movilidad

Después de la implantación y del frenado, el transporte de positrones termalizados puede describirse mediante la teoría de difusión. Usando la relación Nerst-Einstein⁷¹ y la aproximación del tiempo de relajación, el coeficiente de difusión de una partícula cargada puede escribirse como

$$D_+ = \frac{\mu_+}{e} k_B T = \frac{k_B T}{m^*} \tau_{rel}$$

donde μ_+ es la movilidad, m^* la masa efectiva y τ_{rel} el tiempo de relajación. Se ha demostrado que en materiales, la dispersión por fonones acústicos es el proceso dominante que conduce a una dependencia de D_+ con la temperatura del tipo $T^{-1/2}$ de la forma

$$D_+(T) = D_0 \left(\frac{300.K}{T} \right)^{1/2}$$

Sintetizando, la difusión de positrones en metales está limitada por fonones; el proceso dominante es la contribución de fonones acústicos.

Tabla IV.5 Tiempos de termalización y rangos de penetración de los positrones emitidos por una fuente de ²²Na.

Elemento	ρ (g/cm ³)	Ec (eV)	t _s (ps)	T _{ter} (ps)	r _s	α_+ (cm ⁻¹)	r _{90%} (mm)	r _{99%} (mm)
Al	2.7	0.140	0.8	13.2	2.12	104	0.221	0.442
C	2.25	0.470	0.9	4.1	1.66	87	0.265	0.530
Li	0.53	0.080	3.8	11.8	3.21	20	1.125	0.117
Mo	10.20	0.220	0.2	13.8	1.53	394	0.058	0.134
Ni	8.90	0.130	0.9	20.2	1.80	344	0.067	0.512
Si	2.33	0.210	0.1	8.9	1.97	90	0.256	0.062

En la tabla IV.5 el parámetro de densidad r_s , es el radio (en unidades atómicas) de una esfera ficticia que contiene un electrón de conducción, en donde $\frac{4}{3} \pi (r_s a_0)^3 \rho_c = 1$

Siendo a_0 el radio de Bohr y ρ_c la densidad de electrones de conducción

IV.5.6 Espectrometría temporal positrónica

De las técnicas positrónicas, la espectrometría temporal positrónica posee la notable ventaja de brindar información acerca de la naturaleza de los sitios en los cuales se aniquila el positrón es decir concentración y tipo de defectos.

El principio del funcionamiento del espectrómetro temporal positrónico es el de un circuito típico de coincidencias rápido-lentas usado habitualmente en espectroscopia nuclear. Esta técnica se basa en el hecho que la fuente emisora de positrones ^{22}Na que se deposita sobre cortes de hojas de aproximadamente 1 mg/cm^2 , emite casi simultáneamente con el positrón un rayo γ ($E = 1.28 \text{ MeV}$), el cual actúa como señal de start de un circuito de coincidencias, mientras que la señal de stop será de uno de los rayos γ provenientes de la aniquilación ($E = 0.511 \text{ MeV}$). La diferencia de tiempos entre la detección de los rayos start y stop determina el tiempo de vida de los positrones en el material bajo estudio. Obtener un espectro de aniquilación de positrones para una muestra determinada consiste en contar el número de fotones de aniquilación que llegan al analizador en un intervalo de tiempo genérico $t + \Delta t$, desde la detección del rayo start, Figura IV.16.

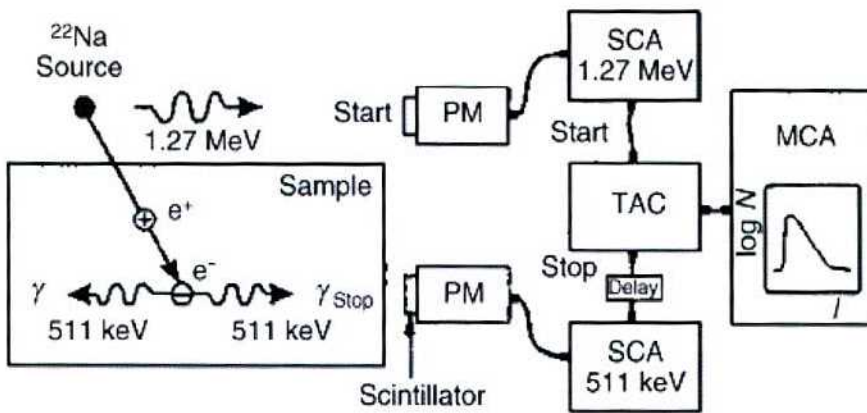


Figura IV.16: Esquema del equipo para obtener espectros temporales positrónicos

La obtención de una tasa de acumulación de eventos en coincidencia satisfactoria sin una contribución significativa del fondo accidental requiere de una moderada intensidad de la fuente (la intensidad de una fuente típica es de $10 \mu\text{Ci}$) y de una geometría compacta. Para la obtención de los espectros temporales, la fuente se ubica entre dos muestras idénticas del

material a estudiar las cuales poseen un espesor tal como para absorber todos los positrones inyectados. Para la obtención de espectros confiables es necesario acumular entre 10^5 y 10^7 eventos, y en un multicanal se obtienen un histograma que muestra la distribución de tiempos de vida, denominado espectro temporal.

Para el análisis de los espectros temporales positrónicos de debe tener en cuenta que los positrones pueden aniquilarse en distintos estados con un tiempo de vida característico dado por $\tau_i = 1/\lambda_i$ y el espectro puede representarse mediante la suma de exponenciales negativas de la forma.

$$\frac{dn(t)}{dt} = \sum_i I_i \lambda_i \exp(-\lambda_i t) \quad \text{con} \quad \sum_i I_i = 1$$

en donde $n(t)$ es la probabilidad de que un positrón continúe vivo luego de transcurrido un tiempo t respecto de su emisión. En un metal perfecto, todos los positrones se aniquilan como partículas libres en estados del tipo Bloch (la tasa de aniquilaciones λ es independiente del tiempo) y los espectros contienen una sola exponencial decreciente. En materiales más complejos se obtienen espectros multi-exponenciales; lo mismo ocurre en presencia defectos con densidad electrónica menor que la densidad electrónica media, por ejemplo vacancias, aglomerados de vacancias, dislocaciones o voids; los positrones tienden a localizarse en estos sitios en donde el número de positrones aniquilados contribuyen al espectro temporal o puede describirse como la suma de varias componentes exponenciales decrecientes. En este caso, el tiempo de vida de los positrones atrapados en defectos es considerablemente más largo (entre un 30 y un 70 %) que el tiempo de vida de los positrones aniquilados en la red libre de defectos τ_B (datos para Fe).

Asimismo, se debe tener en cuenta que una fracción de positrones, que llega hasta el (10-15) %, se aniquila en el material “soporte” de la fuente y de las interfases fuente-muestra agregando una contribución temporal, la cual es posible estimar.

Debido a que, como se mencionó anteriormente, en los espectros temporales experimentales existe una resolución temporal finita, sólo se observan dos o tres décadas de la parte exponencial de la ecuación anterior.

En la práctica, para analizar espectros temporales en metales, sólo se pueden usar dos componentes temporales y la separación de dos tiempos de vida es posible si $\lambda_1 / \lambda_2 > 1.5$. De todos modos, aun cuando la descomposición de los espectros sea difícil, la vida media queda definida como:

$$\langle \tau \rangle = \int dt \times t \left(-\frac{dn(t)}{dt} \right) = \sum_i I_i \tau_i$$

Este valor resulta ser un parámetro estadísticamente confiable, debido a que es el centro de masa del espectro y su precisión estadística es $\sim 1 / \sqrt{N}$, con N la tasa de cuentas, (típicamente $\sim 10^{-3}$). Cabe destacar que en este parámetro es posible observar cambios inferiores a 1 ps. La obtención de un valor $\langle \tau \rangle$ mayor que el tiempo de vida del “bulk” del material, τ_B , es una clara evidencia de que existen defectos en el material.

IV.5.7 Preparación de las muestras

Las muestras utilizadas para obtener los espectros temporales debían satisfacer que la fuente se ubique entre las dos muestras idénticas del acero ferrítico a estudiar. Esta condición se garantizó con cortes transversales de la probeta Charpy irradiada y ensayada, es decir de 1 cm² de sección y del orden de los 2 mm de espesor, logrando, de esta manera, absorber todos los positrones inyectados por la fuente de ²²Na. Este par de cortes sumaron una actividad que no superaba los 5 µSv.

CAPITULO V

Resultados

V.1 Introducción

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de ensayos macroscópicos para la determinación del efecto flujo y los microestructurales para la interpretación de la estructura de daño que se genera durante la irradiación y su influencia en la fragilización de los aceros de los RPR.

Para esta tesis se realizaron ensayos mecánicos (Charpy) junto al análisis de las superficies de fractura. Además se desarrollaron dos técnicas magnéticas para la comparación con lo obtenido en los ensayos mecánicos con el objeto de encontrar técnicas alternativas y menos costosas en material y riesgos para asegurar el estado de los RPR.

Desde el punto de vista microestructural se desarrollaron las caracterizaciones del daño a través de las imágenes por TEM, la espectroscopía Mössbauer y la aniquilación de positrones, todas ellas factibles de realizar en el país. Para otras como SANS se plantearon proyectos para realizarlas en el laboratorio Laue –Langevin. Asimismo está en desarrollo el equipamiento para realizar análisis por Efecto Seebeck, como así también se planea continuar con irradiaciones con otros factores de avance.

V.2 Resultados del ensayo Charpy

Los ensayos de impacto Charpy V fueron realizados en las celdas calientes del laboratorio de ensayos post irradiación LAPEP en el centro Atómico Ezeiza. Se realizaron en el acero SA 508 clase 3 en un amplio rango de temperaturas (-30 °C a 55 °C) y se determinó cómo puede variar la temperatura de transición dúctil-frágil (DBTT) de este acero al irradiarlo a distintos factores de avance. El corrimiento de la temperatura de transición se obtiene a 41 Joule de energía absorbida según la norma ASTM 23.

El cambio de la DBTT, medida a 41 Joule como una medida de la fragilidad del acero,

es una práctica común en la industria nuclear. Las curvas obtenidas a partir de los datos para el material no irradiado y el material irradiado con dos factores de avance se muestran en la figura. V.1. Las curvas se ajustaron de acuerdo con la formulación de Oldfield⁷² vinculando la energía absorbida con la temperatura de ensayo. Los resultados de las pruebas de Charpy muestran corrimientos de la DBTT de $T = 14\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$ para irradiaciones con FA de 186 y 93, respectivamente.

Se observa también una reducción significativa de la energía máxima absorbida. Antecedentes de este comportamiento^{73 74} documentan disminuciones similares en el nivel superior de Energía (USE: Upper Shelf Energy) del orden de 100 Joule. En el mismo sentido, desde hace varios años se ha reconocido que algunos recipientes a presión eran fabricados con materiales que presentaban disminuciones de la USE por debajo de 68 J debido a la irradiación neutrónica⁷⁵. Estos trabajos preliminares fueron los que motivaron que se tome el nivel de 41 Joules como la energía absorbida para determinar el corrimiento de la DBTT, el ΔTT .

Tratándose de recipientes a presión, una de las acciones que se deben tomar es un análisis de la mecánica de fractura elastoplástica. Los datos de monitoreo de los programas de vigilancia fijan las condiciones límite para la integridad del RPR en el caso de un choque térmico presurizado (PTS). En esos casos, el criterio límite para los recipientes de presión, es la RT_{PTS} (Nil Ductility Reference Temperature, o temperatura de referencia para ductilidad nula), que está asociada con la DBTT.

La RT_{PTS} es un valor límite que condiciona la operación del reactor para componentes del RPR (placas base y soldaduras).

El cambio en la DBTT sigue siendo el parámetro más utilizado para controlar la degradación del material bajo irradiación. Sin embargo el ensayo Charpy no cuenta con una base formal que permita relacionar un forma unívoca el ΔTT con el USE.

Existen modelos que acuden a la fractografía cuantitativa para relacionar la superficie de fractura con la mesetas superior e inferior de energía absorbida, con el objetivo de conocer la temperatura de transición.

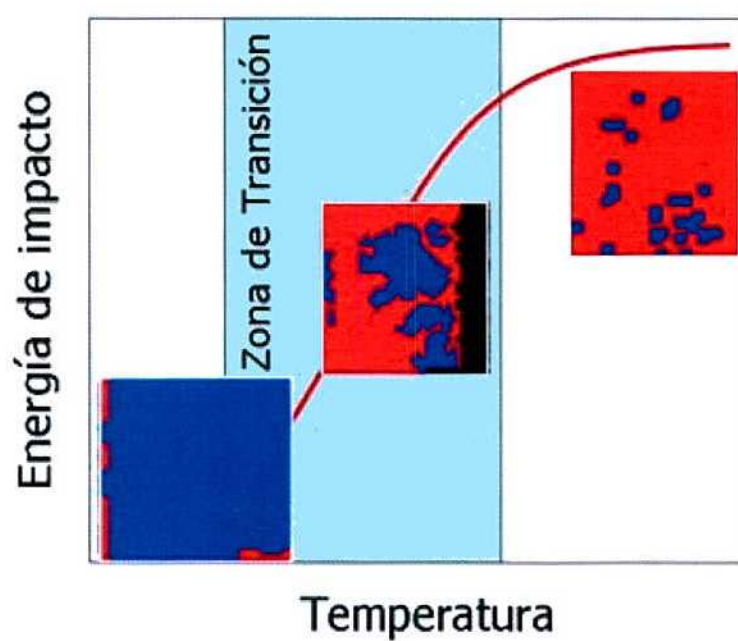


Figura V.3 Segmentación de las superficies de fractura indicadas en la zona de transición para el FA 93.

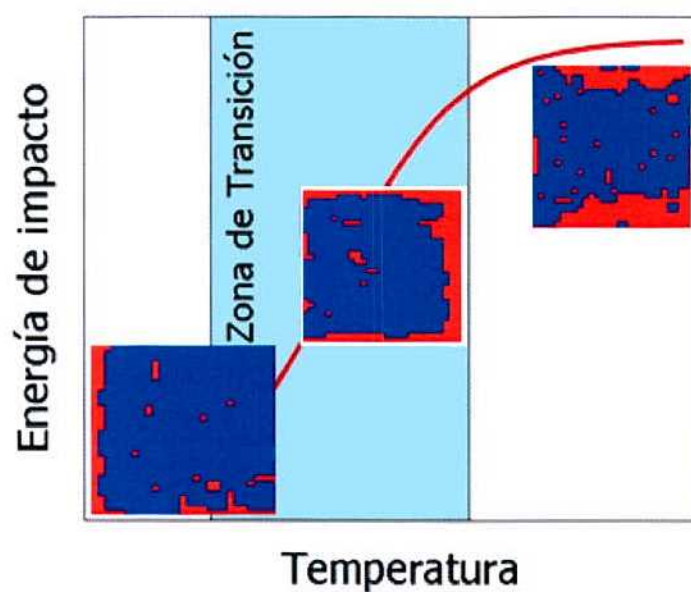


Figura V.4. Segmentación de las superficies de fractura indicadas en la zona de transición para el caso no irradiado.

A continuación se muestran las imágenes con las regiones segmentadas. Se observan la imagen óptica, las regiones distinguidas con dos colores; rojo para el dúctil y azul para los brillos asociados a la frágil y un tercer rectángulo indicando los bordes por los cuales se segmentó la imagen al asociar los brillos con las regiones dúctil y frágil.

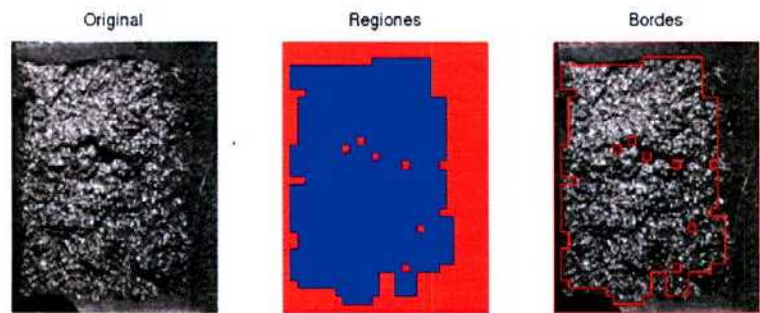


Figura V.5 Fractografía para la muestra FA 186 para la temperatura de -5 °C. La segmentación indica en rojo a la fracción dúctil que corresponde $fd (\%) = 39.22 \%$

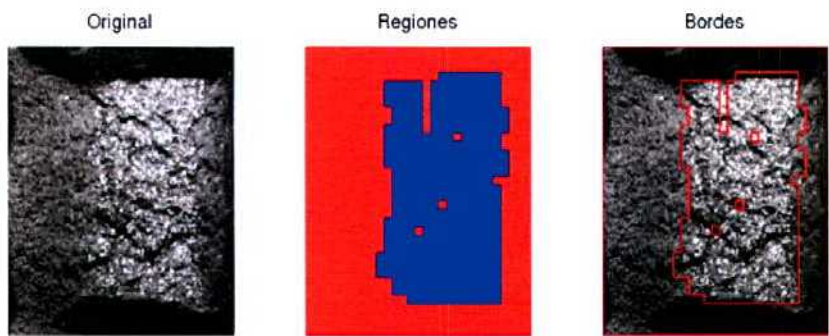


Figura V.6. Fractografía para la muestra FA 186 para la temperatura de 25 °C. La segmentación indica en rojo a la fracción dúctil que corresponde $fd (\%) = 60.6 \%$.

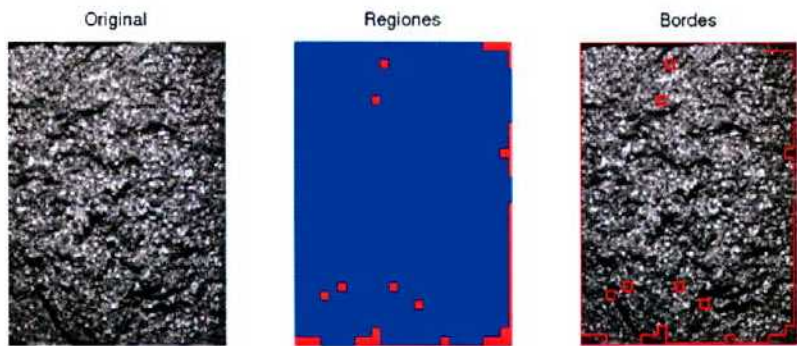


Figura V.7. Fractografía para la muestra FA 186 para la temperatura de -11 °C. La segmentación indica en rojo a la fracción dúctil que corresponde $fd (\%) = 4 \%$

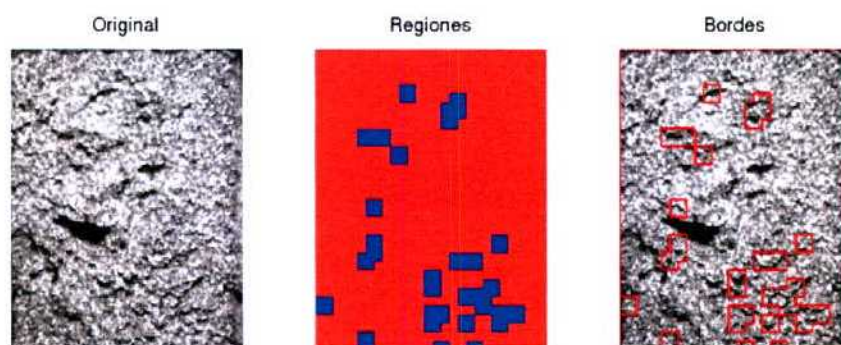


Figura V.8. Fractografía para la muestra FA 93 para la temperatura de 5 °C. La segmentación indica en rojo a la fracción dúctil que corresponde $fd (\%) = 88.9 \%$

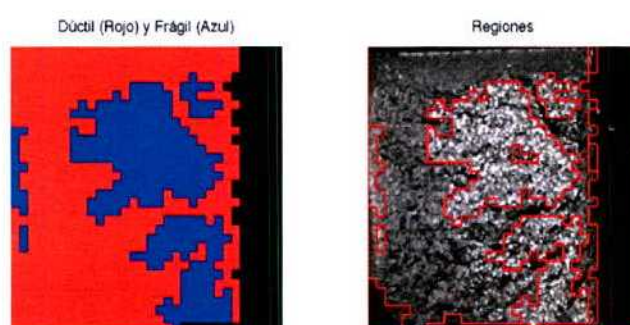


Figura V.9. Fractografía para la muestra FA 93 para la temperatura de 0 °C. La segmentación indica en rojo a la fracción dúctil que corresponde $fd (\%) = 65 \%$

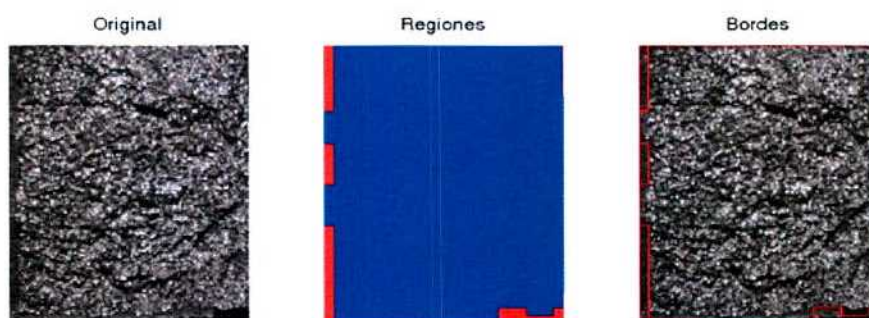


Figura V.10. Fractografía para la muestra FA 93 para la temperatura de -17 °C. La segmentación indica en rojo a la fracción dúctil que corresponde $fd (\%) = 4.5 \%$

V.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes por TEM fueron obtenidas usando un equipo CM 200 Philips en el Centro Atómico Bariloche. En la figura V.11 se observa la notable aparición de precipitados producto de la irradiación.

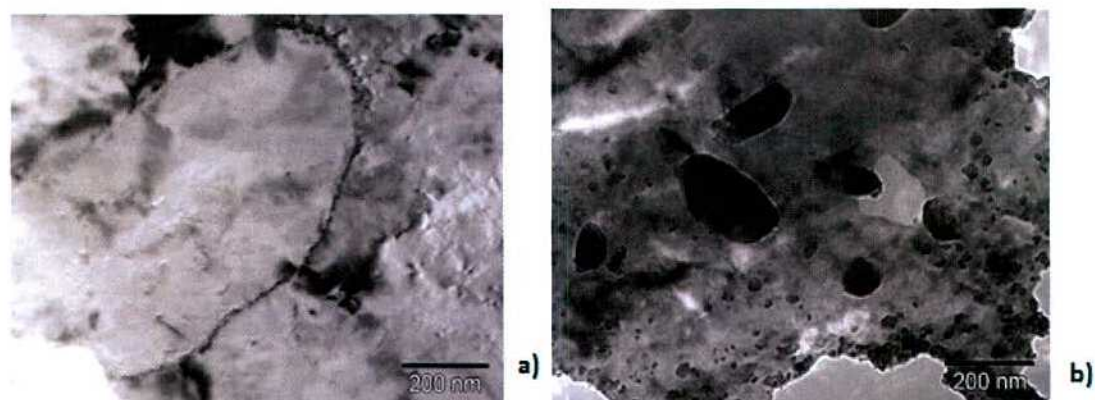


Figura V.11: a) Muestra no irradiada. b) Muestra irradiada con un FA 93.

El análisis por EDAX indica que se trata de precipitados ricos en Mn, Ver Figura V.20 y V. 21

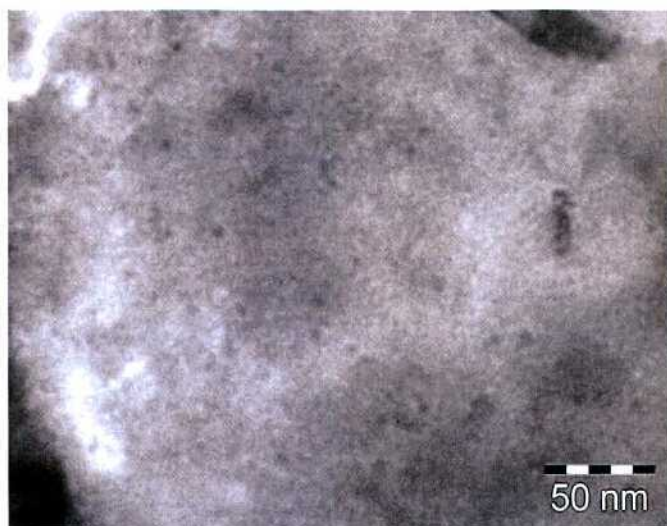


Figura V.12: Microscopía electrónica de transmisión de una muestra sin irradiar

La Figura V.12 muestra la imagen por TEM de una muestra no irradiada y la Figura V.13 las imágenes para una muestra a) con el FA 93, y b) para una muestra con el FA 186.

