

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	1972

04.72.15

✓
TE 13/75

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

GERENCIA DE TECNOLOGIA

ANALISIS DE PEQUEÑOS DEFECTOS EN COBRE IRRADIADO
CON NEUTRONES DESPUES DE DISTINTOS RECOCIDOS A 150°C

A.A. POCHETTINO* y M. IPOHORSKI

* CONICET

BUENOS AIRES
1972

TE 13/75

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

GERENCIA DE TECNOLOGIA

ANALISIS DE PEQUEÑOS DEFECTOS EN COBRE IRRADIADO
CON NEUTRONES DESPUES DE DISTINTOS RECOCIDOS A 150°C

A.A. POCHETTINO* y M. IPOHORSKI

* CONICET

BUENOS AIRES
1972

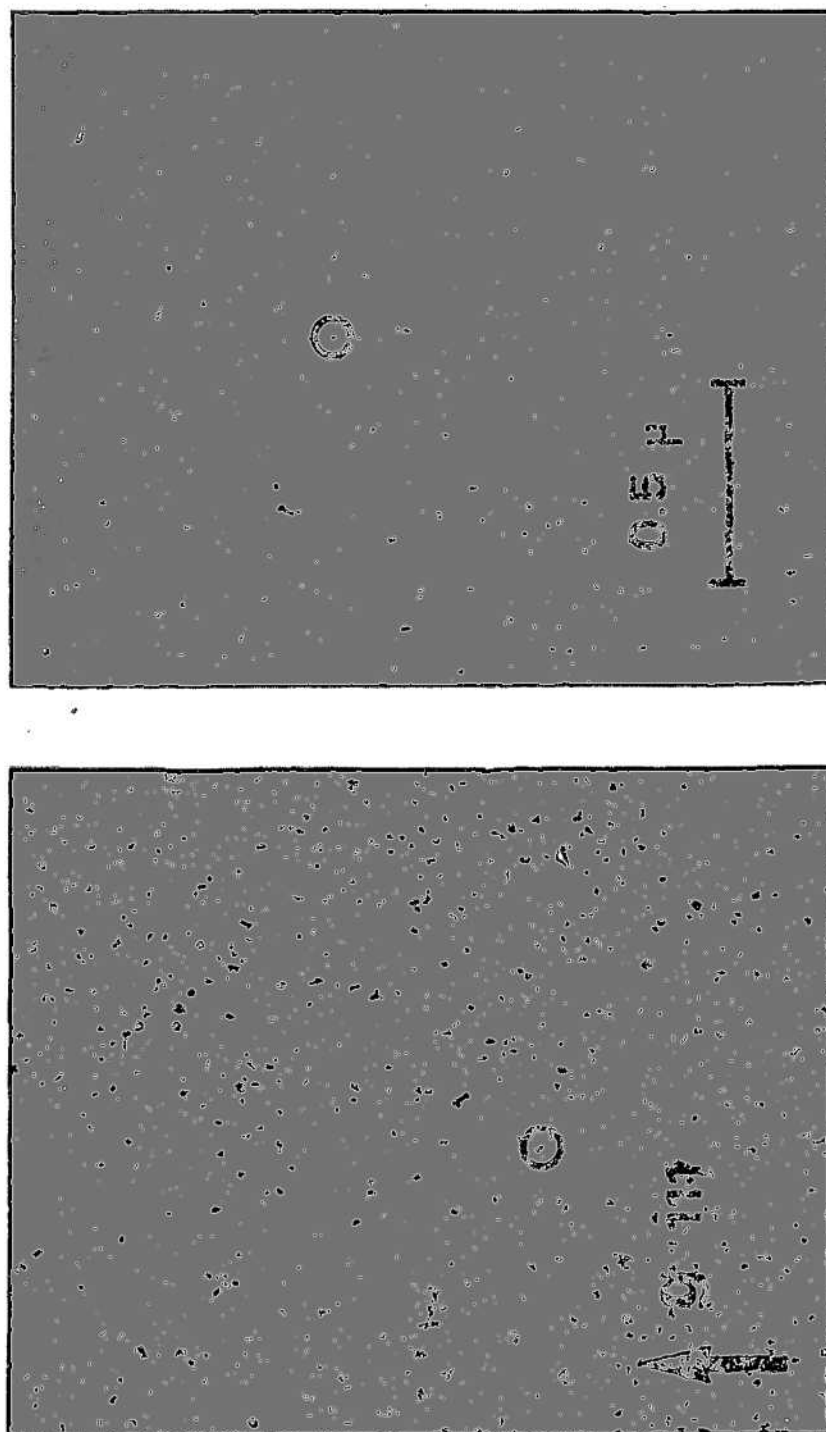
