

FORMACIÓN DE HIDRUROS EN ZIRCALOY-4 IRRADIADO CON NEUTRONES

P. Vizcaíno⁽¹⁾, A. V. Flores⁽¹⁾, M. A. Vicente Alvarez⁽²⁾, A. D. Banchik⁽¹⁾, A. Tolley⁽²⁾, A. Condó⁽²⁾, J. R. Santisteban⁽²⁾

⁽¹⁾ Centro Atómico Ezeiza, Comisión Nacional de Energía Atómica, Ezeiza, B1802 AYA, Buenos Aires, Argentina

⁽²⁾ Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Río Negro, Argentina CONICET, Rivadavia 1917, C1033AAJ Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

e-mail: vizcaino@cae.cnea.gov.ar

ABSTRACT

Under reactor operating conditions zirconium components go through transformations which affect their original properties. Two phenomena of significant consequences for the integrity of the components are hydrogen uptake and radiation damage, since both contribute to the material fragilization. In the case of the Atucha I nuclear power reactor, the cooling channels, Zircaloy-4 tubular structural components about 6 meters long, were designed to withstand the entire lifetime of the reactor. Inside them, fuel elements 5.3 meters long are located. The fuel elements are cooled by a heavy water flow which circulates from the bottom (250°C) to the top of the reactor (305°C). The channels are affected by a fast neutron flux ($E_n > 1$ Mev), increasing from a nominal value of 1.35×10^{13} neutrons/cm² sec at the bottom to 1.69×10^{13} neutrons/cm² sec at the top, reaching a maximum value of 3.76×10^{13} neutrons/cm² sec at the center of the channels. However, due to the reactor operating conditions, they are replaced after about 10 effective full power years, time at which they reach 10^{22} neutrons/cm² at the most neutronicly active regions of the reactor.

Studies on cooling channels are meaningful from many points of view. The channels are structural components which do not work under internal pressure or any other type of structural stress. The typical temperature of the cladding tubes in the reactor is about 350°C, at which many types of irradiation defects are annealed [1]. The temperature range of the cooling channels lies between 200°C-235°C (outer foil of the channels) and 260°C-300°C (internal tube), a difference which makes the defect recovery kinetics slower.

In the present context, following the program developed in the research contract 15810, we continue with the work started on the effects of the radiation on the hydride formation focusing on the dislocation loops in the zirconium matrix and its possible role as preferential sites for hydride precipitation. The technique applied to do this work was synchrotron light X-ray diffraction (SXRD).

The evaluation by line profile analysis allowed quantifying the dislocation density in the zirconium matrix. The analysis indicates that the irradiated samples contain densities of 5.3×10^{14} m⁻², being 80% of <a> loops and 20% of <c> loops.

RESUMEN

Bajo las condiciones de operación de un reactor los componentes de circonio sufren transformaciones que modifican sus propiedades originales. En el caso del reactor de

Atucha I, los canales de enfriamiento de Zircaloy-4 deben, de acuerdo a criterios del diseñador, permanecer en servicio toda la vida útil del reactor. Debido a las condiciones de operación del reactor, estos son reemplazados luego de unos 10 años a plena potencia, periodo en el cual acumulan flujos de hasta 10^{22} neutrones/cm².

En este contexto, este trabajo se ha enfocado en los lazos de dislocaciones generados por esta radiación y su posible rol como sitios preferenciales para nucleación de hidruros. La técnica aplicada para hacerlo es difracción de rayos X en experimentos realizados en el Sincrotrón de Campinas, Brasil. El objetivo es comparar la deformación plástica acumulada en la matriz y en los hidruros y evaluar las densidades de dislocaciones encontradas en las muestras irradiadas y su evolución con tratamientos térmicos.

La caracterización mediante el análisis de perfil de línea de difracción de rayos X permitió cuantificar la elevada densidad de defectos que se encuentra en la matriz de circonio irradiada. El análisis de perfil de línea de difracción indica que las muestras irradiadas contienen densidades de 5.3×10^{14} m⁻², de las cuales el 80% corresponde a lazos de tipo <a> y el 20% a lazos de tipo <c>.

1. INTRODUCCIÓN

Las condiciones de operación dentro de un reactor de potencia como el de la Central Nuclear de Atucha generan condiciones que transforman la microestructura y propiedades mecánicas los componentes de circonio que operan en su interior. Hay dos fenómenos de degradación de los materiales que afectan sus propiedades originales. Estos son la incorporación de hidrógeno y el daño por radiación, ya que ambos contribuyen a la fragilización del material.

En el caso del reactor de Atucha I, los canales de enfriamiento de Zircaloy-4, tubos de 100mm de diámetro, 5300mm de longitud y 1.73mm de espesor, son los canales combustibles del reactor. Por cuestiones de diseño deben permanecer en servicio toda la vida útil del reactor. Estos tubos soportan temperaturas de entre 250°C (fondo) a 300°C (tope) en el reactor, en contacto con el refrigerante (D₂O) y bajo un flujo neutrónico de 3.76×10^{13} neutrones/cm² seg en el centro del reactor, llegando a acumular flujos del orden de 10^{22} neutrones/cm² al cabo de 10 años en operación.

Los estudios que se realicen sobre material de estos canales han sido fructíferos desde varios puntos de vista. Los canales no se encuentran bajo presión interna o bajo cualquier otro tipo de tensión estructural, de manera que se estudia el efecto de la radiación sobre la microestructura sin perturbaciones de este tipo. Por otra parte, la temperatura típica de las vainas de elementos combustibles de alto quemado en operación es de alrededor de 350°C, a la cual varios tipos de defectos creados por irradiación se aniquilan [1]. El rango de temperaturas de los canales de enfriamiento, en cambio, se encuentra entre 260°C-300°C (tubo interno), y aún menos, 200°C-235°C en el folio externo (0.4 mm de espesor, también de Zircaloy-4), diferencias que hacen la cinética de recuperación de defectos mucho más lenta.