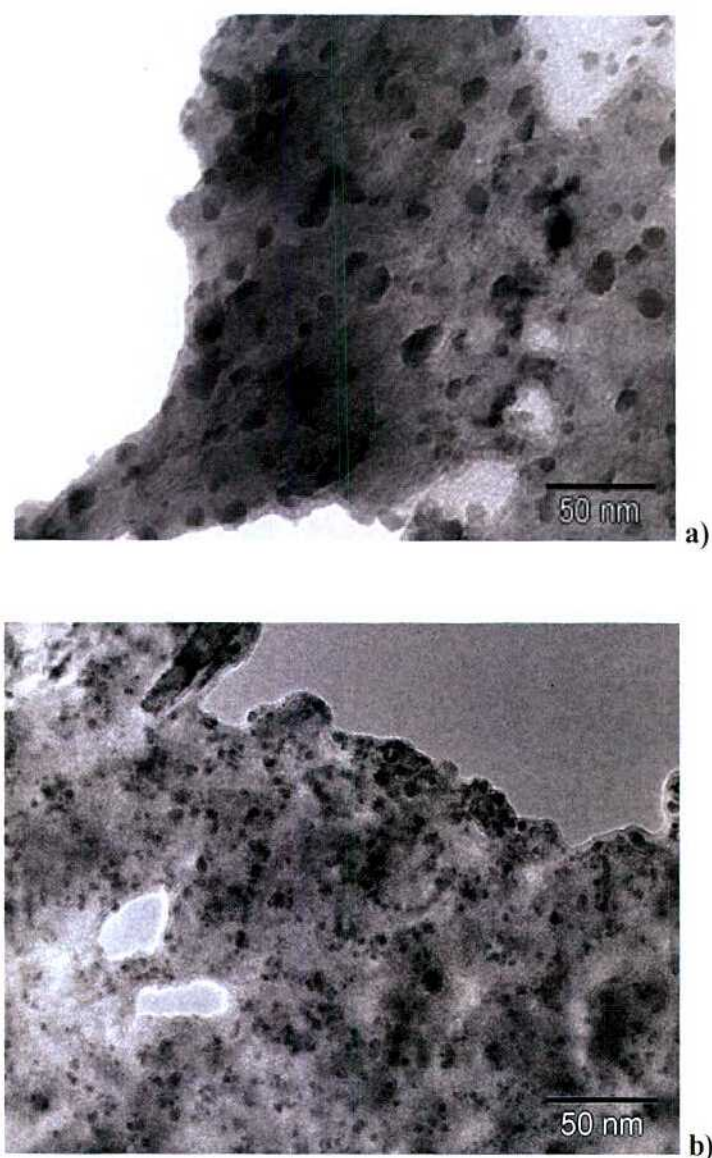


Figura V.13. Microscopía electrónica de transmisión de muestras a) irradiadas con FA= 93 y b) irradiadas con FA= 186.

Los precipitados en las muestras irradiadas muestra un aumento de tamaño para las muestras con menor factor de avance. Esta diferencia da cuenta del proceso de nucleación y crecimiento durante la irradiación, ya que las muestras con FA= 93 se irradiaron durante más tiempo que aquellas con un FA = 186.

Usando el programa comercial Gatan Digital Micrograph se analizó la morfología y distribución de los nanoprecipitados observado en las imágenes por TEM y sintetizado en la tabla V.5.

Se observa de las figuras que en la muestra que se irradió con FA= 186, la distancia media entre precipitados dp_{186} es de $\sim 7\text{nm}$, mientras que en la muestra con FA= 93, dp_{93} es de 25nm . Sus tamaños medios característicos son $D_{186} \sim 5\text{nm}$ y $D_{93} \sim 8.5\text{nm}$.

En el caso de la muestra irradiada con un FA= 93, para un flujo de $1.85 \times 10^{15} \text{ n m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, la sobreconcentración de vacancias por encima del equilibrio termodinámico permite la formación de precipitados de mayor diámetro.

Tabla V.5 – Diámetro medio (D) y distancia media (d_p) entre precipitados.

	FA	D [nm]	d_p [nm]
Primer conjunto	186	5 +/- 1	7 +/- 1
Segundo conjunto	93	8.5 +/- 2	25 +/- 4

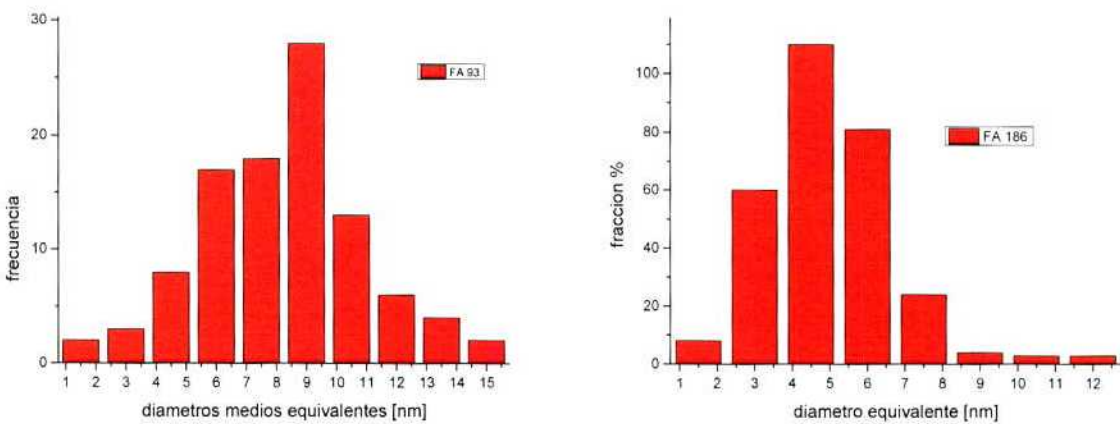


Figura V.14 Histogramas con la distribución de tamaños de precipitados

Los nanoprecipitados ricos en Cu-Mn, reportados en la Figura V.13, se comportan de modo similar a los defectos en la matriz producidos por la irradiación, bloqueando el avance de las dislocaciones en función de su tamaño y distancia de separación. Es importante señalar que la temperatura de irradiación permite la recuperación parcial de los aglomerados de defectos creados por irradiación (SMD), mientras que los precipitados no desaparecen y poseen una estructura que depende del flujo neutrónico.

V.4.1 Medición de la distancia entre planos con imágenes TEM

A partir de las imágenes de microscopía de transmisión es posible medir la distancia entre planos de los precipitados que en este caso se determinó que eran enriquecidos en Mn. Para ello se debe digitalizar un perfil de intensidades y medir la separación entre franjas oscuras en una imagen TEM.

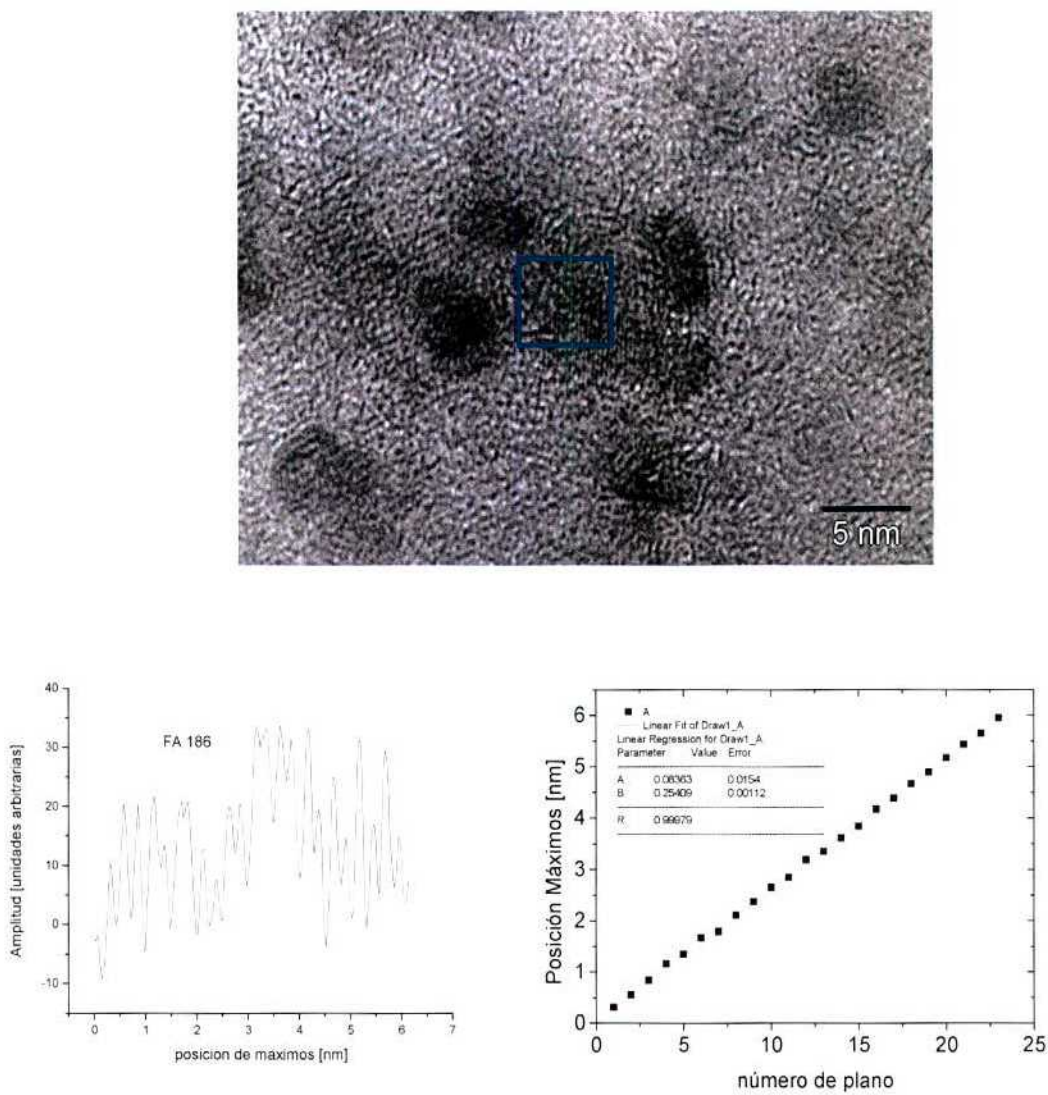


Figura V.15: Imagen TEM de un precipitado rico en Mn para un FA= 186. Perfil de intensidades obtenido, y posición de los máximos del perfil de intensidad en función del número de plano.

Se muestran los casos de las micrografías de las Figuras V.15 y V.16 con su perfil de intensidades. Para obtener la distancia entre planos se grafica la posición del máximo (o mínimo) en función del número de plano. A partir de la pendiente del gráfico se obtiene la distancia entre planos ($d = \frac{x_m}{n_{plano}}$). Por ejemplo, para la para la muestra con FA = 186 se obtiene una distancia entre planos de 0,25 nm y para muestra con FA = 93, de 0,31 nm.

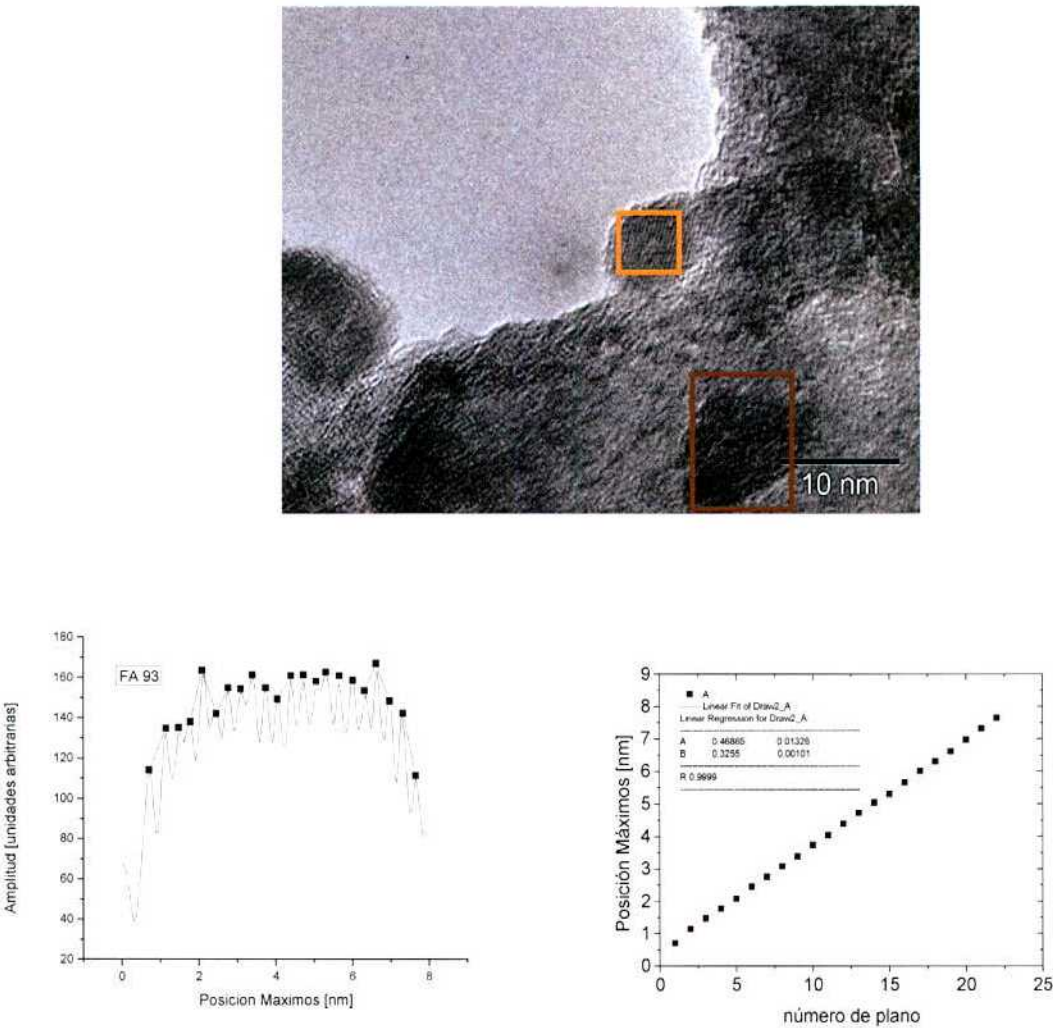


Figura V.16: Imagen TEM de un precipitado rico en Mn para un FA 93. Perfil de intensidades obtenido y posición de los máximos del perfil de intensidad en función del número de plano.

En la Figura V.17 se observa una imagen de difracción en campo oscuro en donde se da cuenta de que los precipitados tienen estructura cristalina. Las diferencias en los parámetros de red son coincidentes con la diferencia en composición que existe entre los

precipitados preexistentes (carburos ricos en Mo observado en la Figura V.18 y V19) y los precipitados ricos en Mn correspondientes a ambos FA, como se indica en las Figuras V.20 y V.21.

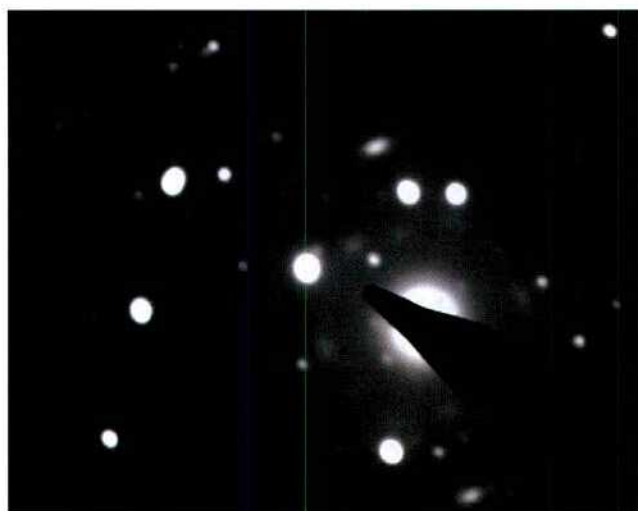


Figura V.17: Imagen de difracción de electrones en campo oscuro para precipitados ricos en Cu-Mn en hojuelas con FA = 186.

La composición de los precipitados a través de análisis por EDAX se muestra en los gráficos V.19 – V.21 en donde aparecen precipitados enriquecidos en Mn en el material irradiado.

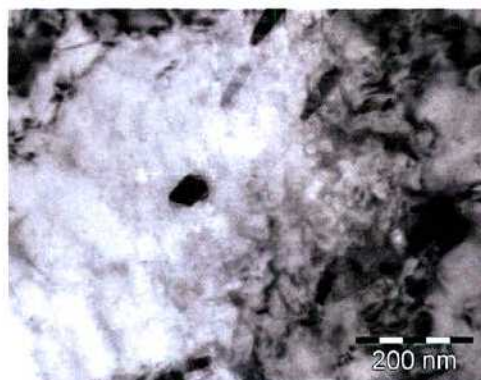


Figura V. 18: Se observa un carburo preexistente en la muestra no irradiada

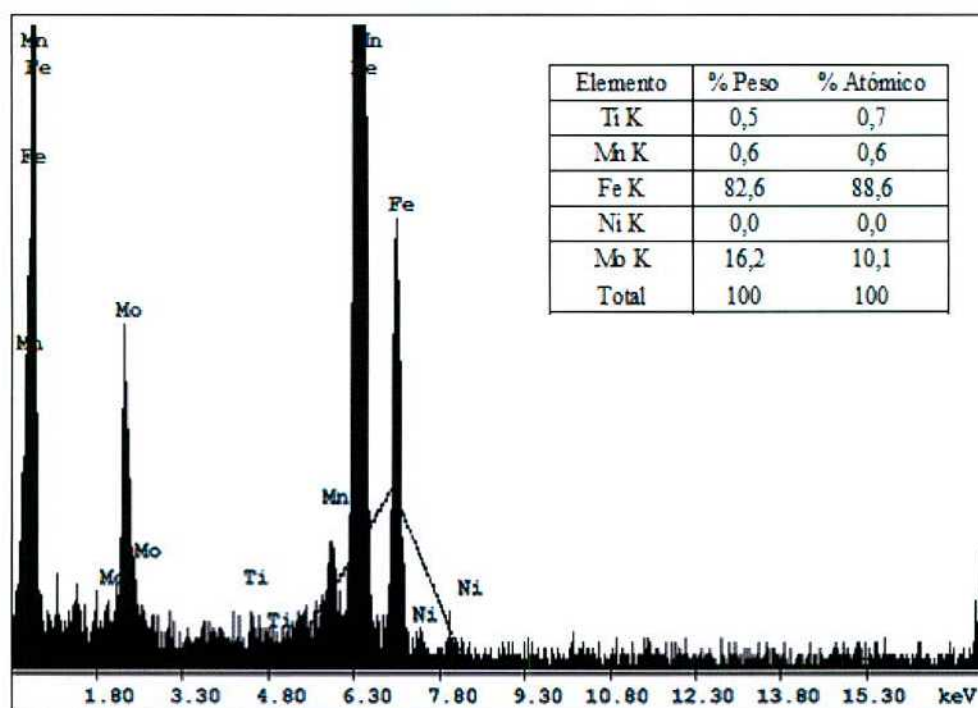


Figura V.19. EDAX en precipitados pre- existentes en hojuelas no irradiadas

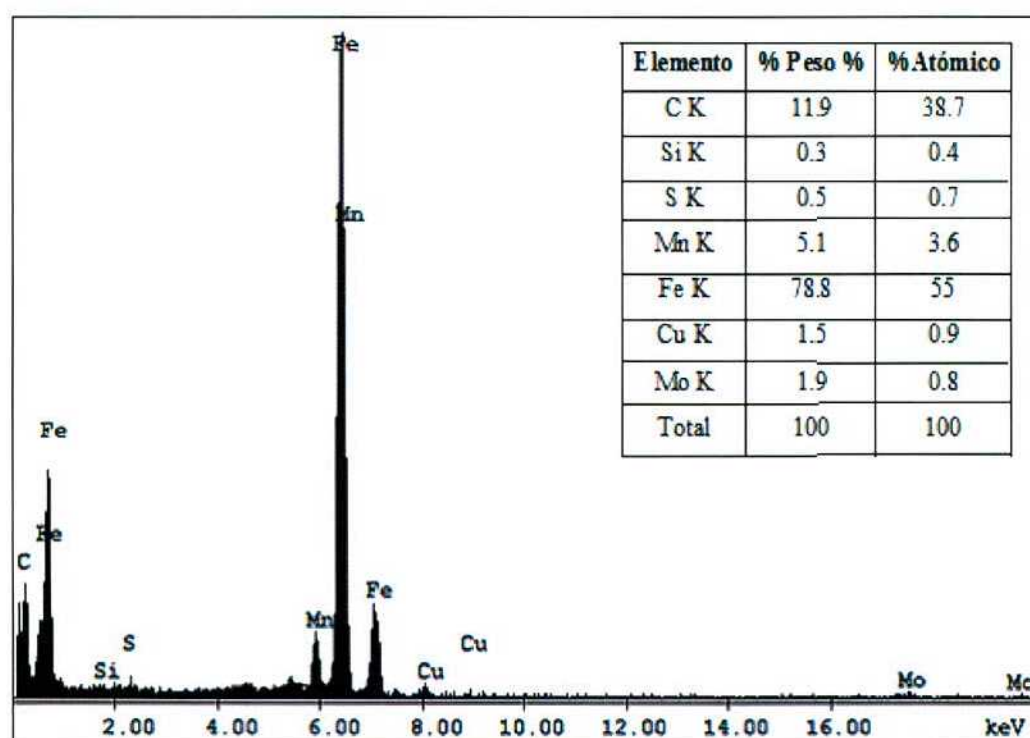


Figura V.20: EDAX en precipitados en hojuelas irradiadas con FA = 186

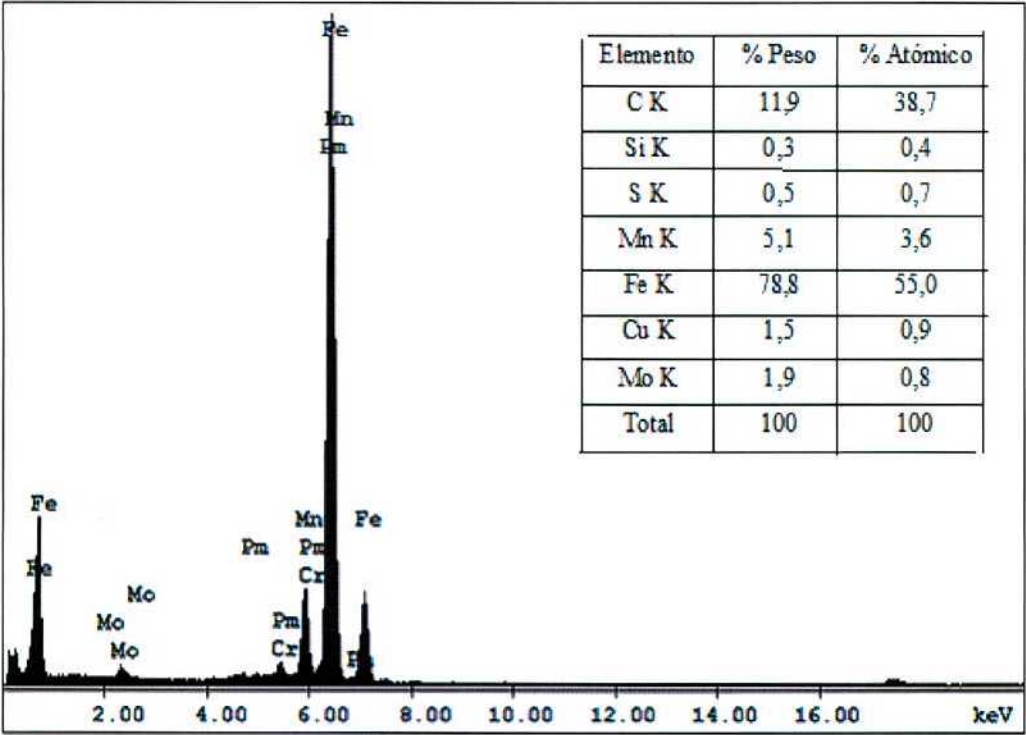


Figura V.21: EDAX en precipitados en hojuelas irradiadas con FA = 93

V.5 Resultados de los análisis por magnetometría

Las magnetometrías DC se llevaron a cabo en láminas delgas (hojuelas) y en polvos. Los estudios en hojuelas se realizaron en el plano y perpendicular al plano del campo magnético.