**a****b**

Fig. 2 - a) Micrografía electrónica de una lámina delgada de cobre irradiado con neutrones, obtenido en la posición exacta de Bragg. Puede verse el típico contraste blanco-negro que caracteriza a los pequeños lazos de dislocaciones que aparecen en este metal después de la irradiación.
b) Idem, después de un recocido de 10 hs a 150°C.

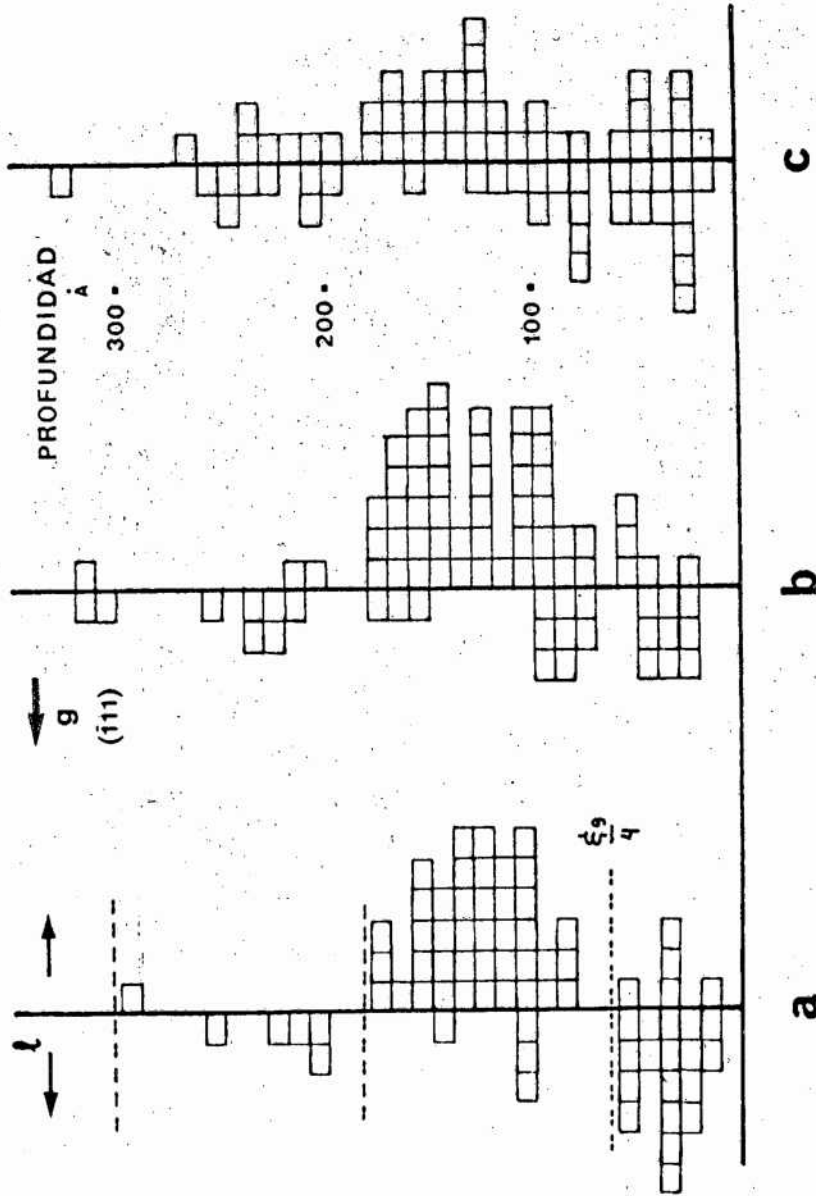


Fig. 3 - Resultado de las mediciones estereoscópicas para determinar la naturaleza de los lazos de dislocaciones en las siguientes muestras:

a) cobre irradiado con neutrones, sin recocido alguno

b) Idem, después de 2 hs de recocido a 150°C

c) Idem, después de 4 hs de recocido a 150°C

El histograma correspondiente a muestras con 10 hs de recocido es similar a c).

