



INSTITUTO DE
TECNOLOGIA

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN

COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES

INFLUENCIA DE LOS HIDRUIROS EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO BAJO IRRADIACIÓN DE CIRCONIO Y ZIRCALOY - 4

Carolina Andrea Vázquez

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

**Influencia de los Hidruros en el Comportamiento
Mecánico bajo Irradiación de Circonio y Zircaloy-4(*)**

por Carolina Andrea Vazquez

Director del Trabajo

Dra. Ana María Fortis

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

República Argentina

2006

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a la Dra. A.M.Fortis, quien dirigió esta tesis aportando conocimiento, experiencia ,infinita paciencia y comprensión.

Agradezco también la colaboración de los integrantes de la División Daño por Radiación y del personal del reactor RA-1 de la CNEA.

Agradezco a mis padres y a mi hermana, quienes siempre tuvieron fe en mí.

Índice

Resumen	1
Abstract	3
Objetivos	5
Marco del trabajo	5
Introducción	7
Capítulo 1: Daño por radiación	11
1.1 Conceptos básicos en la producción de daño por radiación	11
1.2 La cascada de colisiones producida por la irradiación neutrónica	12
1.3 Sección eficaz de desplazamiento	13
1.4 Determinación del número de átomos desplazados	14
1.5 Distribución espacial del daño	19
1.6 Recuperación del daño por radiación	20
1.7 Etapas de recuperación	22
Capítulo 2: Endurecimiento y fragilización por irradiación	25
2.1 Endurecimiento por irradiación	25
2.2 El modelo de barreras dispersas	27
2.3 Evidencia experimental del endurecimiento por irradiación	28
2.4 Inestabilidad plástica en metales policristalinos	30
2.5 El hidrógeno como factor de fragilización	33
2.6 Hidruros.	34
Capítulo 3: Desarrollo experimental	39
3.1 Fabricación de las probetas de tracción	39
3.2 Caracterización del material	40
3.2.1 Análisis de Rayos X	41
3.2.2 Determinación del tamaño de grano	44
3.3 Procesos de hidruración	45
3.4 Irradiación neutrónica	47

3.4.1 El reactor RA-1	47
3.4.2 Irradiación de las muestras	49
3.5 Ensayos de tracción	49
3.5.1 Máquina de tracción	49
3.5.2 Tracción de las muestras	52
3.6 Recocidos Isócronos	53
Capítulo 4: Resultados.	57
4.1 Ensayos de tracción	57
4.1.1 Circonio recocido 50h en atmósfera de argón	57
4.1.2 Circonio sin recocer	61
4.1.3 Zircaloy-4 recocido 120h atmósfera de argón	63
4.1.4 Zircaloy-4 sin recocer	66
4.1.5 Circonio recocido 50h con 100 ppm de hidrogeno	67
4.2 Estudio de la recuperación del daño por radiación	69
Capítulo 5: Discusión	73
5.1 Dependencia con la dosis	73
5.1.1 Zr recocido	74
5.1.2 Zr sin recocer	75
5.1.3 Zrcy-4 recocido	75
5.2 Comparación del endurecimiento con distintos contenidos de H	77
5.3 Recuperación del daño	77
5.4 Ductilidad	79
Capítulo 6: Conclusiones	85
Conclusiones	85
Sugerencias para la continuación de este trabajo	86
Referencias	87
Apéndice 1	93
Apéndice 2	97
Apéndice 3	99
Listado de Presentaciones y Publicaciones	111

Influencia de los Hidruros en el Comportamiento Mecánico bajo Irradiación de Circonio y Zircaloy-4

En este trabajo se analizó la ley de endurecimiento de circonio con distintos tratamientos térmicos y con dos contenidos de hidrógeno, y de Zircaloy-4 con bajo contenido de hidrógeno, irradiados a temperatura ambiente a dosis por debajo de donde se espera la canalización de dislocaciones e inhomogeneidad en la deformación. Se obtuvo, para circonio con contenidos de hidrógeno menores a 20 ppm y con 100 ppm, irradiado hasta una fluencia de 0,0008 dpa ($3,6 \times 10^{17}$ n/cm²), un comportamiento acorde al modelo de barreras dispersas, que predice una dependencia lineal de la tensión de fluencia con la raíz cuadrada de la dosis neutrónica. En este rango, el endurecimiento a temperatura ambiente provocado por el contenido de hidrógeno actúa aditivamente al endurecimiento por irradiación. Se realizaron recocidos isócronos para determinar las temperaturas de recuperación del endurecimiento y se obtuvo que éstas ocurren $\approx 100^\circ\text{C}$ por encima de la temperatura de la etapa V recuperación del daño por radiación en circonio y Zircaloy puros. Esto sugiere la existencia de una sinergia entre los defectos creados durante la irradiación y el hidrógeno presentes en el material; se puede pensar en una posible y severa reducción de la ductilidad, aún a bajas dosis de irradiación.

Influence of hydride on the Mechanical Behavior under Irradiation of Zirconium and Zircaloy-4

In the present work the radiation hardening law for zirconium with different thermal treatments and with two hydrogen contents, and Zircaloy-4 with low hydrogen content was studied. The irradiations were made at room temperature to a neutron fluences lower than those where the dislocation channeling and deformation inhomogeneities are expected.

For zirconium with hydrogen contents lower than 20 ppm and with 100 ppm, irradiated to a neutron dose of 0.0008 dpa (3.6×10^{17} n/cm²), a behavior according to the Seeger's model was observed. The model predicts the lineal dependence of the yield stress with the square root of the neutron fluence. At this dose range and at room temperature, the hardening due the hydrogen content and the irradiation hardening are additive.

Isochronal annealings to determine the hardening recovery temperature were carried out. Values for this temperature above 425 °C were found, which are circa 100 °C higher than those corresponding to Stage V of radiation damage in Zr and Zry without hydrogen. This suggests that there is a synergistic effect of radiation damage and hydrogen uptake on the mechanical properties; it is possible to think in a probable and severe ductility reduction, even at low neutron fluences.

Keywords: radiation hardening, Zirconium, Zircaloy-4, Zirconium Hydrides

Objetivo de la Tesis

El objetivo principal de este trabajo es determinar la ley de endurecimiento por irradiación en circonio con hidrógeno, principalmente en la forma de hidruros; además, analizar si éstos influyen en la recuperación del daño en componentes de reactores nucleares en servicio. La fragilización temprana de componentes como las vainas de elementos combustibles, es debida tanto a la presencia de fases intermetálicas presentes en las aleaciones de circonio como el Zry-4, como a la estructura de daño por radiación que se genera en el material. La interacción entre ambas constituye un capítulo aún no bien entendido del comportamiento mecánico de estas aleaciones.

Marco del trabajo

El origen de este trabajo se ubica en la necesidad de realizar ajustes teóricos al comportamiento bajo irradiación de aleaciones de uso común en reactores. Con este objetivo se propuso hacer el cálculo de la estructura del daño a través de modelos que tienen en cuenta los potenciales desarrollados por los grupos teóricos de CNEA y las ecuaciones de ritmo de daño. Los resultados de estos cálculos podrán aplicarse tanto a fenómenos como la deformación por irradiación (creep, crecimiento e hinchazón (swelling)), como a fenómenos de difusión y fragilización, con el objetivo final de procurar la prolongación de vida de las centrales nucleares y, en el caso de los elementos combustibles, de asegurar su integridad en servicio.

Como todo desarrollo teórico requiere, sin embargo, una validación experimental, se pensó en irradiar y medir la variación de una propiedad como el endurecimiento por irradiación, a través de ensayos de tracción uniaxiales. Las irradiaciones con neutrones a bajas fluencias pueden realizarse en el reactor experimental RA1 de CNEA. Estos resultados, mas la posterior caracterización del material, podrán contrastarse con los modelos teóricos en desarrollo.

Para la parte experimental de este proyecto es necesario en primer lugar implementar y determinar la factibilidad de medir endurecimiento en circonio policristalino, analizar la aditividad de los diferentes mecanismos de endurecimiento, obtener el rango de dosis neutrónica para la deformación homogénea y el rango de temperaturas en donde son válidos los mecanismos de endurecimiento, y principalmente,

determinar el efecto de fases como los hidruros, cuya presencia es inevitable en las aleaciones de circonio. Parte de estas determinaciones son el objetivo de esta tesis de maestría.

Introducción

Para el diseño o durante la vida útil de un reactor es necesario contar con herramientas que permitan predecir la duración de sus componentes. Tradicionalmente se utilizan reactores MTR en donde se ensayan materiales bajo diversas condiciones. La gran dispersión de resultados, producto de la incerteza en los espectros neutrónicos y las características disímiles de los reactores utilizados (temperatura, flujo y espectro neutrónico) hace muy difícil encontrar una predicción experimental de comportamiento confiable.

El daño por radiación, en sus diversas manifestaciones de degradación de propiedades (p. ej: endurecimiento y fragilización), representa un serio problema tecnológico y por lo tanto económico. La comprensión de los procesos que ocurren en las distintas escalas de tiempo, tamaño y distribución del daño y el desarrollo de las herramientas de cálculo correspondientes, permiten abrigar la esperanza de alcanzar en un lapso de tiempo razonable la capacidad de predecir la evolución de las propiedades macroscópicas de los materiales irradiados. Esto permitirá, *previa validación experimental*, su aplicación a problemas que se presentan en el diseño y/o cálculo de sobrieda de reactores. Para lograr ese objetivo debe tenerse en cuenta la complejidad de las aleaciones utilizadas en los reactores y la microestructura de los componentes con ellas fabricados.

El circonio, como material por excelencia constitutivo de componentes de reactores de fisión, es uno de los candidatos para iniciar la vinculación entre estructura del daño teórica y el comportamiento mecánico bajo irradiación. Pero este comportamiento requiere la realización de experimentos cuidadosos y conocer todas las variables que afectan a las propiedades medidas. Una propiedad factible de medir con una infraestructura no muy compleja es el endurecimiento por irradiación, pero el estado metalúrgico, la presencia inevitables de fases que precipitan durante la irradiación o las previamente existentes difíciles de eliminar, hace necesario realizar estudios para determinar cómo intervienen en los resultados.

Se sabe que la adición de hidrógeno reduce la ductilidad de las aleaciones de zirconio no irradiadas. Esta reducción depende de la concentración de hidrógeno con respecto al límite de solubilidad, la orientación de los hidruros con respecto a la dirección de la carga mecánica y la temperatura de deformación. A temperaturas de operación del reactor ($\approx 300^{\circ}\text{C}$), donde la solubilidad del H es aproximadamente 65 ppm, no aparece una notable reducción de la ductilidad, por lo menos hasta contenidos de 1000 ppm.[1]. Por ejemplo, se conoce que en el caso de las vainas de elementos combustibles de Zry-4, con la adición de 700 ppm de hidrógeno se produce un 32 % de reducción de la elongación total durante ensayos de tensión a 350°C , pero no afecta la elongación uniforme, con lo que se concluye que la presencia de hidruros sólo disminuye la cantidad de deformación localizada. En los ensayos fractográficos realizados la fractura fue de tipo dúctil en todos los casos [2]. A temperatura ambiente (295K), una pequeña cantidad de hidrógeno es suficiente para reducir severamente la ductilidad de las aleaciones de circonio.

En el núcleo de los reactores de potencia moderados y refrigerados por agua pesada o agua liviana, la mayor fuente de hidrógeno es la reacción de corrosión acuosa de los componentes constituidos por aleaciones de Zr. Aunque el fenómeno ha sido estudiado por muchos años varias cuestiones aun permanecen sin resolver, principalmente, el comportamiento mecánico de esos componentes en el ambiente radiactivo.

La exposición a los neutrones por debajo de la etapa V de recuperación del daño (280°C - 400°C) genera defectos que también reducen la ductilidad e incrementan la tensión de fluencia.[3]

Durante la deformación a temperatura ambiente, para niveles de fluencia rápida de 10^{22} n/cm^2 , hay en Zry-4 una pérdida del 60 al 85% de elongación con respecto al material sin irradiar[4]. Esto es conocido como fragilización de bajas temperaturas.

A pesar de más de 40 años de extensiva investigación, el fenómeno no posee una interpretación clara y completa. La razón es que hasta hace pocos años faltaba una detallada información acerca de la naturaleza compleja de la producción y acumulación del daño durante la irradiación neutrónica.

A partir del desarrollo de nuevos materiales, en particular para reactores de fusión, se ha despertado un gran interés por revisar los viejos modelos de endurecimiento. Las nuevas técnicas computacionales y las observaciones por TEM, tratan de presentar mejores acuerdos con los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos.

En las primeras etapas de la constitución del daño el endurecimiento sigue leyes sencillas en función de la densidad de barreras u obstáculos para el movimiento de las dislocaciones. La distribución de barreras depende del tipo de partícula que incide e inicia la cascada de colisiones, que es la primera fase del daño. Una medida de esta distribución puede obtenerse con medidas de la tensión de fluencia. Pasada cierta fluencia (o dosis) neutrónica aparece una inestabilidad de los defectos y el comienzo de una inhomogeneidad en la deformación, concentrando ésta en ciertas bandas, lo que provoca una temprana fragilización del material. El límite de dosis para que esto suceda se desconoce, salvo para algunos materiales de alta pureza y en condiciones experimentales especiales [4].

Existen en la actualidad varias hipótesis sobre la dependencia con la fluencia neutrónica de la inestabilidad o localización de la deformación. Entre otras se plantea que no existe dependencia con la dosis sino con la tensión límite a alcanzar con el endurecimiento por radiación [5].

Los modelos teóricos clásicos de endurecimiento [6], han sido últimamente cuestionados en la literatura y se han propuesto otros mecanismos vinculados con la inhomogeneidad de la distribución de barreras al movimiento de dislocaciones [7]. Es importante dilucidar en la medida de lo posible de qué modo las fases presentes, tal como los hidruros, intervienen en esa distribución.

A la temperatura de funcionamiento de los reactores de potencia parte del daño es removido quedando una componente residual que afecta al comportamiento mecánico, en particular la ductilidad del material. La presencia de hidrógeno es, necesariamente, un factor a tener en cuenta, ya que la dependencia de la tensión de fluencia con la dosis neutrónica puede tener validez en rangos distintos a los establecidos para metales puros, pudiendo afectar el comportamiento bajo tensiones.

En el núcleo de un reactor de potencia el ingreso de hidrógeno y el daño por radiación ocurren simultáneamente. Incluso la precipitación de hidruros puede ser acelerada a altas fluencias debido al incremento del ritmo de oxidación y al efecto de aislamiento térmico producido por las capas de óxido.

Existen pocas menciones en la literatura sobre el efecto sinérgico entre estos dos factores fragilizantes. Sólo datos de vainas, con contenidos significativos de hidrógeno (≥ 100 ppm) sometidas a muy altos flujos neutrónicos ($> 10^{22}$ n/cm²) y a temperaturas de $\approx 380^\circ\text{C}$ aparecen con una considerable reducción de la ductilidad, con deformaciones totales que no llegan al 4% y siendo las fallas asociadas a la aparición del fenómeno de canalización de dislocaciones [8].

En este trabajo se analizó la ley de endurecimiento de circonio de alta pureza con distinto tamaño de grano, y de Zry-4, irradiados a temperatura ambiente a dosis por debajo de donde se espera la canalización de dislocaciones. También se realizaron los correspondientes recocidos isócronos para determinar las temperaturas de recuperación para el material con distintos contenidos de hidruros.

Estudiar la recuperación del daño a la temperatura de la etapa V (280-400°C), puede proveer información sobre la probable acumulación de defectos en puntos de atrape como los hidruros; en caso de no producirse la recuperación esperada, se puede pensar en una posible y severa reducción de la ductilidad, aún a bajas dosis de irradiación.

Las fluencias alcanzadas en las irradiaciones llevadas a cabo debieron ser compatibles con el tiempo estimado para la realización de esta tesis de maestría.

Capítulo 1 – Daño por Radiación

1.1 Conceptos básicos en la producción de daño por radiación

Los efectos de la radiación sobre las propiedades de los sólidos son de gran interés en ciencia y tecnología, yendo desde la astrofísica hasta la manufactura de semiconductores, pasando por los reactores nucleares.

Siendo la mayoría de estos efectos negativos para el comportamiento de los materiales irradiados, es que se dio el nombre de daño a la interacción de la radiación con la materia.

El paso inicial en la producción de daño es la generación de un primer átomo chocado (PKA o primary knock-on atom) por una partícula resultante de una reacción nuclear, de un decaimiento radiactivo, por la dispersión de radiación incidente o por la inyección de un haz de iones. Estos eventos ocurren en tiempos mucho menores que 1 fs (10^{-15} s). El PKA disipa su energía cinética inicial en dos formas: una parte es perdida excitando a los electrones del medio o a los del mismo PKA y también hace colisiones elásticas con los otros átomos, conservando la energía total.

Los átomos con los que colisiona el PKA a veces reciben suficiente energía cinética para sacarlos de las redes y a su vez desplazar a otros átomos. Se forma una estructura ramificada en unos 100 fs que produce muchos átomos moviéndose y acompañados por excitación electrónica, que es llamada cascada de colisiones. La cascada evoluciona como un proceso complejo de muchos cuerpos. Muchos defectos son inestables y se reordenan en configuraciones más estables.

Los defectos que quedan se recombinan o reagrupan en aglomerados en un tiempo que depende de su concentración y de la temperatura. Los tiempos típicos están entre 1 ps (10^{-12} s) a 1 s o más, y evolucionan hasta la estructura responsable de los efectos macroscópicos de la radiación.

El objetivo de la teoría de la cascada de colisiones es calcular el número y la distribución espacial de todos los átomos desplazados.

1.2 La cascada de colisiones producida por la irradiación neutrónica

El efecto de un 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 de la energía del neutrón.

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

a) El neutrón colisiona con un núcleo de masa M , le transfiere una energía mayor que un cierto umbral sin que el núcleo cambie de naturaleza. Estas colisiones pueden ser tanto elásticas (colisiones clásicas de esferas duras), o inelásticas. Para que ocurra, el neutrón debe tener una $E_n > 100$ 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 del eV.

b) El neutrón es capturado por el núcleo produciendo un núcleo compuesto excitado con masa $M + 1$ 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 productos del decaimiento puede conducir a un átomo desplazado como en el caso anterior. 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 térmicos o lentos con las redes son inelásticas (por ej. para el Fe, $\sigma_{\text{elást.}} = 4 \sigma_{\text{inelást. (captura)}}$, donde σ es la sección eficaz para el proceso respectivo).

La energía del átomo de retroceso en una reacción (n,γ) es $T = E_\gamma^2 / 2Mc^2$, 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 (aprox. 8 MeV). Los valores medios de T son del orden de 100 eV, luego, son capaces de producir desplazamientos.

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

1.3 Sección eficaz de desplazamiento

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

$$\sigma(\Omega) = \frac{\text{n}^\circ \text{ de partículas desplazadas en } d\Omega \text{ por unidad de tiempo}}{\text{intensidad incidente}} \quad (1)$$

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 transferida [9].

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:

$$\sigma_d(T_p) = \int_0^{T_p^m} P(T_p) \frac{d\sigma}{dT_p}(E_n, T_p) dT_p \quad (2)$$

en 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:

$$T_p = \Lambda E_n \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (3)$$

con

$$\Lambda = \frac{4M_n M_p}{(M_n + M_p)^2} \quad (4)$$

donde 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. 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

$$T_p^m \cong \frac{4}{A} E_n \quad (5)$$

donde A es la masa atómica del átomo colisionado.

Si la dispersión es isotrópica, entonces, la energía transferida promedio es $T = T_p^m / 2$. Conviene mencionar aquí, que en el caso de la irradiación con iones pesados la energía transferida promedio es mucho menor que la máxima, dado que la mayoría de las interacciones son del tipo choque de refilón, en donde el ion se mueve "coleteando" entre los átomos de la red, debido su interacción con los electrones de los átomos blanco.

Si se toma $T_p = T_d \approx 25$ eV, se obtiene la energía neutrónica mínima para desplazar un átomo en colisión directa que, por ejemplo para Mg es $E_n = 150$ eV, para el Zn y para el Cu es $E_n = 400$ eV y para el Zr, $E_n = 575$ eV.

1.4 Determinación del número de átomos desplazados

El límite del número de átomos desplazados lo pone, fundamentalmente, la condición de que sean desplazados permanentemente de su sitio en la red.

Hay dos modos de analizar este límite:

a) Hay un estrecho umbral de energía T_d . Si un átomo de la red recibe energía cinética $T > T_d$ será permanentemente desplazado. Si es menor el átomo deja temporariamente su sitio en la red pero eventualmente retorna. Este es esencialmente el modelo de Kinchin and Pease (KP) [10]. 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. Este es un modelo basado en numerosas simplificaciones: colisiones elásticas clásicas de esferas duras, existencia de un abrupto umbral por debajo del cual no hay desplazamientos, se desprecian los efectos de la red y la recombinación.

b) Alrededor de cada sitio vacante hay un volumen de inestabilidad r_v . Un átomo desplazado que llega sin energía a este volumen se recombina con la vacancia. Si el rango excede r_v resulta un par estable intersticial-vacancia, si no, el átomo retorna a su sitio en la red. Este modelo fue introducido por Fletcher y Brown. [11]

Estos dos modelos no están correlacionados, pero es importante decir que tanto T_d como r_v pueden ser funciones de la orientación cristalográfica de la red.

Posteriormente surge el modelo de Norgett-Robinson-Torrens (NRT) [12], que actualmente es el recomendado como un estándar por la IAEA. 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 coulombiana con los electrones del cristal y disipará energía por excitación electrónica y por ionización.

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 a la energía de daño que es la resultante de restar a la energía del primario la pérdida en la excitación electrónica.

Hay otros límites a la producción de defectos. Un átomo puede desplazar a otro átomo pero retener tan poca energía que él mismo no puede escapar de la vacancia. Tales colisiones, llamadas de reemplazo, no producen un defecto neto. Tales eventos cambian

significativamente la cantidad de daño predicho. Son particularmente importantes en cristales de alta simetría donde la serie de eventos de reemplazo pueden ocurrir a lo largo de filas compactas. La secuencia de colisiones lineales se consideró en las primeras simulaciones por dinámica molecular de la producción de daño.

Las colisiones de reemplazo ocurren a bajas energías cinéticas. Los choques a alta energía pueden ser dispersados en los llamados canales cristalinos entre filas y planos compactos. Las partículas se mueven así grandes distancias perdiendo energía en pequeños decrementos.

Todo esto está basado en la llamada cascada de colisiones lineal, en donde un pequeño número de átomos en una zona restringida del espacio están involucrados en la cascada. Cuando la densidad de éstas es suficientemente grande de modo que la mayoría de los átomos está en movimiento, surgen los eventos no lineales: colisionan las cascadas entre sí, lo que lleva a un cambio en la forma de disipar energía. Además, las condiciones para desplazar átomos y para la estabilidad de los defectos se altera, lo que también limita la producción de los mismos.

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. A medida que la energía de los átomos decrece la distancia entre colisiones también baja hasta que se hace comparable a las distancias interatómicas.

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 (PKA), habrá una frecuencia de eventos de colisiones átomo-átomo, para el que se puede definir también un camino libre medio entre colisiones.

Este camino libre medio dependerá, fundamentalmente de la energía y del potencial de interacción. Según el tipo de interacción que se considere, los cálculos permiten no sólo estimar el número de átomos desplazados, sino también su distribución espacial. Además, se obtiene el camino libre medio entre colisiones de desplazamientos

en función de la energía incidente. A medida que la energía del átomo primario va decayendo tras sucesivas colisiones binarias, estas colisiones se producen a intervalos espaciales cada vez más cortos hasta que la distancia entre dos colisiones se hace comparable con las distancias interatómicas. Luego comienza una interacción colectiva.

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* por Brinkman [13] y luego perfeccionada por Seeger[6]), figura 1.1. Si la energía de la partícula incidente es muy grande, la cascada exhibe la tendencia a separarse en subcascadas.

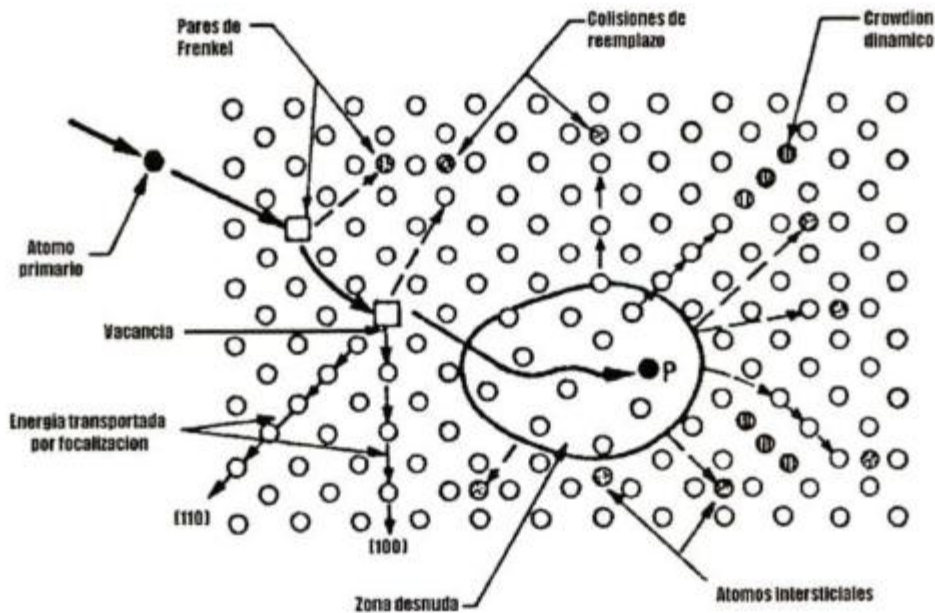


Figura 1.1 Esquema de daño neutrónico según Seeger

Entonces el desarrollo completo de la cascada de colisiones se puede separar esquemáticamente en varias etapas que se resumen en la tabla 1

Las primeras tres etapas ocurren a tiempos menores que 10^{-11} y están determinadas por los procesos de *colisión*. La consecuente distribución de defectos

formados: defectos aislados, pares de Frenkel y zonas desnudas, se conoce como *estado de daño primario*, Fig 1-2.