En este contexto, en el marco del programa de trabajo desarrollado en el contrato de investigación 15810 que se mantiene con el OIEA en el marco del proyecto SPAR III (Spent Fuel Assessment and Research), continuamos aquí con el estudio de los efectos de la radiación neutrónica sobre la formación de hidruros, focalizando nuestro interés en los lazos de dislocaciones y su posible rol como sitios preferenciales para la precipitación de hidruros. La técnica aplicada para hacer este trabajo fue difracción de rayos X utilizando

luz de sincrotrón (SXR) [2-5]. El objetivo es comparar los niveles de deformación introducidos en la red por la radiación con el material no irradiado y evaluar la densidad de dislocaciones y su evolución en el material irradiado con sucesivos tratamientos térmicos.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Muestras de Zircaloy-4 no irradiado: microestructura e hidruración

Para tener una referencia del comportamiento de material original no irradiado, se hidruraron muestras de Zircaloy-4 en forma de chapa y en polvo. El material se tomó de una chapa completamente recristalizada, con un tamaño de grano de entre 15 y 20 μm . El polvo, por otra parte, se obtuvo limando una chapa de este mismo material, el cual fue sometido posteriormente a un tratamiento de recristalización de 3 hs a 600°C bajo vacío. Finalmente se realizó un decapado químico al polvo recristalizado. La composición química del material no irradiado se muestra en la Tabla 1.

El hidrógeno se incorporó a la matriz mediante la técnica de carga catódica. Las muestras se cargaron en una celda electrolítica en una solución de ácido sulfúrico muy diluido a 85±2°C por períodos de 20hs. Finalmente el hidrógeno se difundió al interior de la muestra realizando un tratamiento térmico de homogeneización de 3 hs a 550°C en aire.

2.2 Caracterización del material irradiado y preparación de muestras

El material irradiado se tomó de dos canales de enfriamiento de Zircaloy-4 removidos del reactor de Atucha I. Los canales estaban localizados en el centro del reactor. Su microestructura es completamente recristalizada y su tamaño de grano de 20±6 μm . Su composición química se muestra en la Tabla 2.

El material se trató térmicamente a distintas temperaturas/tiempos con objeto de eliminar el daño acumulado en diferentes proporciones. La Tabla 3 muestra el número de muestras en cada condición, el flujo neutrónico acumulado, la temperatura y duración de los tratamientos. Todas las muestras contienen hidrógeno/deuterio: la reacción de corrosión entre el circonio y el agua pesada libera deuterio (D), parte del cual se incorpora al metal. En la Tabla 3 se observan contenidos típicos de hidrógeno + deuterio.

De este modo, la concentración global de isótopos de hidrógeno equivalente en wppm viene dada por $[\text{H}]_{\text{eq}} = [\text{H}] + 1/2 * [\text{D}]$, donde $[\text{H}]$ es el contenido de hidrógeno del material original (estimado en 15 ± 5 wppm) y $[\text{D}]$ es el contenido de deuterio incorporado en servicio. El contenido de $[\text{H}]_{\text{eq}}$ se midió con un cromatógrafo LECO RH-404 calibrado con gas deuterio.

2.3 Difracción de rayos X

Los diagramas de difracción se obtuvieron en la línea para difracción de polvos #XRD1 del Sincrotrón de Campinas. El difractómetro tiene la geometría de Bragg-Brentano, θ -2 θ , con un paso de 0.05°. La energía del haz fue de 8.08 keV, lo que define una longitud de onda de $\lambda = 1.542484 \text{ \AA}$. El número de fotones por paso se fijó en 280000 cuentas en el monitor (control de intensidad de haz). El rango de barrido fue de $20^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$. La superficie expuesta a los rayos X fue la superficie externa de los tubos (cara radial). Debido a la textura de este material, la normal a la superficie expuesta a la radiación es la bisectriz de un cono formado por los ejes c de la celda hexagonal de la fase α -Zr [7]. La densidad de

dislocaciones fue determinada a través del estudio del ancho de línea usando el método de Williamson – Hall.

3. RESULTADOS

3.1 Método de Williamson – Hall

Los diagramas de la Figura 1 muestran el difractograma de la muestra R2 en la condición ‘as received’. El efecto más significativo de la radiación es producir un aumento en el ancho de los picos, tanto de la matriz como del hidruro. No se observan los picos de la segunda fase $Zr(Cr,Fe)_2$.

3.2 Ancho a mitad de altura (fwhm) de los picos de la matriz

Los picos de difracción de la fase α -Zr se ajustaron utilizando Gaussianas. Se determinó la intensidad, posición y fwhm de los picos y se utilizó el método de Williamson-Hall para determinar la densidad de dislocaciones [8]. Este método asume que hay dos contribuciones principales al ancho físico: el tamaño y la deformación dentro de los cristales. Por otro lado, el ancho físico puede evaluarse a partir del pico medido previa sustracción del ancho instrumental. Luego de hacer algunas hipótesis, ellos propusieron la siguiente ecuación:

$$(\beta - \beta_{instr}) \cos \theta = (\lambda/D_v) + 4\epsilon \sin \theta$$

Donde β es el ancho integral de la muestra deformada, β_{instr} es el ancho integral de la muestra sin deformación y tamaño de cristal suficientemente grande (muestra patrón), θ es el ángulo de Bragg, D_v es el dominio de difracción y ϵ es la deformación. Se utilizó como patrón una muestra de Zircaloy-4 en polvo, obtenida por limado de una chapa (no irradiada), que luego se recristalizó para liberar de deformación la microestructura. El gráfico se construye ajustando $(\beta - \beta_{instr}) \cos \theta$ como función del $\sin \theta$. De acuerdo con la ecuación propuesta, los datos experimentales deben alinearse sobre una recta, con una pendiente proporcional a ϵ y cuya intersección con el eje y será proporcional a la inversa del tamaño de dominio de difracción. Las Figuras 2.a y 2.b muestran estos gráficos para los materiales R2, R3 y para la muestra de Zircaloy-4 recristalizada no irradiada. La Tabla 4 resume los valores de $\langle \epsilon \rangle$ obtenidos (en unidades de micro deformación) y tamaño de dominio (nm) para los tres materiales en las diferentes condiciones de tratamiento térmico.