I. INTRODUCCION

En la observación de defectos cristalinos en una lámina delgada mediante microscopía electrónica por transmisión, el contraste se origina por las diferencias en la intensidad electrónica difractada por las distintas partes de la muestra. En el caso particular de lazos cerrados de dislocaciones el contraste depende en primer lugar de las condiciones de difracción en las que se encuentra la lámina. Así, el contraste puede estar contenido dentro de la proyección geométrica del lazo, Fig. 1 (a), o fuera de él, Fig. 1 (b).

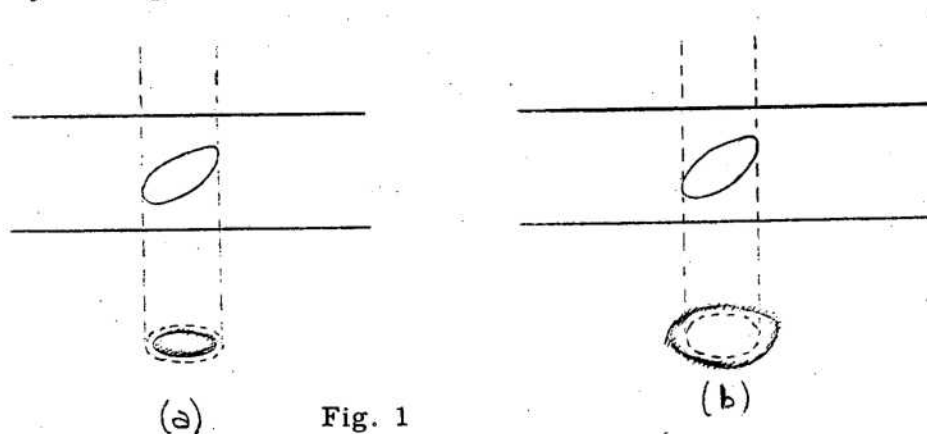


Fig. 1

Por otro lado, el contraste también depende de la naturaleza del lazo mismo, es decir si éste es de tipo intersticial o vacancia. Digamos aquí brevemente que un lazo de tipo intersticial se puede considerar como un plano atómico extra en una familia compacta de planos cristalinos y, de la misma manera, un lazo de tipo vacancia sería el límite de una zona en la cual ha sido removido un plano cristalino. El primero puede originarse por la condensación de intersticiales libres, mientras que el segundo puede formarse a partir de la nucleación de vacancias libres en el cristal.

Si los lazos son suficientemente grandes, digamos mayores que unos $300 \text{ \AA}$, como para que la imagen electrónica tenga la forma de un lazo cerrado, existen criterios para determinar la naturaleza de los mismos a partir de la variación del contraste en función de las condiciones de difracción de la lámina delgada (1). Pero estos criterios dejan de ser aplicables cuando los lazos se hacen más pequeños, pues los contrastes correspondientes a segmentos diametralmente opuestos se superponen, y la imagen electrónica ya no es un lazo cerrado, sino que se convierte en una mancha oscura más o menos difusa.

Precisamente, estos pequeños lazos son los que se observan en algunos metales irradiados. Pero hasta hace muy pocos años no existían métodos directos para poder determinar la naturaleza de estas pequeñas manchas (black dots) y las interpretaciones de los resultados de daño por radiación se hacían en base a evidencias indirectas (2). Recién en 1965 los cálculos de contraste de Ruhle, Wilkens y Essmann (3) en base a la teoría dinámica de la difracción, condujeron al desarrollo de una nueva técnica, que posibilitó luego el

análisis de esas imágenes.