Tabla 1

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	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.

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.

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 Carlo [14].

Basado en estos resultados es ahora comúnmente aceptado que las predicciones de daño basados en los modelos en uso (NRT) no son totalmente adecuadas cuando hay grandes variaciones en los espectros neutrónicos. Esto se debe 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.

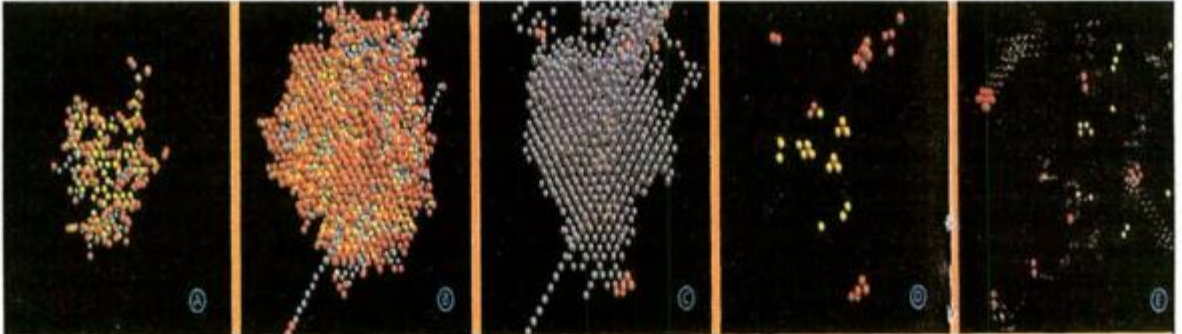


Figura 1.2: Evolución de la cascada de colisiones. A: 0,3 ps después que un neutrón colisionó. Numerosos átomos fueron desplazados dejando sitios vacantes (en amarillo). Algunos átomos vuelven a sus sitios cristalinos (en azul) y otros quedan como intersticiales (en naranja). B: 0,7 ps: el fenómeno se amplifica. C: 10,3 ps: la mayor parte de los átomos encuentran un sitio cristalino. D: Sacando los átomos que han encontrado un sitio quedan vacancias e intersticiales que se agrupan. E: 30 ps: Los aglomerados de intersticiales se deslizan en direcciones bien determinadas. En su paso pueden eliminar vacancias y se aglomeran entre ellos. Al final quedan muy pocos defectos en el material con respecto al inicio del evento.

Además, los cambios microestructurales se producen continuamente durante la irradiación, el daño inicial se va modificando a medida que más defectos son producidos, según la temperatura a la que se irradia y según el estado microestructural previo del material. Muchos defectos que desaparecerían a la temperatura de irradiación en un material de alta pureza, pueden quedar "fijados" por fases o precipitados, por la naturaleza de las dislocaciones preexistentes o por la aparición de nuevas fases inducidas por la radiación.

1.5 Distribución espacial del daño

Como resultado del impacto de cada neutrón con un átomo blanco, se forma entonces una cascada conformada por un gran número de defectos puntuales y con una colisión colectiva al final del trayecto del PKA; se genera una distribución espacial en donde en cada colisión colectiva surge un aglomerado de vacancias, con los intersticiales

desplazados ubicados en la periferia; las vacancias son comprimidas 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.[9].

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, Fig 1.2.

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 lazos resultantes del evento de colisión (lazos atérmicos) no suelen tener tamaños visibles por TEM.

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.

1.6 Recuperación del daño por radiación

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.

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.

Si se irradia a temperaturas suficientemente bajas (por ej. 4°K) como para que los defectos estén prácticamente "inmóviles", y luego se realizan recocidos a temperaturas crecientes, midiendo la variación de una propiedad después de cada uno de ellos, se puede observar cómo se recupera esa propiedad, o sea cómo vuelve al valor que tenía antes de irradiar.

Habrán propiedades para las cuales la recuperación no es completa, pero para todas podrán definirse etapas o rangos de temperatura en los que se observa una recuperación más notable; se dice que se está produciendo un proceso térmicamente activado que puede asociarse a la desaparición de algún tipo de defecto en algún sumidero.

La forma tradicional es la de hacer recocidos isócronos, o sea pulsos de la misma duración, de modo tal que tengan lugar los procesos correspondientes a cada temperatura. Entre los pulsos y a la temperatura de irradiación se realiza la medida de la propiedad. La curva derivada del recocido isócrono da una serie de picos que se conoce como espectro de recuperación.

Los recocidos isócronos son muy interesantes, no sólo para ubicar las etapas sino que, si se irradia con distintas partículas, se observa que las etapas se producen a las mismas temperaturas aunque tienen distinta intensidad. El rango de cada etapa depende del tiempo y de la temperatura usada en los pulsos y también puede depender de la duración y la temperatura de irradiación. Así también pueden observarse subetapas siendo esto último muy dependiente del tipo de radiación.

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 las etapas coinciden aproximadamente, cualquiera sea la propiedad y cualquiera sea la radiación usada.

1.7 Etapas de recuperación

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 y son aún motivo de controversias. Pero, en general, para metales puros se puede resumir el proceso de recuperación del siguiente modo[15]:

Etapa I: Para la mayoría de los metales ocurre en el rango $5\text{ K} - 50\text{ K} [(0 - 0.05)T/T_m]$; corresponde a la aniquilación mutua de vacancias e intersticiales próximos. Es una de las etapas más estudiadas y más conocidas; irradiando con electrones se han identificado subetapas asociadas a distintas configuraciones de vacancias e intersticiales próximos. Hay una cantidad de metales como Au, V, Nb, Ta y Cd que no muestran una etapa I bien definida; en estos metales no se han encontrado intersticiales aislados, sino en forma de pequeños aglomerados.

Etapa II: $[(0.05 - 0.16)T/T_m]$; se atribuye fundamentalmente al atrape y liberación de defectos en impurezas, puesto que es una etapa más notable cuando el metal es menos puro. Además se aglomeran intersticiales y se forman pequeños lazos de dislocaciones. Los aglomerados de intersticiales aumentan de tamaño y disminuyen de número. Este crecimiento se puede reducir drásticamente con el agregado de impurezas, demostrando el atrape de éstas para con los intersticiales.

Etapa III: $[(0.16 - 0.2)T/T_m]$ Fue históricamente una etapa controvertida. El proceso responsable no es muy claro pero se asocia en la mayoría de los casos a la migración de vacancias que se aniquilan en aglomerados de intersticiales; además las vacancias se aglomeran, dejando como resultado al final de la etapa, aglomerados pequeños de vacancias y lazos de intersticiales más grandes. La migración en estos casos podría explicar también la recuperación observada en los defectos creados por templado.

Etapa IV: $[(0.2 - 0.3)T/T_m]$. 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. Siempre se consideró a esta etapa como resultado de la migración de las vacancias a otros sumideros como dislocaciones y bordes de grano, pero esto no explica la recuperación de la resistividad de materiales templados que ocurre a

temperaturas mucho más bajas. Es una etapa que es más evidente cuando se irradia con neutrones que con electrones.

Etapa V: [$> 0,3 T/T_m$] Es una etapa amplia en la que parecen ocurrir varios procesos: disolución de lazos de dislocaciones y 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 endurecimiento. Es importante señalar que para circonio, el comienzo de esta etapa se establece en $\approx 280^\circ\text{C}$, lo que muestra que a la temperatura de trabajo de los reactores nucleares parte del daño responsable de esta etapa se ha recuperado.

Muchas cosas quedan por dilucidar aún, como, por ejemplo, la relación entre las etapas de los metales puros y las de sus aleaciones. La existencia de fases precipitadas con distintas configuraciones puede modificar el rango de temperaturas de las etapas, en particular la de la etapa V; si los defectos responsables de esta etapa son atrapados o fijados por fases preexistentes o en desarrollo, puede no haber recuperación de las propiedades, en particular el endurecimiento.

Es por esta razón que importa analizar la recuperación térmica del circonio con hidruros, para establecer la influencia de éstos en su fragilización en servicio.

Capítulo 2- Endurecimiento por irradiación

2.1 Conceptos básicos

La irradiación con neutrones produce un fuerte endurecimiento y altera significativamente la deformación plástica de metales y aleaciones, particularmente a bajas temperaturas, es decir, por debajo de la etapa V de recuperación, por encima de la cual se supone que todo el daño ha sido removido. Junto con el incremento de la tensión de fluencia (que resumimos como endurecimiento), se produce una severa reducción en la ductilidad, comúnmente conocida como fragilización a bajas temperaturas.

Se acepta corrientemente que los defectos creados por la irradiación representan obstáculos finamente distribuidos para el movimiento de las dislocaciones, de modo que el endurecimiento por radiación está basado en la interacción de las dislocaciones móviles con esos defectos [16]. Por el contrario, la fragilización es más difícil de entender puesto que están involucrados dos procesos: deformación y fractura. Numerosas investigaciones indican que una de las principales causas de la fragilización por irradiación proviene de la inhomogeneidad de la deformación que ocurre por el "barrido" de defectos a partir de determinada dosis de irradiación, fenómeno conocido como canalización de dislocaciones o plasticidad localizada [7].

Varios aspectos del endurecimiento por radiación fueron estudiados tanto teórica como experimentalmente en las décadas de 1950-60. Una gran cantidad de resultados fue reportada en la literatura ilustrando el incremento en la tensión de fluencia y/ o en la tensión de corte crítica resuelta (TCCR)¹ causada por la radiación neutrónica, analizando los efectos de la dosis de irradiación, la temperatura, los aleantes e impurezas, el trabajado en frío, la estructura cristalina, etc.[17].

Los primeros experimentos tendientes a determinar los efectos de la radiación neutrónica sobre las propiedades mecánicas fueron realizados en cobre; se utilizó este material por su abundancia, su neto carácter metálico, y su relativamente rápido

¹ La tensión de corte crítica resuelta se define como la componente de la tensión de corte resuelta sobre el plano de deslizamiento en un monocristal

decaimiento radiactivo, lo que lo hizo apto para ensayos pos-irradiación. Además su estructura cristalina cúbica simplificaba algunos problemas como la obtención de monocristales.

Efectivamente, los primeros estudios se hicieron sobre monocristales, con el objeto de eliminar todo otro defecto que pudiera complicar la interpretación del mecanismo de endurecimiento, como son los bordes de grano.

También se utilizaron materiales de muy alta pureza y en un principio se irradió a temperatura de reactor, para pasar luego a las bajas temperaturas para congelar defectos. Estos experimentos comenzaron alrededor de 1950, y fueron realizados por Blewitt y sus colaboradores [18,19] Y continuados posteriormente por otros investigadores [20,21].

Los efectos de la irradiación son considerables pues, por ejemplo, la tensión de fluencia de un monocristal de cobre resulta incrementada en un factor 22 para una fluencia de 2×10^{19} neutrones/cm².

De los experimentos se obtuvieron suficientes evidencias de que el endurecimiento por irradiación no está asociado directamente con la presencia de defectos puntuales. Entre ellas podemos mencionar que durante el recocido desde bajas temperaturas la TCCR siempre decrece; si los defectos puntuales fuesen un factor de endurecimiento uno debería esperar en ciertos rangos de temperaturas, alguna modificación importante de la tensión donde ocurre la migración de estos defectos puntuales; y esto no ocurre, el decrecimiento con la temperatura de la TCCR es monótono.

Por otra parte, cuando el endurecimiento se elimina totalmente por recocido, ocurre unos 200 °C por encima del punto más alto donde ocurre migración de defectos puntuales. Se piensa entonces en los aglomerados resultantes de la cascada de colisiones como origen del endurecimiento.

Para explicar las observaciones experimentales se propusieron dos mecanismos de endurecimiento. El más conocido fue propuesto por Seeger [6] y es conocido como modelo de endurecimiento por barreras dispersas (EBD). En este modelo, las zonas diluidas al final de la cascada, formadas por un aglomerado de vacancias, colapsan como

lazos de dislocaciones o como fallas de apilamiento tetraedrales en la fase de enfriamiento de la cascada. En el modelo de Seeger se supone que estos lazos/aglomerados son barreras para el movimiento de las dislocaciones en los planos de deslizamiento y, por lo tanto, son la principal fuente de endurecimiento por radiación. Es un mecanismo idéntico al propuesto por Orowan para el endurecimiento debido a precipitados y a partículas dispersas [22].

El otro modelo fue desarrollado considerando la formación de "nubes de defectos" a lo largo de las líneas de dislocaciones preexistentes (antes de la irradiación). Estas dislocaciones no pueden actuar como fuentes de nuevas dislocaciones, o sea, la deformación plástica no puede iniciarse hasta que ellas se liberen de la nube de defectos[23]. La tensión necesaria para destrabarlas de modo que puedan actuar como fuentes, determina la tensión de fluencia del material irradiado. Este mecanismo es conocido como endurecimiento de fuente (EF).

Aún hoy no es claro cuál es el mecanismo actuante. En el pasado faltaba un detallado conocimiento de la morfología del daño producido en las cascadas. Sólo recientemente se ha mostrado a través de simulaciones por computadora, que varios aglomerados de vacancias ocurren con cada impacto neutrónico, que también en forma atómica se forman aglomerados de intersticiales y que algunos pueden ser móviles[24,25]. Algunos de estos aglomerados pueden jugar un papel importante en la "decoración" de las dislocaciones, con lo que la descripción de la naturaleza del daño es más complicada de lo que se pensaba en los primeros tiempos.

2.2 El modelo de barreras dispersas (EBD)

Para explicar el incremento en la TCCR Seeger propuso una teoría de endurecimiento que se resume aquí brevemente, mientras que su desarrollo se encuentra en el Apéndice 1.

Se considera que el incremento en la tensión de fluencia proviene del paso de las dislocaciones a través de una foresta de obstáculos en un proceso activado por la temperatura y la tensión aplicada. Se asume que en los materiales irradiados estos obstáculos son una suerte de zonas impenetrables que se forman durante la irradiación.

Los segmentos de dislocaciones se curvan entre los obstáculos llevando a una expresión simple para la tensión de corte (en ausencia de activación térmica) de la forma

$$\tau = \alpha \mu b / l \quad (6)$$

donde μ es el módulo de corte, l la separación media entre obstáculos en el plano de deslizamiento y α es un parámetro que representa la resistencia o "fuerza" de los obstáculos. En el caso de una distribución homogénea de obstáculos de diámetro d y densidad de volumen N , $l = (ND)^{-1/2}$, la (6) deviene en:

$$\tau = \alpha \mu b (ND)^{1/2} \quad (7)$$

Si se asume que cada neutrón produce una única zona, esto es, que N es proporcional a la dosis neutrónica, entonces la tensión de fluencia puede escribirse como

$$\tau = K (\Phi t)^{1/2} \quad (8)$$

donde Φ es el flujo neutrónico y t el tiempo de irradiación.

Estas ecuaciones asumen implícitamente que existe un suficiente número de segmentos de dislocaciones móviles previamente a la aplicación de la carga, para dar el promedio l entre obstáculos.

2.3 Evidencia experimental del endurecimiento por radiación

Se muestran aquí sólo algunos ejemplos de curvas de tracción de mono y policristales irradiados de los materiales más estudiados. En la figura 2-1,b y c, se observan las curvas de tracción de policristales de Cu irradiados a 320 K y a 523 K.

Se observa que los irradiados y ensayados a temperatura ambiente exhiben caídas de tensión (yield drop) a dosis mayores de 0,01 dpa (ver Apéndice 2 para definición de dpa). Esto indica que la iniciación de la deformación plástica es localizada e inhomogénea.

En la Figura 2.2 se muestran mediciones de dependencia de τ_c con la fluencia en monocristales de Cu realizada en 1963 por investigadores del Instituto Max Plank [26]; al origen se ve la dependencia lineal de τ_c con $(\phi t)^{1/2}$.

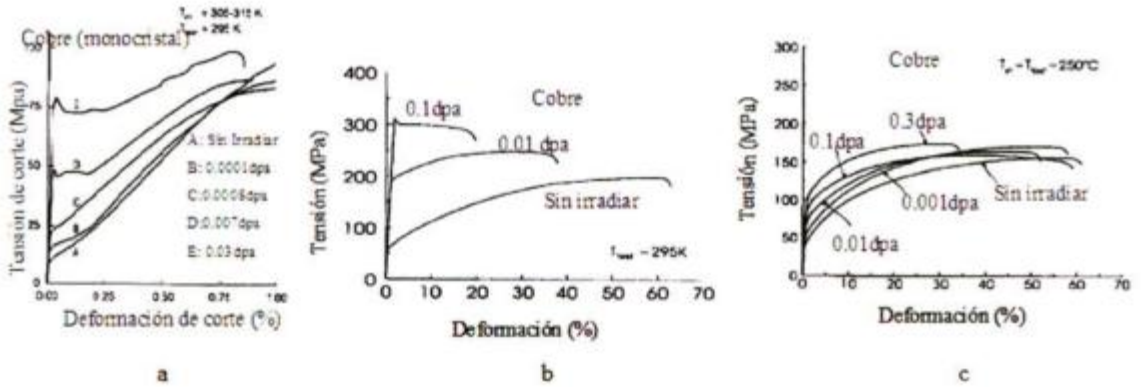


Figura 2.1: a) Curvas de tracción en monocristales de Cu, b) Curvas de tracción de policristales de Cu irradiado a 50 °C , c) Curvas de policristales de Cu irradiados a 250 °C

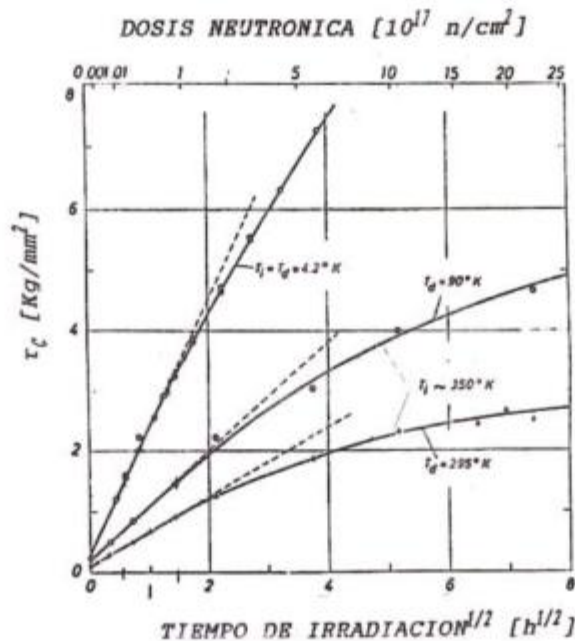


Figura 2.2: Mediciones de Tensión de Fluencia en monocristales de Cu, realizadas en 1963, en el Instituto Mack Planck

Muchas sugerencias han sido hechas para explicar el apartamiento de esta dependencia a mayores fluencias. Una de ellas fue la de un efecto de saturación en la densidad de barreras N causado tanto por la superposición de zonas desnudas como por el debilitamiento de las mismas por los intersticiales provenientes de cascadas vecinas.

Para otros, el acuerdo entre la distancia que separa las "zonas" y la longitud recorrida por un intersticial fuera de la zona diluida a lo largo de filas compactas (crowdion) confirma que los obstáculos se producen en la forma propuesta por Seeger.

Se sugirió que en lugar de un único tipo de barreras se tiene una distribución de tamaños para un rango de energías neutrónicas[20]. Entonces, a bajas temperaturas la densidad efectiva de barreras deberá ser mayor que a altas temperaturas, donde las pequeñas deberían ser transparentes para las dislocaciones. Si se efectúa un recocido los aglomerados pequeños deberán tanto disociarse y desaparecer como, quizá, hacerse más grandes, dando un juego similar de barreras y, entonces, un comportamiento de acuerdo a la Ec.(8).

Al medir la tensión de fluencia se perturba el estado metalúrgico de un material; por otra parte existen defectos previos a la irradiación que pueden influir en la interpretación de las tensiones medidas luego de irradiar; además, la densidad de aglomerados de defectos no crece proporcionalmente más allá de una cierta fluencia y, lo que es más importante, estos aglomerados no son estables frente a la deformación. Todo este conjunto de observaciones muestra que es muy difícil interpretar el mecanismo de endurecimiento de un cristal por acción de la radiación.

Uno de factores a tener en cuenta al analizar el endurecimiento de materiales de uso común en reactores, es el efecto de la irradiación sobre la redistribución de solutos sustitucionales, por ejemplo la precipitación del cobre en aceros de recipientes de presión. Por otra parte la presencia de aleantes en solución sólida o en forma de precipitados puede modificar la interacción dislocación-defectos, provocando una alteración en la dependencia con la dosis neutrónica. Este es el caso de los hidruros que están siempre presentes en aleaciones de circonio.

2.4 Inestabilidad plástica en metales policristalinos

Antes que los aglomerados de defectos fueran observados por TEM, Cotrell [27] propuso en 1958 que, durante el deslizamiento entre planos por deformación plástica, las dislocaciones interaccionan con los defectos producidos por la radiación dando como resultado la desaparición de parte de los mismos y facilitando el pasaje de las próximas dislocaciones por esos planos. Se dijo que las dislocaciones se "canalizan".

Este proceso hace que en una banda angosta de deformación tenga lugar una avalancha de dislocaciones hasta que los mecanismos de endurecimiento por deformación detienen el proceso que se repite en una región vecina. Así es que la deformación es considerablemente más localizada, un fenómeno que no se observa en general en

materiales no irradiados, los que presentan líneas de deslizamiento uniformemente distribuidas.

La canalización de dislocaciones es un fenómeno que altera la morfología de la deformación plástica por deslizamiento; la deformación se concentra en bandas de deslizamiento angostas quedando entre ellas material prácticamente sin deformar. Entonces, aunque la deformación macroscópica es baja, una gran inestabilidad se alcanza en regiones muy localizadas. Este fenómeno no sólo se presenta en monocristales puros sino también en aleaciones policristalinas de estructura más compleja, participando en los mecanismos de fractura.

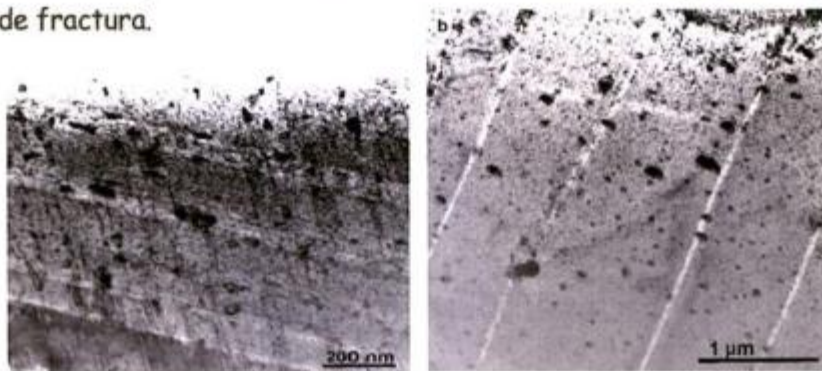


Figura 2.3 a: Canalización, en policristales de Zry 4

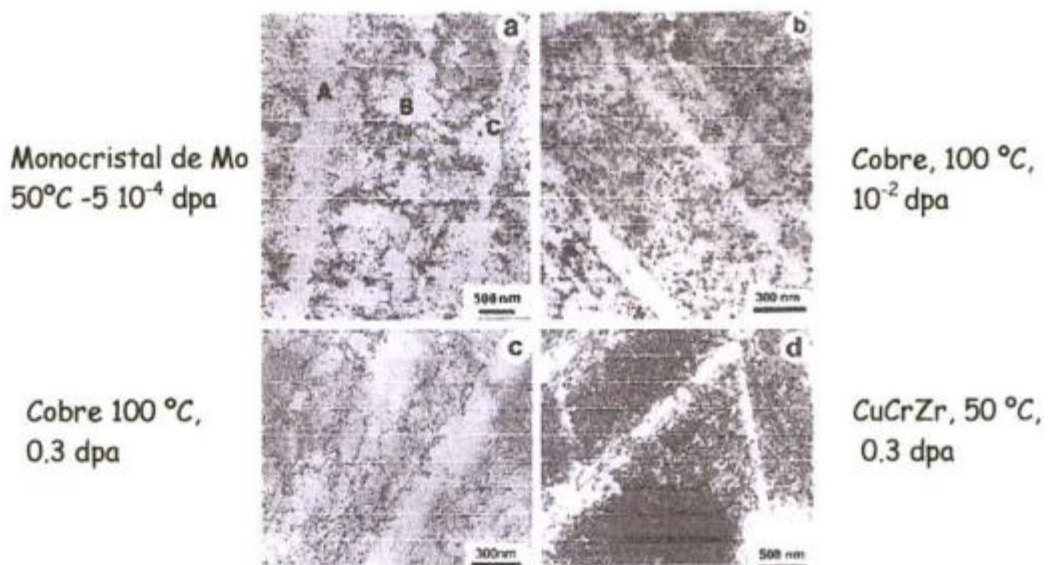


Figura 2.3 b: Canalización, en monocristales y policristales en distintos materiales

En las figuras 2.4 a) y b) se observan curvas de ensayos de tracción uniaxiales realizados en muestras policristalinas de diferentes materiales. Después de la irradiación hay un incremento en la tensión de fluencia y en la magnitud de la caída de tensión

posterior, acompañados por una disminución del ritmo de endurecimiento por trabajado y de la ductilidad [28, 29, 30].