Tanto para las muestras R2 y R3, completamente recocidas como para las no irradiadas, los datos experimentales yacen sobre una línea de escasa pendiente, indicando la muy baja deformación de los granos α -Zr. Por otra parte ambos materiales en condición as received presentan una nube de puntos sobre una línea con pendiente positiva (alta deformación). La correlación lineal es baja. El origen de esa dispersión es la anisotropía de la deformación, que no tiene en cuenta el método clásico de Williamson- Hall.

3.3 Método de Williamson- Hall modificado: los factores de contraste

La anisotropía de la deformación es característica de las estructuras de dislocaciones. Una línea de dislocaciones produce ensanchamientos diferentes de los picos de difracción de acuerdo con la relación entre la línea de dislocación, el vector de scattering g y el vector de Burgers de la dislocación. Bajo ciertas circunstancias, por ejemplo, para una dislocación de borde con $g \cdot b = 0$, la dislocación no produce ensanchamiento de picos. Para incluir este

efecto en el método, se introdujo el concepto de factor de contraste, de manera similar a los que ocurre con los factores de contraste C en la microscopía electrónica de transmisión [9]. El factor C se evalúa para cada tipo de dislocación (borde o hélice) caracterizada por su plano de deslizamiento y dirección del vector de Burgers para cada reflexión observada y constante elástica del material [10-12]. Con fines prácticos, se calcula los factores de contraste C promedio para las distintas reflexiones de Bragg. Esos promedios se evalúan asumiendo idénticas poblaciones para los distintos subsistemas de un sistema de deslizamiento dado.

El uso de estos factores en el método clásico de Williamson - Hall da lugar a lo que se conoce como métodos de Williamson – Hall modificado. En este contexto se obtiene una regresión lineal mucho mejor que permite determinar con buena precisión el tamaño de dominio y la densidad de dislocaciones. La ecuación básica del método modificado puede obtenerse luego de aplicar el método de Warren. El mostró que los coeficientes de Fourier del ancho físico A(L) son el producto del ensanchamiento debido al tamaño de dominio A^s(L) y el ensanchamiento debido a la deformación A^D(L). Por otro lado, el ensanchamiento por deformación se puede expresar como:

$$A^D(L) = \exp[-2\pi^2 L^2 g^2 \langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle]$$

Donde $\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle = \langle \varepsilon_L^2 \rangle C = (\rho C b^2 / 4\pi) \cdot f(L/R_c)$, ρ es la densidad de dislocaciones, C es el factor de contraste y f es una función del radio de corte de la dislocación R_c. El ancho integral corregido (luego de restar el ancho instrumental), puede ser evaluado de los coeficientes de Fourier (A(0)=1) por:

$$\Delta K_\beta = \left\{ \int_0^\infty 2A^s(L) \exp[-2\pi^2 L^2 g^2 \langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle] dL \right\}^2$$

Se asume que las dislocaciones son la única fuente de deformación, la solución encontrada por Wilkens [13,14] se usa para $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$, definiendo $z = KC^{1/2}$ y expandiendo en una serie de potencias. Ya que $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ es una función par de z,

para los impares y particularmente:

$$\left. \frac{d\Delta K_\beta}{dz} \right|_{z=0} = 0;$$

Lo cual indica que ΔK_β se puede aproximar por:

$$\Delta K_\beta = D z^2$$

donde D es el parámetro de tamaño y α es proporcional a la densidad de dislocaciones. Para picos de perfil Gaussiano y Lorentziano hay un factor de proporcionalidad entre el ancho integral y fwhm, de manera que la misma expansión es válida para fwhm.

Los factores de contraste promedio han sido evaluados por Ungar et al [11,12] para una variedad de materiales con distintas estructuras cristalinas. Para cristales cúbicos, estos son una función de los índices de Miller del pico de difracción, de la forma:

,

Donde C_{h00} es el factor de contraste correspondiente a la reflexión h00 y q es un parámetro que depende del tipo de dislocación (borde o hélice), del vector de Burgers, de la línea de dislocación y de las constantes elásticas del material,

$$C_{h00} = (h^2 k^2 + h^2 l^2 + \dots)$$

Para cristales hexagonales como el Zr y sus aleaciones, la situación es más compleja, ya que mientras en el cristal cubico hay un solo sistema de deslizamiento activo, los hexagonales tienen once (ver Tabla 5).

Tomando en cuenta los tres sistemas de deslizamiento y los ocho subsistemas correspondientes más los tres de dislocaciones de hélice, tenemos todas las posibilidades de obtener los tres tipos de lazos de dislocaciones en α -Zr, o sea, lazos con el vector de burgers en los planos prismáticos (a), plano basal (c) o en los planos piramidales (c+a). Para evaluar los factores de contraste efectivos, se asume la misma población de defectos para cada subsistema y un dado tipo de dislocación. Esto reduce a tres el número de parámetros a ajustar. Buscando la mejor regresión lineal en los gráficos de W&H modificados se obtiene la contribución de los diferentes sistemas y subsistemas de deslizamiento al ancho integral de los picos y la proporción de lazos $\langle a \rangle$, $\langle c \rangle$ y $\langle c+a \rangle$. Las Figuras 3a y 3b muestran esos gráficos luego del ajuste. El método de W&H modificado produce una regresión lineal mucho mejor que la que se observa en la Figura 2 para las muestras en condición as received y la recocida a 400°C, una temperatura significativamente menor a la de recristalización, para la cual la mayor parte de la población de dislocaciones desaparece. Los valores obtenidos para la densidad global y los valores discriminados según el tipo de dislocación se muestran en la Tabla 6. La contribución de las del tipo $\langle a+c \rangle$ no se reportan pues es despreciable.