Brevemente, los resultados de los mencionados autores se pueden resumir así:

- 1) Si la lámina delgada está orientada fuera de la posición exacta de Bragg correspondiente a cualquier familia de planos cristalinos, el contraste de un pequeño lazo de dislocaciones es una mancha oscura, que no depende de la naturaleza del mismo.
- 2) Pero si la lámina está orientada de tal manera que se satisface la ley de Bragg para una familia dada de planos cristalinos, entonces el contraste presenta una forma muy particular. En efecto, la imagen de cada lazo, en campo claro, consta de una parte oscura y una parte clara. La dirección del vector $\vec{l}$ que va de la parte oscura a la brillante, coincide con la del vector $\vec{g}$ normal a los planos cristalinos que están en condiciones de difracción. Pero el sentido del vector $\vec{l}$ varía con la profundidad del defecto dentro de la lámina de tal manera que, para un defecto de tipo intersticial:
 - a) Si éste está situado entre la superficie inferior de la lámina y $\frac{1}{4} \xi g$ (donde ξg es la distancia de extinción correspondiente a la reflexión $\vec{g}$) el vector $\vec{l}$ es paralelo a $\vec{g}$.
 - b) Si el lazo está situado a una profundidad comprendida entre $\frac{1}{4} \xi g$ y $\frac{3}{4} \xi g$, $\vec{l}$ es antiparalelo a $\vec{g}$.
 - c) El vector $\vec{l}$ correspondiente a lazos de intersticiales situados entre $\frac{3}{4} \xi g$ y $\frac{5}{4} \xi g$ respecto de la superficie inferior de la lámina, vuelve a ser paralelo a $\vec{g}$, y así sucesivamente.

El sentido del vector $\vec{l}$ se invierte en cada una de las capas mencionadas si el lazo es de tipo vacancia. Es decir que, observando el contraste que presenta cada lazo cuando la lámina está orientada en la posición de Bragg y midiendo su profundidad dentro de la lámina (4), es posible determinar la naturaleza de pequeños lazos de dislocaciones. Estas son las bases de la llamada "técnica de estereomicroscopía".

Inmediatamente esta técnica comenzó a ser aplicada en problemas de daño por radiación. Particularmente presentaba sumo interés el caso de las pequeñas manchas que se habían observado en cristales de cobre irradiados con neutrones (2).

Dos laboratorios comenzaron casi simultáneamente a estudiar la naturaleza de estos defectos. Pero, a pesar de aplicar correctamente esta técnica, los primeros resultados de ambas escuelas fueron contradictorios. En efecto, aunque coincidían en que los defectos observados eran lazos de tipo de Frank, de vector de Burgers

$$\vec{b} = \frac{1}{3} (111)$$

las mediciones de Stuttgart correspondían a lazos de vacancias, mientras que McIntyre en Cambridge había determinado que todos los lazos eran de tipo intersticial.

Las dos experiencias fueron hechas correctamente y además de la ya mencionada, existía una discrepancia adicional acerca de la distribución de tamaños. Los lazos de intersticiales medidos por McIntyre eran superiores a unos 60 Å mientras que las agrupaciones de vacancias observadas por Ruhle en Stuttgart eran más pequeñas y estos últimos autores no detectaron lazos superiores a unos 70 Å. Ambos laboratorios siguieron trabajando en el tema y perfeccionaron las técnicas tratando de disminuir todos los errores experimentales (7)(8)(9).

Podríamos resumir las nuevas conclusiones de esta manera:

- 1) En las muestras en las que se habían observado solamente lazos de vacancias, un análisis más cuidadoso permitió detectar también la existencia de un cierto porcentaje de lazos de intersticiales, aunque la mayoría de los defectos medidos seguía siendo de tipo vacancia.
- 2) Por otro lado, en Inglaterra se volvieron a repetir las experiencias de McIntyre en monocristales de cobre y simultáneamente se comenzó a estudiar los efectos de la adición de porcentajes controlados de berilio en las muestras, con el fin de aclarar la influencia de las impurezas en los posibles procesos de nucleación de los lazos. Se eligió el Be pues existían datos resistométricos sobre la influencia de este elemento en la recuperación de la resistividad eléctrica con la temperatura. Los resultados del cobre puro confirmaron en principio las mediciones anteriores, pero se llegó a comprobar que también existía un cierto porcentaje de lazos de vacancias, no detectados en las primeras experiencias. El diámetro de estos lazos de vacancias era pequeño, nunca superior a unos 60 Å.