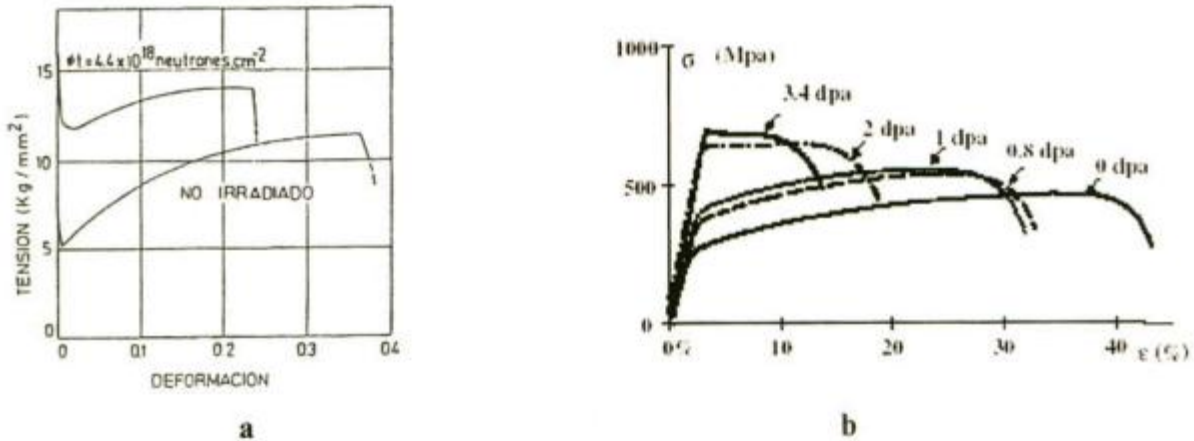


Figura 2.4: Curvas de tracción. a) Realizadas en monocristales de Cu, b) Realizadas en acero SA 304

La interpretación dada por Seeger de la disminución de la pendiente $\frac{1}{2}$, debida al debilitamiento de las zonas diluidas por acción de los crowdions dinámicos, suele ser aceptada en la bibliografía, pero en algunos casos el fenómeno dominante es este barrido y desaparición de aglomerados de defectos, por canalización de dislocaciones. Según como se toman los valores de tensión de fluencia, en el caso de deformación inhomogénea, puede llevar a una representación que da una dependencia equivocada del endurecimiento con la fluencia neutrónica.

La evolución del endurecimiento por trabajado ha recibido menos atención a pesar de su relación con la ductilidad y la tenacidad de los materiales; y a pesar de la evidencia experimental de la localización de la deformación en materiales irradiados, las condiciones para que ésta ocurra aún no han sido establecidas [31].

Recientemente se han propuesto mecanismos para explicar el comportamiento inhomogéneo de la deformación, sugiriendo que el pronunciado pico de endurecimiento y la posterior caída responden a un mecanismo tipo atmósferas de Cottrell, más que a uno de Orowan. Según este mecanismo el pico superior corresponde a un endurecimiento de fuentes y el inferior al endurecimiento por barreras dispersas o endurecimiento de red [7].

La formación de una atmósfera de lazos de dislocaciones que decoran las dislocaciones e impiden su multiplicación se ha atribuido al deslizamiento y atrape de lazos sésiles creados en las cascadas. Por otra parte la pérdida de endurecimiento por trabajado a altas dosis se debe principalmente a la canalización de dislocaciones en regiones locales que experimentan una alta tensión de corte resuelta [32].

2.5 El hidrógeno como factor de fragilización

En los reactores nucleares las aleaciones de base circonio reaccionan con el agua pesada usada como moderador y refrigerante, produciendo entre otros productos de reacción un isótopo del hidrógeno, el deuterio, que es absorbido por el metal. El hidrógeno posee una estructura atómica de un protón y un electrón y en su estado natural es una molécula gaseosa diatómica (H_2). El deuterio (D_2) posee, además, un neutrón en el núcleo. En esta forma molecular, son muy grandes para difundir intersticialmente en la mayoría de los metales y tampoco pueden atravesar la interfase gas-metal. Si el metal está sólido, se necesita algún mecanismo para generar hidrógeno (o deuterio) monoatómico para que pueda ingresar al sólido a través de la interfase gas-metal.

Hay dos mecanismos conocidos, el primero es el electroquímico y el segundo es el de absorción química.

El mecanismo electroquímico es parte de una reacción catódica, y toma la siguiente forma:



donde M simboliza a un metal, y de esta manera el hidrógeno (deuterio) permanece dentro del metal en solución sólida.

El mecanismo de absorción química de disociación del hidrógeno es algo diferente del anterior. Cuando la molécula de hidrógeno se aproxima a la superficie del metal, las fuerzas débiles de Van der Waals comienzan a actuar sobre ella. Aunque la energía de disociación para la molécula de hidrógeno es de 432 kJ mol^{-1} es excedida por la energía de absorción química la cual varía típicamente entre 500 y 600 kJ mol^{-1} dependiendo del

metal implicado. Así, la molécula de hidrógeno puede ser disociada en 2 átomos individuales que son atraídos hacia la superficie por la fuerza de absorción química [33].

Mientras está como soluto intersticial el hidrógeno permanece en la forma monoatómica y es relativamente móvil, aún a temperatura ambiente. Sin embargo, en un metal con defectos, las deformaciones en la red por la presencia de éstos, actúan como trampas para los átomos de hidrógeno. Así atrapados son relativamente inmóviles. Si el defecto es una vacancia, la presencia de un único átomo de hidrógeno minimizará la deformación y entonces se convierte en un soluto sustitucional. Si el defecto es una línea de dislocación puede acumularse una cadena de hidrógenos aumentando así la tensión necesaria para moverla. Pero si dos átomos adyacentes se recombinan para formar una molécula de hidrógeno, la dislocación quedará anclada en ese punto; el flujo plástico, o sea, la ductilidad del material, se verá reducida y la probabilidad de fractura frágil se verá incrementada. Las interfases y los bordes de grano son también probables puntos de acumulación de hidrógeno en solución, tal vez en forma molecular, fragilizando las interfases. Además de reducir la movilidad de las dislocaciones el hidrógeno puede reaccionar tanto con el metal solvente para formar hidruros como con otros solutos para formar una nueva fase.

Cuando se supera la concentración de solubilidad total a una dada temperatura, el exceso de deuterio precipita formando hidruros.

2.6 Hidruros

Este término se utiliza para designar las fases de sistemas metal-hidrogeno, en los cuales, cuando la temperatura desciende, la distribución aleatoria de átomos de la solución sólida se convierte en una estructura ordenada que cambia la estructura del metal. Estas estructuras son estables en cierto rango de composición estequiométrica.

En la Fig 2.5 se muestra el diagrama de equilibrio Zr-H. Es del tipo eutectoide y esta compuesto por las siguientes fases:

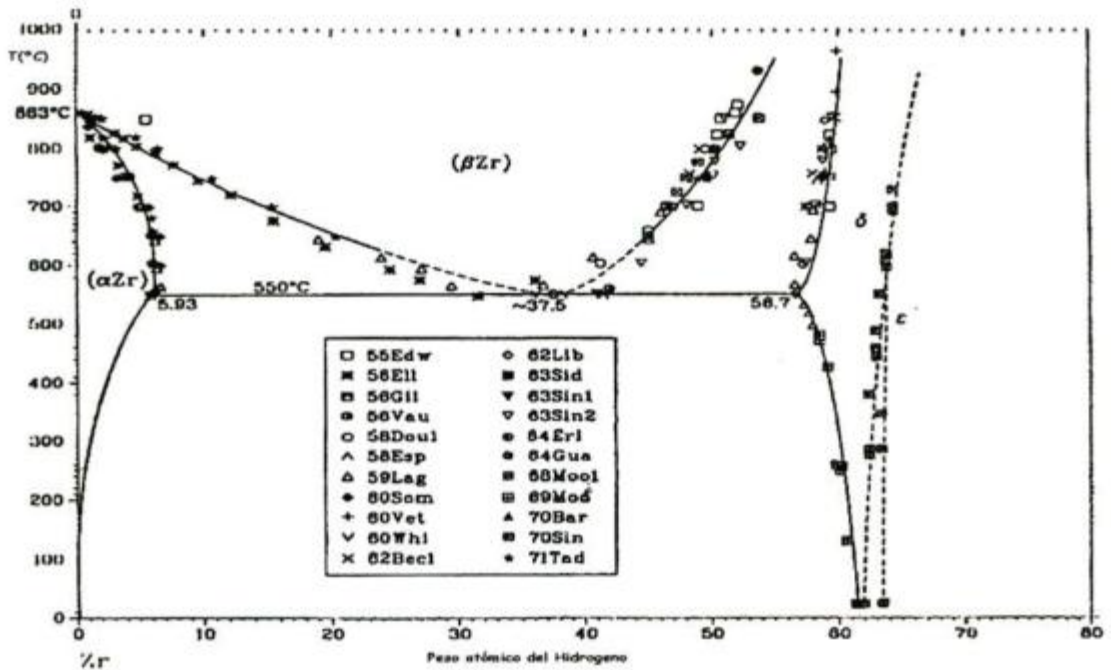


Figura 2.5 Diagrama de fases de Zr-H

Fase α Zr: Esta fase es de estructura hcp y el hidrogeno se encuentra en solución sólida, localizándose en sitios intersticiales en forma aleatoria. La máxima solubilidad se observa a 5.9% atómico.

Fase β Zr: Es de estructura bcc, también se halla en solución sólida, localizándose en los intersticios en forma aleatoria. Sufrir una descomposición eutectoide a 550° C con una concentración de 37.5% atómico

Fase δ : Posee una estructura fcc, y es muy común hallarla en las aleaciones de circonio, también se observa un mayor comportamiento frágil en esta etapa, y esta considerada como una fase estable.

Fase ϵ : Es una estructura fct y es estable a altas concentraciones. La tetragonalidad de la celda aumenta con el incremento de la concentración de hidrógeno.

Fase γ : Tiene una estructura cristalina como fct y es una fase metaestable.

En este sistema Zr-H las transformaciones que ocurren dependen de la concentración de hidrógeno, de la temperatura y de la velocidad de enfriamiento. La

temperatura de solubilidad terminal determina cuándo comienzan a formarse los hidruros.

Como se dijo anteriormente la presencia de hidruros afecta las distintas propiedades mecánicas de un material; la ductilidad es una de ellas. Se puede observar que ésta varía en forma abrupta al aumentar la cantidad de hidruros, haciéndose más notoria si la concentración de H llega a las 400 ppm. Durante la operación del reactor pueden ingresar decenas de ppm de deuterio que, sumadas al contenido de hidrógeno original de fabricación de los componentes, producen un importante aumento de la precipitación de esta segunda fase. Esto puede llevar a la falla de los componentes durante la operación del reactor, debido al carácter fragilizante de estas fases precipitadas como también a su interacción con los defectos creados por irradiación [34].

Es importante señalar que, a 260 °C, con sólo un contenido de 40 ppm de H + D aparecen hidruros en las aleaciones de Zr; a temperatura ambiente la solubilidad es tan baja como 1 ppm [35]. La irradiación neutrónica puede modificar las temperaturas de solubilidad terminal del hidrógeno, a través del mecanismo de atrape de defectos [36]; los defectos así atrapados no se recuperan térmicamente a la temperatura de operación, dando lugar a un incremento del endurecimiento y, consecuentemente de la fragilización.

Se han hecho estudios sobre la solubilidad del hidrógeno en aleaciones de Zr, encontrándose que es mucho mayor en el material cuando es irradiado a bajas fluencias ($< 10^{20} \text{ n cm}^{-2}$) que en el material sin irradiar; en esos casos es necesario un recocido de 1 h a 500°C para recuperar la solubilidad del material sin irradiar. Esta temperatura está muy por encima de la temperatura de la etapa V de recuperación del daño por radiación, sugiriendo un vínculo entre los defectos creados durante la irradiación y el H + D presentes en el material [37].

En resumen, se puede decir que la radiación induce cambios sobre las propiedades macroscópicas de los metales y de sus aleaciones. Dependiendo de la temperatura de irradiación, de las fluencias alcanzadas y la energía neutrónica puesta en juego, las propiedades afectadas pueden resumirse como: endurecimiento, hinchazón, crecimiento y aceleración del creep, fragilización por hidrógeno y fragilización por helio. En la Fig 2.6 se muestran los rangos aproximados en donde ocurren estos fenómenos [38].

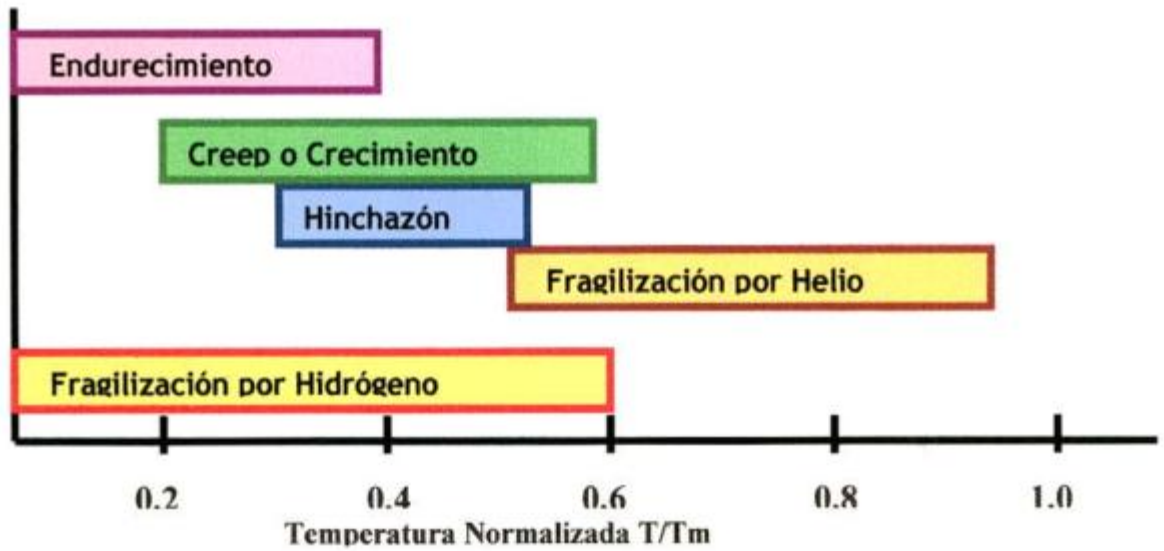


Figura 2.6: Rangos de Temperatura para los varios tipos de daño por radiación encontrados en metales y aleaciones irradiadas

Es importante notar que a las temperaturas de interés para los reactores de fisión, tanto el endurecimiento por radiación como la fragilización por hidrógeno actúan simultáneamente. Es potencialmente peligroso usar el conocimiento de estos efectos en forma separada para predecir la respuesta del material a procesos de degradación que actúan simultáneamente. Actuando independientemente tal vez ni los defectos creados por la radiación, ni la fragilización por el hidrógeno que ingresa del medio acuoso puedan causar fragilización, pero considerados en conjunto pueden afectar el comportamiento mecánico aún a bajas dosis.

En este trabajo se pretende analizar la vinculación defectos-hidruros a través de la recuperación de la tensión de fluencia en zirconio irradiado. También, por medio del estudio de la dependencia con la fluencia neutrónica, determinar si el modelo de barreras dispersas es válido y dentro de qué rango. Todo apartamiento de la ley de dependencia dada por la Ec. 8 significa el comienzo de la plasticidad localizada y el incremento de la fragilidad del material.

Capítulo 3- Desarrollo Experimental

La aproximación al problema del endurecimiento por irradiación requiere que el material a ensayar presente un mínimo de obstáculos al movimiento de las dislocaciones que no sean los producidos por la radiación. Por eso se fabricaron probetas de tracción de circonio, y se realizaron tratamientos térmicos para conseguir el crecimiento de grano. De este modo la componente de endurecimiento por irradiación no sería enmascarada por el endurecimiento por borde de grano. Conjuntamente se utilizaron probetas sin esos tratamientos térmicos y, además, una aleación de circonio como el Zircaloy-4, para determinar si las mismas mediciones eran factibles en una aleación de uso común en componentes de reactores.

De los análisis realizados sobre el material original del cual se partió, se determinó la presencia de una cantidad de hidrógeno en la forma de hidruros que se estimó como ≤ 20 ppm, tanto en las muestras de circonio como en las probetas de Zircaloy-4 [39]. Los tratamientos térmicos se hicieron de forma tal de minimizar la pérdida de hidrógeno por extracción a altas temperaturas.

También se hizo un tratamiento de hidruración en probetas de circonio para conseguir aumentar la presencia de hidruros y corroborar o completar los ensayos realizados para los casos anteriores.

3.1 Fabricación de las probetas de tracción

Las probetas de circonio fueron obtenidas de una varilla de dicho material de pureza nominal 99,99%; de estas varillas, se obtuvieron por torneado probetas como las que se observan en la figura 3.1.

Un grupo de estas probetas fueron recocidas en atmósfera de argón durante 50 h a 750°C, para eliminar las tensiones residuales y, a su vez, producir un crecimiento de grano; otro grupo de probetas no fue recocido.

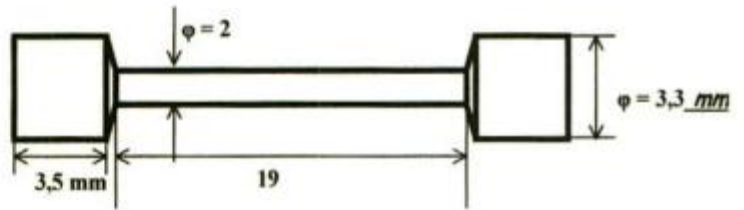


Figura 3.1: Probetas de tracción (dimensiones en mm)

Las probetas de Zircaloy-4 utilizadas se observan en la Figura 3-2. Estas probetas se obtuvieron por estampado. El hecho de utilizar probetas de distinta geometría se debió a que el material disponible eran chapas de la aleación.

A un grupo de probetas de Zircaloy- 4 se las recoció durante 120 h, manteniendo las mismas condiciones de recocido anteriores, aunque, como es sabido, sin lograr obtener un crecimiento de grano significativo.

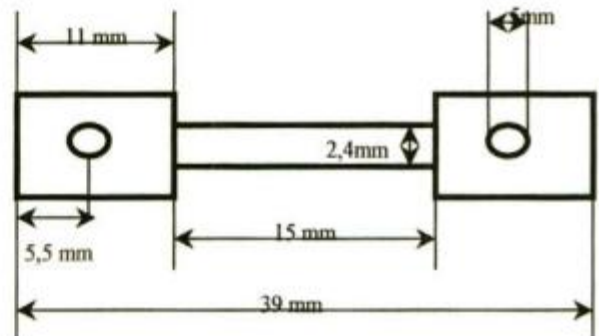


Figura 3.2: Probeta de Zircaloy-4 (dimensiones en milímetros)

3.2 Caracterización del material

Para poder estudiar la estructura de las probetas y su composición se realizó lo siguiente:

En el caso de las probetas de circonio, se cortaron de la varilla original dos juegos de 4 trozos de 1,5 cm de largo y 10 trozos de 0,3 cm de largo.

Estos juegos fueron colocados dentro de una cazoleta de tantalio e introducidos en un sistema de vacío hasta llegar a una presión de 10^{-6} mm Hg (0,0001 Pa). Se inyectó argón y se los introdujo dentro de un horno a temperatura

de 750°C, durante 50 hs. (repitiendo el mismo procedimiento que se realizó con las probetas), dejándolos enfriar dentro del horno.

Se los incluyó en una matriz de acrílico, respetando la orientación de los trozos como se muestra en la figura 3.3., de tal manera que los primeros mostraran las caras longitudinales y los segundos las transversales. Igual procedimiento se hizo con material sin recocer.



Figura 3.3: Matrices de Circonio longitudinales y transversales

En cambio para el caso del Zircaloy-4, directamente se incluyeron trozos de probetas recocidas y sin recocer, repitiendo el mismo procedimiento.

Se pulieron mecánicamente todas las muestras, con lijas de granulometría 220, 320, 400, 600 y 1000. Luego se realizó un pulido químico para revelar tamaño de grano cuya composición fue: 50% de agua destilada, 45% de ácido nítrico y 5% de ácido fluorhídrico. El ataque químico que se realizó para revelar la presencia de hidruros consistió en reemplazar el agua destilada por ácido láctico.

Finalmente, todas las muestras fueron analizadas con Rayos X.

3.2.1 Análisis por Rayos X

El estudio por difracción de rayos x se realizó en un difractómetro Phillips-X Pert Pro. Las muestras fueron medidas con la línea $K\alpha_1$ de Co con una longitud de onda de $\lambda=1.7889 \text{ \AA}$.

En la figura 3.4 se muestran los espectros correspondientes a los casos de Zry-4, como ejemplo.

De los análisis realizados a las muestras de circonio con 50 h de recocido se detectó que los hidruros que aparecen son los llamados hidruros metaestables γ , en cambio, para las probetas de circonio sin recocer, los hidruros que aparecen son los ϵ .

Para el caso del Zircaloy recocido 120 h se obtuvo que los hidruros que aparecen son δ y γ , mientras que en el caso del Zircaloy sin recocer aparecen los hidruros γ , ϵ y ZrH_2 .

	Tratamiento térmico recibido	Hidruros
Circonio	recocido 50 h a 750°C	γ
	sin recocer	ϵ
Zircaloy-4	recocido 120 h a 750°C	$\delta \gamma$
	sin recocer	$\epsilon \gamma$

En todos los casos se estimó que la concentración de estos hidruros es de unos pocos ppm, para la estimación se utilizaron micrografías de cada grupo y micrografías obtenidas de bibliografía [39]

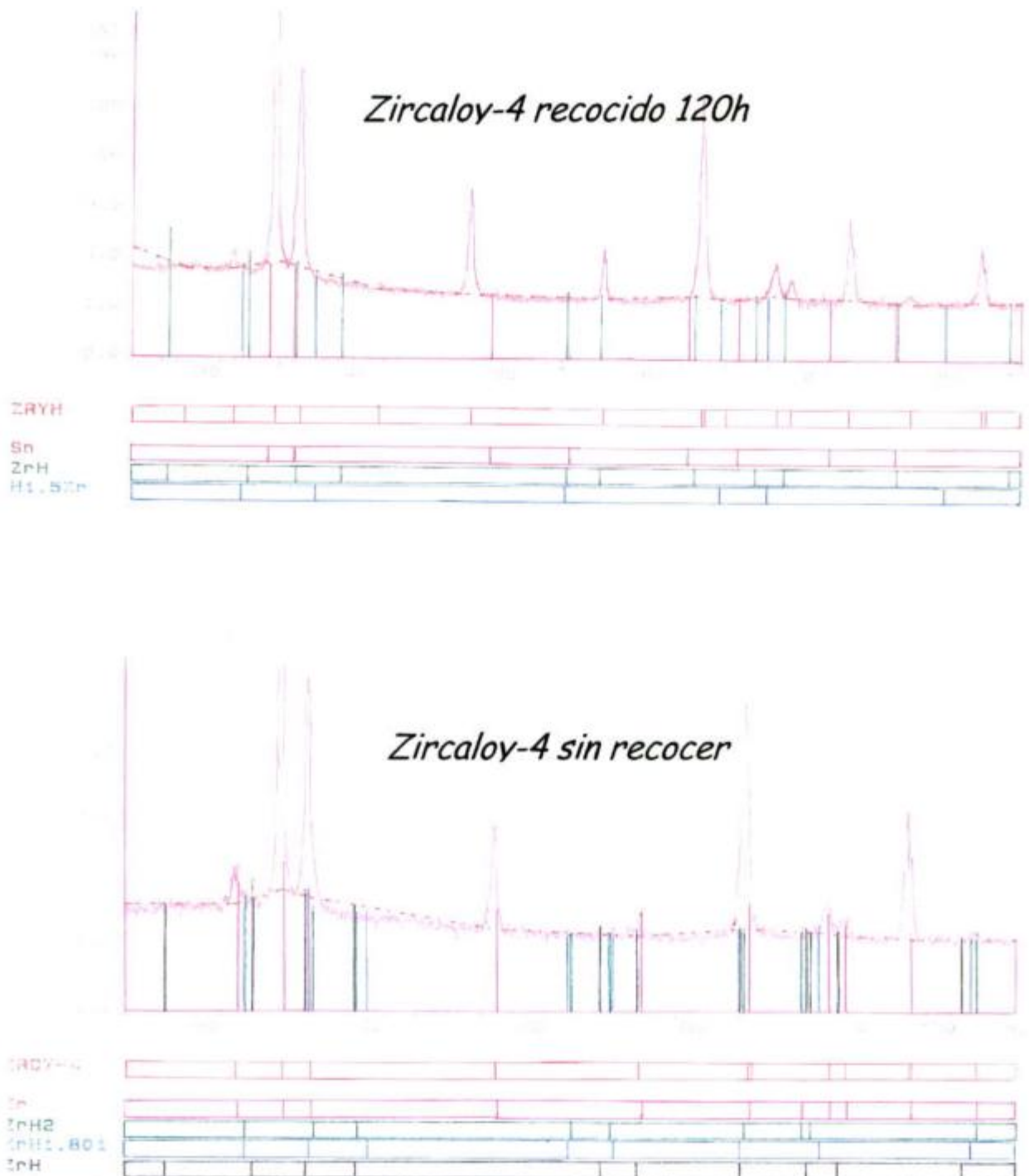


Figura 3.4: Espectros de Rayos X, en cada caso se indica el tipo de hidruro predominante

3.2.2 Determinación del tamaño de grano

Para poder obtener el tamaño de grano se tomaron (en todos los casos) las muestras correspondientes y se realizó el pulido mecánico y el pulido químico explicado con anterioridad.