3.4 FWHM de los picos de hidruro- δ

La fase hidruro observada es la δ - tanto en material irradiado como en no irradiado. Se pueden detectar claramente dos reflexiones la 111 y la 220. En todos los casos se determinó el FWHM de estos picos. Aunque la reflexión 200 es tan intensa como la 220, su proximidad al pico 1011 de la matriz impiden su observación, especialmente en material irradiado (picos anchos). Para material no irradiado recristalizado (chapa o en polvo), el ancho de los picos de la matriz es el menor posible y la concentración de hidrógeno de estas muestras es más alta que en el caso irradiado. Esto permitió detectar un mayor número de reflexiones. Sin embargo, la escases de datos impide un análisis muy profundo respecto de esta fase.

La Figura 4 muestra el gráfico clásico de W&H para la reflexiones observadas. Los valores de microdeformación y tamaño de dominio de difracción se muestran en la Tabla 7

Para la muestra no irradiada, el análisis clásico de W&H da una regresión lineal regular. Esto indica que se requiere aplicar el método de W&H modificado por los factores de contraste. Sin embargo estos factores requieren del conocimiento de las constantes elásticas del hidruro que no han sido reportadas aún en la literatura [13]. Así que el análisis de los datos se hará con W&H clásico. Observando los FWHM debidos a los picos 111 y 220 en las muestras no irradiadas, se puede concluir rápidamente que las pendientes de las muestras irradiadas recocidas serán sobreestimados. Como se ve en el grafico de la Figura 4, la microdeformación es mayor aún que la que se obtiene para la matriz irradiada en las muestras as received, Tabla 4. El dominio de difracción se calculó solamente para los hidruros en la muestra en polvo ya que es el único caso con el que se cuenta con varias reflexiones.

Finalmente las Tablas 8 y 9 muestran un cuadro comparativo de la evolución del FWHM de los picos de hidruro y su evolución con los tratamientos térmicos. La Tabla 8 muestra también el FWHM de los picos 1010 y 1120 de la matriz, vecinos de los picos 111 y 220 de la fase hidruro, respectivamente. Como se ve, la reducción del FWHM de los picos de hidruro con los tratamientos térmicos es mucho menor que el que experimentan los picos de la matriz. La Tabla 9 compara los cocientes $\text{FWHM}_{\text{irradiated}}/\text{FWHM}_{\text{powder}}$ para los picos 1010

y 1120 (matriz) y los 111 y 220 (hidruro). También el porcentaje de reducción experimentado por esos picos con el tratamiento térmico es reportado en la última columna.

4. DISCUSIÓN

4.1 Método de Williamson – Hall clásico

El método clásico se aplicó para entender el efecto del daño por radiación en una aleación anisótropa y con textura como es el Zircaloy-4. Como se mostró en la Figura 2.a,b, la nube de puntos que se observa en los gráficos para el material as received comparado con el material recristalizado no irradiado indica claramente que la densidad de defectos en el material irradiado es alta. La Tabla 4 indica que los materiales que acumularon flujos altos como el R2 y R3 tienen niveles de deformación altos, entre 2000 y 3000 micro deformación. El recocido a 400°C no afecta sensiblemente el nivel de daño acumulado. Los recocidos a 600°C producen un marcado descenso de la deformación acumulada (≈ 300 micro deformaciones), que desaparece luego de 72 hs a esa temperatura. El daño acumulado en el material de baja fluencia (R1) es bajo aún en la condición as received, similar al encontrado en R2 y R3 luego del recocido a 600°C. El nivel de deformación del material no irradiado es realmente despreciable, lo cual se espera dado que se trata de un material completamente recristalizado. Resulta claro de estos resultados que el marcado incremento de la densidad de dislocaciones es una consecuencia del daño por radiación.

4.2 Método de Williamson – Hall modificado

Los resultados obtenidos luego de aplicar el método de W&H modificado implican una buena regresión lineal entre los puntos experimentales (Figura 3.a, b). Se pudo establecer además la contribución de cada tipo de lazos de dislocación. Los valores de densidad medios que producen el mejor ajuste corresponde a una combinación de lazos de tipo $\langle a \rangle$ (80%) y $\langle c \rangle$ (20%). Para la misma muestra (material R3), recocida, la mejor combinación es 50%-50%. Los datos de las muestras recocidas a 600°C no muestran un buen ajuste, pero el mejor viene de plantear una combinación de 33% $\langle a \rangle$, 33% $\langle c \rangle$ y 33% $\langle a+c \rangle$, Figura 5. Los resultados son consistentes con los datos disponibles en la literatura [15]. Por otra parte, se sabe que para flujos acumulados mayores a 10^{20} n/cm² se espera que los lazos de tipo $\langle a \rangle$ saturen y que para fluencias mayores comiencen a aparecer lazos de tipo $\langle c \rangle$ [16]. Figura 4.