En base a los resultados de este trabajo, que incluyó mediciones sobre la influencia de la dosis de neutrones en la naturaleza de los lazos, influencia de los distintos agregados de Be, y datos sobre irradiación con electrones de alta energía en las mismas muestras (10), se propuso un modelo de nucleación del daño, válido para el caso del cobre irradiado con neutrones rápidos. Según este modelo (9) los lazos de intersticiales se forman por un mecanismo de "prismatic-punching" directamente a partir de la zona de gran desorden, o "spike", producida alrededor de un átomo que fue golpeado por un neutrón. Es decir, que los lazos no parecen ser formados por un mecanismo de nucleación homogénea a partir de intersticiales libres que migran dentro de la red cristalina, sino más bien se originan en una nucleación heterogénea, como ya había sido sugerido por Makin (11)(12). La zona central del "spike", empobrecida en átomos (rica en vacancias) colapsa y da origen a uno o más lazos de vacancias. El mismo modelo también propone la creación de una cierta cantidad de intersticiales y vacancias libres en el spike. Los intersticiales, dada su gran movilidad a las temperaturas de irradiación, migran dentro de la red, y van a terminar en los lazos ya existentes de intersticiales, contribuyendo a aumentar su tamaño, o se neutralizan en los lazos de vacancias, en cuyo caso estos últimos tienden a disminuir en tamaño y número. Entonces, la

configuración final del daño por radiación, tal como se vería en una micrografía electrónica, debería consistir en un número apreciable de lazos de dislocaciones de tipo intersticial, y un número menor de lazos compuestos por vacancias. Las vacancias libres y pequeñas agrupaciones de las mismas estarían, de acuerdo al mismo modelo, por debajo del límite de resolución del microscopio electrónico y no serían visibles, por lo tanto, en las micrografías. Este es precisamente el resultado de las determinaciones experimentales realizadas en Inglaterra.

Ahora bien, si este modelo describe razonablemente lo observado en las muestras de Cambridge, ¿qué sucede entonces con las muestras alemanas? Digamos que en este momento la discrepancia ya no es tan grande como la encontrada en las primeras observaciones. En otras palabras, no es que en un caso se observen solamente lazos de intersticiales y en el otro solamente lazos de vacancias, sino que en los dos casos se observan ambos tipos de defectos, quedando solamente en discusión la proporción de cada uno de ellos y algunas diferencias en cuanto a la distribución de tamaños de los mismos.

¿Cuál podría ser entonces la variable que determina las diferencias mencionadas, teniendo en cuenta que las muestras fueron obtenidas a partir del mismo material puro (99,998%). Una posibilidad sería la temperatura exacta de irradiación. Por un lado la temperatura del agua del reactor con la cual estaban en contacto las muestras, era ligeramente distinta en ambos casos. Por otro lado, la radiación γ existente es función del lugar en el cual están situadas las muestras dentro del reactor, y no fue la misma en ambas irradiaciones. Es decir, que la disipación, y por lo tanto las temperaturas de equilibrio a la cual estaban las muestras durante las respectivas irradiaciones, podrían muy bien ser distintas en ambos casos.

Veamos ahora cual podría ser el efecto de una variación de temperatura durante la irradiación. Según el modelo de nucleación ya descrito, debería formarse una cierta cantidad de vacancias libres durante el proceso de irradiación, y la movilidad de estas vacancias es función de la temperatura. Es decir, que un incremento de temperatura debería traer como consecuencia una mayor proporción de defectos formados por vacancias y, eventualmente una variación en la distribución de tamaños de los mismos. En efecto, a mayor movilidad de las vacancias, mayor probabilidad de que éstas neutralicen los lazos de intersticiales ya existentes, y aumenten el número y tamaño de los lazos de vacancias.