La observación microscópica se realizó con luz polarizada, figuras 3.5 y 3.6. Como los granos tanto de las muestras transversales como longitudinales son muy grandes en las fotos del circonio recocido 50h, se puede notar que se observan unos pocos de ellos (los más pequeños). Sin embargo esto no ocurre para el caso del circonio sin recocer.

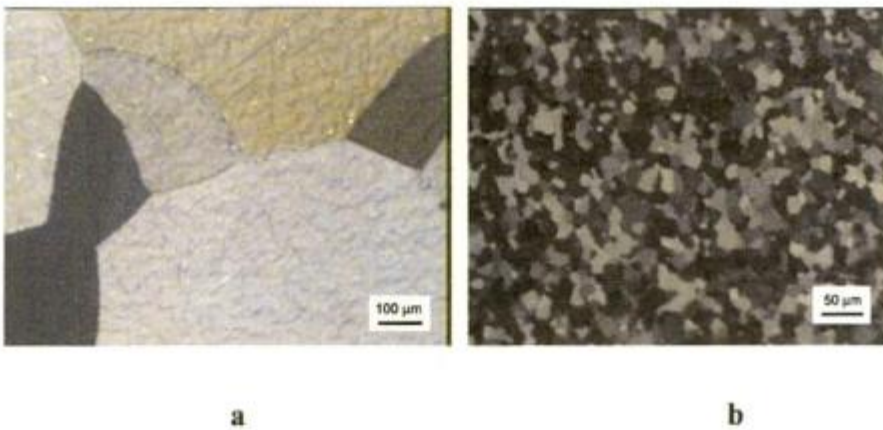


Figura 3.5 : Zr ; a) recocida 50 h, b) sin recocer

A través de patrones se estableció un tamaño promedio de los granos de $450\ \mu\text{m}$ para las probetas recocidas y de $20\ \mu\text{m}$ para las probetas sin recocer, siendo levemente más largos en la dirección de extrudado de la varilla original.

Sin embargo para el caso del Zircaloy-4, no es posible distinguir un caso del otro, entonces puede decirse que el tamaño de grano en ambos casos es cercano a los $20\ \mu\text{m}$.

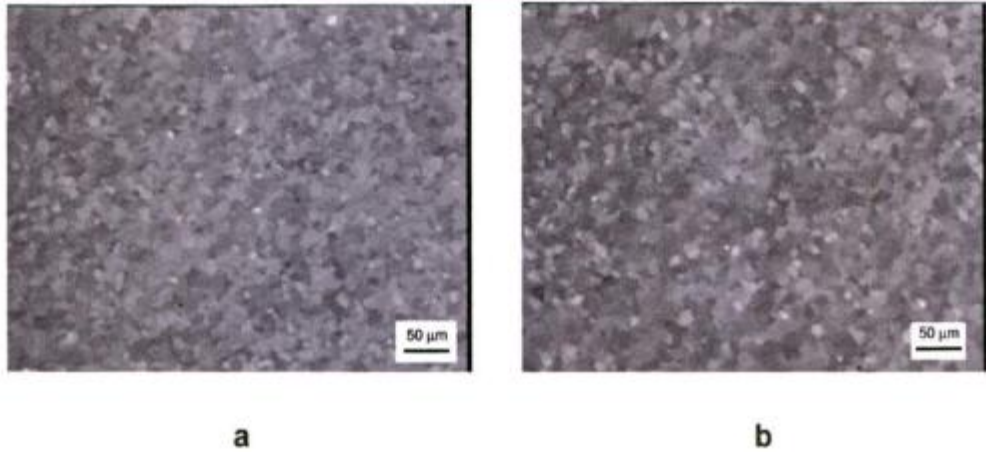


Figura 3.6: Zry-4: a) sin recocer, b) recocido 120hrs

3.3 Proceso de hidruración

Para realizar este proceso se decaparon las probetas para retirar la capa de óxido que se forma alrededor de las mismas, de tal manera que al comenzar a hidrurar, el oxígeno presente en la superficie de las probetas no impidiera la entrada del hidrógeno.

La solución que se utilizó para realizar el decapado fue de 50% de agua destilada, 45% de ácido nítrico y 5% de ácido fluorhídrico.

La hidruración se realizó en un equipo preparado para tal fin que consta de un tubo de volumen conocido en donde se introduce una muestra por vez. A través de un equipo de vacío y un horno se realizó un recocido para eliminar el hidrógeno que pueda estar disuelto en el material previamente. Se hizo vacío hasta llegar a una presión de $1,6 \cdot 10^{-6}$ Torr (213 μ Pa), y, manteniendo dicha presión, se introdujo el sistema dentro de un horno a una temperatura de 800° C durante 30 minutos; de esta manera se garantizó que las probetas no contuvieran hidrógeno.

Una vez realizado esto, se comenzó con el proceso de hidruración propiamente dicho, para lo cual se hizo vacío en todo el equipo y en un balón cuyo volumen es de 150 mililitros se introdujo hidrógeno hasta alcanzar en el mismo una presión de 5,05 Torr (672 μ Pa). Luego se bajó la temperatura hasta 750°C y se dejó estabilizar el sistema durante unos minutos; cuando se alcanzó esta condición, se introdujo el hidrógeno contenido en el balón en el sistema, llegando la presión a 2,2 Torr. En un lapso de tiempo de 10 minutos la presión decayó a 1 Torr, es decir, la probeta absorbió hidrógeno. Las

presiones y el volumen elegidos determinaron una concentración de hidrógeno de 100 ppm en la probeta.

El tiempo necesario para que el hidrógeno ingrese y se distribuya homogéneamente en la probeta se calculó mediante la ecuación de la difusión:

$$D_H = D_O e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (9)$$

donde $D_O = 7,73 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $Q = 45,33 \text{ KJ mol}^{-1}$ [45]. Sabiendo que la penetración sigue una ley del tipo $X = (D_H t)^{1/2}$ se obtiene que el tiempo que debe durar la hidruración es de 25 minutos, para que difunda en todo el material.

Una vez realizado el proceso se retiró el horno y se dejó enfriar. Este procedimiento se repitió para todas las probetas.

Para corroborar que no es necesario realizar otro tratamiento térmico de homogeneización se realizó el mismo procedimiento con unos trozos del material con las mismas dimensiones que la probeta, se los incluyó, pulió y se aplicó el ataque químico que se utiliza para detectar hidruros. En las figuras 3.7 se muestran fotomicrografías donde se observan los hidruros presentes y su distribución homogénea en el material.

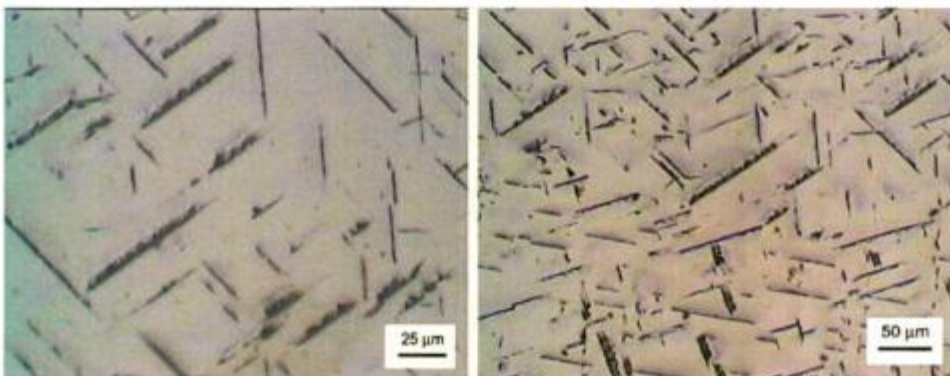


Figura 3.7: Fotomicrografías de Zr hidrurado

3.4 Irradiación neutrónica

Este tipo de proceso se realiza dentro de un reactor nuclear. Las probetas se irradian con neutrones rápidos (de alta energía, ≈ 1 MeV), puesto que éstos penetran en el material produciendo alteraciones en la estructura cristalina, en forma intensa y homogénea, como se vio en el Capítulo 1.

Los reactores nucleares son máquinas que producen calor a través de un combustible que se *quema* y un medio que transporta ese calor, para disiparlo al ambiente o para ser aprovechado como fuente de energía. Se los puede esquematizar por medio de un núcleo, (donde está el combustible), un medio refrigerante, un medio moderador, y un sistema de control de la reacción nuclear en el combustible.

Este último es un material compuesto por un núcleo pesado que bajo la acción de partículas energéticas puede fisiónar, liberando radiaciones y neutrones. Algunos de los neutrones liberados en cada fisión pueden continuar el proceso, produciendo una cadena de fisiones. Teniendo en cuenta las energías de los neutrones que producen la fisión los reactores pueden dividirse en rápidos y térmicos.

Los reactores rápidos son aquellos en donde la reacción en cadena se mantiene con las fisiones producidas por los neutrones llamados de fisión, es decir aquellos que llevan la energía con la cual son creados. La característica esencial de estos reactores es la ausencia de moderador.

Los reactores térmicos, en cambio, poseen un moderador de neutrones, o sea que los neutrones se termalizan, perdiendo su energía cinética por colisiones dentro del moderador. Con este proceso aumenta la sección eficaz, o sea, la probabilidad de fisiónar. En estos casos el combustible puede no tener una alta densidad de material físil.

3.4.1 El reactor RA-1

El reactor RA-1 de la CNEA es un reactor térmico, el primero construido en el país y del tipo piscina. Es un reactor de los llamados experimentales, para producción de radioisótopos y para la prueba del comportamiento bajo radiación de distintos materiales.

Consiste de una serie de barras de elementos combustibles sumergidos en un tanque de agua, que actúa como moderador y refrigerante, y con reflectores de grafito en su parte central y exterior. Es controlado con cuatro barras de cadmio, que absorben neutrones. Las barras de control son accionadas eléctricamente y funcionan además como sistema de arranque.

El reactor RA-1 tiene una potencia autorizada de 40 kw. térmicos, con un núcleo de uranio enriquecido al 20% con U235, (ver figura 3.8).

Su flujo neutrónico rápido promedio es de 10^{12} 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. [40].

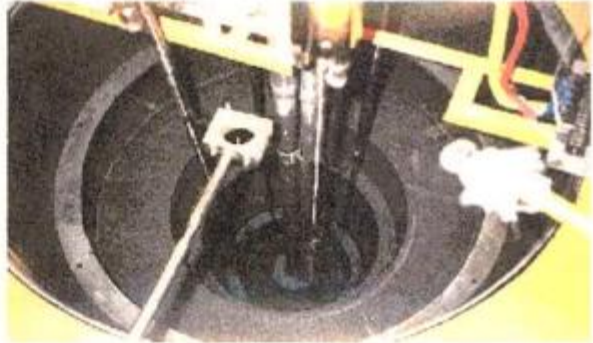


Figura 3.8: Imágenes del Reactor RA-1

La profundidad de la pileta es de 2,6 m, y la distancia entre el nivel superior del agua y la altura media de los elementos combustibles es de 2,5 m.

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. Allí el flujo rápido es de $10^{12} \text{n cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

3.4.2 Irradiación de las muestras

Para poder poner las muestras dentro del reactor RA-1, se realizó el siguiente proceso. Se tomaron tres muestras por vez y se las envolvió en papel, de manera que no estuvieran en contacto; y se las introdujo dentro de un contenedor plástico.

Este recipiente se suspende por medio de un hilo graduado por encima del núcleo y es guiado por una polea. Así las muestras fueron introducidas dentro del reactor en el reflector central siempre en la misma posición, de modo de recibir el mismo flujo y energía neutrónicos. Una vez cumplido el tiempo deseado estas eran retiradas del reactor, izándolas fuera del núcleo.

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.

Las muestras irradiadas eran retiradas a una celda caliente, a la espera de su decaimiento radiactivo. Este se produce en un tiempo más o menos prolongado dependiendo del material irradiado y del tiempo de irradiación. Se eligieron estos tiempos como un compromiso entre la necesidad de poder medir las modificaciones en las propiedades y que los tiempos de espera para el decaimiento radiactivo no fuera demasiado prolongado. Una vez que el oficial de seguridad informaba que la actividad llegaba al nivel permitido, se trasladaban al laboratorio de ensayos mecánicos.

3.5 Ensayos de tracción

3.5.1 Máquina de tracción

La propiedad en estudio en este trabajo es la tensión de fluencia en circonio medida a través de ensayos uniaxiales a distintas dosis de irradiación y a temperatura ambiente. Asimismo las curvas de tracción totales permiten determinar cambios en la ductilidad del material.

Las tracciones se efectuaron en una máquina de ensayos universales marca Instron, modelo 4465, ver fig.3.9. Este equipo consta de dos mordazas una fija y otra móvil, midiéndose la carga mientras se aplica el desplazamiento a la mordaza móvil. La mordaza móvil está unida a un carro que, al desplazarse a velocidad constante, tracciona a las probetas

La celda de carga conectada a la mordaza fija entrega una señal que representa la carga aplicada, la máquina además posee un registrador que grafica en un eje el desplazamiento y en el otro eje la carga aplicada. En el panel de control puede determinarse la carga, la elongación y la deformación instantánea, como así también la máxima carga aplicada.

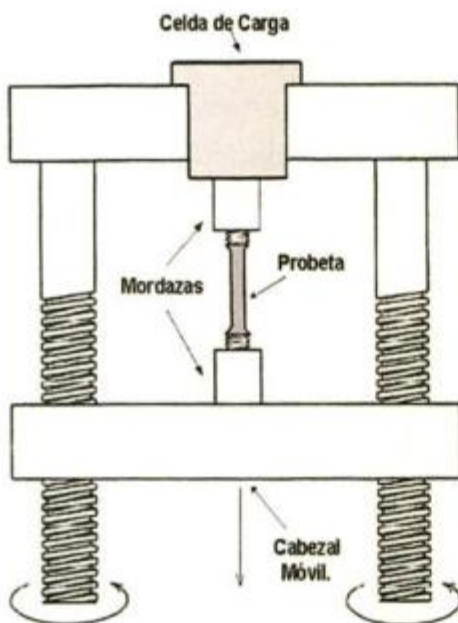


Figura 3.9: Esquema de una máquina de tracción y foto de la Instron modelo 4465 utilizada en este trabajo

En este trabajo, no se utilizó el sistema convencional sino que las tracciones se realizaron en forma invertida, o sea se mantuvo fija la mordaza superior que está unida a la celda de carga por una varilla de acero; el carro móvil aplica una carga sobre la mordaza inferior a través de un tubo hueco que hace tope en la mordaza. Al descender el carro se produce la tracción, (ver figura 3.10). Este sistema permite, en caso de que sea necesario, realizar recocidos "in situ" sobre la probeta, o realizar baños térmicos.

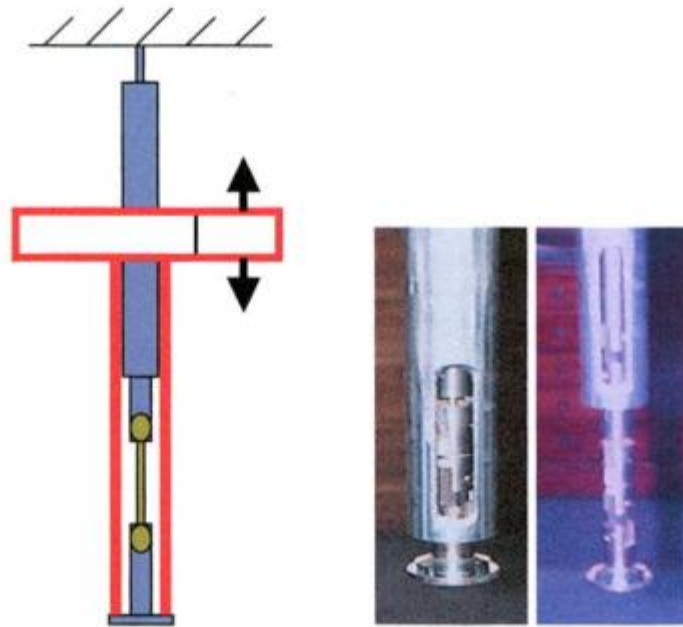


Figura 3.10: Sistema de tracción inversa. Mordazas de carga rápida para probetas irradiadas

Se diseñaron mordazas para los distintos tipos de probeta, las que permiten la carga y la descarga en un tiempo mínimo y sin un contacto prolongado, ya que pueden tener una actividad radiactiva residual. En la figura se observa el diseño de las mordazas que se utilizaron para todas las probetas de circonio y las que se utilizaron con las de Zircaloy:

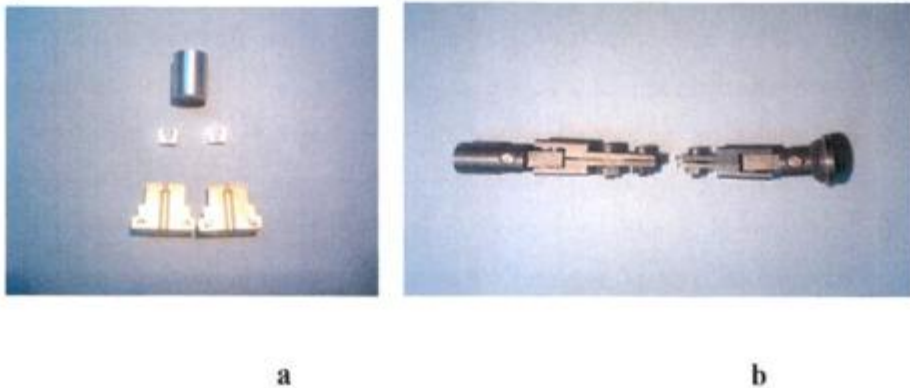


Figura 3.11: Imágenes de las mordazas utilizadas en este trabajo, a) en Zr , b) en Zry-4

La curva que se obtiene de este tipo de ensayos tiene la siguiente forma:

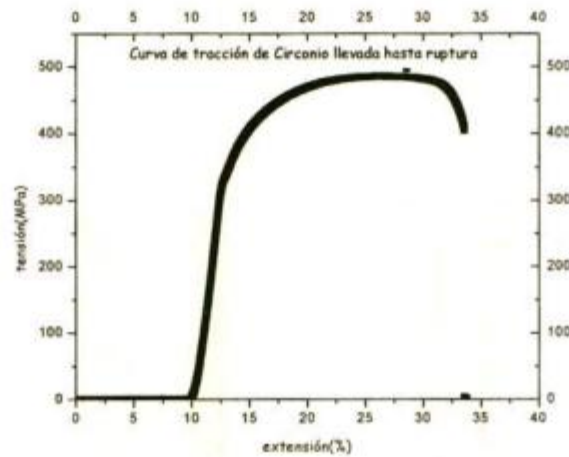


Figura 3.12: Curva de tracción de un policristal de Zr

La primera parte de la curva corresponde a una zona de acomodamiento del material, seguida de una zona lineal que corresponde a la deformación elástica; cuando cambia la pendiente de la curva se debe al inicio de la deformación plástica.

De la intersección de las rectas tiradas sobre las curvas se obtiene el valor de la tensión de fluencia

3.5.2 Tracción de las muestras

Una vez que las muestras fueron irradiadas, fueron alojadas en un contenedor en la celda caliente ubicada en el recinto del reactor, a la espera de su decaimiento radiactivo. El tiempo de espera depende de la actividad de las muestras adquiridas durante la irradiación. El máximo fue de 75 días; en ese lapso la actividad al contacto decayó a 0,4 mSv para las muestras irradiadas 100 h; para que su transporte fuera de la celda fuera autorizado por el personal de seguridad debía haber una actividad menor a 0,01 mSv fuera del contenedor de transporte.

Se programó a la máquina de tracción para que el cabezal se moviera con una velocidad constante de 0.2 mm min^{-1} en todos los casos. Esto corresponde a una velocidad de deformación de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Durante la tracción, a través de una PC se adquieren los datos de deformación y fuerza.

De cada tres muestras que tienen la misma dosis de radiación, una se traccionó hasta apreciar el límite elástico y luego se realizó la descarga, mientras que las otras dos muestras se traccionaron hasta rotura con el objeto de ver como varía la tensión de

ruptura y la elongación a distintas dosis de radiación influenciada por la presencia de distintos hidruros .

Las muestras que no se traccionaron totalmente se descargaron apenas producida la deformación plástica; se trató de introducir el mínimo endurecimiento por trabajado para poder reutilizarlas en caso de que fuera necesario y para los posteriores tratamientos de recuperación del endurecimiento.

El gran tamaño de grano en circonio recocido determinó una pronunciada deformación a lo largo del cuerpo apreciable a simple vista, fundamentalmente en etapas próximas a la ruptura, Figura 3.13



Figura 3.13: Imagen de una probeta de Zr recocido ensayada hasta ruptura

3.6 Recocidos isócronos

Para poder realizar el estudio del endurecimiento se hicieron recocidos isócronos a cada una de las probetas, que no hubieran sido deformadas plásticamente.

Cada recocido bajo atmósfera de argón duró 20 minutos para evitar riesgos de oxidación, además se estimó la pérdida de H que se produciría con cada recocido; conociendo la presión y la T que se realizaría cada recocido y la presión de equilibrio [48] se calculó la pérdida de H en $\sim 10^{-6}$ ppm, considerándola, por lo tanto, despreciable.

Los pulsos de recocido se efectuaron en un equipo preparado ad-hoc de modo que fueran repetitivos y nítidos. Fig 3.14

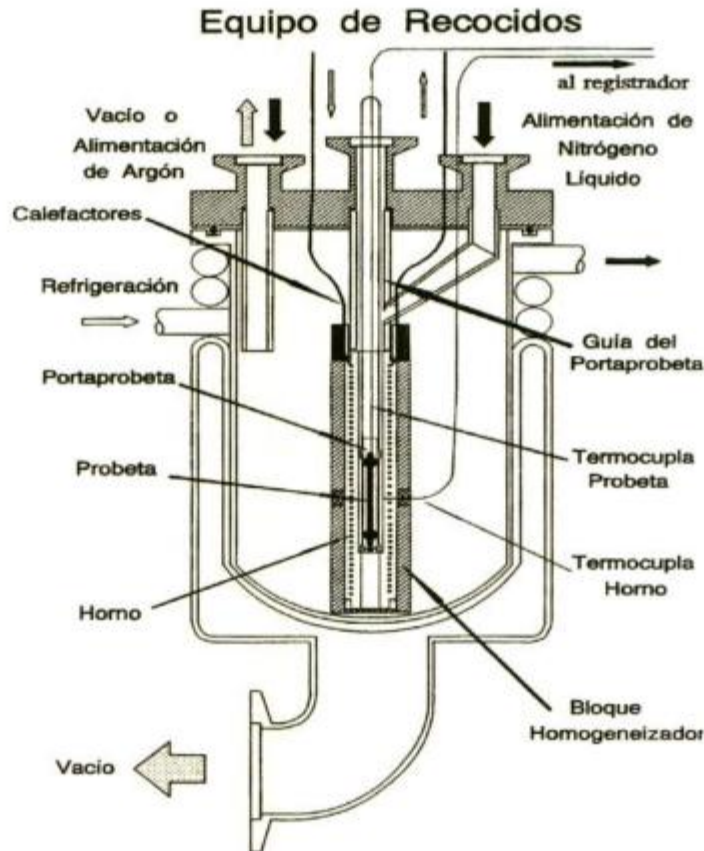


Figura 3.14: Esquema del equipo para realizar recocidos isócronos de pulsos.

Las probetas se ubican en un portaprobeta; luego de hacer vacío (10^{-3} Torr), se inyecta argón. El horno se calienta lentamente hasta que se alcanza la temperatura deseada. Las temperaturas se midieron con sendas termocuplas de Cr-Al ubicadas en el bobinado del horno y en la probeta. Se comienza a contar el pulso desde 5°C por debajo de la temperatura de recocido. Dentro del portaprobeta se coloca un homogeneizador de cobre que rodea a la probeta y asegura que no haya gradientes axiales de temperatura.

El sistema de control y regulación de la temperatura del horno consiste de un controlador proporcional, diferencial e integral que mantiene la temperatura dentro de un rango de $0,5^{\circ}\text{C}$ alrededor de la temperatura de trabajo. Los periféricos para el registro de la temperatura son un registrador y un milivoltímetro digital.

Al final del tiempo estipulado para el pulso se baja abruptamente la temperatura echando nitrógeno líquido sobre la probeta.

Luego de cada pulso la probeta se extrae, se seca y se monta en la máquina de ensayos para medir su tensión de fluencia. Se trató de hacer la mínima cantidad de pulsos para evitar el endurecimiento por trabajado, ya que una pequeña deformación plástica es necesaria para obtener el punto de apartamiento del comportamiento elástico.

Capítulo 4 - Resultados

4.1 Ensayos de tracción

Se realizaron ensayos de tracción en circonio y Zircaloy-4. Se determinó la tensión inicial de un conjunto de probetas, de modo tal de acotar la dispersión natural proveniente de su pequeño tamaño y de la influencia de las variaciones de su área en la medida de la tensión.

Puesto que cada medida de la tensión de fluencia requiere una mínima deformación plástica para su determinación, luego de cada ensayo la probeta queda endurecida por trabajado; por eso no se utilizaron las mismas probetas para las irradiaciones que para la obtención de la tensión inicial.

4.1.1 Circonio recocido 50 h en atmósfera de argón

Para este caso se prepararon cuatro juegos de probetas. Un juego se irradió durante 1 h, en una cápsula que se introdujo en el canal central de irradiación del reactor RA-1. Luego de un período de decaimiento radiactivo, se pudieron manipular para realizar los ensayos de tracción.