Es particularmente interesante ver el análisis de W&H bajo la luz de los resultados obtenidos para la fase hidruro. Los valores de deformación obtenidos con este método parecen sobreestimar el grado real de deformación de la fase. Mientras que la matriz irradiada presenta valores máximos de 3000 μm , los hidruros irradiados muestran valores 5 veces mayores. Este resultado puede ser un valor falso producto de no considerar la anisotropía de la deformación (no considerada por W&H clásico). Sin embargo en el caso del polvo de Zircaloy recristalizado, se observan 7 reflexiones del hidruro. Para este caso, debido a la orientación aleatoria de las partículas la regresión lineal de W&H clásico funciona bastante bien y los resultados obtenidos más confiables. Se observa que aun en este caso la microdeformación de estos precipitados presenta un valor de 4000 μm , el cual es comparable al obtenido para la matriz irradiada. Considerando que el hidruro en este polvo esta tan relajado como el hidruro puede estar, es claro que este nivel de deformación es intrínseco a la formación del hidruro. Este es un hecho constitutivo de los hidruros y debe estar relacionado con su estructura interna. Es probable que el gran FWHM que

presentan sus picos se deba a la gran deformación necesaria para acomodar el hidruro en la matriz (17% de cambio de volumen) [16,17]. La deformación de la matriz es alta solamente en la vecindad de los hidruros, en zonas muy localizadas, lo cual nos las hace sensibles a la XRD, mientras que el hidruro (fenómeno altamente localizado) en cambio se observa como una estructura muy dislocada. Cuando se comparan los FWHM de los hidruros con los de la muestra recristalizada en polvo, surge que la irradiación neutrónica produce deformación efectivamente en la fase hidruro también. La alta y posiblemente sobreestimada deformación obtenida en estos casos (16000 μm) debe adscribirse a la deformación plástica debida a la formación de hidruros sumada a los lazos de dislocaciones creados por la irradiación.

5. CONCLUSIONES

Los métodos clásico y modificado de Williamson–Hall mostraron sus limitaciones y buenos resultados, respectivamente. El método modificado ha permitido establecer el nivel de defectos acumulados en el Zircaloy-4 irradiado de los canales de enfriamiento en $5.3 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ para el material correspondiente al canal central (R3). Asimismo se ha establecido una proporción de 80% de lazos de tipo <a> y 20% de lazos de tipo <c> para este (20%) material, valores que se hallan en buen acuerdo con lo que se encuentra en la literatura.

El método de W&H clásico aplicado a los hidruros muestra que su formación está asociada a una fuerte distorsión de la matriz, necesaria para acomodar dicha fase. La naturaleza del hidruro es altamente dislocada. Sin embargo se requiere mayor trabajo asociado con la anisotropía propia de estos precipitados respecto de la matriz y su morfología para establecer de qué manera se distribuye esta deformación.

6. REFERENCIAS

- [1] M. S. Anand, W. Mansel, G. Wallner, W. Weck. “[Effect of alloying elements on recovery and damage rates in zirconium](#)”, Journal of Nuclear Materials, 126, 1984, pp. 144-151.
- [2] P. Vizcaíno, A. D. Banchik, J. P. Abriata. “Synchrotron x-ray Diffraction Evidences of the Amorphization/Dissolution of the Second Phase Particles (SPPs) in Neutron Irradiated Zircaloy-4”. Materials Letters, 62, 2008, pp. 491–493.
- [3] P. Vizcaíno, A. D. Banchik, J. P. Abriata. “Hydrogen in Zircaloy-4: Effects of the Neutron Irradiation on the Hydride Formation”. Journal of Materials Science <http://www.springerlink.com.w10105.dotlib.com.br/content/512th516>, 2007.
- [4] P. Vizcaíno, A. D. Banchik, J. P. Abriata. “Hydride Phase Dissolution Enthalpy in Neutron Irradiated Zircaloy-4”. Journal of Nuclear Materials, 336, Issue 1, 2005, pp. 54-64.
- [5] P. Vizcaíno, A. D. Banchik, J. P. Abriata. “Solubility of Hydrogen in Zircaloy-4: Irradiation Induced Increase and Thermal Recovery”. Journal of Nuclear Materials, 304, Issues 2-3, 2002, pp. 96-106.
- [6] P. Vizcaíno, A. V. Flores, P. B. Bozzano, A. D. Banchik, R. A. Versaci, R. O Ríos. ‘Hydrogen solubility and microstructural changes in Zircaloy-4 due to neutron irradiation’. Journal of ASTM International, Vol. 8, No. 1, Paper ID JAI102949. Available online at www.astm.org.
- [7] E. Tenckhoff. “Review of Deformation Mechanism, Texture and Mechanical Anisotropy in Zirconium and Zirconium Base Alloys”. Zirconium in the Nuclear Industry,

Fourteenth International Symposium of Zirconium in the Nuclear Industry. ASTM STP 1467, 2006, pp. 25-52.

[8] Williamson, G. K. & Hall, W. H. (1953). *Acta Metall.* 1, 22-31.

[9] Gubicza J., Ribárik G., Goren-Muginstein G.R., Rosen A.R., Ungár T. *Materials Science and Engineering A309–310* (2001) 60–63.

[10] Krivoglaz, M. A. (1969). *Theory of X-ray and Thermal Neutron. Scattering by Real Crystals*. New York: Plenum Press.

[11] Ungar, T. & Borberly, A. (1996). *Appl. Phys. Lett.* 69, 3173-3175.

[12] Dragomir I C. and Ungar T. *J. Appl. Cryst.* (2002). 35, 556-564.

[13] Wilkens M. (1970a). *Phys. Status Solidi. A*, 2, 359-370.

[14] Wilkens M. (1970b). *Fundamental Aspects of Dislocation Theory, Vol. II*, edited by J. A. Simmons.

[15] McMinn, E. C. Darby, J. S. Schofield. “Terminal Solid Solubility of Hydrogen in Zirconium Alloys”. *Zirconium in the Nuclear Industry, Twelfth International Symposium*. American Society for Testing and Materials, STP 1354, 2000, pp. 173-195.

[16] R. B. Adamson. “Effects of Neutron Irradiation on Microstructure and Properties of Zircaloy”, *Zirconium in the Nuclear Industry, Twelfth International Symposium*, ASTM STP 1354, pp. 15-31.

[17] McMinn, E. C. Darby, J. S. Schofield. “Terminal Solid Solubility of Hydrogen in Zirconium Alloys”. *Zirconium in the Nuclear Industry, Twelfth International Symposium*. American Society for Testing and Materials, STP 1354, 2000, pp. 173-195.

TABLAS

Tabla 1. Composición química del Zircaloy-4 no irradiado.