Entonces, para determinar la influencia de la temperatura sobre la naturaleza de los lazos, se efectuaron una serie de experiencias con las mismas muestras utilizadas en la referencia (9), después de distintos tratamientos térmicos. Se eligió una temperatura no muy alta, 150°C, y en todos los casos se aplicó la ya mencionada técnica de estereomicroscopía para determinar el porcentaje de lazos de intersticiales y de vacancias existente.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Los monocristales de cobre (99,998%) fueron crecidos bajo atmósfera de argón, en forma de cilindros de 1 cm de diámetro, mediante la técnica de Bridgman. En la máquina de electroerosión se cortaron luego discos de 3 mm de diámetro y aproximadamente 0,3 mm de espesor orientados de tal manera que la normal a las caras era coincidente con la dirección (110) del cristal. Antes de la irradiación los discos fueron recocidos varias horas a 900°C en atmósfera inerte. La dosis de radiación integrada fue de 5×10^{17} neutrones rápidos/cm². Los tratamientos térmicos luego de la irradiación fueron efectuados en un baño de aceite mantenido a $150 \pm 1^\circ\text{C}$. Se observaron muestras luego de 2, 4 y 10 horas de recocido a la temperatura mencionada.

Las láminas delgadas para la observación al microscopio electrónico fueron obtenidas mediante técnicas convencionales de pulido electrolítico. Sobre una de las superficies de la lámina delgada se evaporó lentamente una pequeña cantidad de oro, que se deposita de esta manera formando islas de oro de unos 20 a 30 Å de diámetro. Estas islas, perfectamente visibles en las micrograffas electrónicas, sirven luego de referencia para las mediciones estereoscópicas.

Las observaciones fueron hechas en el microscopio Philips EM300 del laboratorio, operado a 100 kV, utilizando en todos los casos la platina goniométrica del mismo, con el portamuestras de doble inclinación.

III. RESULTADOS

En la Fig. 2 se muestra un par de micrograffas obtenidas en la posición exacta de Bragg ($g = \bar{1}11$) en las cuales se puede observar el típico contraste blanco-negro que caracteriza a los pequeños lazos de dislocaciones que aparecen en el cobre irradiado con neutrones. La Fig. 2(a) corresponde a una muestra después de la irradiación, mientras que la Fig. 2(b) corresponde a una muestra similar después de un recocido de 10 hs a 150°C.

En la Fig. 3 se muestran los resultados de las mediciones estereoscópicas realizadas en las siguientes muestras: Fig. 3(a), sin recocido; Fig. 3(b), 2 hs de recocido; Fig. 3(c), 4 horas de recocido. El histograma correspondiente a muestras con 10 hs de recocido es similar al de la Fig. 3(c). Se analizaron alrededor de 100 defectos en cada caso. A partir de estos histogramas se determinó la proporción de lazos de vacancias e intersticiales correspondientes a cada uno de los tratamientos térmicos. Midiendo además en cada caso el diámetro de los lazos, se obtuvieron las curvas de distribución de tamaños correspondientes a ambos tipos de defectos, que se muestran en la Fig. 4. Los defectos con diámetros inferiores a 30 Å fueron agrupados en el punto correspondiente a $D = 20 \text{ Å}$.

Finalmente, en la Fig. 5 se muestra la variación del diámetro promedio de los lazos de intersticiales y vacancias en función del tiempo de recocido a 150°C.

IV. DISCUSION

El resultado de las mediciones estereoscópicas correspondiente al cobre sin recocido alguno, es similar al obtenido en la referencia (9). La mayoría de los defectos son lazos de intersticiales y existe además un pequeño porcentaje (15%) de lazos de vacancias cuyo diámetro no supera los 60 Å.

Después de un recocido de 2 hs, la proporción de lazos de vacancias aumenta hasta un 23%, y además aumenta el diámetro promedio de los mismos. Simultáneamente, el tamaño promedio de los lazos de intersticiales disminuye, Fig. 4(b).

Después de 4 hs de recocido, los lazos de vacancias constituyen cerca del 36% del total de defectos, su tamaño medio aumenta y la curva de distribución de tamaños de los restantes lazos de intersticiales se corre un poco más aún hacia valores pequeños.