El incremento obtenido determinó realizar una irradiación a tiempos más prolongados, por lo que se realizó una irradiación de 15 h de un segundo juego de probetas y uno de 50 h en un tercer juego. Al quedar éstas muy activas, hubo que esperar más de 30 días para recibir la autorización de manipuleo por parte del oficial de seguridad. El último incremento obtenido fue satisfactorio pero, por la dispersión de resultados, se decidió irradiar un cuarto juego a la misma fluencia, con lo que se completó el análisis después de su período de decaimiento. En este último caso se extremó el cuidado en la determinación de la fluencia, tratando de minimizar el endurecimiento por trabajado.

También se realizó una irradiación de 100 h de un quinto grupo, aquí el tiempo de espera para poder manipularlas fue todavía mayor (alrededor de 75 días).

En las figuras 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4, se muestran algunas de las curvas obtenidas en estos casos (ver el resto de las curvas en el apéndice 3), incluso una curva de tracción total, y en las tablas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 y 4.5 un resumen de los resultados obtenidos con todos los ejemplares correspondientes a este caso, es de destacar que los errores correspondientes a los promedios, es la dispersión que hay en cada caso.

Tabla 4.1: Mediciones correspondientes a Zr recocido 50h sin irradiar

<i>Probetas sin irradiar</i>	<i>Tensión de Fluencia (MPa)</i>
1	21 ± 1
2	19 ± 3
3	23 ± 1
4	18 ± 1
Promedio	20 ± 3

Tabla 4.2: Mediciones correspondientes a Zr recocido 50h irradiado 1h

<i>Probetas irradiadas 1 h.</i>	<i>Tensión de Fluencia (MPa)</i>
1	20 ± 1
2	25 ± 1
3	21 ± 1
4	20 ± 1
Promedio	22 ± 3

Tabla 4.3: Mediciones correspondientes a Zr recocido 50h irradiado 15h

<i>Probetas irradiadas 15 h.</i>	<i>Tensión de Fluencia (MPa)</i>
1	27 ± 1
2	25 ± 1
3	26 ± 1
Promedio	26 ± 1

Tabla 4.4: Mediciones correspondientes a Zr recocido 50h irradiado 50h

<i>Probetas irradiadas 50 h</i>	<i>Tensión de Fluencia (MPa)</i>
1	38 ± 1
2	37 ± 1
3	30 ± 2
4	30 ± 2
5	27 ± 1
Promedio	32 ± 5

Tabla 4.5: Mediciones correspondientes a Zr recocido 50h irradiado 100h

<i>Probetas irradiadas 100 h</i>	<i>Tensión de Fluencia (MPa)</i>
1	40 ± 1
2	36 ± 1
Promedio	38 ± 2

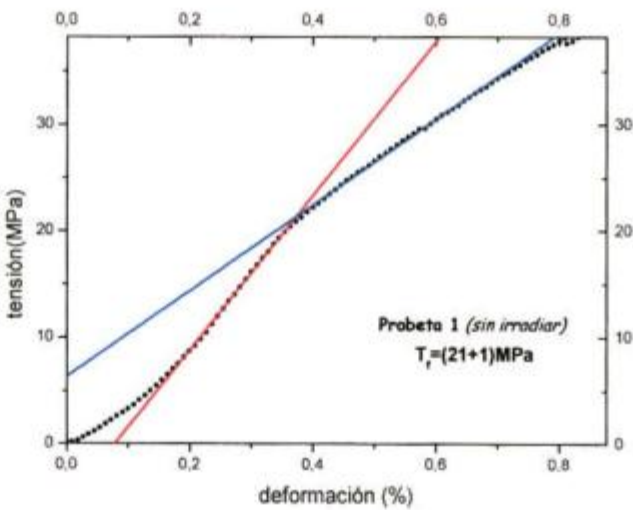


Figura 4.1 : curva de tracción de una probeta de circonio recocida sin irradiar

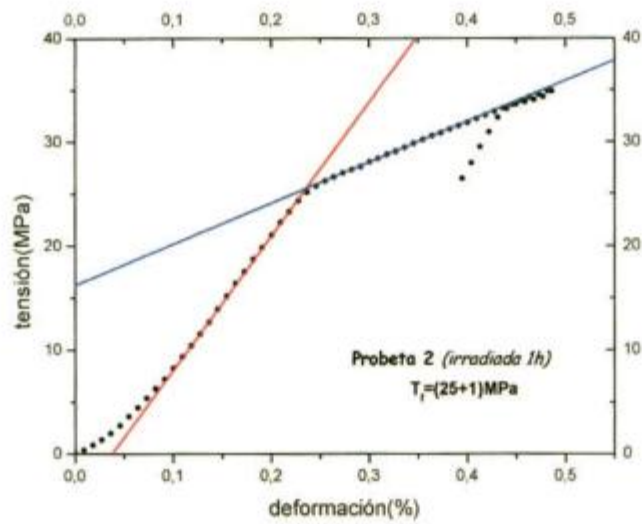


Figura 4.2 : Curva de tracción de una probeta de circonio recocida irradiada 1 h

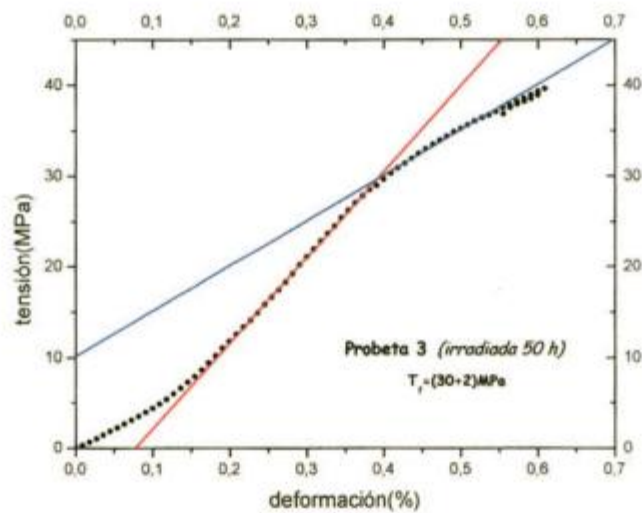


Figura 4.3 : Curva de tracción de una probeta de circonio recocida irradiada 50 h

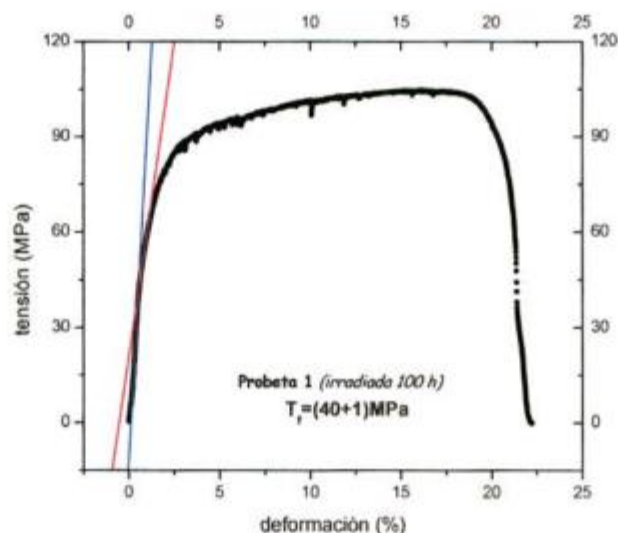


Figura 4.4 : Curva de tracción total de una probeta de circonio recocida irradiada 100 h

4.1.2. Circonio sin recocer

En este caso se irradiaron conjuntos de probetas 25 h y 100 h repitiendo el procedimiento anterior.

En las figuras 4.5, 4.6 y 4.7 se muestran también algunas de las curvas obtenidas en estos casos y en las tablas 4.6, 4.7 y 4.8 un resumen de los resultados obtenidos con todos los ejemplares correspondientes a este caso. El incremento relativo de la tensión debido al endurecimiento por irradiación, es menor que en el caso anterior debido al tamaño de grano y es del orden del 6%.

Tabla 4.6: Mediciones correspondientes a Zr sin recocer sin irradiar

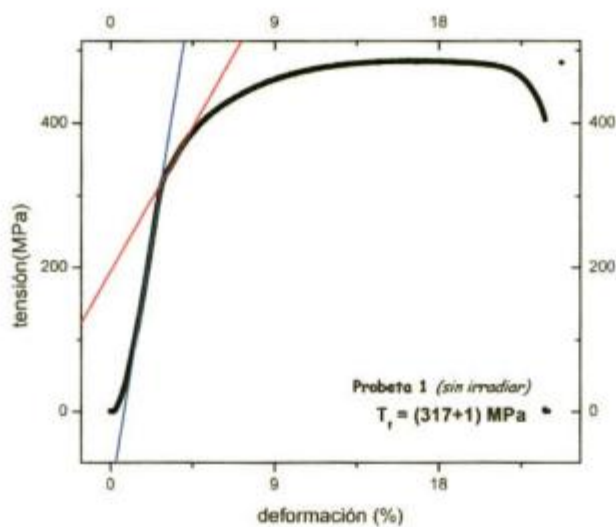
Probetas sin irradiar	Tensión de Fluencia (MPa)
1	317 ± 1
2	290 ± 6
3	299 ± 3
4	303 ± 3
Promedio	302 ± 12

Tabla 4.7: Mediciones correspondientes a Zr sin recocer irradiado 25h

<i>Probetas irradiadas 25 h</i>	<i>Tensión de Fluencia (MPa)</i>
1	328 ± 1
2	295 ± 5
3	309 ± 3
Promedio	311 ± 17

Tabla 4.8: Mediciones correspondientes a Zr sin recocer irradiado 100h

<i>Probetas irradiadas 100 h</i>	<i>Tensión de Fluencia (MPa)</i>
1	334 ± 3
2	307 ± 7
Promedio	321 ± 15

**Figura 4.5 :** Curva de tracción completa de una probeta de circonio sin recocer ni irradiar

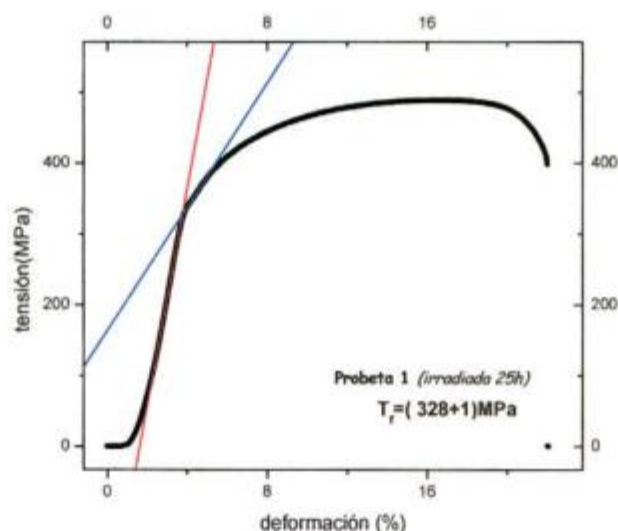


Figura 4.6 : Curva de tracción completa de una probeta de circonio sin recocer irradiada 25 h

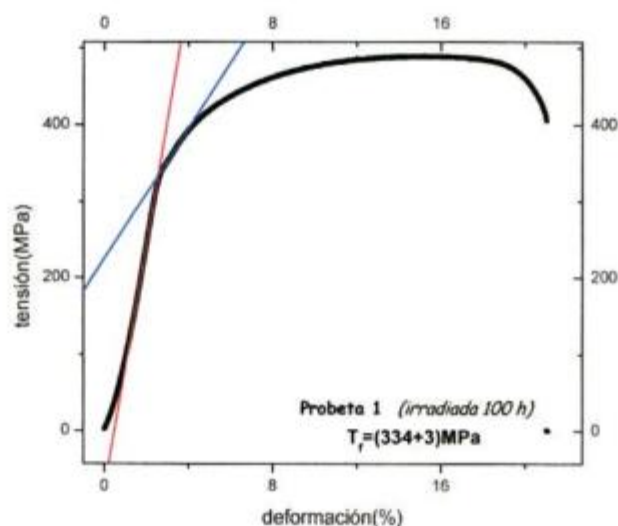


Figura 4.7 : Curva de tracción completa de una probeta de circonio sin recocer irradiada 100h

4.1.3. Zircaloy-4 recocido 120 h en atmósfera de argón

En lo que respecta al caso del Zircaloy se repitieron los mismos procedimientos anteriores; se realizaron irradiaciones de 25 h y de 100 h. El incremento obtenido al cabo de las 100 h de irradiación es del 10 %, debido al tamaño de grano (20 μm). A continuación se muestran las respectivas tablas y figuras.

Tabla 4.9: Mediciones correspondientes a Zry-4 recocido 120h sin irradiar

<i>Probetas sin irradiar</i>	<i>Tensión de Fluencia (MPa)</i>
1	350 ± 6
2	312 ± 5
3	336 ± 6
4	333 ± 6
5	358 ± 6
Promedio	338 ± 26

Tabla 4.10: Mediciones correspondientes a Zry-4 recocido 120h irradiado 25h

<i>Probeta irradiada 25 h</i>	<i>Tensión de Fluencia (MPa)</i>
1	350 ± 1
2	363 ± 1
Promedio	356 ± 7

Tabla 4.11: Mediciones correspondientes a Zry-4 recocido 120h irradiado 100h

<i>Probeta irradiada 100 h</i>	<i>Tensión de Fluencia (MPa)</i>
1	355 ± 6
2	390 ± 6
3	383 ± 6
4	361 ± 6
Promedio	372 ± 18

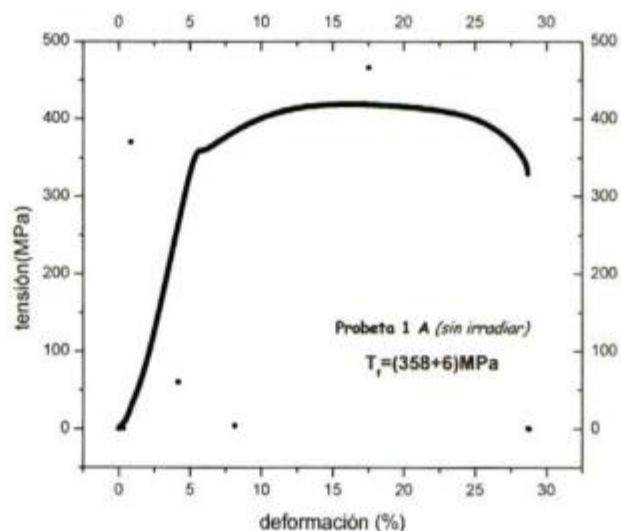


Figura 4.8: Curva de tracción completa de una probeta de Zircaloy-4 recocido sin irradiar

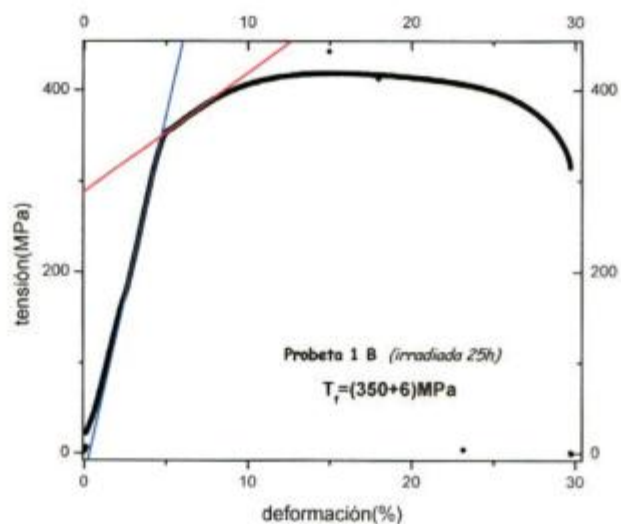


Figura 4.9: Curva de tracción completa de una probeta de Zircaloy-4 recocido irradiada 25 h

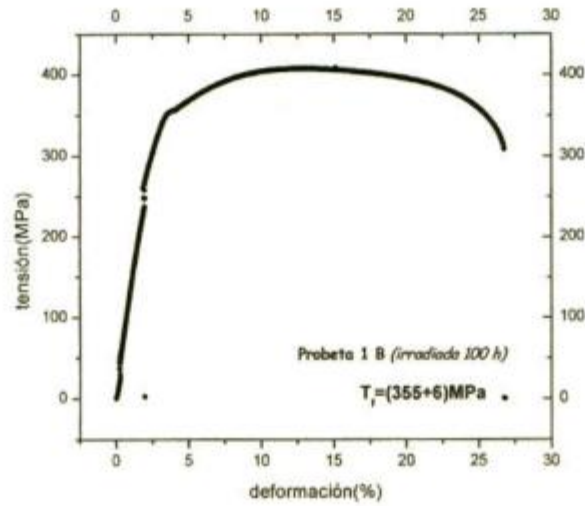


Figura 4.10 : Curva de tracción completa de una probeta de Zircaloy-4 recocido irradiada 100 h

4.1.4 Zircaloy-4 sin recocer

Finalmente, para el último caso, Zircaloy-4 sin recocer, sólo se irradió un conjunto de probetas durante 25 h; en este caso la dispersión de resultados y el poco tiempo de irradiación no permitió determinar el comportamiento de la tensión de fluencia en forma precisa. En las figs. 4.11 y 4.12 se muestran dos de las curvas obtenidas en donde se apreció un incremento de la tensión de fluencia, inferior a un 3%.

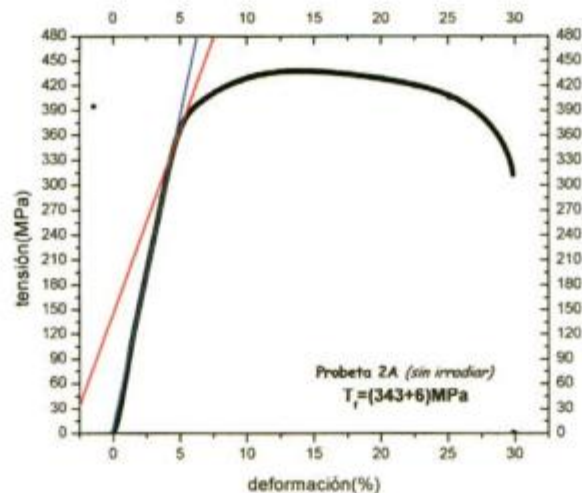


Figura 4.11 : Curva de tracción completa de Zircaloy-4 sin recocer ni irradiar

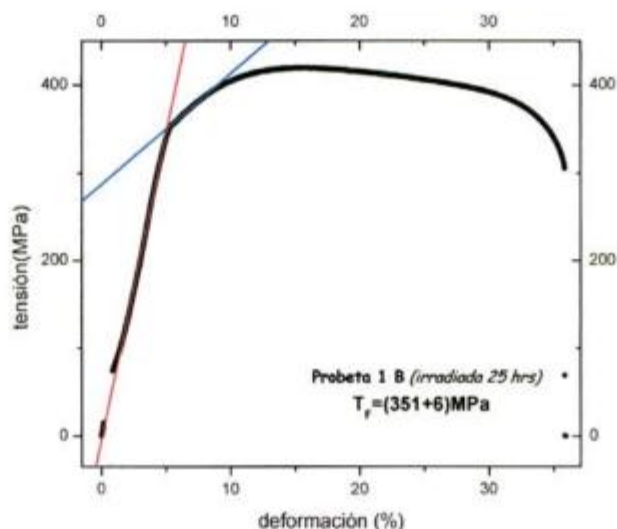


Figura 4.12 : Curva de tracción completa de Zircaloy-4 sin recocer irradiada 25 h

4.1.5 Circonio recocido 50 h con 100ppm de hidrógeno

El material hidrurado mostró un claro endurecimiento después de 100 h de irradiación, siendo del 42,5% con respecto al material sin irradiar.

A continuación se muestran las respectivas curvas de tracción y las tablas .

Tabla 4.12: Mediciones correspondientes a Zr recocido 50h e hidrurado sin irradiar

Probeta 1	Tensión de Fluencia Verdadera (MPa)
Probeta sin irradiar	40 ± 1

Tabla 4.13: Mediciones correspondientes a Zr recocido 50h e hidrurado irradiado 100h

Probeta Irradiada 100h	Tensión de Fluencia Verdadera (MPa)
1	70 ± 1
2	60 ± 1
3	57 ± 1
Promedio	62 ± 8

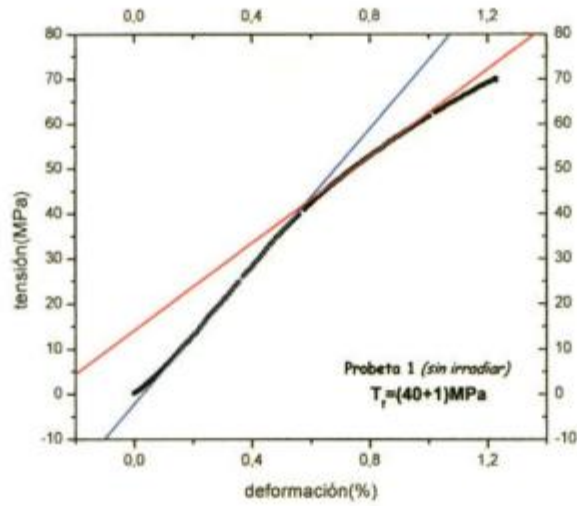


Figura 4.17: Determinación de la tensión de fluencia para una probeta de circonio recocida, hidrurada y sin irradiar.

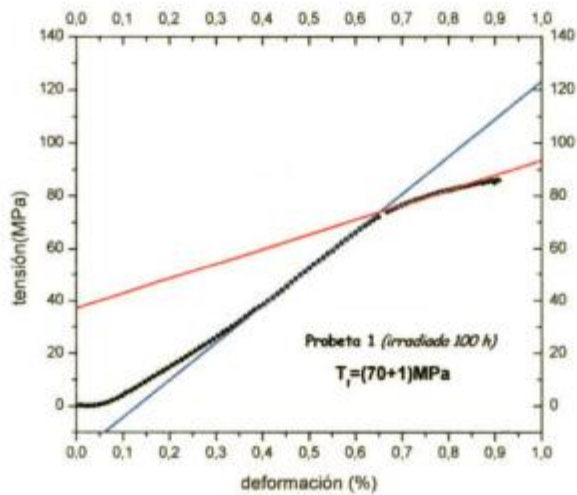


Figura 4.18: Determinación de la tensión de fluencia de una probeta de circonio recocida, hidrurada e irradiada 100h.

En la tabla 4.14 se resumen los datos de todas las irradiaciones efectuadas.

Tabla 4.14: Total de muestras utilizadas irradiadas y sin irradiar

Material	Nº de muestras	Recocido a 750°C [h]	Tamaño de grano [μm]	Contenido de hidrógeno [ppm]	Tiempo de irradiación [h]	Fluencia (E>1 MeV) [ncm ⁻²]	Fluencia [dpa]
Zr	4	50	450	< 20	0	-	-
Zr	4	50	450	< 20	1	3,6 10 ¹⁵	0,000008
Zr	3	50	450	< 20	15	5,3 10 ¹⁶	0,0001
Zr	5	50	450	< 20	50	1,8 10 ¹⁷	0,0004
Zr	2	50	450	< 20	100	3,6 10 ¹⁷	0,0008
Zr	1	50	450	100	0	-	-
Zr	3	50	450	100	100	3,6 10 ¹⁷	0,0008
Zr	4	-	20	< 20	0	-	-
Zr	3	-	20	<20	25	9 10 ¹⁵	0,0002
Zr	2	-	20	<20	100	3,6 10 ¹⁷	0,0008
Zry4	5	120	20	<20	0	-	-
Zry4	2	120	20	<20	25	9 10 ¹⁵	0,0002
Zry4	4	120	20	< 20	100	3,6 10 ¹⁷	0,0008
Zry4	3	-	20	< 20	0	-	-
Zry4	3	-	20	< 20	25	9 10 ¹⁵	0,0002

4.2. Estudio de la recuperación del daño por radiación

Para poder verificar en cada caso si el daño por irradiación era recuperable y determinar la temperatura para la cual se obtenía dicha recuperación, se seleccionaron probetas irradiadas a distintas dosis, en cada uno de los casos. Se realizaron pulsos de 20 minutos a diferentes temperaturas partiendo de aproximadamente 200°C, hasta llegar a 580 °C (en algunos casos), y realizando, como se ha explicado en el Capítulo 3, tracciones después de cada recocido, tratando de obtener la recuperación de la tensión de fluencia; para cada probeta se realizaron no más de 4 recocidos con sus respectivas tracciones, dado que al realizar cada tracción se introduce una mínima deformación por trabajado.

A la tensión de fluencia que se obtiene en cada uno de los ensayos de tracción, es necesario descontar el endurecimiento producido por el mismo ensayo; al resultado se lo denominó tensión de fluencia verdadera.

En el caso del circonio recocido se realizó la recuperación de todas las probetas irradiadas a las diferentes dosis (salvo las que se traccionaron a rotura) en el equipo de recocidos descrito en el Capítulo 3. en la Tabla 4.16 se dan los valores obtenidos; el porcentaje de recuperación es con respecto al valor de la tensión de fluencia sin irradiar:

Tabla 4.16 : Datos de la curva de recocido de Zr recocido 50h, irradiado 100h

<i>Probeta irradiada 100 h</i>	<i>Tensión de Fluencia (MPa)</i>	<i>Tensión de Fluencia Verdadera (MPa)</i>	<i>(%) de recuperación</i>
Sin Recocer	38 ± 1	38 ± 1	0
Recocida a 300°C	39 ± 1	38 ± 1	0
Recocida a 400°C	42 ± 1	38 ± 1	0
Recocida a 425°C	43 ± 2	38 ± 2	0
Recocida a 450°C	40 ± 2	34 ± 2	30
Recocida a 475°C	38 ± 2	22 ± 2	90

Para el caso del circonio sin recocer se realizaron dos curvas distintas, una para las probetas irradiadas 25 h y otra para las irradiadas 100 h; en cambio, para el caso de zircaloy-4 recocido sólo se analizaron las probetas irradiadas 100 h. Para estos recocidos se adecuó un horno que admite mayor temperatura con los que se realizaron los pulsos de recocido hasta 580 °C .