Aleantes (wt %)			Impurezas (wppm)										
Sn	Fe	Cr	O	Ni	Hf	Al	Co	Cu	Mn	Mo	Ti	U	W
1.49	0.20	0.11	1100	49	99	39	18	30	36	8	3	1.5	25

Tabla 2. Composición química del Zircaloy-4 irradiado.

Aleantes (wt %)			Impurezas (wppm)
Sn	Fe	Cr	Ni
1.6	0.22	0.065	32

Tabla 3. Regiones de las cuales se cortaron muestras, fluencia neutrónica y H_{eq} (contenidos de hidrógeno mas deuterio).

		Muestras					
Fluencia (neutrones/cm ²)		< 10 ²⁰	7 x 10 ²¹	10 ²²	6.6 x 10 ²¹	-	-
Regiones		R1	R2	R3	R4	Sheet (rec.)	Zry-4 powder
$[H]_{eq}$ (wppm)		60	70	140	185	220	260
Post Irradiation conditions	As received	X	X	X	X		
	72h at 400°C			X			
	24h at 600°C	X	X	X			
	72h at 600°C	X	X	X			
	Unirradiated					X	X

Tabla 4. Micro-deformación y tamaño de dominio par las muestras irradiadas y no irradiadas.

Classic Williamson-Hall method						
Conditions	< ϵ >	Dv (nm)	< ϵ > (μ strain)	Dv (nm)	< ϵ > (μ strain)	Dv (nm)
	R1		R2		R3	
as received	280	71.4	2010	47.3	2800	44.2
72 hs a 400°C					2180	94.6
24 hs a 600°C	70	100.1	120	114.2	380	84.3
72 hs a 600°C	-	80.3				
Unirradiated					30	74.5

Tabla 5. Sistemas de deslizamiento y tipo de vector de burgers en el sistema hexagonal.

	Slip System	Burgers Vector				Type	$C_{hk,l}$			b modulus
		q_1	q_2	q_3	q_4					
Basal	BE	2	-1	-1	0	a	0.18313	0.42832	-0.41598	3.2322
	PrE	-2	1	1	0	a	0.34453	-1.18453	0.35091	3.2322
Prismatic	Pr2E	0	0	0	1	c	0.045	5.85128	-0.26992	5.1477
	Pr3E	-2	1	1	3	c+a	0.08937	3.22425	-1.3171	6.0783166
Pyramidal	PYE	-1	2	-1	0	a	0.30083	-0.85464	0.16265	3.2322
	PY2E	-2	1	1	3	c+a	0.08407	2.50623	-0.35934	6.0783166
	PY3E	-2	1	1	3	c+a	0.08633	3.13009	-1.08939	6.0783166
	PY4E	-2	1	1	3	c+a	0.08393	2.75949	-0.60509	6.0783166
Screw	S1	2	-1	-1	0	a	0.11866	1.4364	-1.19884	3.2322
	S2	-2	1	1	3	c+a	0.10493	0.63986	-0.13786	6.0783166
	S3	0	0	0	1	c	4.70E-06	2440	-1440	5.1477

$$c = 5.1477 \text{ \AA}$$

$$a = 3.2322 \text{ \AA}$$

$$\lambda = 1.542484 \text{ \AA}$$

Tabla 6. Densidad de dislocaciones discriminadas por tipo, obtenidas a partir del método de W&H modificado.

Material	Samples	Slope	Δ slope	ρ_o	$\Delta\rho_o$	$\rho_{\langle u \rangle}$	$\Delta\rho_{\langle u \rangle}$	$\rho_{\langle v \rangle}$	$\Delta\rho_{\langle v \rangle}$
				m^{-2}					
R2	As received	0.00464	3.16E-04	3.43E+14	1.59E+12	2.74E+14	1.27E+12	6.85E+13	3.18E+11
	24h a 600°C	-7.81E-05	2.17E-04	9.71E+10	7.51E+11	7.77E+10	6.00E+11	1.94E+10	1.50E+11
	72h a 600°C	-4.40E-04	1.20E-04	3.09E+12	2.29E+11	2.47E+12	1.83E+11	6.17E+11	4.58E+10
	Unirradiated	9.83E-05	1.66E-04	1.54E+11	4.36E+11	1.23E+11	3.49E+11	3.08E+10	8.72E+10
R3	As received	0.00575	5.22E-04	5.26E+14	4.34E+12	4.21E+14	3.47E+12	1.05E+14	8.69E+11
	72h a 400°C	0.00356	2.95E-04	2.01E+14	1.38E+12	1.01E+14	6.92E+11	1.01E+14	6.92E+11
	24h a 600°C	2.46E-04	1.42E-04	9.62E+11	3.22E+11	7.70E+11	2.58E+11	1.92E+11	6.45E+10

■ Ajuste malo.

■ Bajo coeficiente de correlación

Tabla 7. Pendiente y ordenada al origen, $\langle \epsilon \rangle$ y el dominio de difracción (D_v), obtenidos de los gráficos clásicos de W&H.

Williamson-Hall classic				
	Slope	Intercept	$\langle \epsilon \rangle$ (ustrain)	D_v (nm)
as received	0.064	-0.012	16000	-
72 hs a 400 C	0.063	-0.014	16000	-
24 hs a 600 C	0.042	-0.007	11000	-
Unirradiated sheet	0.027	-0.002	7000	-
hydrided powder	0.016	0.002	4000	70

Tabla 8. Evolución del FWHM de los picos 111 y 220 comparados con picos vecinos de la matriz.