En la figura V.22 se observa la curva de magnetización del material no irradiado con un campo magnético creciente hasta 100 Oersted,

La figura V.23 muestra los ciclos de histéresis magnéticos de las tres muestras (no irradiado, FA = 93 y FA = 186). Las mediciones se realizaron con el campo magnético en el plano de las muestras y con el campo magnético perpendicular al plano de la muestra.

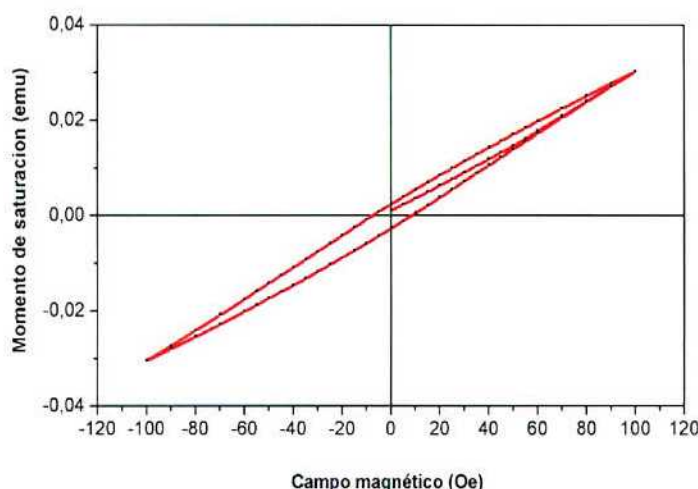


Figura V.22 Curva de magnetización del acero SA 508 clase 3 con campo magnético aplicado creciente hasta 100 Oe

Cuando se compara la muestra no irradiada con ambas muestras irradiadas se observa (en ambas configuraciones espaciales) que el magnetismo de saturación M_{SAT} decrece notablemente con la irradiación neutrónica, y una cantidad menos significativa en las muestras correspondientes al FA 93. Esta disminución (del orden de un 30%) podría explicarse por la presencia de los aglomerados de defectos o daño en la matriz (SMD) producidos en las cascadas de desplazamientos, que provoca una descomposición o degradación del magnetismo itinerante del material⁷⁸.

El comportamiento en ambos casos muestra que la distribución de nanoprecipitados dificulta el movimiento de las paredes magnéticas. El proceso de nucleación y crecimiento de los mismos durante la irradiación genera que, con distintos factores de avance en la irradiación, la distribución de tamaños de los nanoprecipitados se vea modificada. Sin embargo, con las medidas de magnetización no es posible discernir de qué manera los cambios en la distribución de precipitados (tamaño y distancias medias) interviene en el movimiento de las paredes de dominio.

Se observó que la creación de nanoprecipitados ricos en Cu - Mn (CRP) provocan el cambio de forma de los ciclos de histéresis magnéticos, y los defectos en la matriz cristalina (SMD) creados por la irradiación modifican el magnetismo de saturación.

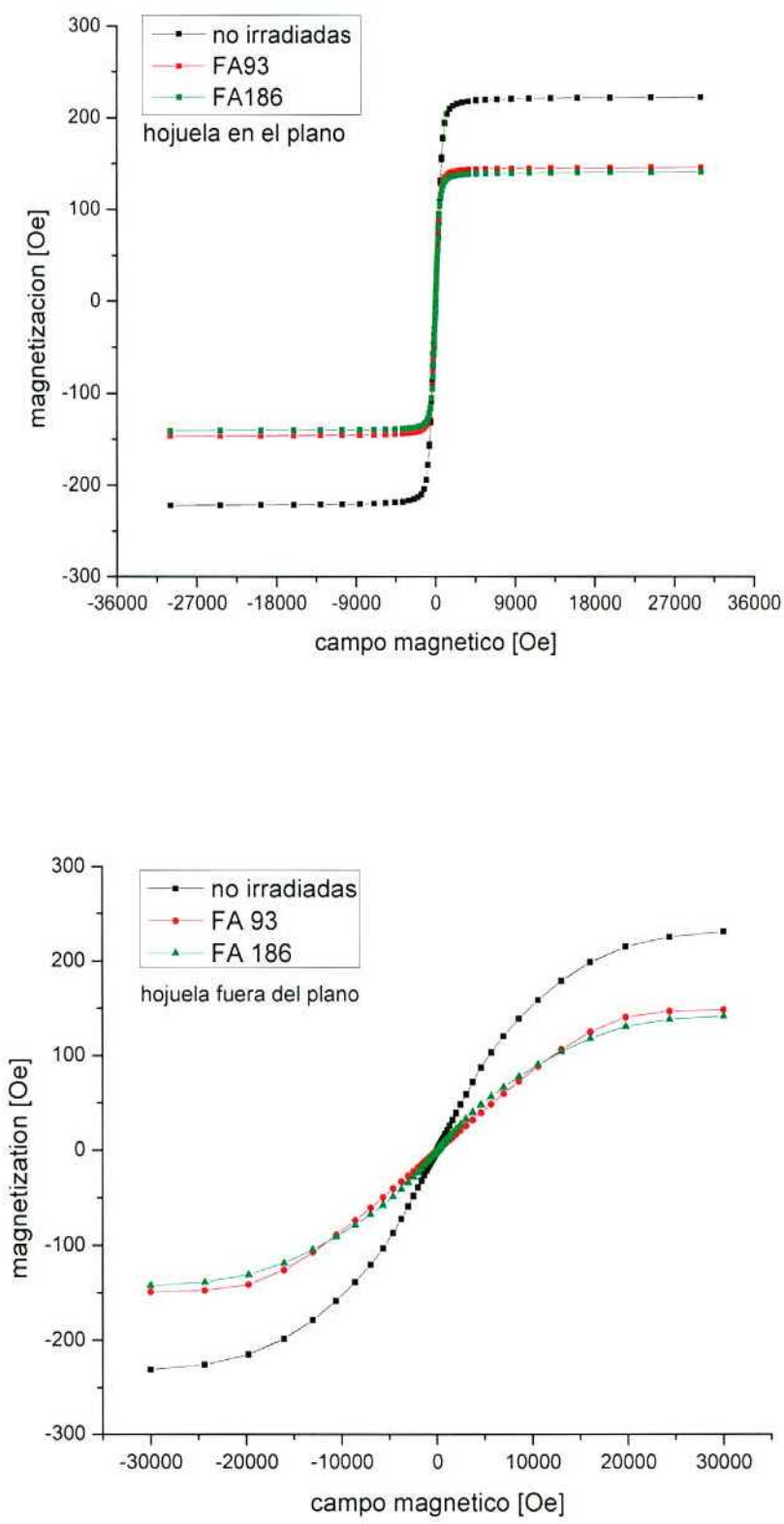


Figura V.23: Ciclo de histéresis principal del Acero A508 cl 3 medido en el plano (arriba) y perpendicular al plano (abajo).

El campo coercitivo es la propiedad más sensible que caracteriza a los materiales ferromagnéticos. El campo coercitivo aumenta cuanto mayor es el contenido de defectos y también cuando aumentan las tensiones internas. El campo coercitivo (H_c) está relacionado con la tortuosidad de la trayectoria de las paredes de dominio.

Existen antecedentes en el estudio de la relación entre las propiedades magnéticas y las nanoprecipitados favorecidos por irradiación ricos en Cu-Ni-Mn en los RPR^{79 80 81}.

Los estudios magnéticos de la variación del campo coercitivo tanto por el método de muestra vibrante como por resonancia ferromagnética (RFM) pueden dar cuenta de la inhomogeneidad creada por la distribución de precipitados.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que superando un determinado valor de campo magnético aplicado se pueden sortear los obstáculos para el movimiento de las paredes magnéticas, ocultando la influencia de los nanoprecipitados producto de la irradiación; por lo tanto, deberá existir un umbral de campo magnético por encima del cual el efecto de la irradiación no se observará. Entonces, con el fin de estudiar las diferencias entre los diferentes FA, se estudiaron los lazos menores de histéresis^{80 82}, es decir, sin superar el umbral de campo aplicado.

Como se describió en la parte experimental, para este estudio se aplicaron ciclos crecientes: primero se aplicó a la muestra un campo magnético desde 0 hasta 50 Oersted para luego desmagnetizar la misma con un campo de -50 Oersted y así producir un ciclo de histéresis; allí se obtuvo un valor del campo coercitivo; luego esto se realizó para cada uno de los siguientes campos 100, 200, 500, 1000, 2000 y 3000 Oersted.

Se obtuvo la dependencia de H_c con H_{max} que se muestra en la Figura V.24. Una primera mirada muestra un mayor valor de H_c para las muestras irradiadas, confirmando la hipótesis planteada párrafos arriba.

El hecho de que H_c para la muestra con FA = 93 es menor que la correspondiente a la muestra con FA = 186 se puede explicar mediante la comparación de los resultados con las imágenes de TEM de la Figura V.13.

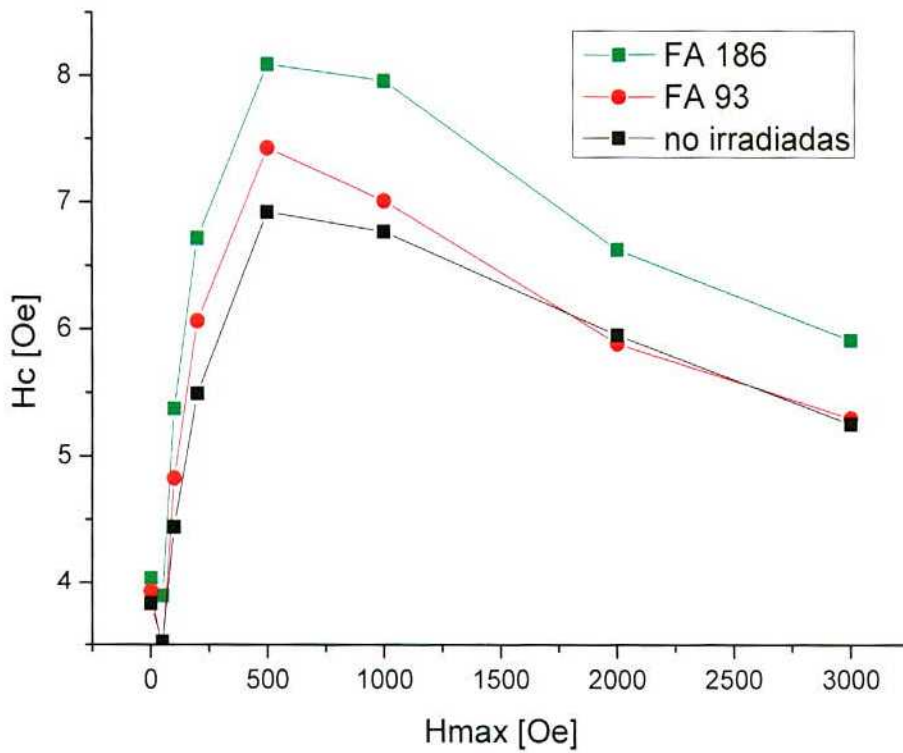


Figura V.24. Curva de comportamiento magnético en láminas delgadas

En el caso de $FA = 93$, la presencia de grandes precipitados separados por una distancia relativamente larga entre ellos deja espacio suficiente para el paso de las paredes de dominio, mientras que la distancia es más pequeña para los precipitados correspondientes al $FA = 186$, que están más cerca uno del otro, formando una barrera casi continua que impide el movimiento de la pared de dominio.

Un comportamiento intrigante se observó en la tendencia de todas las mediciones para la que la explicación en la actualidad no está clara: H_c muestra un valor máximo para $H_{max} \sim 500$ Oe y luego disminuye si aumentan aún más H_{max} . Se necesitan más estudios para aclarar este punto.

Los abruptos cambios en M_{sat} se observan entre las muestras irradiadas y las no irradiadas; el H_c de magnetometría ha demostrado ser altamente sensibles a la distribución espacial de los precipitados. Una comprensión más profunda se puede lograr mediante el

análisis de cómo la inhomogeneidad creada por esa distribución puede afectar al movimiento de paredes de dominio; esto se analizó a través de la resonancia ferromagnética (RFM).

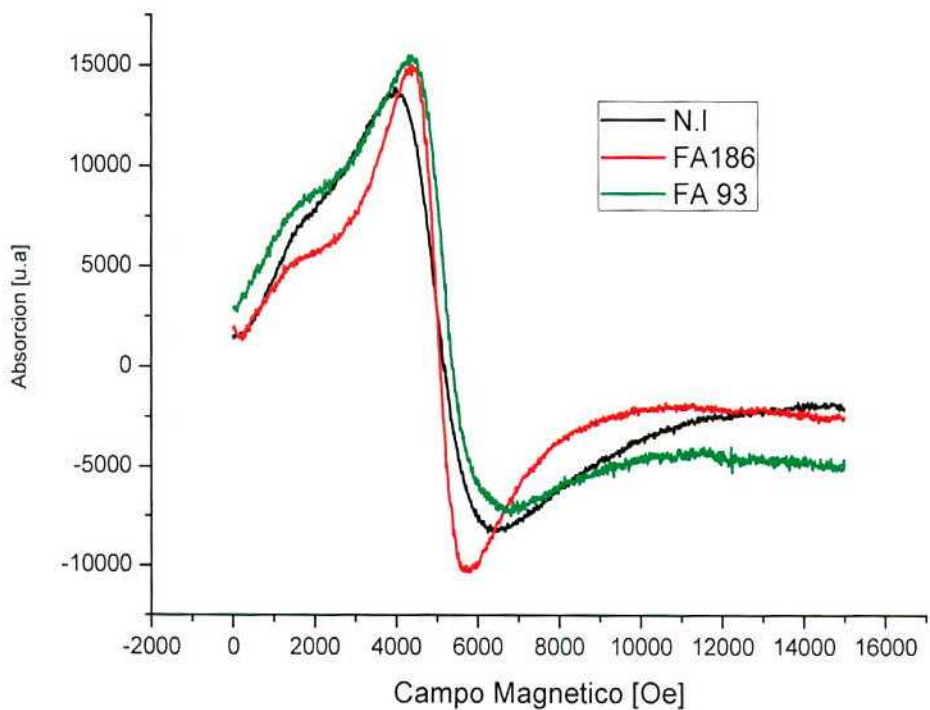


Figura V.25: Espectro de resonancia ferromagnética (RFM)

En la figura V.25 se presenta una curva típica de RFM medida en banda X para las tres láminas delgadas con el campo aplicado en el plano de la hojuela. El valor del campo de resonancia H_r se determina por el cruce por cero de la derivada segunda de la energía absorbida en función del campo magnético aplicado. El ancho de línea ΔH , se calcula como la distancia entre los picos de la curva de absorción.

La Figura V.26 muestra el ancho de línea de los espectros de RFM para las muestras estudiadas, como una función del ángulo entre el campo magnético aplicado externamente, H_{ext} , y la superficie de la muestra. Las curvas muestran el comportamiento típico de las películas ferromagnéticas. El ancho de línea aumenta cuando el ángulo se aproxima a 0° (el campo aplicado perpendicular al plano de la película) como se espera para películas policristalinas. Para entender esto, hacemos un breve resumen de los principios de la física de RFM.

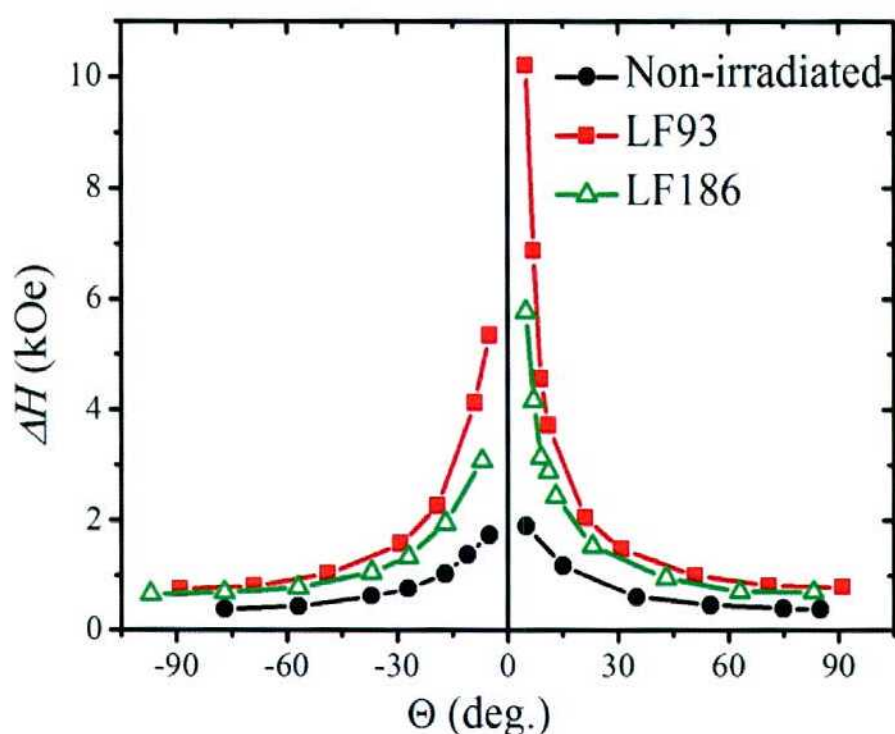


Figura V.26 Curva de resonancia ferromagnética (RFM)

En las láminas delgadas, en el estado remanente, la magnetización se encuentra en el plano de la película con el fin de reducir la energía magnetostática. Si un campo magnético se aplica fuera del plano de la película, la magnetización de la muestra tenderá a alinearla a la misma. Entonces, el ángulo de equilibrio para la magnetización será el resultado de la competencia entre la fuerza y el ángulo del campo aplicado, el factor de desmagnetización y la magnitud de magnetización⁸³.

Las condiciones de equilibrio para la magnetización intervienen en forma relevante para obtener el campo de resonancia, H_r . En nuestro caso, los valores de los anchos de línea observados están relacionados con la ampliación de los espectros de H_r , que se relaciona con las inhomogeneidades magnéticas presentes en las muestras. En los experimentos, midiendo un rango continuo de H_r , se observó que los efectos debido a las inhomogeneidades que presentan las muestras se incrementan cuando se acerca H_{ext} a 90° y los anchos de línea se vuelven más grandes.

Como se mencionó anteriormente, las tres muestras muestran el mismo comportamiento en función del ángulo polar. Sin embargo, ΔH para un ángulo dado es diferente para las tres muestras, es decir, ΔH para la muestra no irradiada es siempre menor que la de los irradiados. Entre las muestras irradiadas, la FA = 93 es el que tiene mayor Hr. Por ejemplo, si tomamos $\Theta_H = 90^\circ$, Hr (no irradiado) = 0,39 kOe, Hr (FA = 186) = 0,72 kOe, Hr (FA = 93) = 0,82 kOe. Como se ha indicado en el párrafo anterior, el ancho de línea surge principalmente por las inhomogeneidades que inducen la variación local de la magnetización a lo largo de la muestra.

Dentro de este contexto, los resultados para la muestra no irradiada son consistentes con el hecho de que su estructura es más homogénea que la de los irradiados. También, para el FA menor, el efecto de las inhomogeneidades parece aumentar, situación que acuerda con las imágenes de TEM de la Figura V.13. En este sentido, se puede argumentar que la irradiación neutrónica provoca cambios locales en la magnetización a lo largo de la muestra, que se relacionan con las variaciones microestructurales.

En las micrografías TEM, podemos observar cómo el tamaño del precipitado se incrementó por mayores tiempos de irradiación. Los precipitados de mayor tamaño pueden conducir a un comportamiento más inhomogéneo y mayores cambios de magnetización en el orden local. Esto se puede entender si se tiene en cuenta la función del parámetro magnético llamado longitud de intercambio (le). Este parámetro da una distancia máxima en que se detecta un cambio en el estado magnético.

Centrándose en la muestra, le da la distancia alrededor de un solo agregado, donde se perturba el valor de magnetización debido a la presencia de tal agregado. En particular, los precipitados son la razón principal para el cambio de magnetización. En los materiales ferromagnéticos, como el que se estudió en el presente trabajo, le es de alrededor de 2 a 3 nm⁶²

Si tenemos en cuenta la distancia media entre los precipitados, es posible relacionar las micrografías TEM con el ancho de línea medido por RFM. La ausencia de precipitados visibles en la muestra no irradiada implica que la magnetización es homogénea y, como es de esperar, el ancho de línea RFM es el más pequeño de todas las muestras. Cuando el proceso

de irradiación se establece, los precipitados crean áreas locales en las que cambia la magnetización.

La cantidad de material alrededor de los precipitados está relacionado con el cambio de magnetización dado por el factor de intercambio le . Por un lado, para la muestra con $FA = 93$, D_p (25 nm) es mucho más grande que le . Esto lleva al material a presentar regiones bien diferenciadas con diferente magnetización, es decir, regiones con las distancias a los precipitados más pequeñas que le y regiones con distancias mayores que le , o sea, inhomogeneidades en la magnetización.

Por otro lado, para la muestra con $FA = 186$, D_p (5nm) es del mismo orden que le . Esto hace que todo el material ferromagnético se comporte como un único precipitado. En este sentido, no están bien determinadas las regiones de magnetización local diferente y, en promedio, las fluctuaciones de la magnetización a lo largo de la muestra se reducen con respecto a las muestras de $FA = 93$. Por lo tanto, la señal de absorción esperada para el $FA = 186$ debe ser más estrecha que la medida para el $FA = 93$, como se observa en los resultados.

En la Figura V.27 se muestra la curva de magnetización para las muestras irradiadas pero en forma de polvo.

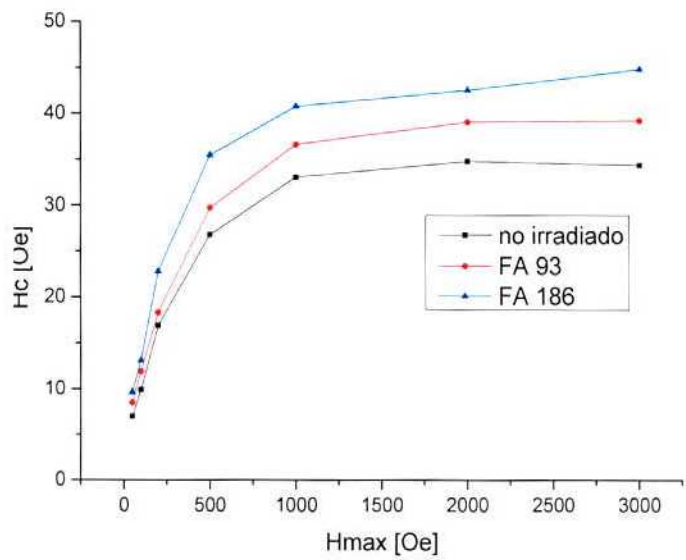


Figura V.27 Curva de comportamiento magnético para muestras en polvo

Este trabajo se realizó como primer ensayo previamente al realizado con hojuelas⁸⁴. En la curva se mantiene la misma tendencia observada para las láminas delgadas de la Figura V.24, pero desaparece la caída en el valor de H_c . Este es un tema que merece un estudio detallado en relación a las anisotropías magnéticas.