Los resultados del circonio sin recocer se muestran a continuación;

Tabla 4.17: Datos de la curva de recocido de Zr sin recocer irradiado 25h

<i>Probeta irradiada 25 h</i>	<i>Tensión de Fluencia (MPa)</i>	<i>Tensión de Fluencia Verdadera (MPa)</i>	<i>% de recuperación</i>
Sin Recocer	295± 13	295± 13	-
Recocida a 380°C	298 ± 3	295± 13	0
Recocida a 420°C	299 ± 13	290 ± 3	100

Tabla 4.18: Datos de la curva de recocido de Zr sin recocer irradiado 100h

<i>Probeta irradiada 100 h</i>	<i>Tensión de Fluencia (MPa)</i>	<i>Tensión de Fluencia Verdadera (MPa)</i>	<i>% de recuperación</i>
Sin Recocer	311 ± 1	311 ± 1	0
Recocida a 250°C	324 ± 1	311 ± 1	0
Recocida a 310°C	326 ± 1	311 ± 1	0
Recocida a 460°C	327 ± 1	305 ± 1	100

A continuación se muestran los datos de recuperación para Zry-4:

Tabla 4.19: Datos de la curva de recocido de Zry-4 recocido 120h irradiado 100h

<i>Probeta irradiada 100 h</i>	<i>Tensión de Fluencia (MPa)</i>	<i>Tensión de Fluencia Verdadera (MPa)</i>	<i>% de recuperación</i>
Sin recocer	369 ± 1	369 ± 1	0
Recocida a 500°C	360 ± 1	348 ± 1	40
Recocida a 580°C	354 ± 1	339 ± 1	100

Finalmente, se realizaron los recocidos a distintas temperaturas de las probetas hidruradas con 100 ppm de H, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 4.20: Datos de la curva de recocido de Zr recocido 50h e hidrurado irradiado 100h

<i>Probeta hidrurada</i>	<i>Tensión de Fluencia (MPa)</i>	<i>Tensión de Fluencia Verdadera (MPa)</i>	<i>% de recuperación</i>
Sin irradiar	40 ± 1	40 ± 1	-
Irradiada 100 h	70 ± 1	70 ± 1	0
Recocida a 445°C	56 ± 1	50 ± 1	33
Recocida a 450°C	55 ± 1	43 ± 1	90
Recocida a 460°C	54 ± 1	43 ± 1	90
Recocida a 480°C	53 ± 1	43 ± 1	90

En el apéndice 3 se representa las curvas de tracción en los ensayos de recuperación del daño.

Capítulo 5 – Discusión

5.1 Dependencia con la dosis

En este trabajo se ha analizado el comportamiento mecánico de Zr irradiado, con contenidos bajos de hidrógeno (< 20 ppm) y con un contenido de 100 ppm. Asimismo se analizó Zry-4 en la primera condición.

El objetivo principal de las mediciones del endurecimiento en policristales de circonio es comprobar el cumplimiento del modelo conocido como endurecimiento por barreras dispersas propuesto por Seeger [6]. Éste plantea que los aglomerados de vacancias o los lazos producidos en la cascada actúan como barreras para el movimiento de las dislocaciones en el plano de deslizamiento y, por lo tanto, son la principal fuente del endurecimiento por irradiación; este modelo predice una dependencia lineal del endurecimiento con la raíz cuadrada de la fluencia neutrónica y no ha sido comprobada fehacientemente en todos los materiales, en particular sólo en algunos hexagonales monocristalinos [41]. Las dificultades para interpretar las mediciones y el comportamiento a la tracción uniaxial residen en la multiplicidad de mecanismos de endurecimiento que actúan, dada la compleja interacción con las dislocaciones de los defectos creados por la irradiación y los defectos preexistentes (bordes de grano, impurezas, fases como los hidruros...etc.).

La tensión de fluencia promedio inicial en las probetas con bajo contenido de hidrógeno, con $450\ \mu\text{m}$ de tamaño de grano, fue de 20 MPa, mientras que en los policristales con $20\ \mu\text{m}$ de tamaño de grano, la tensión de fluencia inicial a temperatura ambiente fue de ~ 300 MPa. En el primer caso, al ser tan baja la tensión inicial, es posible obtener por irradiación suficiente incremento de la tensión como para ser medidas con poco error, a pesar de las bajas fluencias neutrónicas a las que se debe trabajar para comprobar el modelo.

En el caso de las probetas con un contenido de 100 ppm de hidrógeno la tensión inicial, para el mismo tamaño de grano es de 40 MPa, el doble de las que poseen menos de 20 ppm.

5.1.1 Zr recocido

En la figura 5.1 se muestran los resultados de los valores promedio en cada caso, del incremento de la tensión de fluencia en Zr recocido después de haber sometido a las probetas a diferentes dosis neutrónicas, hasta 0,0008 dpa., Se obtuvo una dependencia lineal con la raíz cuadrada de la fluencia neutrónica. Se comprueba que el resultado se corresponde con el modelo clásico de endurecimiento por barreras dispersas. El endurecimiento por irradiación obtenido a la máxima exposición fue del 90 %.

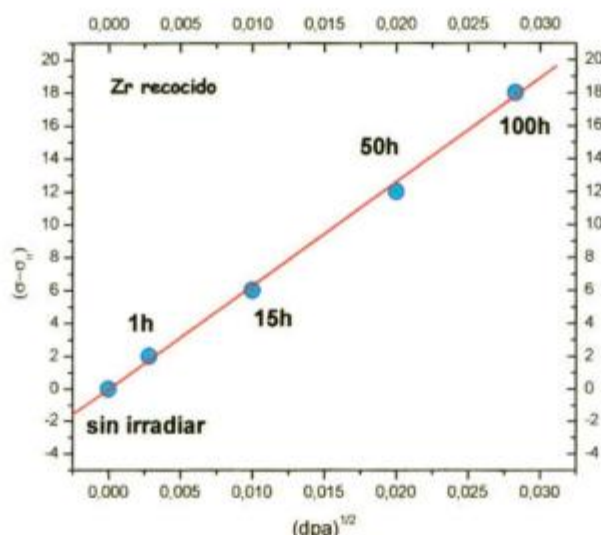


Figura 5.1: Dependencia de la tensión de fluencia con la raíz cuadrada de la dosis neutrónica

Si bien el límite de dosis para la cual se considera que la densidad de aglomerados crece linealmente es de $5 \times 10^{16} \text{ n cm}^{-2}$ (0,0001 dpa) para diferentes materiales [41,42], los valores de endurecimiento obtenidos, un orden de magnitud por encima de esta dosis, siguen mostrando una dependencia del tipo $\sigma = \alpha(\Phi t)^n$, con $n = 0,5$.

Recientes trabajos [43] han mostrado que en varios materiales el límite de validez de la linealidad puede llegar hasta 0,05 dpa, apareciendo luego de esa dosis una reducción del exponente n que no es debida a la saturación del daño por la superposición

de las cascadas de desplazamientos, sino a la aparición del mecanismo de deformación descrito anteriormente como canalización de dislocaciones. La deformación se hace inhomogénea y se reduce la dependencia con la dosis neutrónica.

5.1.2 Zr sin recocer

En la Fig 5.2 se representó también, aunque con 3 puntos solamente la tendencia, similar al caso anterior. En este caso los niveles de tensión por el menor tamaño de grano y la diferente distribución de hidruros no modifican el comportamiento general. No se irradiaron tiempos intermedios dado que el menor tamaño de grano aumenta el error de las mediciones debido al menor incremento relativo de la tensión por irradiación, que en este caso fue del 6%. Aún con los errores que se calcularon, y con sólo tres puntos puede decirse que el comportamiento parece seguir la ley de Seeger.

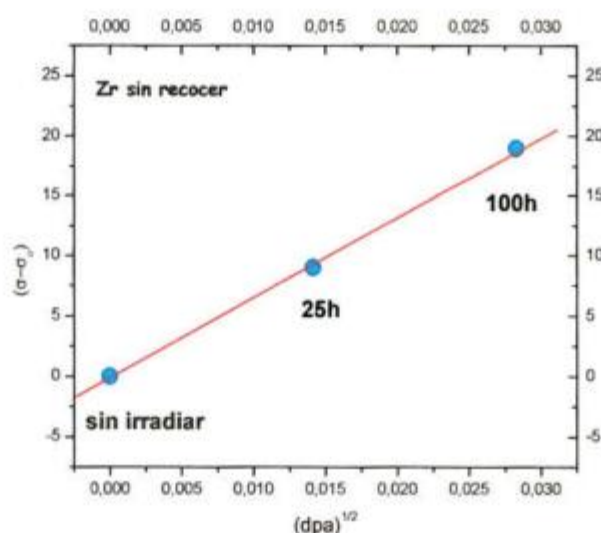


Figura 5.2: Obtención de Ley de Seeger para el circonio sin recocer

5.1.3 Zry-4 recocido

Como en el caso anterior se obtuvo para un tamaño de grano de $\approx 20 \mu m$ un comportamiento lineal, Fig 5.3, con un incremento de la tensión del 10%.

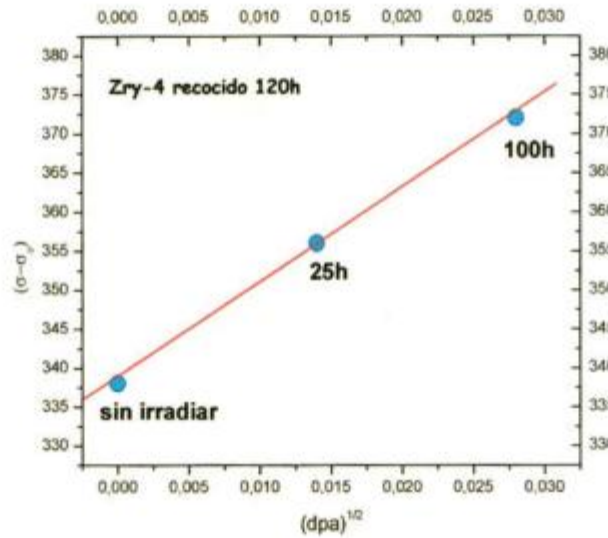


Figura 5.3: Obtención de la Ley de Seeger para el caso del Zircaloy-4 recocido

En materiales fcc y bcc policristalinos es típico encontrar que, cuando se los irradia a dosis superiores a $5 \times 10^{17} \text{ n cm}^{-2}$, presentan curvas de tracción con un pronunciado pico superior de fluencia, con una caída posterior para continuar luego con poco o ningún endurecimiento por trabajado. Este comportamiento está asociado a la necesidad de poner en movimiento las dislocaciones ancladas por una nube de defectos creados por la irradiación (aglomerados, lazos y fallas de apilamiento) y al establecimiento de inhomogeneidades en la deformación, producidas por el barrido de defectos en ciertos planos de deslizamiento. Las curvas de tracción obtenidas no muestran pico de fluencia con lo que se aseguró la homogeneidad de la deformación. Sólo en los casos del Zircaloy recocido se observa un pequeño pico de tensión aún en el material sin irradiar [Figs 4.8 y 4.10], lo que se asocia al desanclado de dislocaciones en las fases e impurezas de la aleación.

El bajo contenido de hidrógeno en estas muestras no afectó el comportamiento a la tracción con lo que se puede afirmar que los hidruros presentes intervienen como barreras aditivas a las creadas por la irradiación. Lo que no se puede afirmar es si influyen en el rango en que es válido el modelo de barreras dispersas ya que no se alcanzó la fluencia necesaria hasta la aparición de inhomogeneidad.

Según los únicos datos en bibliografía del comportamiento del Zr policristalino sin hidrurar, la inhomogeneidad se produce a dosis de 0,009 dpa [5]. Esto requeriría irradiaciones del orden de las 1000 h.

5.2 Comparación del endurecimiento con distintos contenidos de H

En el gráfico 5. 4 se han representado curvas obtenidas en la determinación de la tensión de fluencia para los dos contenidos de hidrógeno en Zr recocido, en donde se observa la componente aditiva del endurecimiento por irradiación con el correspondiente al endurecimiento por el contenido de hidrógeno.

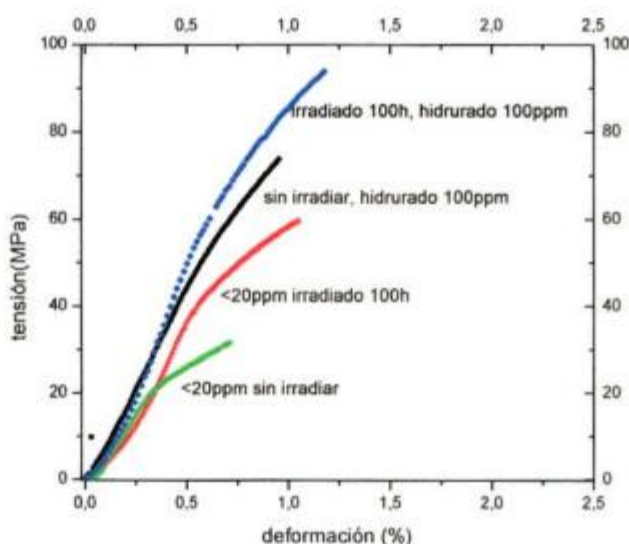


Figura 5.4 Curvas de tracción para Zr recocido

5.3 Recuperación del daño

Los recocidos isócronos realizados en los distintos especímenes mostraron en todos los casos que la recuperación del endurecimiento ocurre a temperaturas por encima de la recuperación del daño por radiación para material irradiado a bajas dosis. En Zr recocido la recuperación ocurrió entre 425 °C y 475 °C; en Zr sin recocer la recuperación se obtuvo entre 380°C y 420 °C, y en Zr con 100 ppm de H ocurrió entre 400°C y 450°C. En el caso del Zry-4 recocido la recuperación total se obtuvo a 580°C .

En la fig. 5.5 se ha representado una curva de recuperación del daño neutrónico en material sin contenido de hidrógeno[44] y la obtenida para el caso de circonio recocido con 20 ppm de H. Con condiciones parecidas de temperatura de irradiación y con una dosis casi tres órdenes inferior, la recuperación del material con hidrógeno se alcanza entre 425 °C y 480 °C, es decir, más de 100 °C por encima de la del material puro.

La baja solubilidad del H a la temperatura de irradiación hace que éste se encuentre precipitado como hidruros; durante los recocidos, parte del hidrógeno debiera encontrarse en solución y debería volver a precipitar al enfriar, situación en la que se mide el endurecimiento. En estas condiciones se pueden hacer dos suposiciones acerca de los resultados obtenidos:

a) Durante la irradiación, los defectos que se van generando (puntuales y aglomerados) quedan de algún modo fijados por los precipitados de H (o por sus campos de tensiones), de este modo, los defectos así atrapados no se recuperan térmicamente a la temperatura de operación, dando lugar a un incremento del endurecimiento. Se han hecho estudios sobre la solubilidad del hidrógeno en aleaciones de Zr, encontrándose que es mucho mayor en el material cuando es irradiado ($\Phi t < 10^{20} \text{ n cm}^{-2}$) que en el material sin irradiar[36].

Todo esto, sugiere un vínculo muy fuerte entre los defectos creados durante la irradiación y el hidruro presente en el material [37].

b) También puede considerarse que en cada recocido el H que entra en solución y queda atrapado en los aglomerados, produciendo un endurecimiento que hace necesaria una mayor temperatura para recuperar la tensión pre-irradiación.

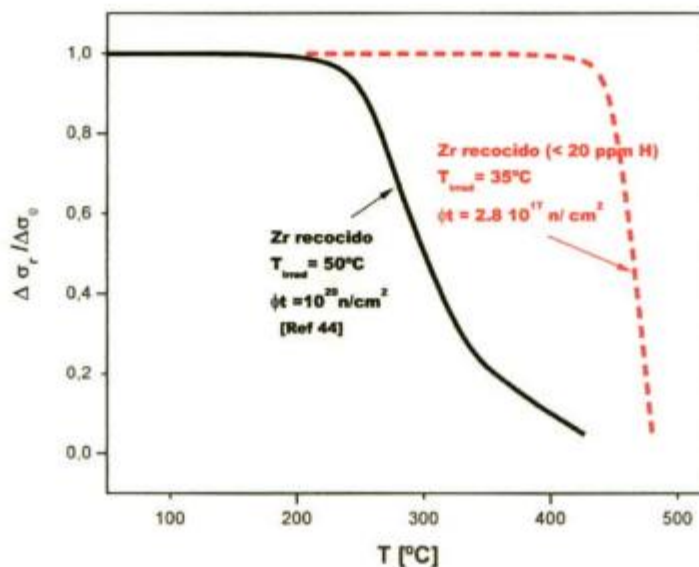


Figura 5.5: Comparación de los recocidos isócronos de Zr

Si el H que entra en solución, migrara hacia cualquier tipo de sumideros, o precipitara en otra fase o con otra morfología generando algún tipo de endurecimiento, el material quedaría más duro pero con el recocido no se volvería a la tensión pre-irradiación, es decir la misma del material sin irradiar.

Ya sea por una u otra suposición, o una combinación de ambas, lo que se puede afirmar es que hay un corrimiento de la curva de recuperación hacia T más altas (~100°C).

En cualquiera de los casos es importante notar que el hecho de correr la temperatura de recuperación en los recocidos isócronos, permite decir que a la temperatura de funcionamiento de los reactores de potencia (≈ 300 °C), el endurecimiento por irradiación no se recupera cuando hay presente hidrógeno, cuando sí lo hace, aunque parcialmente, en ausencia del mismo.

5.4 Ductilidad

Para material irradiado y con contenidos de hidrógeno, como se ha mencionado, la situación en cuanto a la ductilidad es confusa. Garde y col.[45] han reportado que los hidruros en material irradiado puede reducir la ductilidad debajo de los valores resultado de la irradiación, en particular si la concentración de hidruros no es uniforme.

Sin embargo, otros autores indican que aun hasta 2000 ppm los hidruros no disminuyen la ductilidad del Zircaloy irradiado[46]. En Zry-2 otros autores concluyen que a las temperaturas de operación de reactores el daño por radiación controla la ductilidad hasta niveles de al menos 800 ppm, y a temperatura ambiente, el efecto del contenido de hidruros y el daño por radiación parecen ser aditivos [47].

Como otra complicación, para material irradiado por encima de determinada fluencia es difícil definir un valor de ductilidad dada la aparición de las inhomogeneidades en la deformación, producidas fundamentalmente por la canalización de dislocaciones.

En la Tabla 5.1 se especifican los datos obtenidos en este trabajo para Zr recocido con menos de 20 ppm de H.

Tabla 5.1: Datos de curvas de tracción realizadas para Zr recocido con menos de 20 ppm de H

muestra	Tamaño de grano (μm)	Tiempo de irradiación (h)	Dpa	σ_f (MPa)	$(\sigma_f - \sigma_0)$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	E_{tot} (%)	E_{unif} (%)
4	450	0	0	20	0	80	15	10
4	450	1	0,000008	22	2	92	18	14
6	450	50	0,0004	32	12	103	15	11
3	450	100	0,0008	38	18	105	21	16

Como se puede observar, existe un comportamiento aleatorio, tanto en la deformación homogénea como en la total. En la figura 5.6 se han representado algunas de las curvas de tracción total.

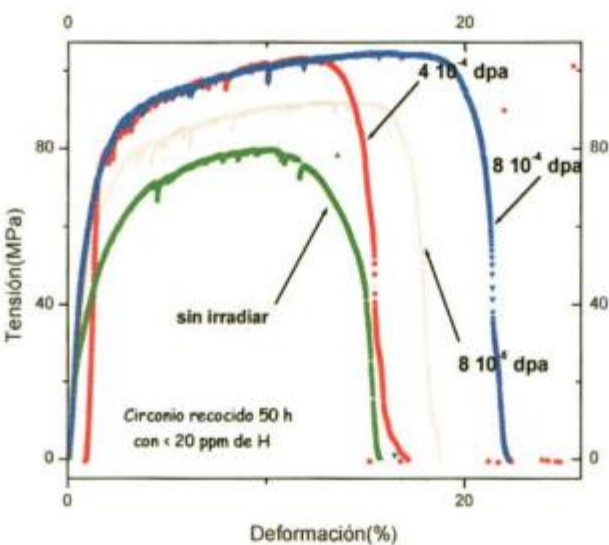


Figura 5.6: Curvas de Zr recocido para diferentes dosis neutrónicas

Muy probablemente el tamaño de grano grande no permite una buena estadística, ya que solo habría 3 ó 4 granos en el cuerpo de la probeta, para una determinación precisa de la ductilidad.

En la tabla 5.2 se muestran los datos obtenidos para el Zr sin recocer y en la tabla 5.3 los de Zry-4 recocido.

Tabla 5.2: Datos de curvas de tracción realizadas para Zr sin recocer con menos de 20 ppm de H

<i>muestra</i>	<i>Tamaño de grano (μm)</i>	<i>Tiempo de irradiación (h)</i>	<i>Dpa</i>	σ_f (MPa)	$(\sigma_f - \sigma_0)$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	E_{tot} (%)	E_{unif} (%)
1	20	0	0	317	0	485	24	18
1	20	25	0,0002	328	11	489	22	16,6
1	20	100	0,0008	334	17	490	21	15,2

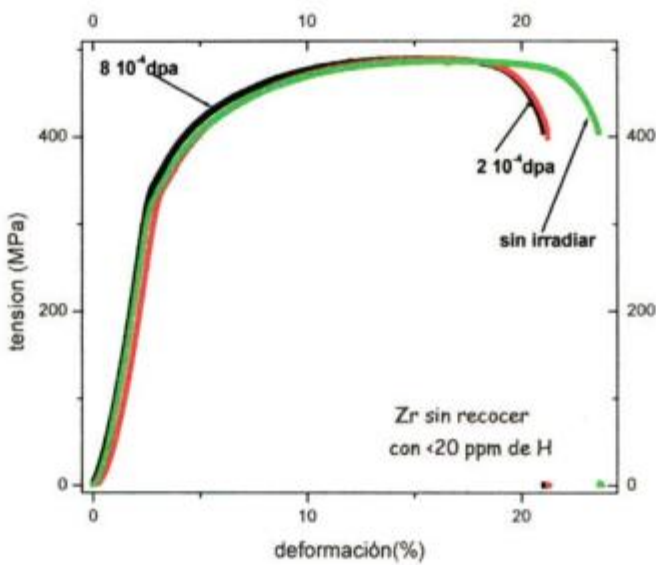


Figura 5.7: Curvas de Zr sin recocer para diferentes dosis neutrónicas

Tabla 5.3: Datos de curvas de tracción realizadas para Zry-4 recocido con menos de 20 ppm de H

<i>muestra</i>	<i>Tamaño de grano (μm)</i>	<i>Tiempo de irradiación (h)</i>	<i>Dpa</i>	σ_f (MPa)	$(\sigma_f - \sigma_0)$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	E_{tot} (%)	E_{unif} (%)
1	20	0	0	350	0	414	34	16,9
1	20	25	0,0002	363	13	423	30	13
1	20	100	0,0008	383	33	435	29,6	12,9

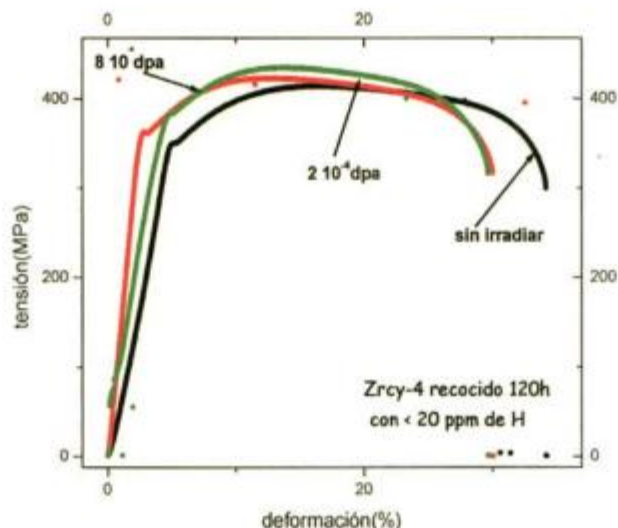


Figura 5.8: Curvas de Zry-4 recocido 120h para diferentes dosis neutrónicas

En la tabla 5.4 se han colocado los datos de la única probeta con 100 ppm de H deformada a rotura. En este único caso aparece una reducción de la deformación total con respecto a las anteriores.

Tabla 5.4: Datos de curvas de tracción realizadas para Zr recocido con 100 ppm de H

muestra	Tamaño de grano (μm)	Tiempo de irradiación (h)	Dpa	σ_f (MPa)	$(\sigma_f - \sigma_0)$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	E_{tot} (%)	E_{unif} (%)
3	450	100	0,0008	50	10	132	13	11

En la Figura 5.9 se comparan las curvas de tracción total de las muestras de Zr irradiadas 100 h con distinto contenido de H. En este caso es claro el efecto prevaeciente del contenido de hidrógeno sobre la ductilidad.