		FWHM α -Zr peaks				
hkl	2 θ (°)	as received	72 hs at 400°C	24 hs at 600°C	Unirr. sheet	Rec. powder
1010	31.9	0.3386	0.2501	0.2579	0.2311	0.2151
1120	57.0	0.6145	0.424	0.2054	0.2092	0.2161
hkl	2 θ	FWHM hydrides				
111	32.5	0.3531	0.2838	0.303	0.2753	0.2743
220	54.4	0.8977	0.7871	0.6411	0.5345	0.5407

Tabla 9. Incremento del FWHM para los picos de la matriz y los hidruros respecto del mismo pico obtenido del polvo no irradiado. También el porcentaje de reducción con el tratamiento térmico se calcula en la última columna.

hkl	2 θ (°)	FWHM _{irradiated} /FWHM _{powder} (%)					
hkl	2 θ	as received	72 h at 400°C	24 h at 600°C	Unirr. sheet	Rec. powder	% reduction
1010	31.9	157.5	116.3	119.9	107.5	100.0	57.5
1120	57.0	284.3	196.2	95.0	96.8	100.0	184.3
hkl	2 θ (°)						
111	32.5	128.7	103.5	110.5	100.4	100.0	28.7
220	54.4	166.0	145.6	118.6	98.9	100.0	66.0

FIGURAS

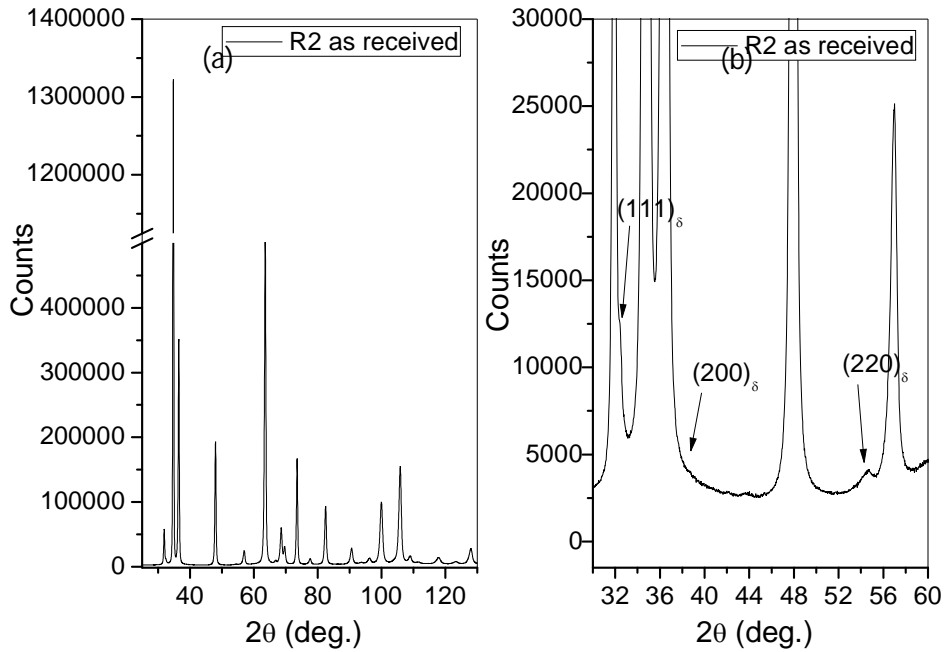


Figura 1.a). Diagrama de difracción de Zircaloy-4 irradiado (R3). b) los picos de la fase α -Zr (ensanchados debido a la irradiación) se solapan con los de la fase hidruro delta: el (111), el (200) tampoco se observa.

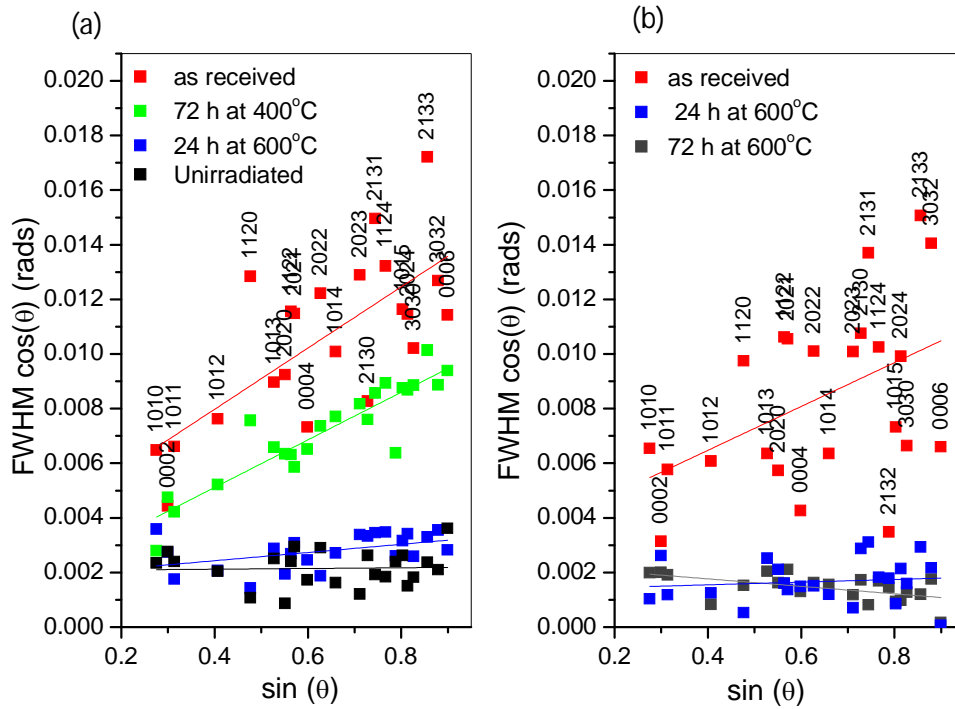


Figura 2.a), b). Gráficos de Williamson – Hall modificados para los materiales R3 (a) y R2 (b). La dispersión de los FWHM se debe a la fuerte textura del material.