Se ve entonces que los análisis magnéticos coinciden con lo observado por TEM. Tanto las variaciones en el campo coercitivo como los resultados de ancho de línea en los ensayos de RFM, muestran la diferencia de los estados metalúrgicos del acero para las distintas velocidades de irradiación.

V.6 Resultados de las técnicas nucleares aplicadas

V.6.1 Resultados de Espectrometría Mössbauer

El efecto Mössbauer es excelente en cuanto a la posibilidad de determinar el estado químico de la sonda con una precisión notable. Por medio de las interacciones hiperfinas permite el estudio del entorno electrónico, químico y cristalino del átomo resonante. Cada sólido que tenga un isótopo Mössbauer tendrá un espectro Mössbauer característico del que se pueden deducir, complementariamente con otras técnicas, sus propiedades magnéticas, químicas y cristalográficas⁸⁵.

Los espectros Mössbauer se levantaron a temperatura ambiente en geometría de transmisión. Para los absorbentes se confeccionaron muestras en polvo. Los valores de CI se tomaron respecto del de Fe metálico a temperatura ambiente.

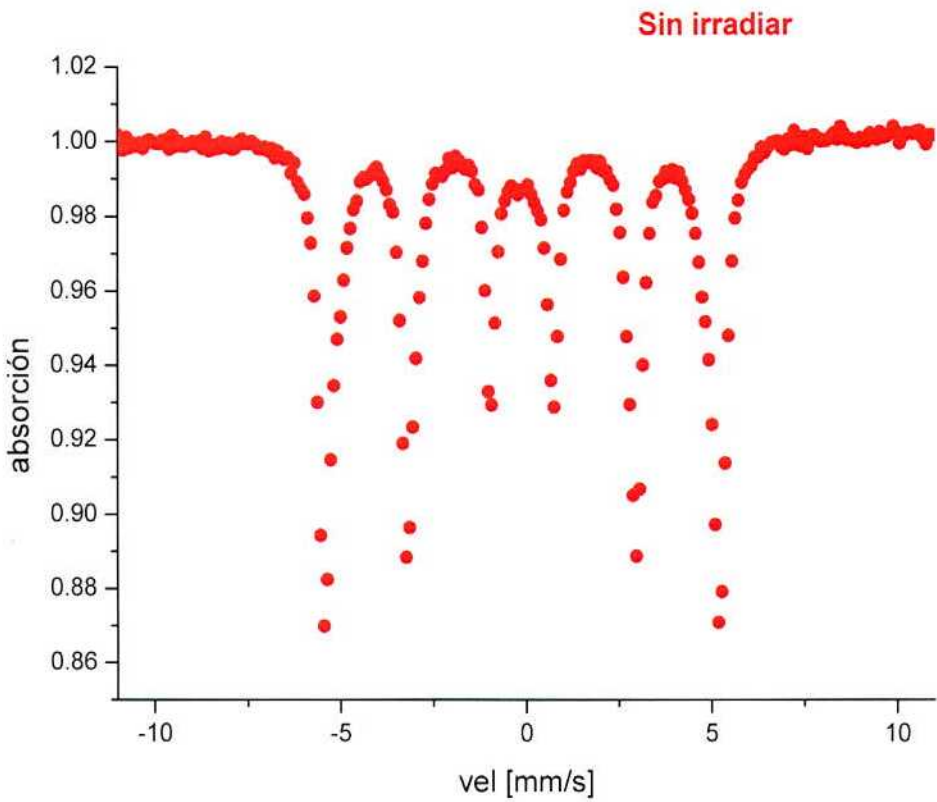
En la Figura V.28 se observan los espectros Mössbauer de la muestra sin irradiar y luego de las dos irradiaciones neutrónicas para FA 186 y FA 93.

En todos los casos se observa el típico espectro para este tipo de aceros de baja aleación. Los ajustes se llevaron a cabo con una distribución de campos magnéticos hiperfinos para la matriz (d), con CI y 2ϵ fijos en 0 mm/s, un sexteto (S) con campo magnético hiperfino de alrededor de 19-20 T que estaría asociado con la presencia de cementita aleada⁸⁶ y un

doblete para el caso de la muestras sin irradiar y FA 93 (*D*) y dos dobletes en el caso de la muestra FA 186 (*D1* y *D2*).

La distribución con campo magnético hiperfino promedio de alrededor de 32.9 T presenta máximos relativos en alrededor de 33 y 31 T correspondientes a átomos de Fe en una matriz de Fe puro que no están rodeados por átomos de aleantes en sus capas de primeros vecinos en el primer caso, y a la influencia de elementos aleantes como primeros o segundos vecinos de los átomos de Fe en el segundo caso⁸⁷.

Los parámetros hiperfinos de la distribución prácticamente no varían comparando las muestras irradiadas con la muestra sin irradiar, sin embargo su área relativa respecto de los otros subespectros, disminuye para la muestra FA 186 (ver Tabla V.7).



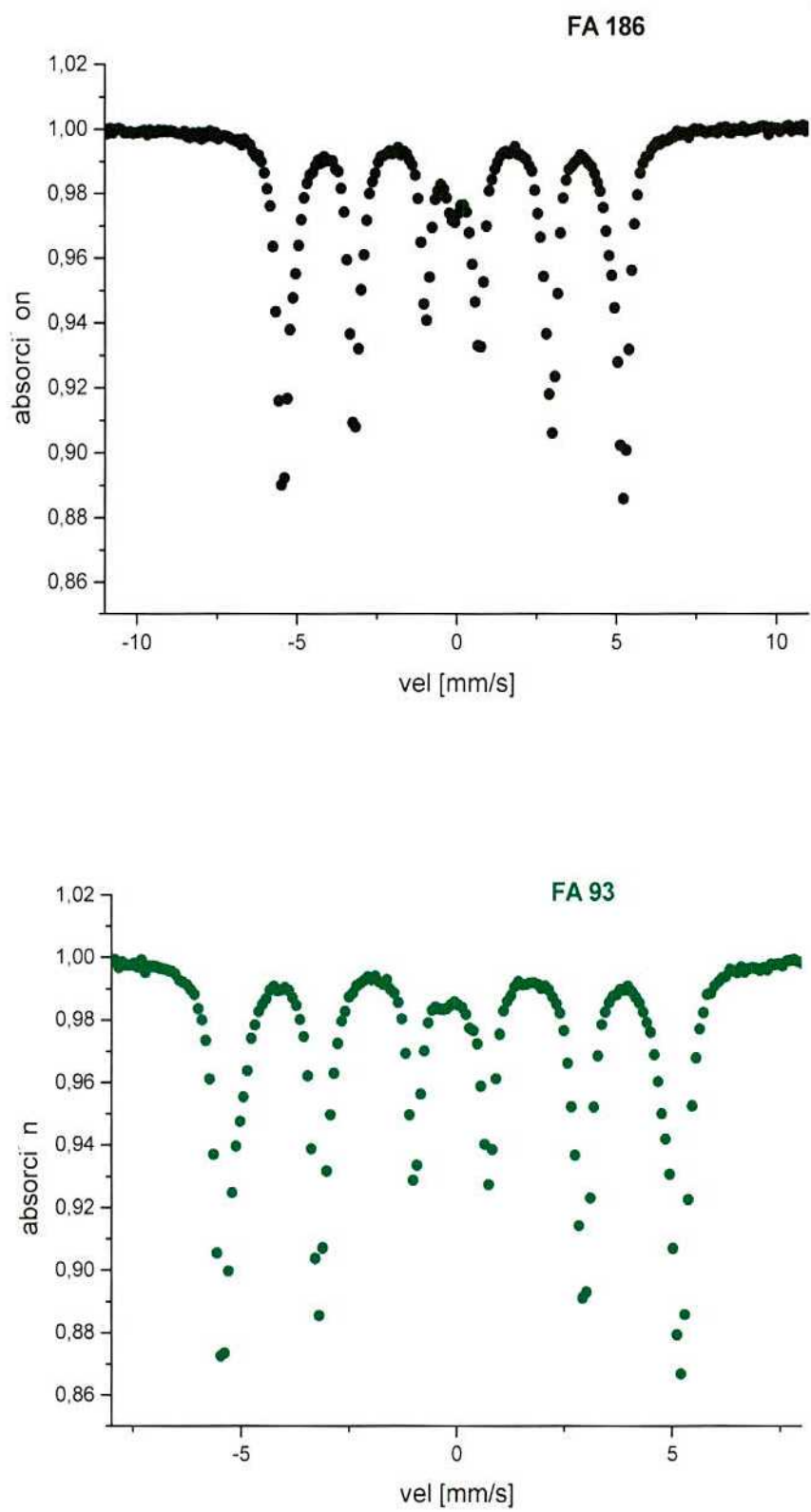


Figura V.28: Espectros Mössbauer para las muestras no irradiadas, irradiadas con FA 186 y con FA 93.

La muestra irradiada con FA 93 no presenta ese comportamiento. En realidad el espectro es prácticamente igual al correspondiente al de la muestra sin irradiar.

Los tres espectros superpuestos se observan en la figura V.29.

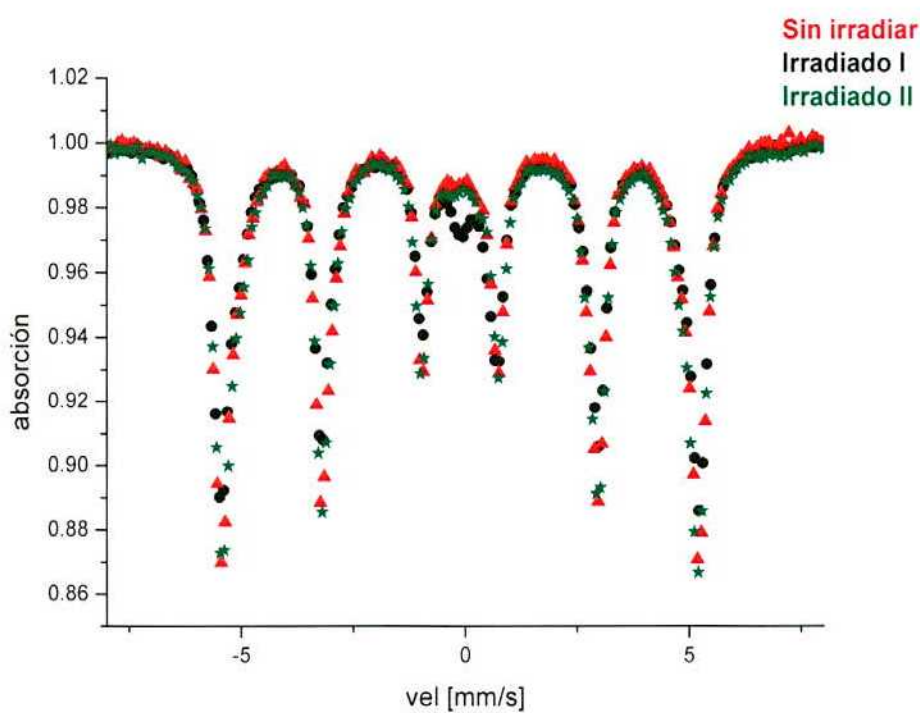


Figura V.29: Espectros Mössbauer para las muestras no irradiadas (rojo), irradiadas con FA 186 (negro) y finalmente con FA 93(verde).

Con la irradiación, átomos como Ni, Mn, Cu, Cr, Mo se vuelven móviles y precipitan en forma de carburos y/o agregados de elementos aleantes. Esto se visualiza en el cambio de áreas relativas mencionado en el párrafo anterior y podría explicarse como una migración de elementos aleantes e impurezas cercanas a la matriz ferrítica pura. Como resultado la porción paramagnética, relacionada con algunos precipitados, aumenta (ver parte central del espectro correspondiente al material irradiado con FA 186 en contraste con el espectro correspondiente al material sin irradiar).

Sin embargo la muestra irradiada con FA 93 no presenta ese comportamiento. En realidad el espectro es prácticamente igual al correspondiente al de la muestra sin irradiar.

Se habló más arriba de precipitados con carácter ferromagnético del tipo cementita aleada⁶⁹ representados por un sexteto. Si bien el análisis de la parte central de los espectros (dobletes) se ve dificultada por su escasa proporción frente a la mayoritaria matriz, podría decirse que los dobletes utilizados en los ajustes estarían dando cuenta de la presencia de nanoprecipitados de tipo $(Fe_{1-x}Mn_x)_3C$ con distintas concentraciones de Mn - unos pobres y otros ricos en Mn. A pesar de ser precipitados del mismo tipo que los mencionados en primera instancia como ferromagnéticos, su tamaño del orden de pocos nanómetros hace que el espectro Mössbauer colapse en un doblete debido al superparamagnetismo^{88 89}.

Esta información es coherente con los resultados reflejados en las imágenes obtenidas por TEM, donde se ve una distribución de tamaños de los precipitados. Además en el espectro Mössbauer de la muestra FA186 se observa claramente que la fracción de nanoprecipitados es mayor que en la muestra FA 93 y esto a su vez se ve en la distribución de tamaños. También el hecho de observar más cantidad de nanoprecipitados en la muestra FA 183 mediante Mössbauer concordaría con los resultados obtenidos mediante magnetometría, ya que esa muestra es la que presenta mayor campo coercitivo.

Tabla V.7: Parámetros hiperfinos para las muestras estudiadas

Muestra	Subespectro	CI	2ε	DC	B _{hf}
		[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[T]
Sin irradiar	d	0	0	-	32.9
	S	0.24	-0.06	-	18.7
	D	0.13	-	0.43	-
FA 93	d	0	0	-	32.8
	S	0.11	-0.21	-	19.9
	D	0.11	-	0.52	-
FA 186	d	0	0	-	32.9
	S	0.05	-0.06	-	20.2
	D1	0.31	-	0.64	-
	D2	0.26	-	0.43	-

V.6.2 Resultados de Espectroscopía temporal positrónica.

En metales y aleaciones los positrones son atrapados por defectos con densidad electrónica menor que la densidad electrónica media de la red cristalina (defectos tipo vacancias o voids); esto es debido a la falta de núcleos positivos en esas zonas. También se localizan en zonas con alta afinidad positrónica como Cu en Fe. La energía E_b de atrape de los positrones en estos defectos es del orden del eV; de manera que, una vez atrapados, los positrones se aniquilan en el defecto.

Tabla V.8: Vidas medias típicas para aceros de RPR.

Material	Vida media [ps]
Fe-bulk	110
Fe-dislocaciones	165
Fe-monovacancia	175
Fe-divacancia	197
Fe- aglomerados 3 vacancias	232
Fe- aglomerados 4 vacancias	262
Fe- aglomerados 6 vacancias	304
VC	99
V, 0.86 Cr,0.09 Mo,0.04 Fe,0.01 C	105
Mo ₂ C	112
MoCrC	116
Mn ₂₆ C ₆	99

Las evidencias experimentales sobre la sensibilidad de los positrones a la presencia de defectos tipo vacancias en metales datan de 1960. El análisis de la información experimental se realiza considerando dos tipos de atrape: a) atrape en sólidos homogéneos, el cual conduce a ecuaciones cinéticas y b) atrape en medios inhomogéneos, que conduce a una ecuación de difusión dependiente del tiempo.

Desde 1985, la espectroscopía por aniquilación de positrones se ha utilizado en varios casos para el estudio de los aceros RPR^{90 91 92}. La técnica de tiempo de vida es un método bien establecido para el estudio de volúmenes libres, defectos en la matriz y la interacción defectos - impurezas en metales. El tiempo de vida de positrones atrapados en vacancias inducidos por la radiación, en precipitados, en dislocaciones o en microvoids es más largo que la de positrones libres en la matriz del mismo material.

En la Tabla V.8 se resumen los tiempos de vida para aceros de RPR^{23 93 94}. El análisis de estos resultados fue posible por la ayuda y colaboración de los Dres. Laura Damonte de la UNLP y Alberto Somoza de la UNICEN. Todos los espectros de vida media positrónica con la substracción de fondo se descomponen en 3 componentes. En la Tabla V.9 se muestran las tres componentes con sus respectivas intensidades. La componente corta (τ_1) y la larga (τ_2), junto con las intensidades relativas de I_1 e I_2 ($I_1 + I_2 + I_3 = 1$) se representan para los distintos factores de avance.

Tabla V.9: Tiempos de vida para distintos factores de avance.

No irradiadas

Componentes	1	2	3
Vida media τ [ps]	110	319	1134
Intensidad	0.76	0.23	0.02

$\langle \tau \rangle = 157 \text{ ps}$

FA186

Componentes	1	2	3
Vida media τ [ps]	104	261	1114
Intensidad	0.51	0.47	0.02

$\langle \tau \rangle = 176 \text{ ps}$

FA93

Componentes	1	2	3
Vida media τ [ps]	101	248	1416
Intensidad	0.52	0.46	0.02

$\langle \tau \rangle = 166 \text{ ps}$

Las componentes temporales τ_3 podrían corresponder a las zonas “desnudas o diluidas”. Se puede observar que la intensidad o probabilidad aumenta un orden de magnitud entre las muestras irradiadas frente a la no irradiada. Las componentes temporales τ_2 se asocian a defectos puntuales y aglomerados de vacancias.

En las muestras irradiadas, el tiempo de vida medio de positrones, aumentó con respecto a la no irradiada; esto es debido a un aumento en la fracción de positrones atrapados en SMD. La componente de mayor vida media (aproximadamente 248-261 ps) refleja el límite superior del tamaño del defecto. Estos valores corresponden a la vida media positrónica en los defectos de pequeño tamaño, es decir, aglomerados de tres y de cuatro vacancias^{95 96 97}, Tabla V.8.

Los valores de $\langle\tau\rangle$ y τ_2 son diferentes entre las muestras sometidas a radiación y las muestras no irradiadas, por lo tanto, podemos concluir que el tipo y el tamaño de los defectos introducidos en la fabricación original del acero A 508 cl 3 y las muestras irradiadas son distintos.

En la muestra irradiada con un FA 186, tanto τ_2 y la correspondiente intensidad I_2 , que refleja la densidad del número de defectos de tamaño pequeño en este caso, es mayor que en la FA 93, lo que podría indicar la existencia de positrones atrapados en los defectos inducidos por la irradiación SMD (aglomerados de tres vacancias y 4 vacancias)⁹⁸.

En cambio, en el FA 93, los valores de $\langle\tau\rangle$ e I_2 disminuyen; probablemente como resultado del incremento de positrones atrapados en los precipitados ricos en Mn (el tiempo de vida de positrones en la mayor parte de Cu es de ~ 110 ps, y en $Mn_{26}C_6$ es de ~ 99 ps)⁹⁹, Tabla V.8. También podría deberse a que con mayor tiempo de irradiación los aglomerados de vacancias incrementan su tamaño por ser poderosos sumideros de defectos puntuales.

CAPÍTULO VI

Discusión

VI.1 Sobre los resultados de las mediciones de variaciones de las propiedades mecánicas.

Según lo descripto en el Capítulo II, la secuencia de eventos que llevan a la fragilización de los materiales sometidos a la radiación neutrónica se puede esquematizar según la Figura VI.1:



Figura VI.1: Esquema simplificado de la secuencia de eventos que llevan al corrimiento de la DBTT por acción de la radiación.

Todos los fenómenos que ocurren en la llamada fase inicial de daño por radiación neutrónica ocurren en tiempos tan cortos que sólo a través de simulaciones se puede tener una idea de la conformación de las distintas configuraciones de defectos. En la Figura VI.2 se muestra la evolución a través de análisis por dinámica molecular de estas configuraciones en material puro.

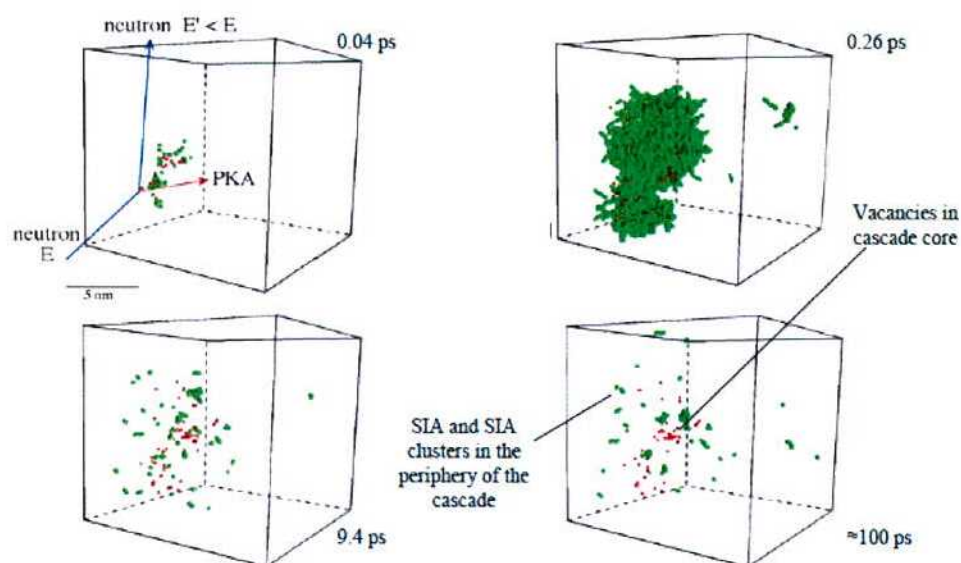


Figura VI.2: Simulación por dinámica molecular de una cascada de desplazamiento en Fe.
Se muestra la evolución de la microestructura generada en 100ps; en verde los intersticiales y en rojo las vacancias¹⁰⁰.

En las etapas siguientes, estos aglomerados formados en la etapa inicial evolucionan por procesos térmicamente activados dando lugar a aglomerados estables, inestables y algunos en forma de burbujas o lazos de dislocaciones (SMD y UMD), como se desarrolló en el Capítulo II.

En el caso de aleaciones como la analizada en esta Tesis la estructura resultante es mucho más compleja ya que entran en juego la asociación entre defectos puntuales y aleantes dando lugar a la conformación de precipitados de diverso tipo, dependiendo de la concentración y las características de la irradiación.

En la Figura VI.3 se observa también, como resultado de análisis multiescala, la conformación de precipitados, enriquecidos en algunos de los aleantes más abundantes en aceros típicos; son los que genéricamente se llaman CRP. Tanto los precipitados como los defectos de matriz se consideran obstáculos para el movimiento de las dislocaciones y dan como resultado el incremento en la tensión de fluencia y en la fragilización.

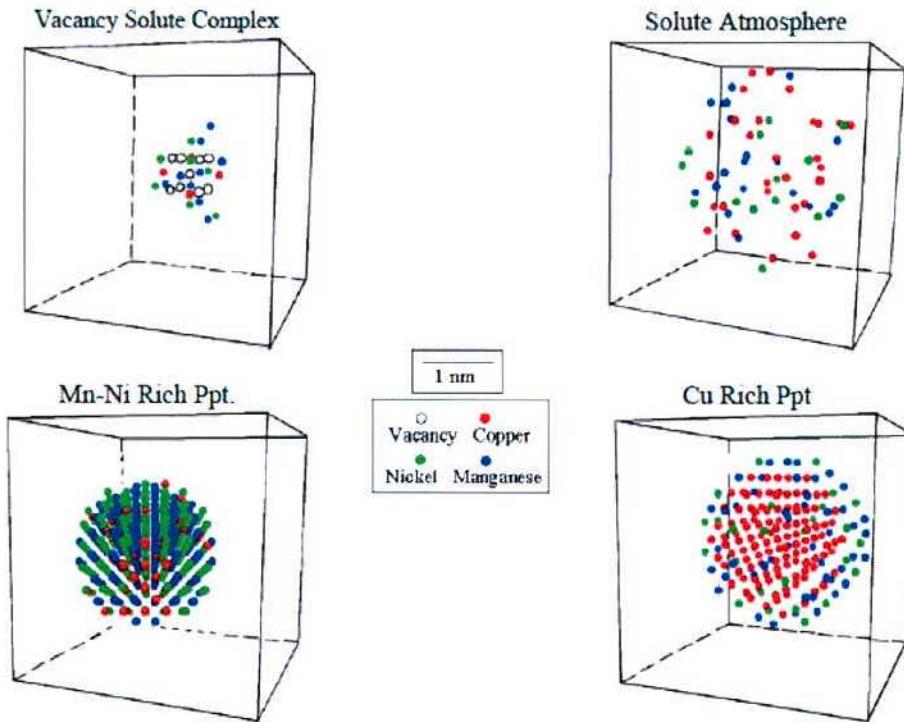


Figura VI.3: Ilustración esquemática de las estructuras a escala nanométrica que contribuyen al endurecimiento y fragilización de los aceros de RPR⁸¹.