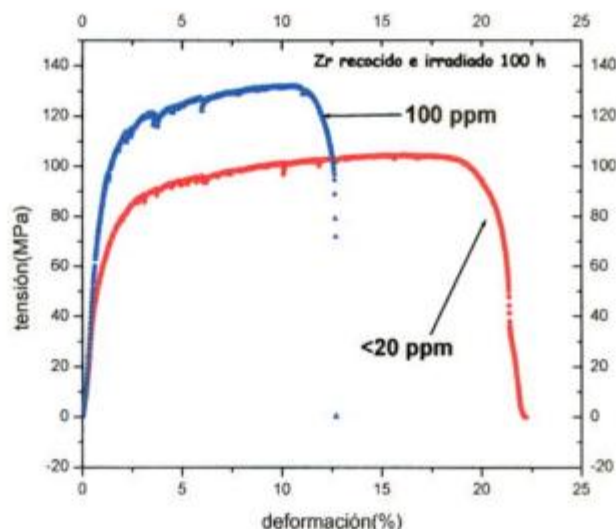


Figura 5.9: Curvas de tracción de Zr recocido, irradiado 100h, con <20ppm y 100ppm

Por último en la figura 5.10 se comparan los datos obtenidos en Zry y Zr sin irradiar, todos con similar tamaño de grano, con niveles de tensión de fluencia similares, pero con un diferente comportamiento a rotura, que puede deberse a la distinta naturaleza de los hidruros presentes en cada caso.

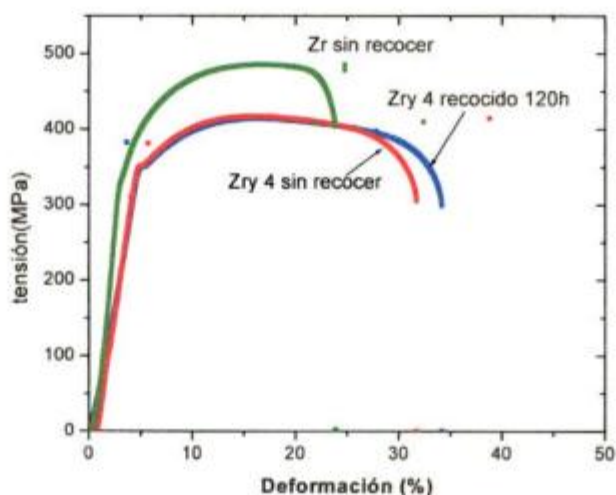


Figura 5.10: Curvas de tracción de Zry-4 recocido y sin recocer y Zr sin recocer

Capítulo 6-Conclusiones

- 1) En este trabajo se muestra que es factible medir endurecimiento por irradiación a bajas dosis en policristales de Zr, en particular cuando se eliminan otros factores que enmascaren el incremento de la tensión, como el borde de grano.
- 2) Se obtuvo, para Zr con contenidos de hidrógeno menores a 20 ppm y con 100 ppm, a dosis por debajo de 0,0008 dpa ($3,6 \times 10^{17}$ n/cm²), un comportamiento acorde al modelo de barreras dispersas. El endurecimiento a temperatura ambiente por el contenido de hidrógeno hasta esas dosis actúa aditivamente al endurecimiento por irradiación.
- 3) En Zry-4 la tendencia parece ser similar; sin embargo, dado el bajo incremento de la tensión de fluencia es más difícil la obtención de una ley de endurecimiento irradiando a bajas dosis.
- 4) Los recocidos isócronos muestran que la recuperación del endurecimiento en material con hidrógeno ocurre a temperaturas 100 °C por encima de las del material sin hidrurar. Esta temperatura está muy por encima de la temperatura de la etapa V de recuperación del daño por radiación, sugiriendo un vínculo muy fuerte entre los defectos creados durante la irradiación y el H presentes en el material.
- 5) La ductilidad del Zr es menor para mayores contenidos de H para una irradiación de 100 h. Sin embargo para un mismo contenido de H en Zr recocido no se obtuvo una tendencia clara de disminución de la ductilidad con la dosis de irradiación. El tamaño de grano grande no permite una buena estadística para una determinación precisa de la ductilidad.

Sugerencias para la continuación de este trabajo

- Realizar irradiaciones a mayores dosis para determinar el rango de validez de la aditividad de mecanismos de endurecimiento, para Zr y Zry con diferentes contenidos de H, esto es, establecer la dosis para la que se produce la inhomogeneidad en la deformación (fragilización) del material hidrurado.
- Estudiar el efecto sinérgico del contenido de H y la dosis de irradiación en la pérdida de ductilidad en Zry
- En lo que respecta, al estudio de la recuperación del daño, sería necesario realizar ensayos de tracción a diferentes temperaturas y estudios microestructurales.

Referencias

- [1] J.H.Huang., S.P.Huang, " Effect of hydrogen contents on the mechanical properties of Zircaloy-4" , J. of Nucl. Mater. 208,(1994), 166-179.
- [2] F.Garzarolli, y H.Stehle., " Behavior and properties of Zircalloys in power reactors", ASTM-STP 1295, (1996), 12-32.
- [3] P.Morize., J Baicry, y J.P.Mardon., "Effect of irradiation at 588°K on Mechanical Properties and Deformation behavior of Zirconium alloy strip", Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium, ASTM-STP 939, (1987), 101-119.
- [4] T.S .Byun T.S., K Farrel. y N Hashimoto., "Plastic instability behavior of bcc and hcp metals after low temperature neutron irradiation", Journal of Nuclear Materials 329-333 (2004) 998-1002.
- [5] T.S. Byun, K. Farrel, " Plastic instability in polycrystalline metals after low temperature irradiation", Acta Materialia **52** (2004) 1597-1608.
- [6] A. Seeger, " On the theory of Radiation Damage and Radiation Hardening",Proc. Second. International Conf. on Peaceful uses of Atomic Energy, Ginebra, (1958), 250-273
- [7] B.N.Singh, N.M. Ghoniem, H. Trinkaus, " Experiment-based modelling of hardening and localized plasticity in metals irradiated under cascade damage conditions", Journal of Nuclear Materials 307-311 (2002) 159-170.
- [8] A.M. Garde, "Effects of irradiation and hydriding on the mechanical properties of Zry-4 at high fluences", ASTM,STP 1023, (1989), 548-569
- [9] M.W. Thompson, "Defects and Radiation Damage in Metals", Cambridge University Press, (1969), 264.

- [10] G.H. Kinchin y R.S. Pease, " The displacement of atoms in solids by irradiation", Report on the Progress in Physics, 18, (1955), 1-51.
- [11] R.C. Fletcher, W.L. Brown, " Annealing of Bombardment Damage in a Diamond-Type Lattice: theoretical", (1953), Phys.Rev., **92**, 585.
- [12] M.J. Norgett, M.T. Robinson, I.M. Torrens, " A proposed method of calculating displacement dose rates", Nucl. Eng. Des. 33, (1975), 50.-54
- [13] J.A. Brinkman, " Production of atomic displacements by high energy particles", Am. J. Phys., **24**, nº 1-9, (1956), 246.-267
- [14] T. Diaz de la Rubia y M.W. Guinan, " Mechanisms of Defects Production and Atomic Mixing in High Energy Displacement Cascads: A Molecular dynamic Study", Mat. Sci. Forum 97-99, (1992), 23-42
- [15] F.W. Young, Jr, en "Radiation Damage in Metals", American Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, (1976), 95.
- [16] A. Luft, " Microestructural processes of plastic instabilities in strengthened metals", Prog Mater Sci, 35, (1991), p 97-113.
- [17] J. Diehl, G.P. Seidel: "Radiation Damage in Reactor Materials", Vol 1. Proc. Symp.(International Atomic Energy Agency, Viena, Junio 1969) p. 187.
- [18] T. Blewitt y R. Colman, "Low temperature deformation of Copper single crystals", Phys Rev **82**, (1951), 760.
- [19] T. Blewitt, R. Coltman, R. Jamison, y J. Redman, " Radiation hardening of copper single crystals", J. Of Nucl. Mat. **2**, (1960), 277.
- [20] H.C. Gonzalez, E.A. Bisogni, " Radiation Hardening al 77°K in Zn and Cu single crystals at low doses", phys. Stat.sol. (a) 62, (1980), 351-361.
- [21] H.C. Gonzalez, " Hardening of single crystals of Mg by low neutron dose al 77°K", phys.stat.sol.(a), 86, (1984), 169-175.

- [22] E. Orowan, "Dislocations in Metals", AIME, New York, 1954, p.131.
- [23] D.K. Holmes, "The interaction of Radiation with Solids", (North-Holland, Ámsterdam, (1964), p. 147.
- [24] A.J.E Foreman, W.J. Phytian, C.A. English, " The direct recombination of interstitial atoms and vacancies in an irradiation damage cascade", , Philos. Mag. A66, 1992, p 671.
- [25] T. Diaz de la Rubia, M.W. Guinan, " New Mechanism of Defect Production in Metals: A Molecular-Dynamics Study of Interstitial-Dislocation-Loop Formation in High-Energy Displacement Cascade", Phys. Rev. Lett. 66, (1991), 2766-2772.
- [26] J. Diehl, Ch. Leitz y W. Schilling, " hardening of Copper Single Crystals by neutron Irradiation al Low Temperature", Phys. Lett. 4, (1963),236.-244
- [27] A.H. Cottrell, "Vacancies and other Point Defects in Metals", London, (1958), 1.
- [28] M.S. Weshler, R.P.Tucker y S.M.Ohr, "Radiation Metallurgy"; Solid State Division Progress Report, ORNL - 4246, ORNL, Oak Ridge, Tenn (1968)
- [29] M.S. Wechsler, R.G. Berggren, N.E. Hinkle y W.J. Stelzman W.J., " Irradiation effects structural alloys for thermal and fast reactors", STP-457 , ASTM,(1969),242-261.
- [30] C. Pokor, X Averty, Y. Bréchet, P.Dubuisson y J.P. Massoud," Effect of irradiation defects on the work hardening behavior", Scripta Materialia 50 (2004), 597-600.
- [31] G.S. Was yS.M. Bruemmer, "Effects of irradiation on intergranular stress corrosion cracking", J. Nucl. Mater. 216, (1994) p.326-338.
- [32] N. Hashimoto, T.S.Byun , K. Farell, S.J.Zinkle, " Deformation microestructure of neutron-irradiated pure polycrystalline metals", J. of Nucl. Mater. 329-333 (2004) p.947-952.

- [33] T.J. Carter, L.A. Cornish, " Hydrogen in metals", Engineering Failure Analysis 8, (2001) p.113-121.
- [34] B.A. Cheadle, C.E.Coleman, J.R.F. Ambler, " Prevention of Delayed Hydride Cracking in Zirconium Alloy",ASTM, Spec. Tech. Publ. 939, Philadelphia; (1987), 224-240
- [35] J.J. Kearns, " Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium,Zircaloy-2 and Zircaloy-4", J. of Nucl. Mater. 22, (1967), 292-303.
- [36] P. Vizcaíno, A.D.Banchik, J.P. Abriata, "Solubility of hydrogen in Zircaloy-4: irradiation induced increase and thermal recovery", J. of Nucl. Mater. 304, (2002), 96-106.
- [37] A. Mc Minn, E.C. Darby y J.S. Schofield, " The Terminal Solid Solubility of Hydrogen in Zirconium Alloys", Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354, (2000), p. 173-195.
- [38] H. Ullmaier: Radiation damage in metallic materials, MRS Bull. 24 (1997), p. 14.
- [39] L. Lanzani, M.Ruch, " Comments on the stability of zirconium hydride phases in Zircaloy", J of Nucl. Mater.324, (2004), 165-176
- [40] Pagina de Internet de CNEA, ver Reactores Nucleares.
- [41]. C.J.Iriart, A.M. Fortis, H.C. González," Mechanical properties of fast neutron irradiated Zn at 77 K"; Acta metal. Vol 32, nº 3, 1984, 389-395
- [42] S.J. Zinkle, "Microstructure and properties of copper alloys following 14 MeV neutron irradiation", Journal of Nucl. Mater. 150, 1987, pp 140.
- [43] M. Eldrup, B.N. Singh, S.J. Zinkle, T.S. Byun, K. Farrell, "Dose dependence of defects accumulation in neutron irradiated copper and iron", J. of Nucl. Mater. 307-311, 2002, 912-919.
- [44] D.L. Douglas,, "Irradiation effects", Cap. 10 de "The Metallurgy of Zirconium", Suplemento IAEA, 1971.

- [45] A.M Garde., G.P Smith., R.C Pirek., " Effects of Hydride Precipitate localization and neutron Fluence on the Ductility of Irradiated Zircaloy-4",ASTM-STP 1295, (1996), 407-430.
- [46] J.Jareiß, R. Manzel., E. Ortlieb, "Influence of Hydrogen content and irradiation on the mechanical behavior of fuel assembly structural members made of Zircaloy",Annual Nuclear Engineering Convention, Cologne, Germany (1993), 303-306.
- [47] S.B. Wisner, R.B. Adamson, " Combined effects of radiation damage and hydrides on the ductility of Zircaloy-2", Nuclear Engineering and Design 185, (1998), 33-49
- [48] E. A. Gulbransen, K. P. Andrew " Solubility and decomposition pressures of Hydrogen in Alpha-Zirconium", Journal of Metals, (1955),136-144.

Apéndice 1- Teoría de Seeger

En este modelo se asume que todas las barreras deben ser idénticas y que la energía de activación U necesaria para que la dislocación atraviese la barrera puede ser descripta como:

$$U(x) = U_0 \cdot \left[1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{x}{x_0}}} \right] \quad (A1)$$

donde $2x_0$ es el ancho de la barrera.

Si ahora se aplica una tensión externa, la energía del sistema completo (cristal + máquina) debe incluir el trabajo hecho por dicha tensión.

Si además las barreras están separadas una distancia l , y la dislocación avanza una distancia x , entonces la dislocación barre un área igual a lx .

El área barrida se desliza b , por lo tanto el trabajo hecho es:

$$W = \tau b l x \quad (A2)$$

La energía total del sistema es:

$$U(x) = U_0 \left[1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{x}{x_0}\right)} \right] - \tau_c b l x \quad (A3)$$

Simplificando y en primera aproximación la energía $U(\tau)$ para saltar una barrera es:

$$U(x) = U_0 \left[1 - \frac{4b l x \tau_c}{U_0} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (A4)$$

El número de barreras por unidad de longitud de dislocación es (toscamente) $1/l$. Con una densidad de dislocaciones ρ_d , entonces la densidad de dislocación por unidad de volumen sobre la línea de dislocación es ρ/l , entonces la razón de saltos de dichas barreras es:

$$\frac{v\rho}{l} e^{\frac{-U}{kT}} \quad (A5)$$

donde v es el factor de frecuencia.

A su vez cada barrera saltada permite a la dislocación curvarse hacia fuera sobre u área de l^2 , produciendo un estiramiento de bl^2 , por lo cual la velocidad de deformación es

$$\dot{\epsilon} = \rho b l v e^{\left(\frac{-U}{kT}\right)} \quad (A6)$$

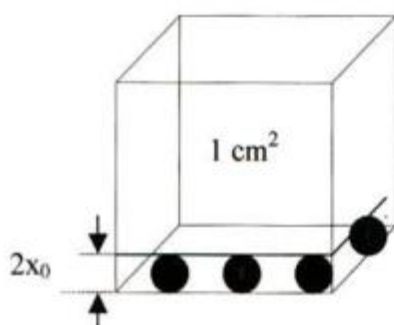
Si, re-escribimos esta ecuación, se obtiene que:

$$U = kT \ln \left(\frac{\rho b l v}{\dot{\epsilon}} \right) \quad (A7)$$

Eliminando U de las ecuaciones (A4) y (A7), se halla que:

$$\tau_c = \frac{U_0}{4blx_0} \left\{ 1 - \left[\frac{kT}{U_0} \ln \left(\frac{\rho b l v}{\dot{\epsilon}} \right) \right]^{\frac{2}{3}} \right\} \quad (A8)$$

Ahora, l se puede expresar en términos de la densidad de barreras ρ_b . Entonces, tomo un bloque que contiene al plano de deslizamiento y un espesor de $2x_0$, asumiendo que esto contiene todas las barreras efectivas.



ρ_b : barreras por unidad de volumen

$2x_0$: tamaño de las barreras

Λ : distancia entre barreras en el plano

N : barreras por unidad de superficie

En Λ^2 hay una barrera, entonces $N=1/\Lambda^2$, por lo cual

$$N = 2x_0 \rho_b = \frac{1}{\Lambda^2} \Rightarrow \Lambda = \left(\frac{1}{2x_0 \rho_b} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (A9)$$

Como en primera aproximación $l \approx \Lambda$, entonces

$$l = \frac{1}{(2x_0 \rho_b)^{\frac{1}{2}}} \quad (A10)$$

Esta expresión no muestra que, si la tensión aplicada fuera cero, la dislocación sería recta, lo que implicaría $l \rightarrow \infty$. Cuanto mayor es la tensión más dislocaciones son forzadas a combarse alrededor de las barreras. Por lo tanto l debería depender de la tensión.

Friedel, en 1956, [30] da la siguiente expresión para l , bajo tensión moderada:

$$l = \left(\frac{\mu b}{2x_0 \rho_b \tau_c} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (A11)$$

donde μ es el modulo de corte

Si se reemplaza la ecuación (A11) en la ecuación (A8) se obtiene:

$$\tau_c^{\frac{2}{3}} = \frac{U_0}{4bx_0} \left[\frac{2x_0\rho_b}{\mu b} \right]^{\frac{1}{3}} \left\{ 1 - \left[\frac{kT}{U_0} \ln \frac{\rho b v}{\varepsilon (2x_0\rho_b)^{\frac{1}{2}}} \right]^{\frac{2}{3}} \right\} \quad (A12)$$

Esta ecuación verifica una relación lineal con la temperatura; además si consideramos que $\rho_b \approx (\phi t)$, entonces despreciando el termino logaritmico, la ecuación anterior satisface que T y ϕt son variables separadas, obteniendo que:

$$\tau_c \propto (\phi t)^{\frac{1}{2}} \quad (A13)$$

Esta es la tensión a medir si sólo existen los obstáculos creados por la radiación, como predice la teoría de Seeger.

Apéndice 2- Desplazamiento Por Átomo (DPA)

Es una medida de la exposición a la radiación sensible al espectro y nos indica el número de veces que un átomo es sacado de su posición en la red.

Uno de los intentos para calcular el número de desplazamientos atómicos es el modelo de Kinchin y Pease, (ver capítulo 1), en el cual se hace la suposición implícita de que la concentración residual de defectos es proporcional al número de desplazamientos producidos, utilizando el criterio que para que haya un desplazamiento el átomo golpeado debe adquirir una energía cinética mayor a E_d .

La función daño NRT, modificación del modelo de Kinchin y Pease, es definida como el número promedio $\nu(T)$ de pares de Frenkel producidos por un PKA de energía T comenzando en una dirección aleatoria del cristal:

$$\nu(T) = \frac{\kappa(T - T_0)}{2E_d} = \frac{\kappa T_D}{2E_d} \quad T_D \geq \frac{2E_d}{\kappa} \quad (A3.1)$$

donde κ es la eficiencia de desplazamiento y tiene un valor constante de 0,8, E_d es la energía de desplazamiento, fijada por convención según norma ASTM/E521-89(1989), T_D es la energía de daño y T_0 es la energía de pérdida de excitación electrónica.

La integración de la función daño NRT, ec. (A3.1), sobre todo el espectro de energías de desplazamiento y el tiempo, conduce a la concentración atómica de desplazamientos, dpa, tal que:

$$dpa = \int_{E_{min}}^{E_{max}} \int_{T_{D, NRT}}^{T_{max}} \int_0^1 \nu(T) d\sigma(E, T) d\phi(E, t) dt \quad (A3.2)$$

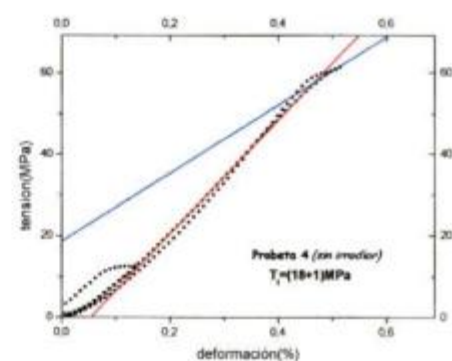
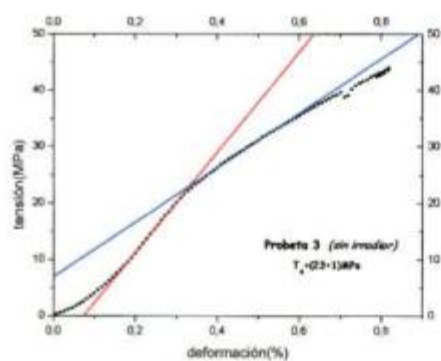
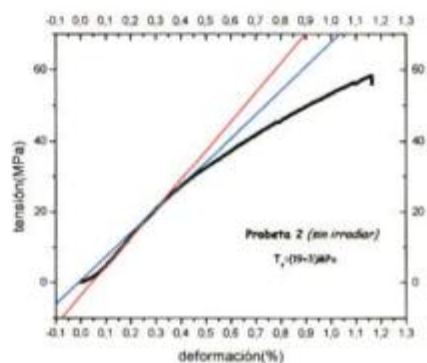
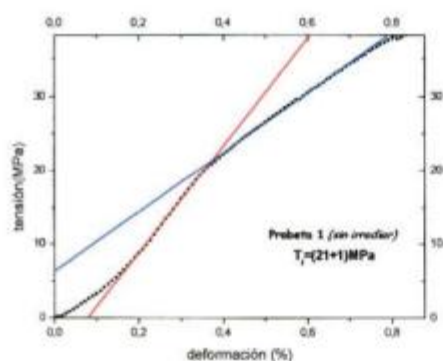
donde $d\sigma$ es la sección eficaz diferencial transversal para la producción de PKA con una energía entre T y $T+dT$, $d\phi$ es el flujo de partículas irradiantes con energías entre E y $E+dE$ y t es el tiempo de irradiación.

Evidentemente es necesario conocer perfectamente el espectro energético de las partículas bombardeantes y las secciones eficaces para cada energía y para el material que es irradiado, para determinar la relación fluencia - dpa.