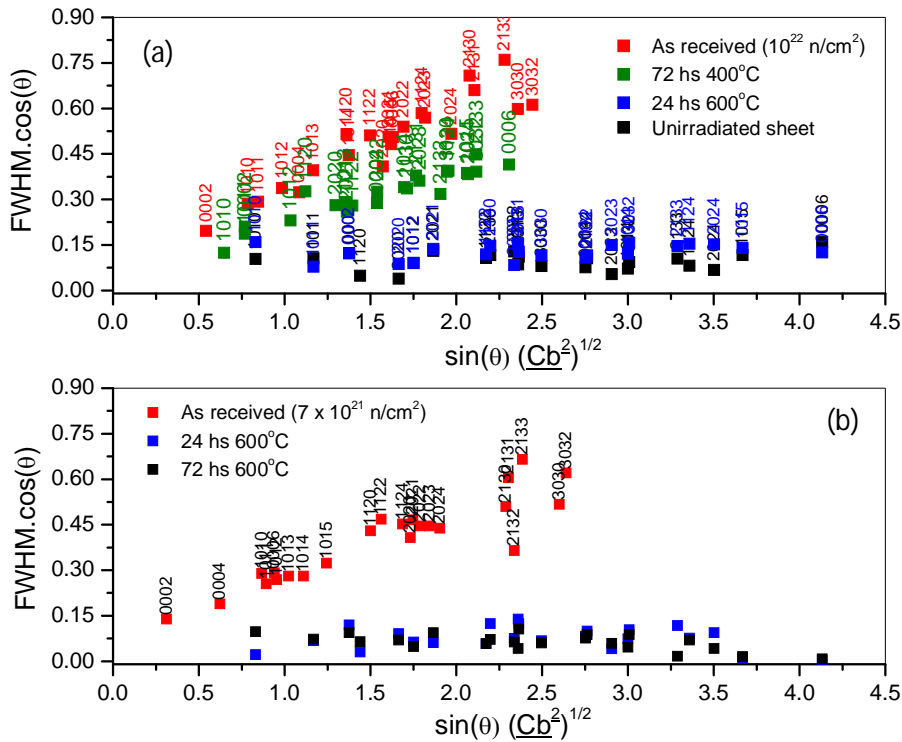


Figura 3.a, b. Método de Williamson – Hall modificado aplicado a los FWHM de los materiales R3 (a) y R2 (b). También los datos de material no irradiado se observan en (a).

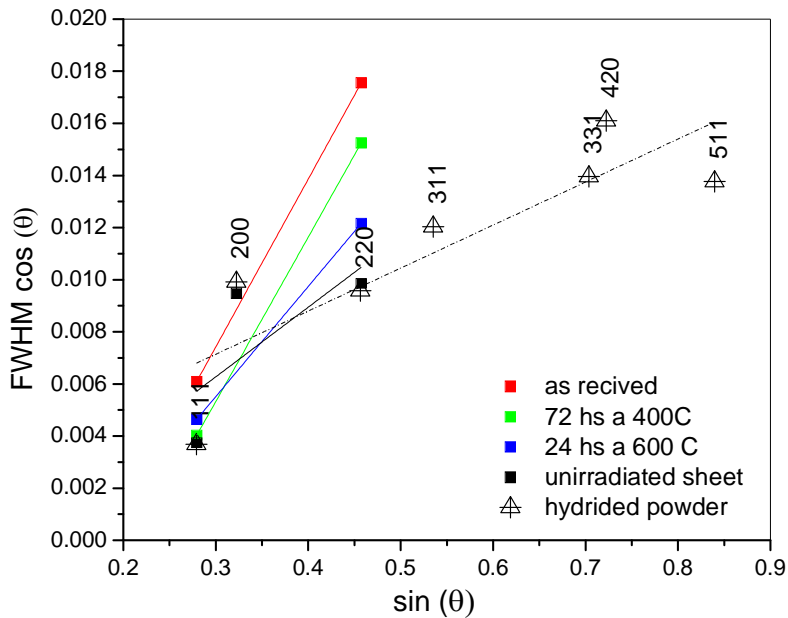


Figura 4. Gráfico clásico de W&H. Solo se grafican los picos 111 y 220 FWHM de los hidruros irradiados. Se comparan con ellos y otros picos (200, 311, 331, 420 y 511) de los hidruros en material no irradiado.

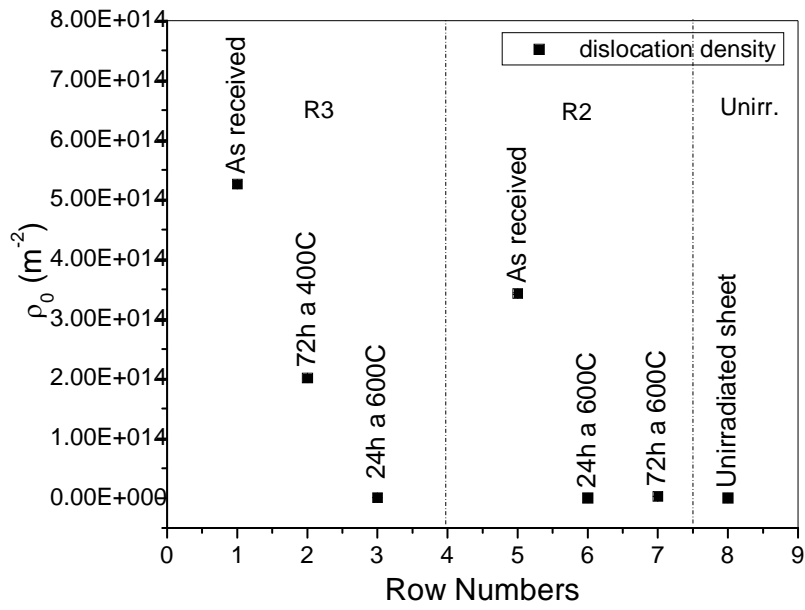


Figura 5. Densidades promedio para los materiales R2 y R3 en las diferentes condiciones de recocido y muestra no irradiada.