Los datos de monitoreo de los programas de vigilancia fijan las condiciones límite para la integridad del RPR en el caso de un choque térmico presurizado (PTS). En esos casos, el criterio límite para los recipientes a presión es el RT_{PTS} (Nil- Ductility Reference Temperature, o temperatura referencia de ductilidad nula), que está asociado con la DBTT. El RT_{PTS} es un valor que condiciona la operación del reactor para que ningún componente del RPR (placas base y soldaduras) lo sobrepase. Desde 1985, en las centrales nucleares de USA, se establece un criterio limitativo sobre la fragilización de un RPR usando como medida la RT_{PTS} . Los lineamientos de guía para calcular la RT_{PTS} son definidos como regla PTS¹⁰¹. Los valores límite de la RT_{PTS} fueron fijados en 132 °C para las planchas y soldaduras axiales de la región perimetral central y en 149 °C para las costuras de soldadura circunferenciales en la región perimetral. Estos valores se utilizan como un criterio limitativo para la operación de la planta hasta el final de su vida útil.

Los resultados mostrados en el Capítulo V de los ensayos mecánicos llevados a cabo bajo condiciones estrictas de fluencia, temperatura y espectro neutrónico, Figura V.1, indican

sin ninguna duda que, con factores de avance menores, el acero A508 cl 3 sufre un corrimiento mayor de la DBTT.

Se observa también en la Figura V.1 una reducción significativa de la energía máxima absorbida. Como ya se mencionó, antecedentes de este comportamiento^{73 74} documentan disminuciones similares en el nivel superior de Energía (USE: Upper Shelf Energy) del orden de 100 Joule.

El cambio en la DBTT sigue siendo el parámetro más utilizado para controlar la degradación del material bajo irradiación. Sin embargo el ensayo Charpy no cuenta con una base formal que permita relacionar un forma univoca el ΔTT con el USE. Existen modelos que acuden a la fractografía cuantitativa¹⁰² para relacionar la superficie de fractura con la meseta superior e inferior de energía absorbida, con el objetivo de conocer la temperatura de transición..

En la Figura V.1 la temperatura de transición a 41 Joule de energía se ha desplazado hacia temperaturas mayores teniendo aproximadamente un ΔTT de 14°C entre el juego de probetas no irradiado y el juego irradiado con un FA= 186 y un ΔTT de aproximadamente 20°C entre ambos juegos de probetas cuando el FA= 93. Estos valores fueron obtenidos siguiendo la formulación de Oldfield⁷² para la representación de las curvas de energía absorbida en función de la temperatura del ensayo.

Los nanoprecipitados ricos en Cu-Mn se comportan de modo similar a los defectos en la matriz producidos por la irradiación, bloqueando el avance de las dislocaciones en función de su tamaño y distancia de separación. Es importante señalar que la temperatura de irradiación permite la recuperación parcial de los aglomerados de defectos creados por irradiación (SMD), mientras que los precipitados no desaparecen.

La estructura de los precipitados depende obviamente de la composición de la aleación pero depende fuertemente de las condiciones de irradiación, específicamente el flujo neutrónico. Este impone una sobreconcentración por encima del equilibrio termodinámico de vacancias que son el vehículo para la difusión de los aleantes. Dependiendo de la temperatura y de la existencia de sumideros la estructura de los precipitados alcanzará un desarrollo a lo largo de la irradiación que condicionará el comportamiento mecánico del RPR.

VI.2 El efecto del espectro neutrónico

Las componentes SMD o UMD son el resultado del bombardeo de neutrones de diferentes energías. Según sus energías los neutrones producen principalmente defectos puntuales (neutrones térmicos) y defectos puntuales más aglomerados de defectos los neutrones epitérmicos y rápidos. Los defectos puntuales pueden aglomerarse en cualquiera de los dos casos, pero las zonas diluidas producidas en las cascadas de desplazamiento no aparecen en el caso de los neutrones de muy bajas energías.

Un aglomerado de defectos no es estable en el sentido que, si bien su origen es atómico como resultado de la constitución de la cascada de desplazamientos, a medida que transcurre el tiempo ($> 10^{-8}$ s) la agitación térmica provoca la migración de puntuales incrementando o disminuyendo las zonas desnudas por el arribo o expulsión de vacancias, e incrementando o disminuyendo los aglomerados de autointersticiales por el arribo o expulsión de éstos. De hecho, si se observa la evolución de los aglomerados de defectos que devienen en lazos de dislocaciones, se ve la importante variación de sus tamaños según progresa la irradiación (UMD).

Los aglomerados tienen una fuerte tendencia al atrape de defectos puntuales, por lo que su tamaño va modificándose según la temperatura, el flujo neutrónico y la presencia de otros sumideros como bordes de grano, dislocaciones e impurezas.

La componente CRP se constituye por la migración de aleantes hacia precipitados preexistentes o por su aglomeración activada térmicamente; depende fundamentalmente de la presencia de vacancias libres ya que en general los aleantes son sustitucionales. Las escalas de tiempo se ajustan aproximadamente con la inversa del número de vacancias por sitio de red, y son más reducidas bajo irradiación que en condiciones, por ejemplo, de envejecimiento térmico, dado que en el primer caso muchas se aniquilan con los intersticiales próximos (pares de Frenkel). Ver un ejemplo por simulación en la Figura VI.4¹⁶.

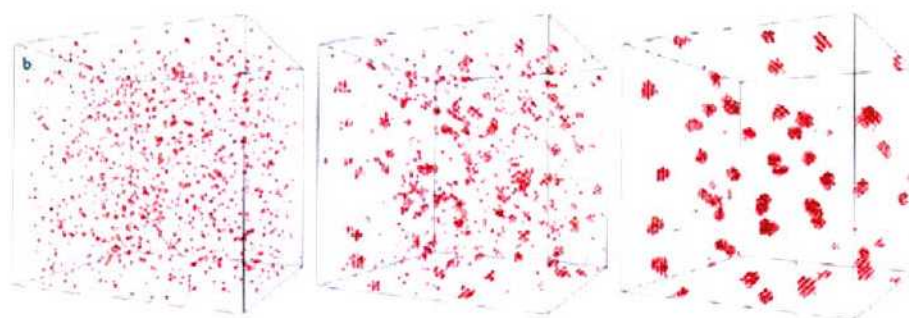


Figura VI.4: Simulación por cinética de Monte Carlo de aglomerados de Cu precipitados en una matriz de Fe a 300°C; está basado en una secuencia de gran n° de saltos de una vacancia con el tiempo.

En el caso de un espectro termalizado (con neutrones con energías dentro del grupo térmico-epitérmico, ver Tabla VI.1) se crean, fundamentalmente, como se dijo, defectos puntuales. Las vacancias ayudan a la migración de los aleantes y desaparecen principalmente por recombinación intersticial-vacancia. El borde de grano y las dislocaciones son puntos de atrape pero su “distancia” respecto a la localización de las cascadas que puedan producirse es relativamente grande. Luego es fácil suponer que las vacancias que no se recombinan están disponibles para que los aleantes se agrupen formando precipitados. También podría pensarse que lejos de los bordes de grano los precipitados deberían ser más grandes ya que las vacancias allí producidas no son absorbidas por los bordes.

En un espectro con estas características el volumen de precipitados constituye la estructura que más puede contribuir a la fragilización.

En un espectro con mayor proporción de neutrones rápidos, la gran concentración de aglomerados (lazos de dislocaciones o voids) es el sumidero preferencial para los defectos puntuales, lo que deja menos vacancias disponibles para la precipitación. Luego, en estos casos, la estructura SMD + CRP es la que contribuye conjuntamente a la fragilización.

A la luz de los resultados obtenidos en probetas de Atucha 1 colocadas en la parte inferior de los canales combustibles, con una preponderancia casi absoluta de neutrones térmicos ($\Phi_t/\Phi_r = 1000$), los resultados indicaron que existía una fragilización tan notable que el recipiente se encontraría en estado crítico, siempre y cuando las condiciones (espectro neutrónico) hubieran sido las mismas³⁵; esto hace pensar en el importante papel de los

precipitados en la fragilización. También indica que no son extrapolables datos obtenidos con diferentes energías neutrónicas.

Los resultados obtenidos en nuestro caso, con una importante componente rápida en el lugar en donde se irradió, indican corrimientos de la DBTT del orden de los 20 °C para unos 10 años de vida del recipiente.

Es un resultado bondadoso con respecto a los resultados de ensayos en otros recipientes a presión en donde los especímenes de vigilancia estaban ubicados en la “belt zone” y en donde existe una combinación de neutrones rápidos y termalizados o lentos ($0 < E_n < 0,1$ MeV) con un nº mayor de éstos últimos que en el caso de nuestras mediciones.

Como resultado de estos análisis se puede decir que la componente rápida, con la conformación de los SMD o UMD contribuye a la absorción de defectos puntuales dejando menos para la precipitación. También se concluye que los precipitados son el factor fragilizante por excelencia, más aún sabiendo, por ejemplo, cómo el contenido de cobre induce una fragilización importante, ver Figura I.2. Sus tamaños y naturaleza dependerá entonces del espectro neutrónico; esta variable se mantuvo constante en los experimentos de esta tesis, por lo que netamente se midió fue el efecto flujo, es decir el factor de avance.

VI.3 El efecto flujo

Esta tesis posiciona la relevancia del efecto flujo dentro del panorama de variables que determinan la fragilización de aceros RPR. La comprensión actual de los mecanismos de fragilización y el modelo que se deduce de aplicar esta comprensión están actualizados en recientes artículos^{21 103 104}.

Alrededor de 1983, como parte del programa suplementario de vigilancia del RPR de CNA-I, se llevaron a cabo irradiaciones en el reactor alemán VAK; las cápsulas irradiadas en el VAK contenían probetas de acero 22NiMoCr37 del RPV de CNA-I, similar al SA508-2 y material de referencia JF provisto por IAEA y similar al acero alemán 20 MnMoNi55 (SA508-3). En el mismo marco se realizaron irradiaciones en el reactor belga BR2 y en el reactor finlandés Loviisa. Al igual que en la irradiación correspondiente al VAK, en el BR2 y

en Loviisa se irradiaron probetas de material de referencia JF, muy similar al del cupón utilizado en esta tesis. Tomando los resultados de los ensayos mecánicos²⁶ realizados luego de estas irradiaciones se extrapolaron los resultados de ΔT_{41J} a la fluencia correspondiente a las condiciones de irradiación de esta tesis, es decir $6,58 \cdot 10^{21} \text{ n m}^{-2}$. Para esto se consideró la siguiente correlación¹⁰⁵

$$\Delta T_{41J} \approx (\text{fluencia})^{1/2}$$

En la Figura VI.5 se muestran los corrimientos de la ΔT_{41J} para las irradiaciones FA 186 y FA 93 y las irradiaciones aceleradas correspondientes al VAK, LOVIISA y BR2. Como se puede observar el efecto flujo es notable.

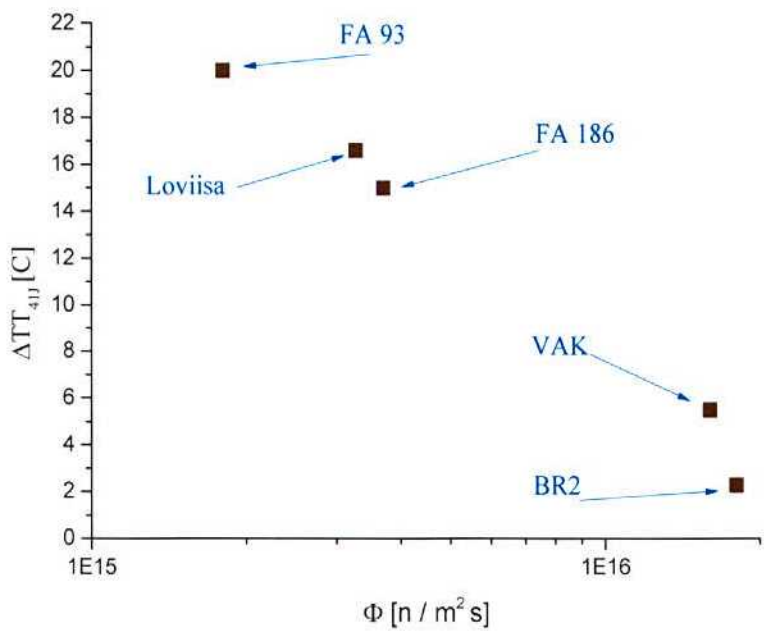


Figura VI.5. Corrimiento Charpy de la temperatura de transición a 41 Joule en función del flujo neutrónico para distintas irradiaciones sobre materiales muy similares. JF o 508 cl 3. Se normalizaron las irradiaciones en los MTR (BR2, LOVIISA, VAK) a la fluencia $6,58 \times 10^{21}$ correspondientes a FA 186 y FA 93 (la fluencia alcanzada en esta tesis).

La relación $\Phi_{\text{lento/rápido}}$ en la pared interna del RPR de Atucha II es de 16, ver Tabla VI.1⁵⁶. En la tabla VI.2 se muestra esta relación para las distintas irradiaciones analizadas, siendo el factor de avance tomado en relación al flujo rápido en la pared interna del RPR de Atucha II.

Tabla VI.1: Espectro neutrónico en el RPR de Atucha II

Energía neutrónica [MeV]	Flujo neutrónico [$\text{n m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
0 – 0.1	2.99×10^{14}
0.1 - 1	4.81×10^{13}
1 – 17.33	1.83×10^{13}

Tabla VI.2: Factor de avance FA y relación entre flujo lento y rápido de las distintas instalaciones de irradiación y las correspondientes a la presente tesis.

	Loviisa	BR2	VAK	FA 93	FA 186
FA	163	4000	1000	93	186
Termalizados/rápidos	1.5	3-7	4	6	6

Como se indicó en el Capítulo I, existen dos regiones de flujo en las cuales el efecto flujo es aparente. En la bibliografía¹¹ se asocian estas dos regiones a las condiciones de flujo en los reactores tipo BWR y en los MTR, donde se define la región de baja intensidad de flujo $\Phi_{\text{BWR}} \approx 10^{12} - 10^{14} \text{ n m}^{-2} \text{s}^{-1}$ y una región de altos flujos $\Phi_{\text{MTR}} > 5 \times 10^{16} \text{ n m}^{-2} \text{s}^{-1}$. En la Figura 1.3 del Capítulo I de esta tesis se muestra un esquema de la dependencia de la fluencia para alcanzar el pico de endurecimiento en CRP donde se incluyen los flujos de los PHWR argentinos CNAI y CNAII. El rango de intensidades de flujo en la pared interna del RPR de CNAII es entonces equiparable a un BWR, según se observa en la Tabla VI.1.

Los modelos de fragilización actuales permiten decir que si la irradiación del material se realiza en un BWR con una intensidad de flujo baja, el efecto flujo llevará a obtener un ΔTT mayor que el que se obtendría irradiando hasta alcanzar el mismo valor de fluencia en un PWR. El efecto flujo interviene en la componente del daño CRP sobre el ΔTT . El flujo en la pared interna del RPR de CNAI, Φ_{CNAI} , es algo mayor que el de un BWR sin embargo el RPR de la CNAII se encuentran en el mismo orden de magnitud.

El efecto flujo en los MTR es favorecido por defectos de la matriz inestables (UMD) que actúan como sumideros de defectos puntuales y retardan la evolución de los CRP. Para observar el efecto flujo no solamente hay que estar en los rangos de flujo en que existe este efecto, sino

irradiar la muestra hasta valores de fluencia que estén por debajo del valor de saturación, Figura I.3. Los resultados de esta tesis dan cuenta de la importancia del efecto flujo rápido entre $1,86 \cdot 10^{15} \text{ n m}^{-2}$ y $3,7 \cdot 10^{15} \text{ n m}^{-2}$.

VI.4 Análisis de las contribuciones microestructurales a los corrimientos Charpy

El comportamiento de los precipitados CRP y su dependencia del flujo neutrónico se explican a través de la cinética del proceso. Para bajos niveles de flujo, la concentración de vacancias en equilibrio térmico puede llegar a ser similar a la concentración de vacancias producidas por irradiación. El efecto de la presencia de una vacancia térmica se suma al de la vacancia producida por irradiación y ambas facilitan el movimiento de los solutos ricos en Cu-Mn-Ni aumentando la difusión y por lo tanto la cantidad y el proceso de nucleación y crecimiento de precipitados ricos en Cu-Mn-Ni. Esto significa que para valores de fluencia por debajo del nivel de saturación, bajos flujos conducen a una fragilización mayor. Esta característica se observa en los ΔT_T de esta tesis y en la extrapolación de los mismos datos correlacionados con distintos reactores experimentales en aceros y temperaturas de irradiación muy similares (ver Figura VI.5).

Los resultados de esta tesis permiten afirmar que para flujos mayores resulta en la formación de una alta densidad de agregados de vacancias que sirven como sumideros para vacancias libres, reduciendo el coeficiente de difusión CRP y retrasando así el proceso de disolución nucleación y crecimiento de precipitados. Es decir que en reactores MTR, para valores de fluencia por encima del nivel de saturación, flujos de alta intensidad conducen un fragilización menor, ya que los defectos de la matriz inestables actúan como sumideros de defectos puntuales y retardan la evolución de los CRP. Esto enmascara la real fragilización de los RPR.

Una de las suposiciones sugeridas por Odette y colaboradores que refuerzan esta hipótesis es que, además de los SMD, a altos flujos se conforman los defectos en la matriz inestables (UMD - “Late blooming Phases”), los que juegan dos roles, uno incrementando el endurecimiento y la fragilización y, por otra parte retardando la contribuciones de los SMD y los CRP¹⁰⁶.

Son muchos los estudios llevados a cabo en los últimos años para tratar de interpretar las causas de la fragilización más allá de meros análisis fenomenológicos. Actualmente, los datos compilados en la base de datos PR-EDB (“Power Reactor Embrittlement Data Base”) editada por Oak Ridge National Laboratory¹⁰⁷ incluyen alrededor de 800 valores de ΔTT . Esto ha permitido generar correlaciones empíricas en el marco de normas regulatorias de USA¹⁵.

Estos estudios identifican los dos mecanismos de fragilización SMD y CRP. Ambos procesos se traducen en un incremento del número de obstáculos para el movimiento de las dislocaciones, lo que en última instancia causa la fragilización. Una de las principales conclusiones de los modelos físicos de fragilización actuales es la relación entre estas dos contribuciones al corrimiento de la temperatura de transición dúctil-frágil¹³:

$$\Delta TT = \Delta TT_{SMD} + \Delta TT_{CRP} \quad [\text{Ec. VI.1}]$$

Esta separación en dos componentes, es un aspecto ya consolidado en las normas utilizadas para los programas de vigilancia de reactores de agua liviana como la ASTM E900-02.

El daño en la matriz (SMD) tiene que ver con la formación de a) agregados de defectos intrínsecos (vacancias y autointersticiales) y lazos de dislocaciones de tipo intersticial, así como regiones ricas en vacancias, microvoids y lazos de dislocaciones tipo vacancias y b) agregados mixtos de átomos de soluto con defectos intrínsecos.

Existe un conjunto de agregados de vacancias formándose y disolviéndose durante la irradiación. La formación de defectos estables de la matriz es un proceso continuo, que crece con la fluencia, aproximadamente con la raíz cuadrada de la fluencia, aumenta cuando la temperatura de irradiación disminuye y cuando aumenta el contenido de P del material y depende muy débilmente del contenido de Cu, Mn y Ni del material. La relación empírica se expresa como:

$$\Delta TT_{SMD} = A \left(e^{\frac{19310}{T+460}} \right) (1+110P) (f)^{0.4101} \quad [\text{Ec. VI.2}]$$

La ecuación contiene 4 factores. El primero es el parámetro A que varía ligeramente según se trate de acero forjado, placa o de costura, siendo $A = 8.98 \times 10^{-8}$ para forjados. El segundo tiene en cuenta la temperatura de irradiación T_i . El tercer término considera el efecto del fósforo en la fragilización de la matriz y la dependencia de la fragilización de la fluencia rápida f aparece en el último factor de la ecuación expresado en unidades de $10^{19} \text{ n cm}^{-2}$.

La segunda contribución a la fragilización de los aceros proviene del daño por precipitados (CRP). En aceros reciclados implica que el cobre es una impureza presente en el material base de los aceros de recipientes de presión. La difusión del cobre se ve favorecida por la irradiación. La difusión del cobre (D_{RED} , Radiation Enhanced Difusión) y la precipitación de las impurezas del cobre de la solución sólida durante la irradiación, determina la formación de agregados pequeños, típicamente nanométricos, ricos en cobre que pueden incluir otros elementos como Mn, Ni, Si, y P.

De las dos contribuciones que hacen sus aportes a la fragilización, la que interviene en forma protagónica en el efecto flujo es la CRP. Como se mostró en el capítulo IV desde la microscopía electrónica por transmisión (TEM), se pudo caracterizar experimentalmente la distribución de tamaños de los precipitados, el número relativo de estas nanoestructuras, estimando su fracción volumétrica y, al complementar la caracterización con Espectroscopía Mössbauer, estimar su composición.

Se ha comprobado que en la mayoría de los aceros, el corrimiento ΔTT debido a los precipitados depende del contenido de Cu y Ni del acero. En la bibliografía se conoce que el daño CRP se presenta en los casos en que el contenido de cobre supera un nivel de umbral, aumenta con la fluencia hasta llegar a un valor de saturación, no depende de la temperatura de irradiación y crece con una tasa de crecimiento que depende del flujo a valores bajos de flujo.

El modelo citado se ajusta a la base de datos PR-EDB presentando la siguiente expresión para el daño CRP:

$$\Delta TT_{CRP} = B \left(1 + 2.40 Ni^{1.250} \right) F(Cu) G(f) \quad [\text{Ec. VI.3}]$$

donde el parámetro B de esta ecuación corresponde al tipo de acero, forjado, placa o de costura y toma el valor $B = 135$ para nuestro caso particular (forjados). Respecto del contenido de Ni del acero, que aparece explícitamente en el segundo factor de la ecuación, el estudio de la microestructura muestra que su presencia contribuye a aumentar la precipitación de cobre. Algunos modelos termodinámicos sostienen que la presencia de Mn es importante y que ambos Ni y Mn contribuyen a aumentar la precipitación de cobre¹⁰⁸. La fluencia ajustada, que incorpora el efecto flujo rápido ($E > 1$ MeV), se expresa en unidades de 10^{19} n cm⁻²

El efecto del cobre está contenido en la función $F(Cu)$ que, para $0.072 < Cu < 0.300$ wt% se define como:

$$F(Cu) = (Cu - 0.072)^{0.678} \quad [\text{Ec. VI.4}]$$

Esta expresión tiene en cuenta que no hay daño CRP por debajo de un nivel umbral ($Cu = 0.072$ wt%) necesario para iniciar la precipitación. Para estos casos $\Delta TT_{CRP} = 0$. También se sabe que el efecto del cobre se satura en aceros con contenidos altos de cobre ($Cu > 0.3$ wt%) y para estos casos $F(Cu) = 0.367$.

El último factor, $G(f)$, tiene en cuenta el efecto de la fluencia a través de la función tangente hiperbólica:

$$G(f) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\log(f_{ajustada} - 18.290)}{0.600}\right) \quad [\text{Ec. VI.5}]$$

En particular se define una fluencia ajustada ($f_{ajustada}$) que incorpora el efecto del flujo rápido ϕ ($E > 1$ MeV) en $\left(\frac{n}{cm^2 s}\right)$:

$$f_{ajustada} = f \left(1 + \frac{1.52 \times 10^9}{\phi}\right) \quad [\text{Ec. VI.6}]$$

Como ya se dijo este modelo aplica a todos los aceros sometidos a radiación en numerosos reactores PWR y BWR en USA. Es importante indicar que los datos son tomados

de programas de vigilancia en donde el FA, según la norma ASTM E900-02, es tal que $1 < FA < 3$.