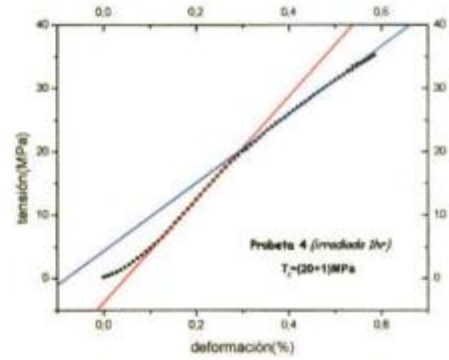
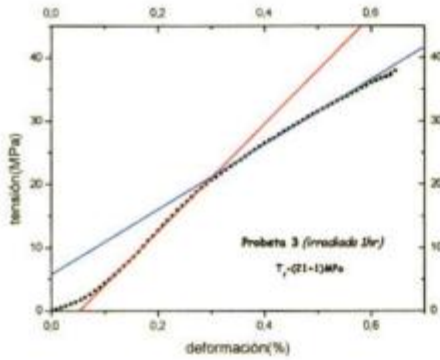
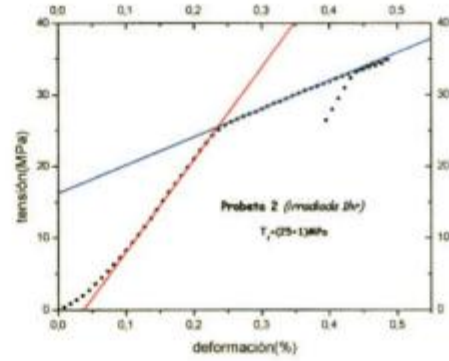
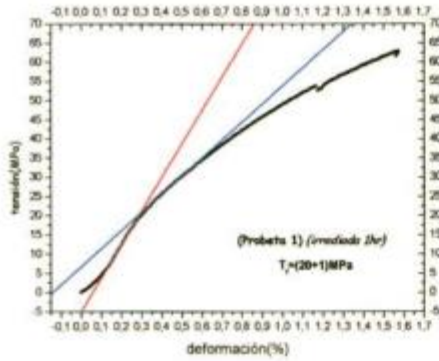
Apéndice 3- Curvas de Tracción para cada caso y ensayo

A.3.1. Circonio recocido

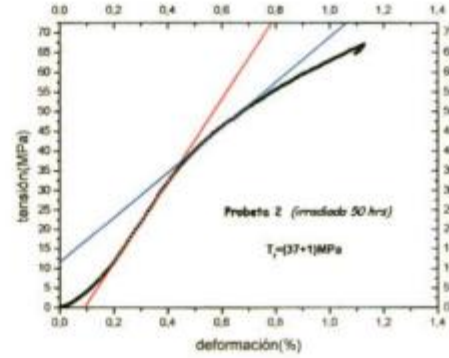
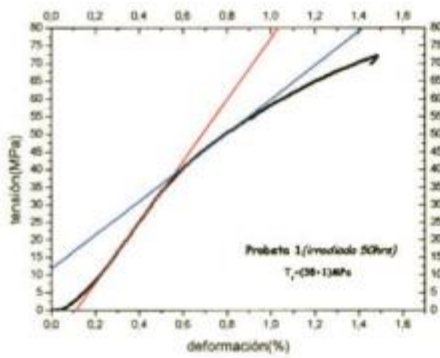
Curvas de tracción de Zr sin irradiar

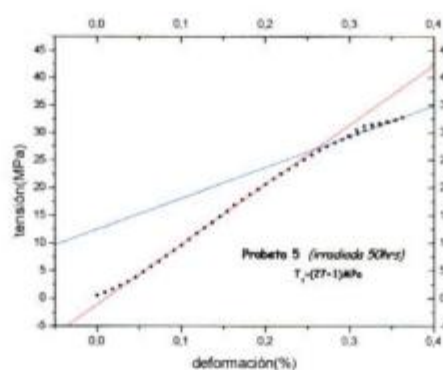
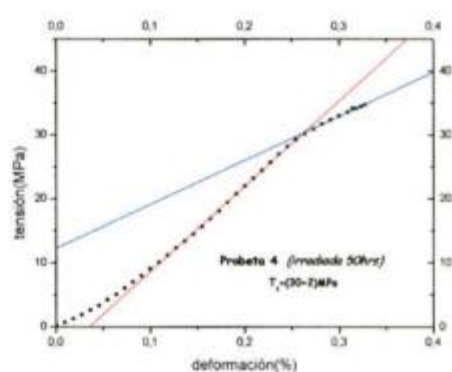
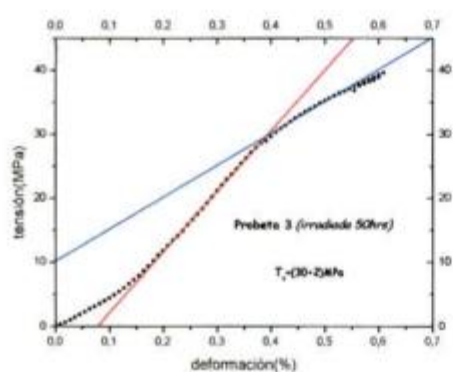


Curvas de tracción de Zr irradiado 1 h

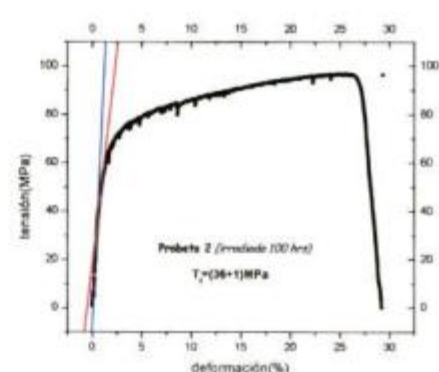
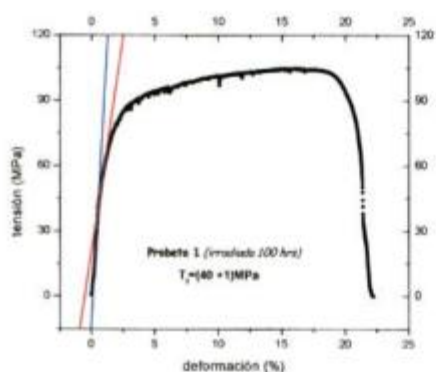


Curvas de tracción de Zr irradiado 50h



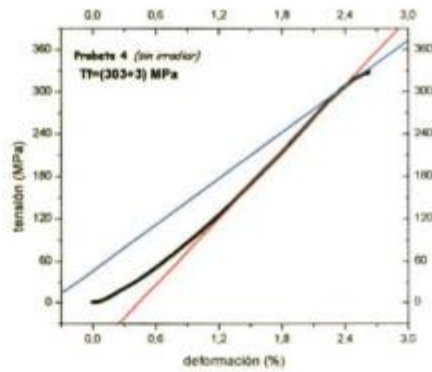
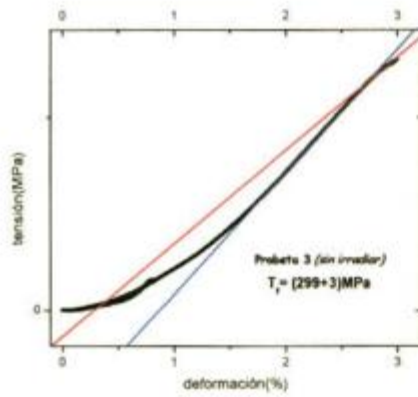
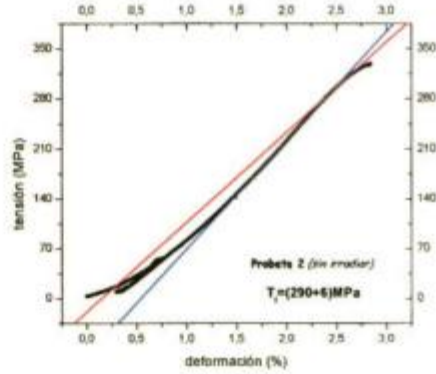
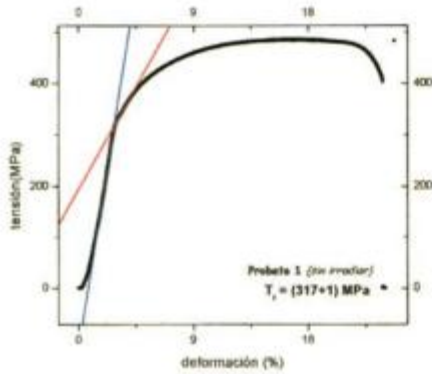


Curvas de tracción de Zr irradiado 100h

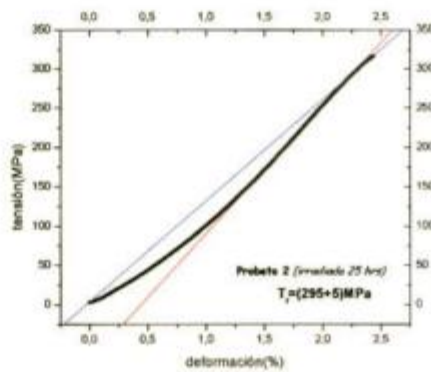
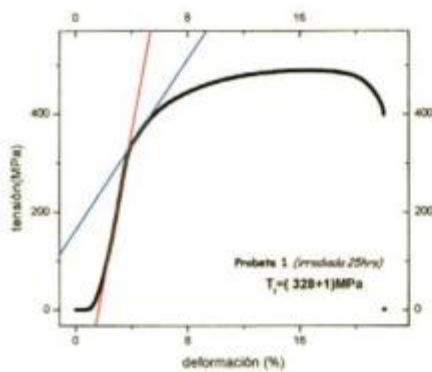


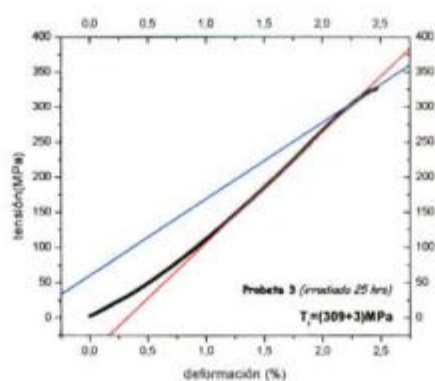
A.3.2 Circonio Sin Recocer

Curvas de tracción de Zr sin irradiar

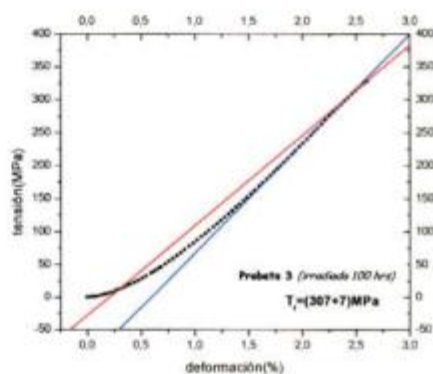
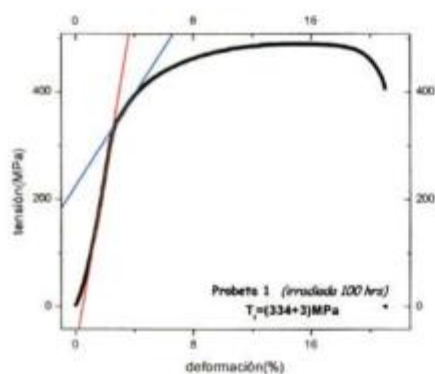


Curvas de tracción de Zr irradiado 25h



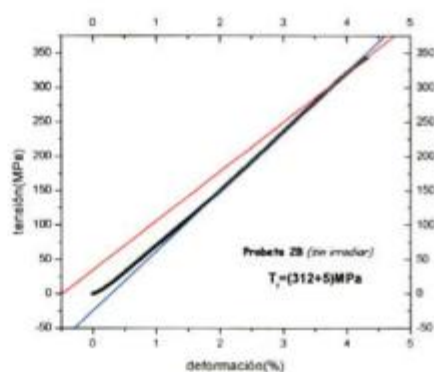
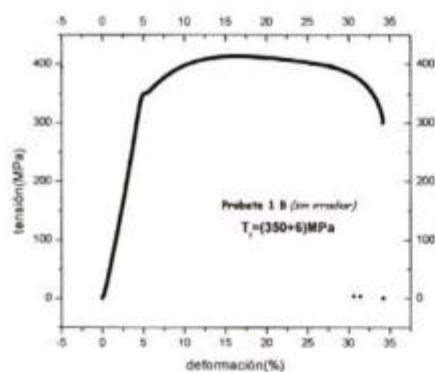


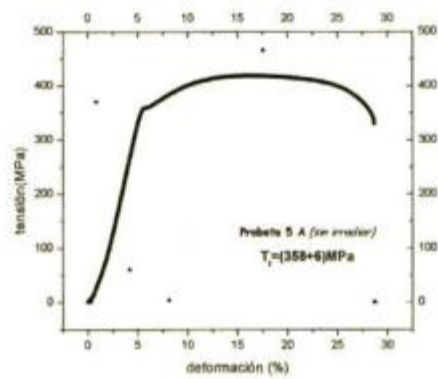
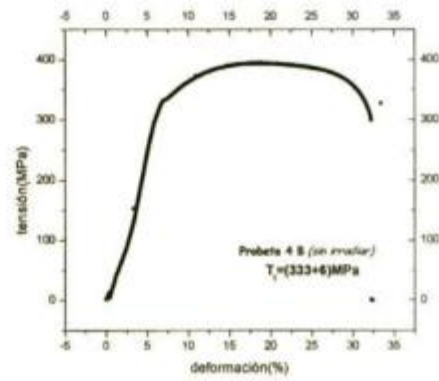
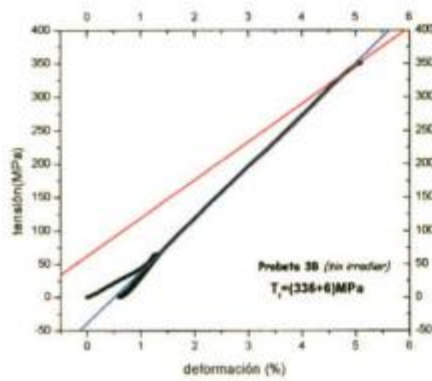
Curvas de tracción de Zr irradiado 100h



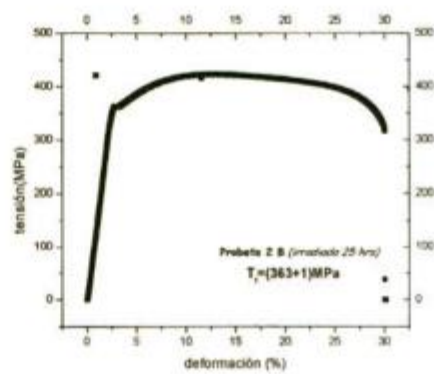
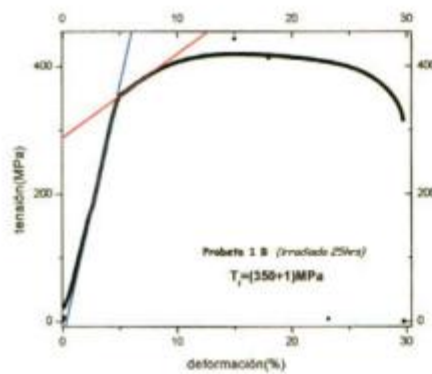
A.3.3 Zircaloy-4 Recocido

Curvas de tracción de Zry-4 sin irradiar

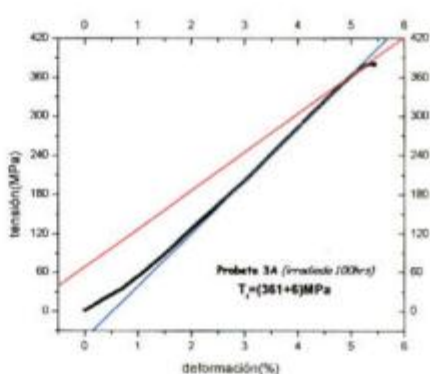
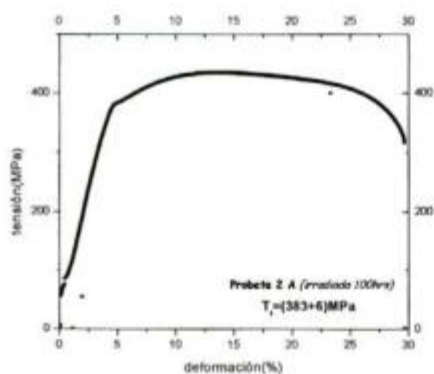
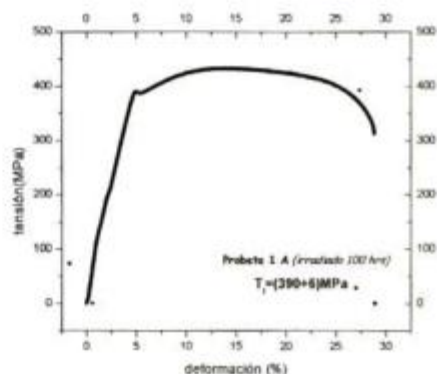
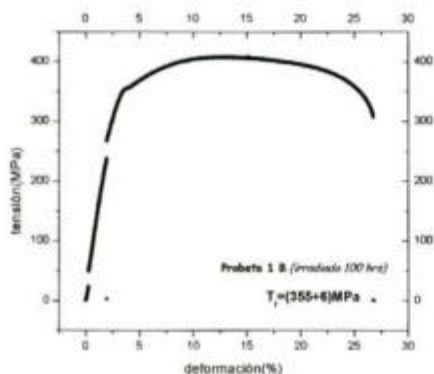




Curvas de tracción de Zry-4 irradiado 25h

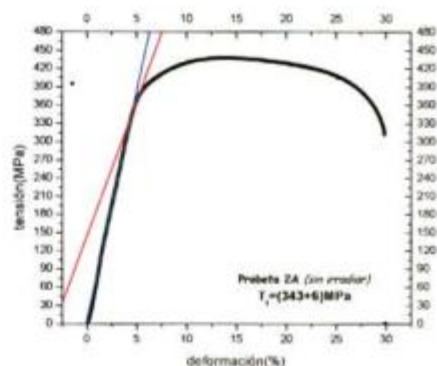
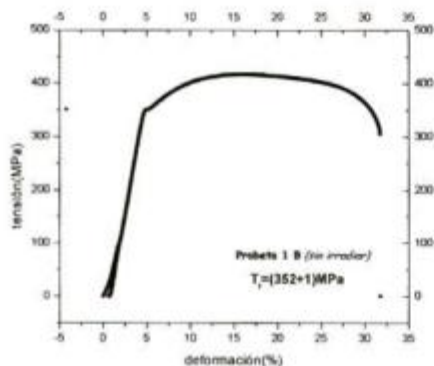


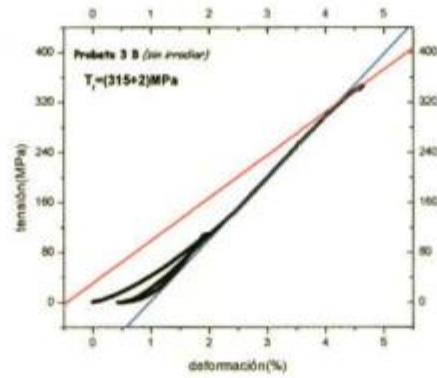
Curvas de tracción de Zry-4 irradiado 100h



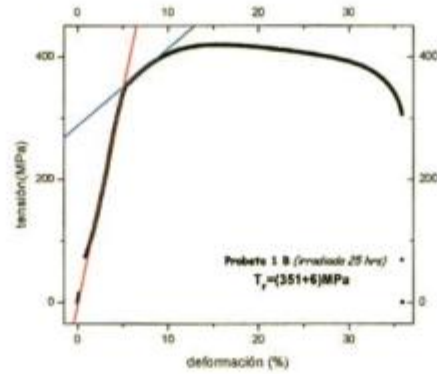
A.3.4 Zircaloy-4 sin recocer

Curvas de tracción de Zry-4 sin irradiar



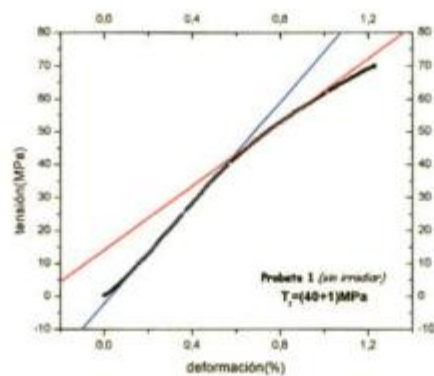


Curvas de tracción de Zry-4 irradiado 25 h

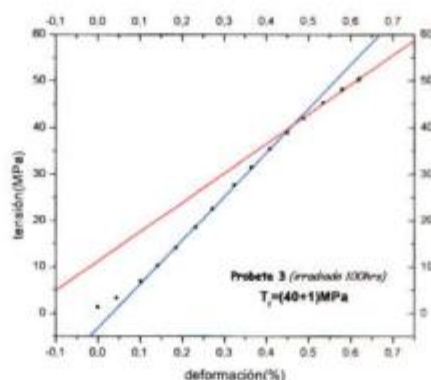
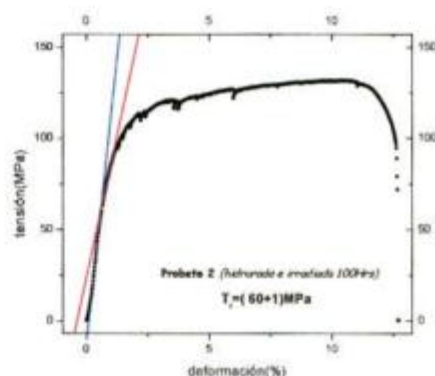
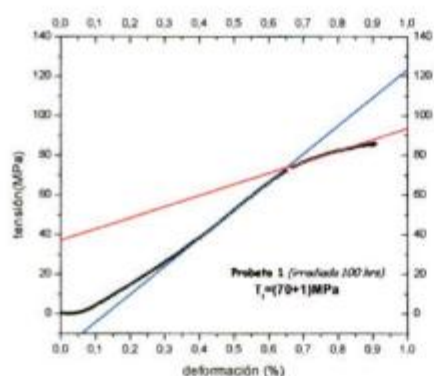


A.3.5 Curvas de tracción de circonio recocido, hidrurado

Curva de tracción de Zr hidrurado sin irradiar

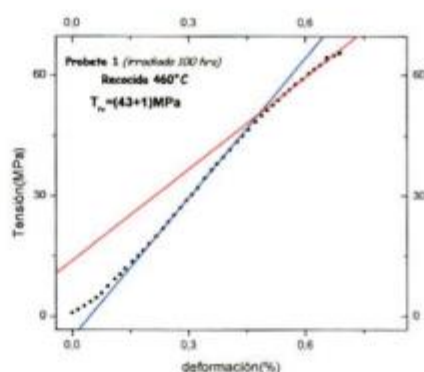
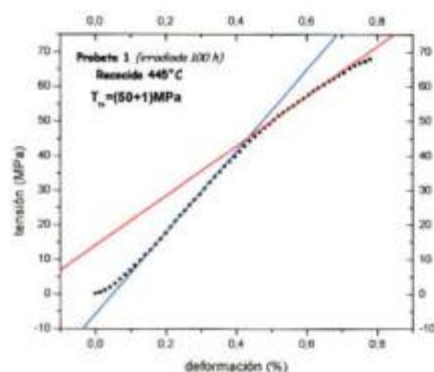


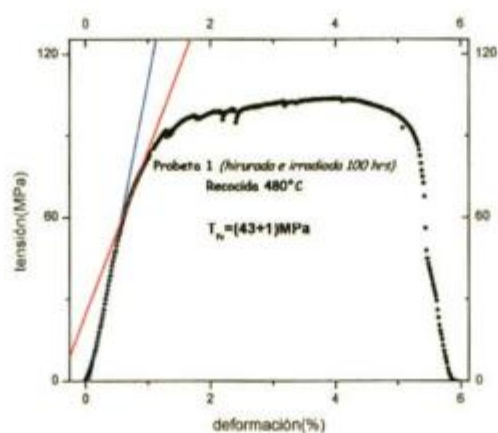
Curvas de tracción de Zr hidrurado irradiado 100h



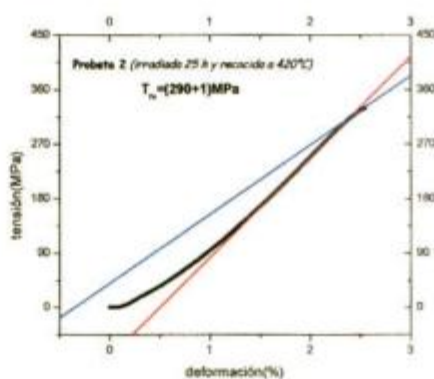
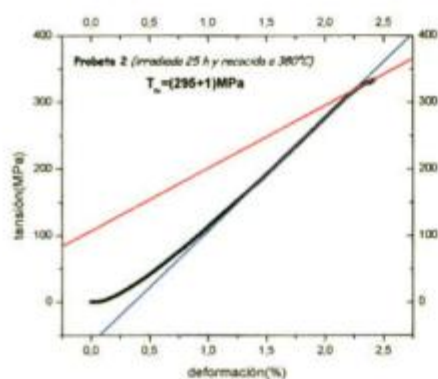
A.3.6 Curvas de tracción para distintos recocidos

Curvas de tracción de circonio recocido 50h, hidrurado e irradiado 100h

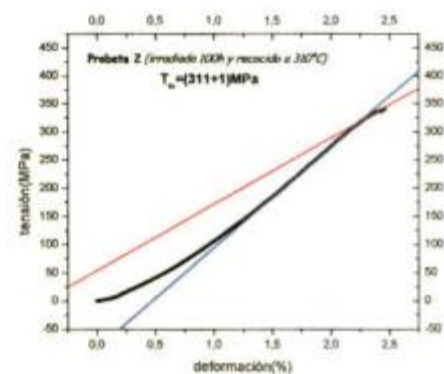
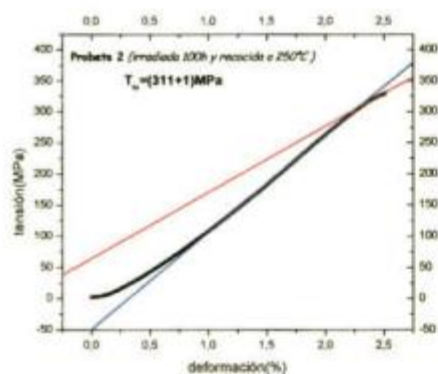


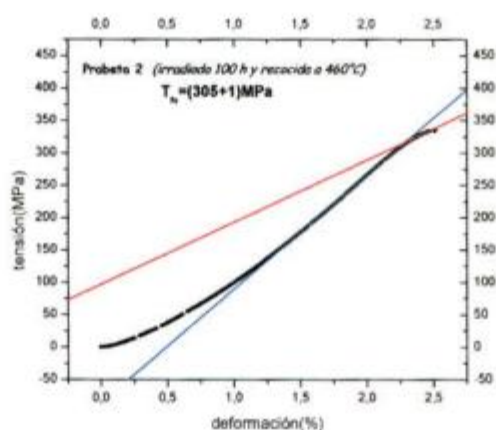


Curva de tracción de circonio recocido 50h, irradiado 25 h

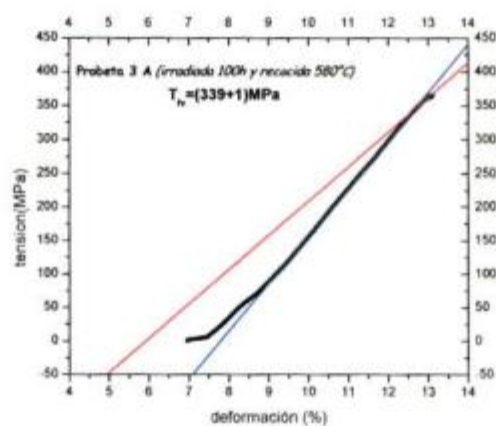


Curvas de tracción de circonio recocido 50 h e irradiado 100 h





Curvas de tracción de Zircaloy-4 recocido 120h e irradiado 100h



Publicaciones

- *" Mecanismos de endurecimiento por irradiación neutrónica en zirconio policristalino hidrurado", Fortis, A.M, Vazquez, Anales de la CONAMET/SAM 2004, La Serena, Chile, p.765.*
- *" Influencia de los hidruros en el comportamiento mecánico bajo irradiación de aleaciones de Zr" , C. Vazquez y A.M. Fortis, Anales SAM-CONAMET; M del Plata 18-21 Octubre 2005, ISBN 987-22443-0-8.*

Presentaciones a Congresos

- *Jornadas SAM/CONAMET (La Serena, Chile, 2004)*
" Mecanismos de endurecimiento por irradiación neutrónica en zirconio policristalino hidrurado", Fortis, A.M, Vazquez,C.
- *Jornadas SAM/CONAMET (M del Plata, 2005)*
" Influencia de los hidruros en el comportamiento mecánico bajo irradiación de aleaciones de Zr" , Vazquez C. y Fortis, A.M.
- *TM-Argentina-2005 Techinal Meeting on " Behaviour of High Corrosion Resístanse Zr-Based Alloy", Buenos Aires, 23-28 October 2005.*
" Influence of Hydride in the irradiation hardening in Zr alloys", Fortis A.M., Vazquez C.A.