Aplicando este modelo a Atucha II, reemplazando en la Ec. VI.1 los resultados de las Ecs. VI.2 y VI.3 calculados para la composición del A508 cl 3 y para el flujo estimado en la pared interna del RPR y para la fluencia alcanzada en este trabajo de tesis, se obtiene un corrimiento ΔTT para los 10 años de funcionamiento de Atucha II de 55°C. Evidentemente acelerar la irradiación, como en nuestro caso, da resultados inferiores (14 - 20°C) a los del modelo producto de los programas de vigilancia.

Además juega un rol importante la diferencia de espectro neutrónico; en nuestro caso es algo mayor la componente rápida, con lo cual el corrimiento podría ser un poco mayor al obtenido en este trabajo si se considerara el espectro real del RPR; sin embargo no explica la gran diferencia con los datos correspondientes a los programas de vigilancia.

En consecuencia el factor de avance y el espectro son los dos parámetros principales a tener en cuenta para determinar fehacientemente la fragilización de los RPR.

VI.5 Análisis de imágenes de la superficie de fractura y su intervención en los modelos estadísticos de la dispersión microestructural.

A continuación se presentan los datos de la superficie de fractura correspondientes a esta tesis usando un modelo que hace uso de un enfoque estadístico. Este enfoque permitiría interpretar con bases físicas conocidas la zona de transición dúctil – frágil de aceros ferríticos. El modelo utilizado tiene características universales expresadas por una curva maestra re-normalizando los datos experimentales de la energía absorbida o fracción dúctil en función de la temperatura, con independencia del material considerado, los tamaños de muestra y condiciones microestructurales¹⁰²

El modelo supone que, debido a su microestructura, los materiales son heterogéneos incluso para los estados próximos al equilibrio termodinámico. Por lo tanto se espera que las condiciones en las que se propague una fractura dependan de la posición de los defectos.

Considerando que T_0 es la temperatura de la transición dúctil - frágil para el material y dn , el número de regiones con temperatura T , siendo T una temperatura de transición en el rango $(T, T+dT)$ y, suponiendo razonablemente que dn tenga una distribución gaussiana:

$$dn = \rho(T)dT = A \exp \left[-\frac{(T - T_0)^2}{2\sigma^2} \right] \quad [\text{Ec. VI.7}]$$

donde A es la constante de renormalización y σ^2 la varianza de la distribución normal, expresando la dispersión microestructural.

En el modelo, la temperatura de transición, T_0 , corresponde al punto de inflexión de la función error definida como la media ponderada de las temperaturas de transición dúctil-frágil que componen la muestra. Esta re normalización de la energía se expresa en función de la fracción dúctil $f(T)$:

$$E(T) = E_{LS} + (E_{US} - E_{LS})f(T) \quad [\text{Ec. VI.8}]$$

donde E_{LS} y E_{US} representan respectivamente la mesetas inferior y superior de energía absorbida.

Cuando la temperatura de fusión es mayor que la temperatura de transición dúctil - frágil $T_m \gg T_0$ y $T_0 \gg \sigma$ esta ecuación se puede aproximar por:

$$E(T) = E_{LS} + \frac{1}{2}(E_{US} - E_{LS}) \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{T - T_0}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right] \quad [\text{EcVI.9}]$$

Reemplazando en la Ec. VI.8 los E_{LS} , E_{US} y $f(T)$ por los resultados correspondientes a esta tesis expresados en las tablas V.2, V.3 y V.4 se puede estimar un valor de la temperatura de transición T_0 , temperatura a la cual se la puede pensar, según este modelo estadístico, como una temperatura de transición dúctil-frágil. En la tabla VI.3 se presentan las temperaturas de transición calculadas para los datos correspondientes a esta tesis. Es probable que los datos de

la fracción dúctil se vean afectados en menor medida por la incertidumbre de la energía absorbida. Un trabajo más sistemático, es necesario para aclarar estos puntos.

Tabla VI.3

	T_0 [°C]
No Irradiada	-11
FA 186	-4
FA 93	0.45

Como se observa de estos datos la tendencia sigue siendo la misma para los corrimientos con distintos FA; los valores cambian dependiendo del criterio a utilizar para definir una temperatura de transición en cada caso.

Este enfoque permite vincular la fracción dúctil $f(T)$, por intermedio de un análisis de fractografía cuantitativa, con la energía absorbida $E(T)$ y la temperatura de transición T_0 . En este sentido, puede revelar en el futuro las características claves de la zona de transición y conducir, posiblemente, a una mejor comprensión de los mecanismos subyacentes. Por lo tanto la ventaja incondicional de utilizar la fractografía cuantitativa en este tema aún abierto de la mecánica de fractura, puede llegar a tener un rol protagónico en los programas de vigilancia de los recipientes de presión RPR.

VI.6 Análisis de lo estudiado por técnicas magnéticas

La distribución de defectos observada es responsable de la fragilización de los aceros sometidos a irradiación neutrónica. De acuerdo con esto, los modelos más recientes de fragilización RPR incluyen una componente de endurecimiento por dispersión basado en el modelo clásico de envejecimiento desarrollado por Russell y Brown¹⁰, modificado para tener en cuenta el aumento de difusión causada por el la sobresaturación de las vacancias producida por la radiación. Ver Apéndice C. Esta distribución depende fuertemente del FA, incluso para baja fluencia como en nuestro caso. La morfología resultante, que muestra defectos más pequeños y mayor densidad espacial para el FA = 186 que en el caso de FA = 93, (Figura V.13) se espera que afecte a cualquier propiedad física sensible a las variaciones locales en la microestructura del material, tal como el desplazamiento paredes de dominio magnético que

tiene lugar cuando un material ferromagnético es sometido a un campo magnético. En este sentido se espera una mayor tortuosidad en el movimiento de las paredes de dominio en la muestra con pequeños defectos próximos unos a otros ($FA = 186$)⁷⁸.

Los cambios en el magnetismo de saturación M_{sat} y en el campo coercitivo H_c han demostrado ser altamente influenciados por la distribución espacial de los precipitados. Una comprensión más profunda se puede lograr mediante el análisis de cómo la falta de homogeneidad creada por esa distribución puede afectar al movimiento de paredes de dominio, un análisis que se pueden realizar a través de la resonancia ferromagnética (RFM).

En el modelo presentado por H. Kronmüller et al. se muestra que H_c aumenta linealmente con la densidad de defectos y disminuye a medida que aumenta el tamaño de los precipitados¹⁰⁹. Entonces, el aumento de la densidad de los defectos asociados con la componente SMD permite explicar cualitativamente el aumento de H_c para las muestras irradiadas, que tienen una mayor densidad de defectos que los no irradiados.

Además, para las muestras irradiadas, H_c disminuye a medida que disminuyen los tamaños de los precipitados, es decir, en la muestra con $FA = 186$ se observa un valor mayor de H_c que la obtenida para la muestra con $FA = 93$, Figura V.14; un resultado que concuerda con el modelo presentado por H. Kronmüller et al.

El hecho de que H_c para la muestra con $FA = 93$ es menor que la correspondiente a la muestra con $FA = 186$ se puede explicar mediante la comparación de los resultados de H_c con las imágenes de TEM de la Figura V.13. En el caso de $FA = 93$, la presencia de grandes precipitados separados por una distancia relativamente larga entre ellos deja espacio suficiente para el paso de las paredes de dominio, mientras que la distancia es más pequeña para los precipitados correspondientes al $FA = 186$, forma una barrera casi continua que impide su movimiento.

Existe una semejanza superficial entre el fenómeno mecánico del desplazamiento de las dislocaciones y el movimiento de las paredes de dominio magnético. Los dos fenómenos están condicionados en función de la microestructura particular generada por la distribución espacial y de tamaños de los precipitados ricos en Cu-Mn.

Esta analogía entre los modelos más recientes de fragilización de RPR²¹ incluyen la componente de endurecimiento por dispersión basada del modelo de Russell y Brown¹⁰ y la dinámica del campo coercitivo en un material ferromagnético con precipitados paramagnéticos que presentan resistencia al movimiento de las paredes de dominio presentado por H. Kronmüller¹⁰⁹, Figura VI.6 y Apéndice C.

Esta analogía abre la posibilidad de encontrar una identidad más profunda derivada de una evolución común. Debido a que, si bien el modelo de Russell y Brown permite dar una explicación completa del clásico proceso de endurecimiento y fragilización, sin embargo, no da una explicación del tamaño crítico de dispersión de un precipitado que produce un endurecimiento máximo.

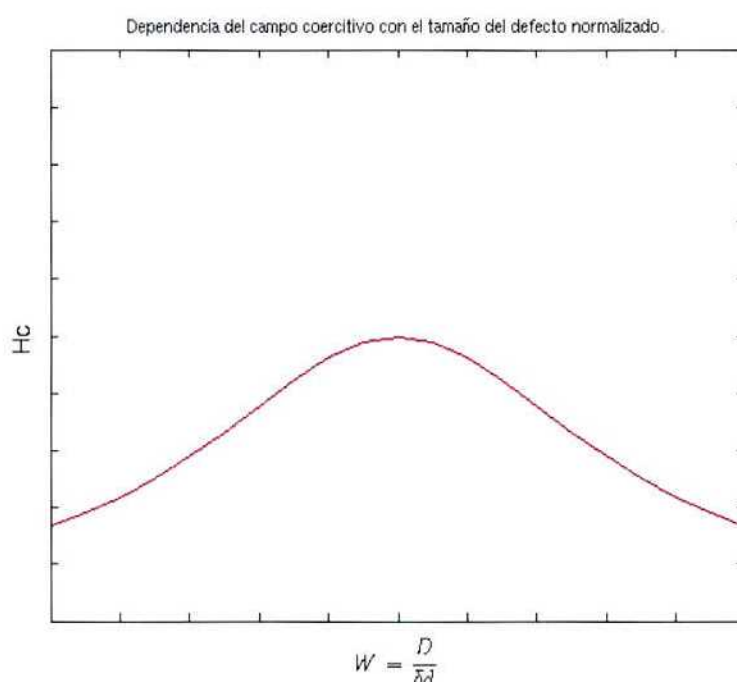


Figura VI.6. Esquema de la dependencia del campo coercitivo con el tamaño característico del defecto, normalizado con el ancho de la pared de dominio¹⁰⁹

Si el precipitado se dispersa en una escala demasiado fina, las tensiones internas que actúan sobre la línea de dislocación, desde las partículas precipitadas inmediatas, se compensan mutuamente y la obstrucción resultante es pequeña. Si la dispersión tiene lugar en una escala muy grande, existirán grandes regiones del cristal “despejadas” entre las partículas grandes del precipitado, y la línea de la dislocación puede, doblándose, rodear las partículas y

seguir avanzando por el espacio entre ellas; el endurecimiento también es pequeño. Entre ambos extremos existe un tamaño crítico, para el cual las tensiones internas que actúan sobre la dislocación no se compensan. La analogía con el modelo de H. Kronmüller et al. permitiría avanzar en el conocimiento de la relación entre los tamaños de los precipitados y la fragilización del acero.

Como se mencionó anteriormente, las tres muestras muestran el mismo comportamiento en función del ángulo polar en los estudios de RFM. Sin embargo, ΔH para un ángulo dado es diferente para las tres muestras, es decir, para la muestra no irradiada es siempre menor que la de los irradiados. Y entre las muestras irradiadas, la FA = 93 es el que tiene mayor ΔH , Figura V.16. Como se ha descrito en la técnica, el ancho de línea surge principalmente por las inhomogeneidades que inducen la variación local de la magnetización a lo largo de la muestra. Este resultado se corrobora con la distribución de precipitados observada por TEM.

VI.6 Análisis de lo estudiado por técnicas nucleares e hiperfinas

Los resultados por espectroscopía Mössbauer resultan coherentes con los resultados por ensayos magnéticos donde en las muestras con FA186 se observa una disminución de la magnetización de saturación, un incremento del campo coercitivo y una disminución en el campo de resonancia ferromagnética. Estos resultados son consistentes con la difusión de aleantes favorecidos por irradiación con la consecuente formación de precipitados ricos en Mn y con el aumento del área relativa de la fracción paramagnética de los espectros Mössbauer, que es justamente la asignada a ese tipo de precipitados.

El avance en la caracterización por espectroscopía Mössbauer abrió el camino para precisar la composición de los precipitados. En este sentido la potencial presencia de una fase como la cementita aleada en las muestras irradiadas abre la posibilidad de avanzar en la caracterización por poder termoeléctrico (Efecto Seebeck).

Por espectroscopía por aniquilación de positrones los resultados quedan abiertos. Esta técnica es muy sensible los cambios en la estructura y morfología de precipitados y aglomerados de defectos. Por lo tanto está planteado avanzar en el tratamiento térmico

provocando el recuperado de defectos y poder así discernir la contribución efectiva entre las componentes SMD y CRP. Este tipo de estudio permitiría el seguimiento en vistas a la extensión de vida en los RPR.

Las temperaturas de operación en la pared interna de las centrales nucleares están en el orden de los 275-290 °C, temperaturas en las cuales comienza el proceso de recuperado del daño por radiación. A nivel internacional existen programas que estudian el efecto flujo y el recuperado, donde la técnica de aniquilación de positrones juega un rol protagónico en el seguimiento de la evolución de la microestructura²³. Tal es el caso de los programas para los PWR americanos NUREG/CR-6327 y en el proyecto de IAEA sobre WWER-440 donde se comparan irradiaciones en MTR y programas de vigilancia. Estos estudios de seguimiento del recuperado se encuentran en curso.

VI.7 Consideraciones finales

Las dos muestras irradiadas con distintos factores de avance pero con la misma fluencia y el mismo espectro neutrónico tienen aproximadamente un volumen de defectos similar, sólo que su distribución es distinta.

De los resultados presentados en esta tesis e interrogados con diversas técnicas macroscópicas y microestructurales podemos decir que en la muestra irradiada con un FA 93, es decir con un flujo de $5 \times 10^{15} \text{ n m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, la sobreconcentración de vacancias por encima del equilibrio termodinámico permite la nucleación y crecimiento de precipitados CRP que alcanzan una distribución de tamaños mayores dado el mayor tiempo de irradiación, como se observa en la Figura V.13 del Capítulo V.

Los resultados de Magnetometría confirman que estos precipitados de mayor tamaño pero en menor cantidad permiten, aunque con mayor dificultad que en el caso sin irradiar, el movimiento de las paredes de dominio y los campos coercitivos necesarios son superiores a los de la muestra sin irradiar. Conjuntamente con los precipitados se propone que los defectos estables de la matriz (SMD) actúen de modo similar bloqueando el avance de las paredes de dominio. Hay que recordar que la temperatura de irradiación permite sólo la recuperación parcial de los aglomerados de defectos creados por irradiación¹¹⁰.

Cuando el FA= 186, si bien la sobreconcentración de vacancias es mayor, mayor es su recombinación, quedando menos vacancias para la difusión y, además, el tiempo para este proceso es menor, por lo tanto la distribución de precipitados es en mayor número y de menor tamaño que en caso FA 93; esto se refleja en el incremento de los valores para el campo coercitivo. Este resulta un mecanismo similar al endurecimiento por dispersión en materiales envejecidos térmicamente.

Esta explicación fenomenológica se sostiene con los resultados sobre la morfología y distribución de tamaños de precipitados. Pero se parte además de la hipótesis de que la acción conjunta de precipitados más efectos de la red (SMD+CRP) actúan en el mismo sentido, es decir, los aglomerados de vacancias e intersticiales (voids y lazos de dislocaciones) se comportan frente al tiempo de irradiación con una dinámica que depende del mismo modo de la difusión de vacancias e intersticiales libres que migran hacia los aglomerados como sumideros. Los FA mayores para la misma fluencia, corresponden a una distribución de defectos de la matriz que bloquea a su vez los dominios magnéticos.

De las consideraciones anteriores sobre la estructura del daño puede concluirse que a altos flujos neutrónicos dominarán los defectos en las redes cristalinas producidos por el bombardeo, por sobre la precipitación de aleantes; hay que considerar, incluso, que un intenso flujo de neutrones rápidos producirá no sólo sumideros de defectos sino que aumentará la recombinación i-v.

A flujos bajos, en cambio, dominará la componente de endurecimiento por precipitación ya que los tiempos para la difusión son más largos para la misma fluencia. La competencia de estos procesos explicaría las diferencias en la fragilización observada a veces, cuando materiales idénticos son irradiados a la misma fluencia en reactores de potencia (flujos bajos) y en reactores de investigación (flujos altos). Si el proceso dominante es el envejecimiento, el problema que surge es la validez de usar reactores de investigación, (o cualquier otra irradiación acelerada) para evaluar la integridad de los RPR.

La profundización de las técnicas microscópicas a partir de estos análisis permitirá conseguir métodos más simples y seguros para la vigilancia de los RPR de los reactores.

Se ha explorado a las probetas irradiadas con múltiples técnicas de caracterización; mecánicas, magnéticas, nucleares e hiperfinas y por microscopía electrónica de transmisión. Sin embargo, como es conocido¹¹¹, ninguna técnica puede ser una herramienta universal para identificar los diversos y diferentes defectos. En este sentido queda abierto el tema de precisar exactamente la composición de los precipitados ricos en Cu-Mn con un conjunto de técnicas de manera complementaria; las técnicas ahora disponibles, como el dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS)¹¹² proporcionan una potente capacidad para revelar las interacciones a nivel atómico que permiten ayudar a comprender el desarrollo de los mecanismos en juego en los modelos de fragilización por irradiación neutrónica.

CONCLUSIONES

- En esta Tesis, a través de ensayos mecánicos sobre un acero A 508 c13, se determinó que el corrimiento de la temperatura de transición dúctil-frágil depende del factor de avance: irradiaciones aceleradas producen corrimientos inferiores a los reales sufridos por los RPR durante su vida en servicio. Este resultado invalida las irradiaciones en los MTR con altos flujos neutrónicos.
- Esta conclusión proviene esencialmente de que el experimento se hizo bajo las mismas estrictas condiciones de fluencia, temperatura y espectro neutrónico, a diferencia de los datos empíricos provenientes de los programas de vigilancia de reactores con diferentes características, composición de los aceros y temperaturas de funcionamiento.
- El espectro neutrónico en cada RPR define el tipo de daño y la importancia de las componentes SMD y CRP en el comportamiento bajo irradiación de los aceros. La diferente distribución y tamaño de los precipitados confiere a los aceros las principales características de su fragilización, fundamentalmente para los espectros típicos de las zonas críticas de los RPR.
- Correlacionar los resultados obtenidos por magnetometría con los corrimientos ΔTT y con otros parámetros fractomecánicos daría relevancia al uso de esta técnica como modo de controlar la fragilización de los RPR; requeriría menos material y podría ser realizada in situ.
- Las técnicas nucleares permiten a su vez analizar tanto la composición de los precipitados como el efecto de la componente SMD para los distintos factores de avance.
- Se espera poder realizar irradiaciones en el mismo reactor y bajo las mismas condiciones a factores de avance menores para relacionar los ΔTT con la aceleración de la radiación.
- Con recocidos térmicos se espera determinar la contribución específica de los SMD en el comportamiento fractomecánico del acero estudiado.

APENDICE A

ALGORITMO DE SEGMENTACIÓN DE IMÁGENES UTILIZANDO LA TÉCNICA SPLIT-AND-MERGE PARA ANÁLISIS DE SUPERFICIE DE FRACTURA

Uno de los problemas más estudiados en el procesamiento digital de imágenes es la segmentación de las mismas para el reconocimiento de patrones, detección de bordes, y análisis y detección de objetos en las imágenes. La segmentación como técnica de procesamiento digital de imágenes consiste en dividir la imagen en varias partes con el objetivo de simplificar su representación en una nueva imagen en la que resulte más fácil realizar el análisis necesario. Más precisamente, la segmentación de una imagen es el proceso mediante el cual se denota a cada píxel de la imagen como “de interés” o “de no interés” en función de una determinada característica o propiedad. El resultado de la segmentación de una imagen es un conjunto de segmentos o regiones que cubren toda la imagen original y de forma tal que los píxeles de cada región son similares entre sí en función de alguna característica determinada, por ejemplo, por su color, su brillo, su intensidad o su textura.

La técnica de segmentación Dividir y Combinar (*Split and Merge*) está basada en una segmentación cuaternaria de la imagen, con lo que la misma es particionada en cuatro regiones o cuadrantes disjuntos. Para almacenar esta información y representar esta segmentación durante todo el proceso utiliza una estructura de árboles cuaternarios, por eso es comúnmente llamada *quadtree segmentation*.

De esta forma, el algoritmo de segmentación de imágenes utilizando la técnica *split and merge* propuesta por Horowitz¹¹³ puede ser utilizado para realizar un análisis de la superficie de fractura Charpy mediante el procesamiento digital de una imagen del resultado de este procedimiento. Para esto, realizamos una implementación del algoritmo para el procesamiento digital de imágenes propuesto por Shterenlikht¹¹⁴ basado en la técnica *quadtree segmentation* de Horowitz, para realizar una partición y posterior medición de las superficies relativas (frágil y dúctil) sobre imágenes de superficies de fractura mediante el método Charpy.

La implementación de este algoritmo intenta dividir la imagen en regiones uniformes en función de una propiedad de homogeneidad que llamaremos P y que podemos describir como:

$$P = (\max(f(x,y)) - \min(f(x,y))) \leq 2e$$

donde f es la función que representa el brillo del pixel con coordenadas (x,y) en la imagen y e una tolerancia de error determinada experimentalmente. El detalle de la función de homogeneidad y los parámetros de tolerancia de errores pueden verse en detalle en el trabajo de Shterenlikht.

De esta forma, el algoritmo consiste básicamente en aplicar dos procedimientos:

- **Dividir:** este procedimiento comienza con el supuesto de que la imagen original es una única región. De esta forma, para cada región en la imagen que no satisfaga la propiedad P ($P(R_i) = \text{falso}$) el procedimiento particiona esa región en cuadrantes disjuntos o cuatro regiones. Este procedimiento es repetido recursivamente sobre cada nueva región hasta que ninguna región puede seguir siendo dividida. La representación de esta división en regiones se realiza mediante la estructura de árbol cuaternaria, donde cada nodo representa una región que al ser dividida para tener cuatro hijos. Las hojas del árbol son aquellas regiones que ya no pueden ser divididas más.
- **Combinar:** cuando ya no es posible dividir más las regiones, comienza el proceso de combinar las regiones adyacentes. Para cada par de regiones (R_j, R_k) se verifica si las mismas satisfacen la propiedad P ($P(R_j \cup R_k) = \text{verdadero}$). Si esto sucede, las regiones son combinadas. Este proceso se repite para cada una de las regiones generadas y finaliza cuando ya no es posible combinar más regiones. Estas combinaciones de regiones son representadas en la estructura asociada del árbol, donde los niveles y nodos se van combinando, reemplazando, eliminando y fusionando de forma de representar la nueva partición de regiones.

En el trabajo realizado por Shterenlikht existen también procedimientos adicionales en el algoritmo que permiten refinar aun más el proceso mediante el cual las distintas regiones son divididas y finalmente combinadas de forma tal de obtener mejores resultados.

Una vez finalizado el proceso, la imagen queda particionada en regiones, entre las que satisfacen la función de homogeneidad y las que no. En la Figura 1 puede verse un ejemplo ilustrativo de cómo se realiza el proceso de división, combinación, representación mediante la estructura de árbol cuaternaria y posterior representación en la imagen de las regiones en la imagen original.

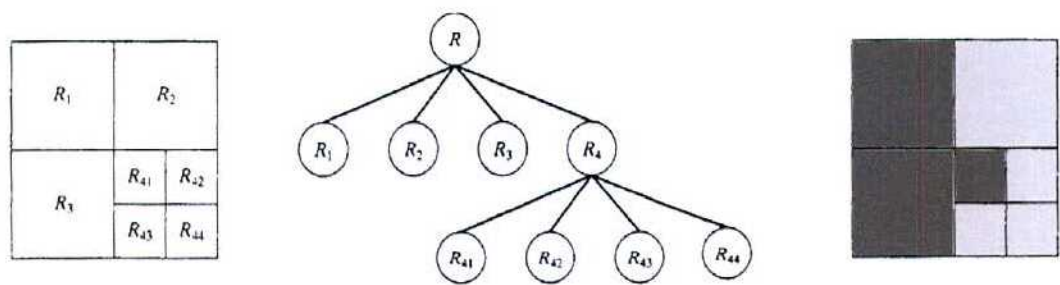


Figura A.1: de izquierda a derecha puede verse la representación e identificación de las regiones obtenidas tras el proceso de dividir y combinar. Luego, la estructura de árbol cuaternaria (quadtree) que representa y almacena la información anterior. Finalmente, la imagen resultado de representar estas regiones en la imagen original.

APÉNDICE B
MAGNETISMO

B.1 Conceptos básicos

Las unidades de las magnitudes descriptas en este trabajo se resumen en el cuadro siguiente:

	cgs-G	SI-MKS
Campo Magnético, H	Oe	A/m
Momento magnético, m	erg /Oe(=emu)	Weber. m
Inducción magnética, B (o densidad de flujo magnético)	Gauss	Weber/m ² =Tesla Weber=V.seg
Magnetización, M	erg/(Oe.cm ³) (=emu/cm ³)	Weber/m ²

En general se usó como sistema de unidades el CGS-gaussiano

Como el **momento magnético** m es una magnitud extensiva, se define la magnetización $M = m/V$, como el momento magnético por unidad de volumen. La energía de un dipolo magnético m en un campo magnético H es:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

y, para un sistema de N dipolos tendremos:

$$E = -\sum \vec{\mu}_i \cdot \vec{H}$$

Con lo que la densidad de energía (energía por unidad de volumen) es:

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{H} \quad (-\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}), \quad \vec{M} = \sum \vec{\mu}_i / V$$

La relación entre inducción, campo magnético y magnetización es:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (\vec{B} = \mu_0\vec{H} + \vec{M}, \quad \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \frac{V \cdot \text{seg}}{A \cdot m})$$

La **susceptibilidad magnética** se define como:

$$\chi = \frac{dM}{dH}$$

Las unidades de susceptibilidad magnética son:

$[\chi] = \text{emu}/(\text{cm}^3 \cdot \text{Oe})$ (es adimensional en el cgs!) ($[\chi] = \text{weber}/(\text{A} \cdot \text{m}) = \text{V} \cdot \text{seg}/\text{A} \cdot \text{m}$)

Resumiendo:

$$[H]: \text{A/m} = 4\pi 10^{-3} \text{ Oe}, \quad 1 \text{ kA/m} = 4\pi \text{ Oe}$$

$$[B]: \text{weber/m}^2 = \text{Tesla} = 10^4 \text{ gauss}$$

B.2 Clasificación de los materiales magnéticos

a) Diamagnéticos: Todos los materiales presentan Diamagnetismo debido a que el campo aplicado H induce dipolos magnéticos que se orientan antiparalelos a H debido a la ley de inducción de Faraday. Se deduce entonces que la susceptibilidad diamagnética cumple.

$$\chi^{\text{Diamag}} = \text{cte} < 0$$

Todos los materiales tienen una componente diamagnética en la susceptibilidad, pero sólo suele evidenciarse si están ausentes los otros tipos de magnetismo. Como ejemplo tenemos las sustancias orgánicas, algunos metales (Cu, Au, Ag, etc), los superconductores por debajo de T_c , etc.

El orden de magnitud de la susceptibilidad diamagnética puede estimarse a partir de la densidad electrónica, Z , y el radio iónico promedio:

$$\chi^{\text{Diamag}} = -\frac{N}{V} \frac{e^2}{6m_e} \sum_i \langle r_i^2 \rangle = -\frac{N}{V} \frac{e^2}{6m_e} Z \bar{R}^2$$

b) Paramagnéticos: Debe existir un momento dipolar permanente para que se oriente paralelo a H compitiendo con la energía térmica.

El paramagnetismo puede ser debido a momentos localizados o itinerantes:

1) Momentos localizados: La magnetización en función del campo magnético sigue una ley de Brillouin (Langevin si J va a infinito en el límite clásico) y la susceptibilidad es proporcional a la inversa de la temperatura

$$\frac{M}{M_s} = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right), \quad y = \frac{gJ\mu_B H}{k_B T}$$

$$\chi^{Brill}(T) = \frac{C}{T}$$

2) Momentos itinerantes: se describen con una susceptibilidad tipo Pauli que es independiente de temperatura,

$$\chi^{Pauli}(T) = cte > 0.$$

Esta susceptibilidad está relacionada con el corrimiento en energía de las bandas con spin up y spin down cuando se aplica un campo magnético externo.

En general,

$$\chi^{Pauli} \ll \chi^{Brill} \quad \text{y} \quad |\chi^{Pauli}| \sim |\chi^{Diamag}|$$

c) Ferromagnético: Un cuerpo ferromagnético posee un momento magnético espontáneo, incluso en ausencia de campo magnético. El momento magnético espontáneo sugiere que los espines electrónicos y los momentos magnéticos están dispuestos de una manera regular.

En los materiales ferromagnéticos la susceptibilidad χ no sólo es función de T y H , sino que puede depender de la historia magnética y térmica de la muestra en estudio. El origen del orden magnético colectivo reside en las interacciones que existen entre los momentos dipolares permanentes.

El ferromagnetismo se caracteriza por la presencia de una temperatura crítica T_c por debajo de la cual puede observarse una magnetización espontánea, es decir $M(H=0)$ es distinta

de cero.

A T_c se la denomina Temperatura de Curie. La susceptibilidad magnética sigue dependiendo como la inversa de la temperatura para $T > T_c$, pero corregida por la temperatura

de Curie-Weiss Θ , $\chi = \frac{C}{T - \Theta}$

B.3 Dominios ferromagnéticos

A temperaturas netamente inferiores al punto de Curie, los momentos magnéticos electrónicos de un material ferromagnético están todos, a escala atómica, prácticamente alineados. Sin embargo, a la escala de las muestras, el momento magnético puede ser muy inferior al momento de saturación y puede ser necesario aplicar un campo magnético exterior para saturar la muestra. Esto vale tanto para monocristales como para muestras policristalinas.

Las muestras reales se componen de un gran número de pequeñas regiones, llamadas dominios, en cuyo interior la imanación local está saturada. La dirección de imanación no es necesariamente la misma en los diferentes dominios. También se forman igualmente dominios en materiales antiferromagnéticos, ferroeléctricos, antiferroeléctricos, ferroelásticos y superconductores. El momento magnético de la muestra sometida a la acción de un campo magnético aplicado, tiene lugar por dos procesos independientes:

- a) En campos aplicados débiles el conjunto de los dominios, que están favorablemente orientados con respecto al campo, crece a expensas de los que lo están desfavorablemente orientados.
- b) En campos aplicados intensos la imanación gira, tratando de ponerse en la dirección del campo.

Los términos del ciclo de histéresis están definidos en la Figura B.1. La fuerza o campo coercitivo se define normalmente como el campo inverso H_c que reduce la inducción B a cero, partiendo de la saturación.

Las temperaturas de Curie T_c y anchos típicos de una pared de dominio $\delta^{1/5}$ son para Fe:

$T_c = 1050 \text{ K}$ y $\delta = 40 \text{ nm}$ respectivamente, lo que corresponde a unas 160 distancias atómicas. Para Ni tenemos que $T_c = 630 \text{ K}$ y $\delta \approx 85 \text{ nm}$ (340 distancias atómicas).

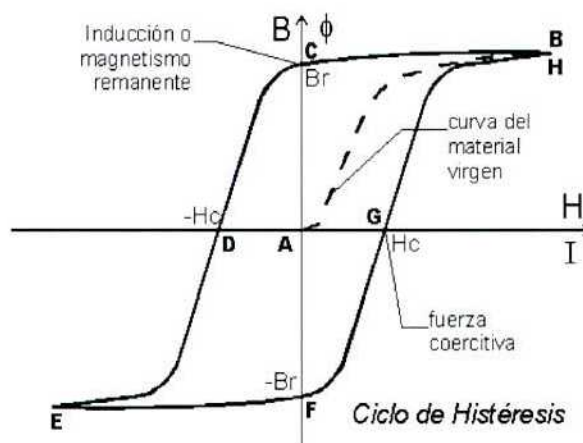


Figura B.1 Curva de magnetización y ciclo de histéresis. Inducción magnética $[B]$ en función de campo magnético $[H]$. En los puntos D y G se indica la fuerza o campo coercitivo. Los puntos C y F indican el magnetismo remanente Br . B_s es, por definición, el valor límite de $(B-H)$ para valores grandes de H . El magnetismo de saturación M_s está indicado en los puntos E y B. El magnetismo de saturación viene dado por $B_s/4\pi$.

B.4 Anisotropías magnéticas

En un cristal ferromagnético existe una energía que orienta la magnetización a lo largo de ciertos ejes cristalográficos definidos, llamadas direcciones de fácil magnetización. Esta energía recibe el nombre de energía magneto-cristalina o energía de anisotropía.

Por lo tanto un sistema tiene anisotropía magnética si su magnetización se orienta espontáneamente en alguna o algunas direcciones preferenciales. Las anisotropías magnéticas pueden tener distintos orígenes: de forma, magnetocristalina, debido a tensiones naturales o inducidas, de superficie o de interfaz.

APENDICE C

ENDURECIMIENTO POR BARRERAS DISPERSAS. DEL MODELO DE RUSSELL Y BROWN A LA ADAPTACIÓN DE FISHER Y BUSWELL.

Como se mencionó a lo largo de la tesis, los modelos más recientes de fragilización de RPR incluyen una componente de endurecimiento por dispersión basada en el modelo clásico de envejecimiento desarrollado por Russell y Brown, modificado para tener en cuenta el incremento de la difusión producida por la sobresaturación de vacancias como resultado de la radiación. La fragilización de los aceros de bajo carbono y de baja aleación utilizados para construir recipientes de presión proviene principalmente del endurecimiento por irradiación. En uno de los primeros trabajos¹¹⁶, se llegó a la conclusión que el endurecimiento se debía a obstáculos dispersos que aumentaban la tensión de fricción.



Figura C.1

La atmósfera de solutos proporciona una línea defensiva contra el avance de la dislocación, Figura C.1. Esta línea defensiva puede vencerse con dificultad, pero una vez perforada en alguno de sus puntos, la resistencia cede y prosigue un avance rápido. La defensa en profundidad la proporcionan otras distribuciones de solutos no localizados en dislocaciones sino dispersos individualmente en precipitados distribuidos al azar. Estos ofrecen una resistencia a la dislocación que estadísticamente es independiente de su posición en el plano de traslación. Una vez que una dislocación sobrepasa un obstáculo la posición de su línea que lo ha dejado atrás se mueve hacia el próximo obstáculo y así sucesivamente.

Esta interpretación fue un hito importante, verificado mediante trabajos posteriores que mostraron que el endurecimiento tenía dos componentes principales^{8 9}:

1) En estos trabajos preliminares, primero se mencionaba el denominado “*endurecimiento intrínseco*” debido a los aglomerados de defectos puntuales generados mediante cascadas de desplazamientos. La componente de endurecimiento intrínseco sigue una relación de la forma¹¹⁷:

$$\Delta\sigma_y(\text{lazos}) = \frac{B \mu b}{\lambda(\text{lazos})}$$

donde μ es el módulo de corte, b es el vector de Burgers de las dislocaciones que deslizan, $\lambda(\text{lazos})$ es el espaciado efectivo en los planos de deslizamiento y B es una constante, de valor 0,5 a 0,7, que es una función de la interacción elástica entre los lazos y las dislocaciones que deslizan intersecándolos. El espaciado entre lazos en los planos de deslizamiento es inversamente proporcional a $(N \times d)^{1/2}$, donde N es la densidad de lazos y d es el diámetro del lazo. Así, si se pueden medir estos dos parámetros se podrá predecir la componente de endurecimiento intrínseco $\Delta\sigma_y(\text{lazos})$. Se observó que la componente de endurecimiento intrínseco o de la matriz sigue una ley de proporcionalidad con la $(\text{fluencia})^{1/2}$, lo que es consistente con $N \times d$ que es directamente proporcional a la fluencia y así con los sitios de nucleación heterogénea que no hayan saturado en el rango de fluencia de interés.

2) La segunda componente de endurecimiento se asoció con los efectos de la irradiación en la redistribución de solutos sustitucionales, en donde la precipitación de cobre juega un papel clave. Los primeros estudios de microscopía electrónica de transmisión¹¹⁸ indicaron que concentraciones de cobre superiores a las normales producían una nucleación aumentada de aglomerados en las aleaciones modelo y en aceros comerciales irradiados con neutrones a temperaturas en el rango de 250-290 °C. Gran parte de estos trabajos preliminares se realizaron en aleaciones modelo Fe-Cu y Fe-Cu-Ni, si bien también se estudiaron aceros de RPR. A continuación se resumen las conclusiones principales:

- (a) En las aleaciones Fe-1,14% Cu y Fe-1,14% Cu-1,36% Ni envejecidas térmicamente a 550 °C hay un pico de endurecimiento por envejecimiento a ~ 2h seguido de una disminución en el endurecimiento (sobreenvejecimiento), como se ve en la Figura C.1. El endurecimiento está asociado con la precipitación del cobre en una escala fina y hasta el pico de endurecimiento los precipitados son coherentes con la matriz con una estructura bcc y una deformación de desajuste positiva. Más allá del pico de endurecimiento los precipitados aumentan de tamaño y comienzan a transformar a una estructura fcc muy distorsionada.
- (b) Se observaron precipitados de cobre similares tanto en aleaciones modelo como en aceros de RPR irradiados con neutrones pero a temperaturas mucho más bajas, 200-300 °C (Figura. C.2). La evidencia es consistente con las vacancias generadas

en los procesos de desplazamientos que juegan un papel clave en la difusión aumentada por radiación del soluto cobre y también pueden facilitar la nucleación de precipitados mitigando la deformación de desajuste. Como se ve en la Figura C.2, la curva de endurecimiento por envejecimiento sigue la misma forma hasta la etapa del pico de endurecimiento, pero el grado de endurecimiento es mucho mayor. Sin embargo, no se obtuvo evidencia alguna de sobre-envejecimiento al menos en el rango de fluencias estudiado, es decir hasta $10^{20} \text{ n cm}^{-2}$ ($E > 1 \text{ MeV}$).

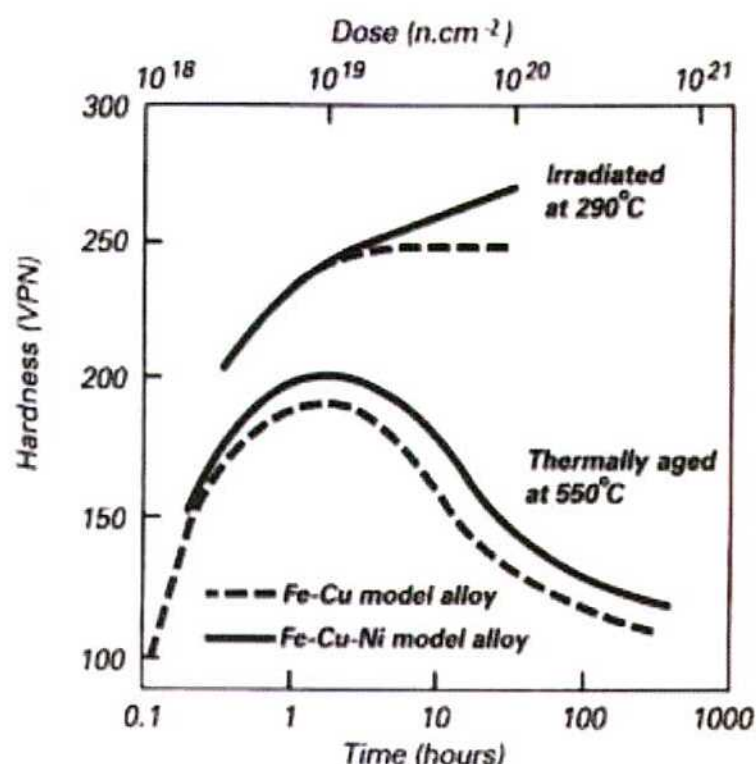


Figura C.2: Endurecimiento por dispersión. Resultados de los primeros trabajos que consolidaron la adaptación del modelo de envejecimiento de Russell y Brown, modificado por Fisher y Buswell al tener en cuenta el incremento de la difusión producida por la sobresaturación de vacancias como resultado de la radiación ¹¹⁹.

En las aleaciones Fe-Cu el endurecimiento parece que satura a alrededor de esta fluencia, mientras que en la aleación Fe-Cu-Ni la curva de endurecimiento todavía crece. Si bien la evidencia microestructural no es tan completa como en el caso de los especímenes envejecidos térmicamente, los precipitados forman núcleos en una escala algo más fina. Más aún, permanecen coherentes con una estructura bcc, es decir, no hay evidencia alguna que transformen a la estructura distorsionada fcc, lo cual es consistente con el hecho que no haya

sobrenvejecimiento durante la irradiación. La evidencia de aceros RPR muestra que la composición de los precipitados puede ser compleja en particular cuando hay manganeso.

De esta manera se logró tener una representación completa del proceso de precipitación del cobre tanto en las aleaciones modelo como en los aceros RPR. Los precipitados de cobre causan endurecimiento por dispersión como resultado de considerar el módulo elástico del obstáculo; el cambio en la tensión de fluencia está dado por¹²⁰:

$$\Delta \sigma_y(\text{Cu}) = \frac{C \mu b}{\lambda(\text{Cu})}$$

donde C es una constante, que tiene un valor de $\sim 0,2$, que es una función de la diferencia en los módulos entre los precipitados y la matriz. El espaciado entre precipitados en los planos de deslizamiento $\lambda(\text{Cu})$, es directamente proporcional a $(N_{\text{Cu}} r_{\text{Cu}})^{1/2}$, donde N_{Cu} y r_{Cu} son la densidad numérica y el radio medio de los precipitados, respectivamente. Así $\lambda(\text{Cu})$ se relaciona a la fracción volumétrica de precipitados, f, como sigue¹²¹:

$$\frac{1}{\lambda(\text{Cu})} = \frac{f^{1/2}}{r_{\text{Cu}}}$$

La expresión analítica que relacione N_{Cu} y r_{Cu} a las condiciones de irradiación aun no tienen una formulación acabada, si bien f en el pico de endurecimiento se puede inferir de un conocimiento de la concentración de cobre y del límite de solubilidad.

El endurecimiento por irradiación total se expresa por la suma de las componentes intrínseca a la radiación y la de los precipitados, que se obtiene combinando las dos ecuaciones anteriores:

$$\Delta \sigma_y(\text{lazos} + \text{Cu}) = \mu b \left[\frac{B}{\lambda(\text{lazos})} + \frac{C}{\lambda(\text{Cu})} \right]$$

Los modelos físicos basados en termodinámica, cinética y micro mecánica del proceso de daño de materiales por irradiación neutrónica^{27 122} y los nuevos métodos de simulación

computacional que permiten seguir la evolución de nano/microestructuras durante la irradiación^{123 124}, dieron lugar a un gran avance en la comprensión de los mecanismos que conducen a la fragilización. Sin embargo, las bases de datos existentes no garantizan la extrapolación de ciertas variables como fluencia, flujo o temperatura de irradiación.

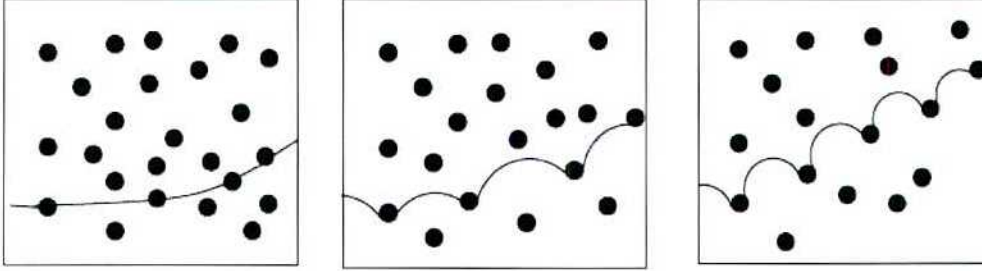


Figura C.3: Representación esquemática del efecto de la composición del obstáculo en el ángulo de inclinación de la línea de dislocación, para obstáculos débiles, medios y fuertes.

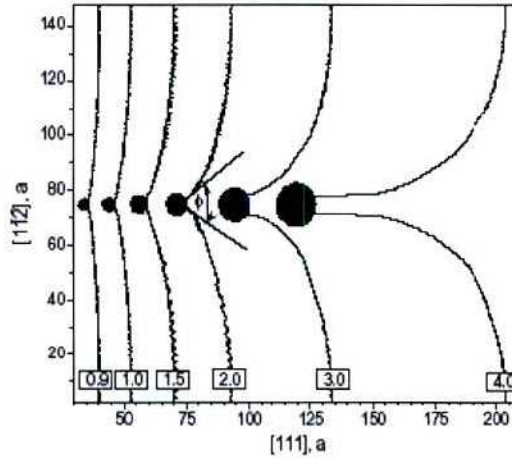


Figura C.4: Simulación por dinámica molecular del desplazamiento de la línea de dislocación alrededor de obstáculos con distintos tamaño¹²⁵.

En la figura C.3 se observa la interpretación del endurecimiento en un clásico proceso de envejecimiento por precipitación. Si el obstáculo es infinitamente fuerte, la tensión aplicada causara que la línea de dislocación se arquee completamente alrededor del obstáculo y el ángulo entre brazos opuestos será cero en el momento del desprendimiento. Por el

contrario, para obstáculos muy débiles el segmento de dislocación permanecerá casi recto y en el desprendimiento el valor del ángulo será aproximadamente 180° .

En las Figuras C.4 y C.5 se observan los resultados por cálculos basados en DM en donde se analiza el endurecimiento en función del tamaño de los precipitados.

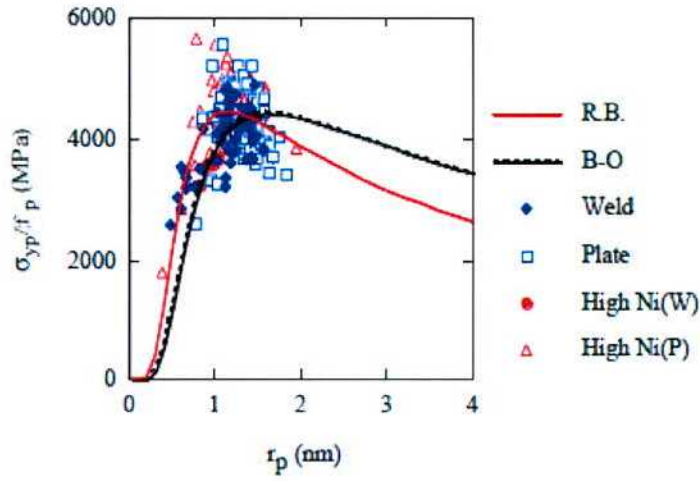


Figura C.5: Simulación por dinámica molecular comparando el modelo de endurecimiento de Russell-Brown con datos por SANS y ensayos de tracción¹²⁵.

PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES

Publicaciones en Revistas y Congresos Internacionales con referato:

- “Effect of lead factors on the embrittlement of RPV SA-508 cl 3 steel” Journal of Nuclear Materials 434-(2013) 1-3, Rodolfo Kempf, Horacio Troiani, Ana Maria Fortis, Journal of Nuclear Materials **434** (2013) 411-416.
- “Development of facilities to irradiate materials in experimental reactors”, Coccoz, G., Vázquez C., Kempf R., Fortis A.M; Transactions of Radiation Protection Asociation, IRPA, Buenos Aires, Argentina, 2008.
- “Study of the magnetic properties of steels for reactor pressure vessels embrittlement by neutron irradiation”, R. A. Kempf, J. Sacanell, J. Milano, C. P Ramos, E. Winkler, A. Butera, H. Troiani, M. Saleta, A. Fortis., LAW 3M Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their Applications, Buenos Aires, Argentina, 2013.
- “Effect of the lead factor in the embrittlement of RPV steels” R Kempf, A Fortis, S Cativa Tolosa, Joint ICTP/IAEA Workshop on Effects of Mechanical Properties and Mechanisms Governing the Irradiation-Induced Embrittlement of Pressure Vessel Steels. ICTP, Trieste, Italia, November, 2009.
- “Estudio de las propiedades magnéticas en aceros de recipientes a presión de centrales nucleares fragilizados por irradiación neutrónica” R. A. Kempf, J. Sacanell, J. Milano, E. Winkler, A. Butera, H. Troiani, M. Saleta, A. Fortis, CONAMET-SAM 2012. Valparaíso, Chile.
- “Study of the Flux Effect on Nuclear Pressure Vessel Steel by Measurement of Magnetic Properties” R. A. Kempf, J. Sacanell, J. Milano, N. Guerra Méndez, E. Winkler, A. Butera, H. Troiani, M. E. Saleta y A. M. Fortis., En prensa. Journal of Nucl. Materials, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/J.nuclmat2013.10.006>.

Publicaciones y Presentaciones en Congresos Nacionales con referato:

- “Fragilización por irradiación de aceros de Recipientes a Presión”, Kempf R. y Fortis A.M., Transactions de la XXXI Reunión de la Asociación Argentina de Energía Nuclear, 2007.
- “Efecto del factor de avance en la fragilización de aceros de RPR”, R. Kempf, A.M. Fortis y S. Cativa Tolosa, Transactions de la XXXII Reunión de la Asociación Argentina de Energía Nuclear, 2008.
- “El efecto flujo en la fragilización por irradiación en aceros de recipientes a presión de centrales nucleares”. Kempf R. A., Fortis A. M., Cativa Tolosa S., XXXII Reunión de la Asociación Argentina de Energía Nuclear, AATN-2009.
- "Fragilización por irradiación en recipientes de presión de centrales nucleares" R. Kempf y A. Fortis, Primera reunión conjunta AFA-SUF 2008.
- “El efecto flujo en la fragilización por irradiación en aceros de recipientes a presión de centrales nucleares. Estudio por lazos de histéresis magnéticos” Kempf, R., Fortis, A.M., Saccanell, J. XXXII Reunión de la Asociación Argentina de Energía Nuclear, AATN-2010.
- “Fragilización por irradiación neutrónica en aceros de recipientes a presión de centrales nucleares. Estudio por el menor lazo de histéresis magnética y sus cambios en el campo coercitivo H_c ”, Nicolas Guerra Mendez, Rodolfo Kempf , Ana M. Fortis, Joaquín Saccanell, XXXV XXXII Reunión de la Asociación Argentina de Energía Nuclear, 2011.
- “Flux effect on the embrittlement of RPV SA-508 cl. 3 steel. Correlation between mechanical and magnetic properties”, R. A. Kempf, J. Sacanell, J. Milano, N. Guerra, E. Winkler , A. Butera, H. Troiani, M. E. Saleta and A. M. Fortis, Workshop on Improved RPV Structural Integrity Assessment for Atucha 1 and 2 NPP - 18-20 March 2013 – Argentina.

Referencias

- ¹ G.E. Lucas y G.R. Odette, "Advances in Understanding Radiation Hardening and Embrittlement Mechanisms in Pressure Vessels Steels", Proceedings of the Second International Symposium on Environmental Degradation Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, ANS, Illinois, (1986) 345.
- ² G.E. Lucas "An Evolution Of Understanding Of Reactor Pressure Vessel Embrittlement", J. Nucl. Mater. 407 (2010) 59-69
- ³ T. De la Rubia, V V Bulatov, MRS Bull 26 (2001) 169.
- ⁴ S. Jumel, J.C Van Uysen, J. Ruste, C. Domain, J. Nucl. Mater. 346 (2005) 79-97
- ⁵ G. R. Odette, B. D. Wirth, D.J. Bacon, N.M. Ghoniem, MRS Bull, 26 (2001) 176.
- ⁶ S.J.Zinkle, M.K. Miller "Advanced in microstructural characterization" J. Nucl. Mater. 386-388 (2009) 8-14.
- ⁷ G. R. Odette and G.E. Lucas, Radiat. Eff. Def. Solids 144 (1998) 189-231.
- ⁸ S.B Fisher, J.E Harbottle, N. Aldrige, Philos. Trans. Roy. Soc. London A 315 (1985) 301.
- ⁹ S.B Fisher, J.T Buswell, International Journal of Pressure Vessels and Piping 27 (1987) 91.
- ¹⁰ K.C. Russel and L.M. Brown, Acta. Met.20 (1972) 969.
- ¹¹ G.R. Odette, T. Yamamoto, D. Klingensmith, "On the Effects of Dose Rate on Irradiation Hardening of RPV Steels", Philos. Mag. 85 (2005) 779-797.
- ¹² N.Soneda, R. Carter, EPRI-CRIEPI, "Review of Dose Rate Effects on RPV Embrittlement", Joint EPRI-CRIEPI RPV Embrittlement Studies (1999-2004) CRIEPI T98020
- ¹³ E.D Eason, J.E. Wright and G.R Odette, "Improved Embrittlement Correlations for Reactor Pressure Vessel Steels", NUREG/CR-6551 (Washington, DC: U.S Government Printing Office, U.S. Nuclear Regulatory Commission, (1998).
- ¹⁴ G. R Odette and G.E. Lucas, "Embrittlement of Nuclear Reactor Pressure Vessels", Light Water Reactors: Overview, JOM 53(7) (2001) 18-22.
- ¹⁵ W. Server, C. English, D.Naiman, S Rosinski, Charpy Embrittlement Correlations Status of Combined Mechanistic and Statistical Bases for U.S. RPR Steels (MRP-45), PWR Materials Reliability Program (PWRMRP) 1000705, Final report, (2001).
- ¹⁶ B. D Wirth, On the Character of Nano-Scale Features in Reactor Pressure Vessel Steels Under neutron irradiation, Ph. D. Thesis, Departament of Materials, UC Santa Barbara, (1998).

-
- ¹⁷ EPRI-CRIEPI Workshop on Dose rate Effects in RPR Materials, Olympic Valley, CA, US, November (2001) 12-14 EPRI, Palo Alto, California: 2002, and CRIEPI, Tokyo, Japan (2003).
- ¹⁸ R. Chaoudi, R. Gerard, J. Nucl. Mat. 418 (2011) 137-142
- ¹⁹ S. Jumel, J. C. Van Duysen, J. Ruste, C. Domain, J. Nucl. Mat. 346 (2005) 79-97.
- ²⁰ P. Asoka Kumar, B.D. Wirth "Composition and Magnetic Character of Nanometer-Size Cu Precipitates in Reactor Pressure Vessel Steels: Implications for Nuclear Power Plant Lifetime Extension", Philosophical Magazine Letters 4, (2002).
- ²¹ E. D. Eason, G. R. Odette, R. K. Nanstad, T. Yamamoto, "A Physically Based Correlation of Irradiation-Induced Transition Temperature Shifts for RPV Steels" ORNL/TM-2006/530.
- ²² D. E. Alexander, B.J. Kestel, P. R. Jemian, G. R. Odette, D. Klingensmith and D. Gragg, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 540 (1999) 415.
- ²³ P. Asoka-Kumar, B.D. Wirth, P.A. Sterne, R.H. Howell and G.R. Odette, Philos. Mag. Letters 82 (2002) 609-615.
- ²⁴ B. A. Gurovich, E.A Kuleshova, O.V Lavrenchuk, K. E. Prikhodko, Ya. I. Shtrombakh, J. Nucl. Mat. 264 (1999) 333-353.
- ²⁵ E. Mader, Kinetics of irradiation embrittlement and the post irradiation annealing of nuclear reactor pressure vessel steels, Ph. D. Thesis, Department of Materials, UC Santa Barbara (1995).
- ²⁶ M. Caro and A. Caro, Phil. Mag. 80 (2000) 1365-1378.
- ²⁷ G. R. Odette, T. Yamamoto, and D. Klingensmith, The Effect of Dose Rate on Irradiation Hardening of RPV Steels: A Comprehensive Single Variable Database and Model Based Analysis, Letter Report UCSB-NRC-03/1, (2003).
- ²⁸ F. A. Smidt, Scripta Met. 4 (1970) 517-520.
- ²⁹ D.S. Gelles, M.L. Hamilton y R.E. Schäublin, en Effect of Radiation on Materials, 20th Int. Symposium, ASTM-STP 1405 (2001), 523-534.
- ³⁰ Anderson T. L. (1995), "Fracture Mechanics. Fundamental and Applications", 2nd ed., CRC Press Inc., Boca Ratón, EEUU.
- ³¹ Guided Charpy Embrittlement Correlation for Reactor Pressure Vessel Integrity Assessment," Effects of Radiation on Materials: 21st International Symposium, ASTM STP 1447.
- ³² B.N. Singh, A.J.E. Foreman, H. Trinkaus, "Radiation hardening revisited: role of intracascade clustering", Journal of Nuclear Materials 249 (1997) 103-115]

- ³³ Seeger, in: Proc. 2nd UN Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Sept. 1958, Vol. 6, p. 250
- ³⁴ Design of a Surveillance Program for LWR Pressure Vessels (ASTM E185-02, E900-02).
- ³⁵ "Programa de Vigilancia del Recipiente a presión CNA1. Análisis de seguridad" CNEA-Informe técnico n° 007/93.
- ³⁶ W. Schilling y H. Ullmaier, Physics of Radiation Damage in Metals, Vol 10B, Parte II, Nuclear Materials, Serie Materials Science and Technology, Ed. B.R. Frost, (2002) 179.
- ³⁷ R.S. Averback y T. Díaz de la Rubia, "Displacement Damage in irradiated Metals and semiconductors", Solid State Physics, 51 (1998), 281-402.
- ³⁸ M.W. Thompson, "Defects and Radiation Damage in Metals", Cambridge University Press, (1969), 264.
- ³⁹ A.M. Fortis, "Daño por Radiación", IS/A-84/12 – (2012) CNEA
- ⁴⁰ J.A. Brinkman, Am. J. Phys., **24**, n° 1-9, (1956), 246.
- ⁴¹ A. Seeger, Proc. Second. International Conf. on Peaceful uses of Atomic Energy, New York, (1958), 250.
- ⁴² G.H. Kinchin y R.S. Pease, Report on the Progress in Physics, **18**, (1955), 1.
- ⁴³ M.J. Norgett, M.T. Robinson, e I.M. Torrens, Nucl. Eng. Des., **33**, (1975), 50.
- ⁴⁴ T. Diaz de la Rubia y M.W. Guinan, Mat. Sci. Forum 97-99, (1992), 23.
- ⁴⁵ W. Schilling and Hans Ullmaier, Physics of Radiation Damage in Metals, Materials Science and Technology A Comprehensive Treatement, Ed. R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer, Vol. 10 B, Nuclear Materials, Vol. Ed. B.R.T. Frost, VCH, 1994, p 205
- ⁴⁶ A.J.E. Foreman, W.J. Phyntian y C.A. English, Philos. Mag. A, 66 (1992), 671
- ⁴⁷ M.J. Makin, Symposium on the Nature of Small Defect Clusters, Unclassified UKAEA report AERE-R-5269, (1966).
- ⁴⁸ R.W. Gilbert, K. Farrell y C.E. Coleman, J. of Nucl. Mat, 84, (1979).
- ⁴⁹ R.C. Birtcher, T.H. Blewitt, B.S. Brown y T.L. Scott, Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, Vol I, (1975)
- ⁵⁰ F.W. Young, Jr, en "Radiation Damage in Metals", American Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, (1976), 95.
- ⁵¹ H.C. González y E. Bisogni, Phys. Stat. Sol.(a), 62, (1980).

-
- ⁵² Results of the IAEA Coordinated Research Programs on Irradiation Effects on Advanced Pressure Vessel Steels, ASTM, STP 870, 1985
- ⁵³ Stoller, R. E, The Role of Point Defect Clusters in Reactor Pressure Vessel Embrittlement, Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems- Water Reactors, August 1-5, 1993, San Diego, California, TMS, Warrendale, (1993), pp. 747 - 754.
- ⁵⁴ Informe interno CNEA. "Cálculo del flujo neutrónico en facilidades del reactor RA1, influencia del carbono en la mezcla del elemento combustible" ITA-06REC-317.
- ⁵⁵ Claudia Barberis (Gerencia Reactores), Comunicación privada.
- ⁵⁶ Juan Longino (CAB), comunicación privada.
- ⁵⁷ R.Kempf, D. Anello, A.Fortis. "Diseño de una facilidad para irradiar a altas temperaturas", DxR-NT 1/08 (2008).
- ⁵⁸ Nuclear Power Plant Atucha II: Preliminary Safety Analysis Report, CAI-1981. CNEA-Biblioteca Leo Falicov, CAB.
- ⁵⁹ M. Brumovsky et al., "IAEA Coordinated Research Project on Assuring Structural Integrity of Reactor Pressure Vessels", IAEA Tec Doc Draft, (2002).
- ⁶⁰ A. Shterenlikht, I. Howard. "Partition of Charpy fracture surface with digital image processing". International Journal of fracture 129: 39-50, (2004).
- ⁶¹ D.B. Williams, C.B.Carter, Transmission Electron Microscopy, a Textbook for Materials Science. New York: Plenum Publishing Corp, (1996). 157-173.
- ⁶² H.Kronmuller and M. Fahnle, "Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids" (Cambridge University Press, Cambridge, 2003).
- ⁶³ J. Smith and H.G Beljers, "Ferromagnetic resonance absorption in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, a highly anisotropic crystal" Philips Res. Rep., 10, (1955)113.
- ⁶⁴ Spintrónica: review de IBM, J. Res. & Dev. Vol. 50, N°1 (2006) 1-148].
- ⁶⁵ L. Landau and E. Lifchitz, "On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies" Phys. Z. Sowjetunion, 8, (1935)153.
- ⁶⁶ T.L Gilbert, "Formulation, Foundations and Applications of the Phenomenological Theory of Ferromagnetism" [Phd. Dissertations] Illinois Institute of Technology, Chicago (2008).
- ⁶⁷ W. Brandt y A. Dupasquier (eds) "Positron Solid-State Physics", North-Holland Publishing (Amsterdam, Holanda), (1983).

- ⁶⁸ A. Dupasquier y J.R Mills (eds.), "Positron Spectroscopy of Solids", IOS Press (Amsterdam, Holanda), (1995).
- ⁶⁹ W. Brandt y R. Paulin, Phys. Rev. B,15, (1977) 2511
- ⁷⁰ W. Brandt Appl. Phys. 5 (1974) 1.
- ⁷¹ A. Somoza y A. López García,"Caracterización y estudio de de materials por técnicas nucleares", UNC, Tandil, (1998).
- ⁷² W. Oldfield, "Curve Fitting Impact Test Data: A Statistical Procedure", ASTM Standardization News (1975) 24-29.
- ⁷³ TRS 265 IAEA "Analysis of the Behaviour of Advanced Reactor Pressure Vessel Steels under Neutron Irradiation" (1986).
- ⁷⁴ "Radiation embrittlement and surveillance of nuclear Reactor Pressure Vessels an International Study" L.E.Steele, editor ASTM STP 819(1981).
- ⁷⁵ L. E. Steele and J. R. Hawthorne "Neutron embrittlement of Reactor Pressure Vessel Steels" NRL Report 5984 (1963).
- ⁷⁶ JOINT ICTP/IAEA Workshop on effects of mechanical properties and mechanisms governing the irradiation-induced embrittlement of pressure vessel steels., Trieste-Italy November 23-27 (2009).
- ⁷⁷ A. Moskovic, P L Windle, A. F Smith Metall Mater Trans A 28 8(1997) 1181-1193.
- ⁷⁸ B.D. Cullity. Introduction to Magnetic Materials. Addison-Wesley Publishing Company
- ⁷⁹ S.Takahashi, H. Kikuchi, K. Ara, N. Ebine, Y. Kamada, S. Kobayashi, and M. Suzuki, "In situ magnetic measurements under neutron radiation in Fe metal low carbon steel", Journal of Applied Physics. Vol. 100 (2006).
- ⁸⁰ S. Kobayashi, H. Kikuchi, S.Takahashi, Y. Kamada, K. Ara, T. Yamamoto, D. Klingensmith, G.R. Odette, "The effect of copper and manganese on magnetic minor hysteresis loops in neutron irradiated Fe model alloys", Journal of Nuclear Materials. Vol. 384 (2009), 109-114.
- ⁸¹ S. S. Park, Y. H. Cho, D. G. Park, W. S. Park and C. O. Kim, IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 39, (2003), 5.)
- ⁸² S. Kobayashi, H. Kikuchi, S. Takahashi, K. Chiba, Y. Kamada, K. Ara., Philos Mag. 87, (2007) 4047.
- ⁸³ C. Vittoria, "Microwave properties of magnetic films" (World Scientific, Singapore, (1993).
- ⁸⁴ N. Guerra Méndez, Tesis de Maestría, IS, (2012).

-
- ⁸⁵ A. Somoza, A. López García, R. Mercader: "Fundamentos de la espectroscopía Mössbauer" en "Caracterización y estudio de materiales por técnicas nucleares" Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Tandil, Mayo 1998, eds.
- ⁸⁶ G. Principi, R. Frattini, M. Magrini, Mössbauer analysis of carbides extracted from heat-treated alloy-steel, *Gazzeta Chimica Italiana* 113 (1983) p. 281.
- ⁸⁷ N. N. Greenwood, T. C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall (1971), pp. 305.
- ⁸⁸ B. David, O. Schneeweiss, E. Šantavá, I. Morjan. *Acta Physica Polonica A*. Vol. 118, N° 5, pp. 766-767, 2010. S.
- ⁸⁹ P. Herreyre, P. Gadelle, J. M. Moral, M. Millet., *Phys. Chem Solids*. Vol. 58. N° 10, pp. 1539-1545, 1997.
- ⁹⁰ L. Debarberis, U. Von Estorff, S. Crutzen, M. Beers, H., Stamm, M.I.de Vries, and G.L. Tjoa, *Nucl. Eng. Des.* 195 (2000) 217.
- ⁹¹ Bauer, G. L. Liskay, B. Molnar and R. Krause, *Nucl. Eng. Des* 127 (1991) 47.
- ⁹² M. Valo, R. Krause, K. Saarinen, P. Hautojarvi, and R. Hawthorne, ASTM STP 1125, Stoller Ed., Philadelphia, (1992)].
- ⁹³ J. Cizek, F. Becvar, and P. Prochazka. *J. Nucl. Inst. Meth. A* 450 (2000) 325.
- ⁹⁴ V. Slugen, J. Hascik, R. Grone, P. Bartik, A. Zeman, G. Kogel, P. Sperr., and W. Triftshaueser, *Mater. Science Forum*, 47 (2001) 363,
- ⁹⁵ Y. Kamimura, T. Tsutsumi, E Kuramoto, *Phys Rev. B* 52 G. Brauer, *Journal de Physique IV*(1995) 879.
- ⁹⁶ M. J. Puska, R. Niememinen *J Phys F* 13 (1983) 333.
- ⁹⁷ G. Brauer, *Journal de Physique IV*. Colloque C1, supplement au *Journal de Physique III*, Vol 5, janvier (1995).
- ⁹⁸ V. Slugen, *Nuclear Engineering and Design* 235 (2005) 1961-1967
- ⁹⁹ A Seeger and F Banhart, *Phys Status Solidi a* 102 (1987) 171.
- ¹⁰⁰ R.E. Stoller, G. R. Odette and B. D. Wirth, "Primary Damage Formation in bcc Iron," *Journal. of Nuclear.Materials.*, 251 (1997) 49.
- ¹⁰¹ Regulatory Guide 1.154, "Format and Content of Plant-Specific Pressurized Thermal Shock Safety Analysis for Pressurized Water Reactors".

- ¹⁰² V. Pontikis, D. Gorse, "Absorbed impact energy and mode fracture: A statistical description of the micro-structural dispersion", *Journal of Nuclear Materials* 394 (2009) 109-113.
- ¹⁰³ R. A. Kempf, H. Troiani, A. M. Fortis, "Effect of lead factors on the embrittlement of RPV SA-508 cl 3 steel" *Journal of Nuclear Materials* 434 (2013) 411–416.
- ¹⁰⁴ R. A. Kempf, J. Sacanell, J. Milano, N. Guerra, E. Winkler, A. Butera, H. Troiani, M. E. Saleta and A. M. Fortis, "Flux Effect on the Embrittlement of RPV SA-508 Cl. 3 Steel. Correlation Between Mechanical and Magnetic Properties" Workshop on Improved RPV Structural Integrity Assessment for Atucha 1 and 2 NPP – 18-20 Marzo 2013 – Argentina.
- ¹⁰⁵ Review of dose rate effects on RPV Embrittlement. IAEA Final Report, August 2002.
- ¹⁰⁶ G.R. Odette, R.K. Nanstad, *J. Mater.* 61 (2009) 17–23
- ¹⁰⁷ "Power Reactor Embrittlement Data base, PR-EDB", NUREG/CR4816, Rev 2, U.S. Nuclear Regulatory Commission, (1996).
- ¹⁰⁸ G. R Odette, "Modelling Irradiation Embrittlement in Reactor Pressure Vessel Steels", Neutron Irradiation Effects in Reactor Pressure Vessel Steels and Weldments, IAEA Technical Report Series, Vienna (2009).
- ¹⁰⁹ H. Kronmuller, *J. Mag. Mat* (1976) 11-17.
- ¹¹⁰ A. M. Fortis, "Daño por Radiación", Cap. 3 "Daño por Radiación Neutrónica", IT/A-76/03].
- ¹¹¹ S.J. Zinkle, G.E. Ice, M.K. Miller, S.J. Pennycook, X.-L. Wang, Advances in microstructural characterization, *Journal of Nuclear Materials*, Volumes 386–388, 30 April 2009, 8-14.
- ¹¹² R. Coppola, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, M. Valli, A. Wiedenmann Recent applications of small-angle neutrons scattering in the characterization of irradiated steels for nuclear technologies *Journal of Nuclear Materials*, Volume 409, Issue 2, 15 February 2011, 100-105.
- ¹¹³ S. L. Horowitz, T. Pavlidis, Picture segmentation by a Tree Traversal Algorithm. *Journal of the Association for Computing Machinery – ACM*, Vol. 23, No. 2, pp. 368-388, 1976.
- ¹¹⁴ A. Shterenlikht, I. Howard, Partition of Charpy fracture surface with digital image processing. *International Journal of Fracture*, Vol. 129, pp. 39-50, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2004.
- ¹¹⁵ Ch. Kittel, "Introducción a la física del estado sólido" 3^{ra} Edición, Ed. Reverte (1993)
- ¹¹⁶ A.T.Chuchman, I.L. Mogdford and A.H. Cotrell, *Phil. MAG.* 2 (1957) 301.
- ¹¹⁷ P.B Hirsch, Vacancies (1976) 95.

-
- ¹¹⁸ F. A. Smidt y H. E. Watson, *Metall. Trans.* 3 (1972) 2065.
- ¹¹⁹ B. L. Eyre and J. R. Matthews, *J Nucl. Mater.* 205 (1993) 1-15.
- ¹²⁰ E.A. Little, *Int. Metal Rev.* 21, (1976), 25
- ¹²¹ E. Orowan, *Proc. Symp. on Internal Stresses* (1948) 451.
- ¹²² G. R. Odette, T. Yamamoto, and B. D. Wirth, "Late Blooming Phases and Dose Rate Effects in RPV Steels: Integrated Experiments and Models," *Proceedings of the Second International Conference on Multiscale Materials Modeling*, edited by N. M. Ghoniem, University of California (2004) 355.
- ¹²³ Odette, G. R., C. L. Liu, and B. D. Wirth, On the Composition and Structure of Nanoprecipitates in Irradiated Pressure Vessel Steels," pp. 457–69 in *Microstructure Evolution During Irradiation*, MRS Symposium Proceedings, Volume 439, Pittsburgh, (1997).
- ¹²⁴ Odette, G. R., B. D. Wirth, D. J. Bacon and N. M. Ghoneim, "Multiscale-Multiphysics Modeling of Radiation-Damaged Materials: Embrittlement of Pressure Vessel Steels," *MRS Bulletin* 26, (2001) 176.
- ¹²⁵ D.J. Bacon, J. Ostesky, *Journal of Nuclear Materials* 329-333, (2004) 1233.