La proporción de ambos tipos de defectos después de un tratamiento de 10 hs a 150°C es similar al caso anterior, aunque existe un ligero aumento del diámetro medio de los lazos de vacancias. En algunas micrograffas se observan pequeños defectos de forma aproximadamente triangular que podrían corresponder, dada la orientación de la lámina delgada, a tetraedros de vacancias. Pero son necesarias nuevas observaciones antes de poder afirmar su existencia sin lugar a dudas.

También se determinó en cada uno de los casos la densidad total de defectos visibles. Si bien parece existir una disminución del número de defectos en función del recocido, hay que tener en cuenta que los errores de estas determinaciones son grandes (del orden del 30%). En la Tabla I se resumen todos los datos mencionados.

TABLA I

Tiempo de recocido	Porcentaje de lazos de intersticiales	$\bar{D}$ (intersticiales)	$\bar{D}$ (vacancias)	Total lazos/cm ³
0	85%	81 Å	47 Å	$1,6 \times 10^{15}$
2 hs	77	65	50	$1,3 \times 10^{15}$
4 hs	64	62	54	$0,9 \times 10^{15}$
10 hs	63	64	58	$1,3 \times 10^{15}$

Finalmente, en la Fig.5 puede observarse que el diámetro medio de los lazos de intersticiales disminuye rápidamente al comienzo del recocido, quedando prácticamente constante después de las 4 ó 5 hs. De la misma manera el tamaño de los lazos de vacancias aumenta con el recocido, aunque la variación se hace menor para tiempos de recocido mayores.

En resumen, la evolución de ambos tipos de defectos durante el tratamiento de recocido, está de acuerdo con la hipótesis de que existen vacancias libres, o pequeñas aglomeraciones de éstas, alrededor del "spike" producido por cada neutrón que interacciona con la red cristalina. Cuando la temperatura es suficientemente alta como para permitir la migración de estas vacancias, los lazos de tipo vacancia ya existentes aumentan su tamaño, se aglomeran nuevos lazos de vacancias, y los lazos de intersticiales disminuyen en tamaño y número. Es decir, que la proporción de lazos de ambos tipos depende fuertemente de una variación de temperatura posterior a la irradiación y, si el módulo propuesto es correcto, también dependería fuertemente de toda variación durante la irradiación misma. Este hecho explicaría satisfactoriamente la controversia que hemos mencionado entre los resultados de Cambridge y Stuttgart. Nuestras conclusiones están de acuerdo con los primeros trabajos sobre el tema, realizados por Makin y Manthorpe (12), y con las recientes investigaciones de Rühle y col. (13).

REFERENCIAS

1. EDMONSON, B. and WILLIAMSON, G.K. Phil. Mag. 9, 277 (1964).
2. SILCOX, J. and HIRSCH, P.B. Phil. Mag. 4, 1356 (1959).
3. RUHLE, M., WILKENS, M. and ESSMANN, U. phys. stat. sol. 11, 819 (1965).
4. DIEPERS, H. and DIEHL, J. phys. stat. sol. 16, K109 (1966).
5. WILKENS, M. and RUHLE, M. Symposium on the Nature of Small Defects Clusters, AERE Report R 5269 (1966).
6. MCINTYRE, K.G. Phil. Mag. 15, 205 (1967).
7. RUHLE, M. and WILKENS, M. Phil. Mag. 15, 1075 (1967).
8. RUHLE, M., HAUSSELMANN, F., HUBER, F. and WILKENS, M. Fourth European Conference on Electron Microscopy, Roma, 1968.
9. IPOHORSKI, M. and BROWN, L.M. Phil. Mag. 22, 931 (1970).
10. SPRING, M.S., IPOHORSKI, M. and GORINGE, M.J. radiation effects 11, 251 (1971).
11. MAKIN, M.J., WHAPHAM, A.D. and MINTER, F.J. Phil. Mag. 7, 285 (1962).
12. MAKIN, M.J. and MANTHORPE, S.A. Phil. Mag. 8, 1725 (1963).
13. RUHLE, M., HAUSSELMANN, F. and RAPP, M., phys. stat. sol. 39, 609 (1970).

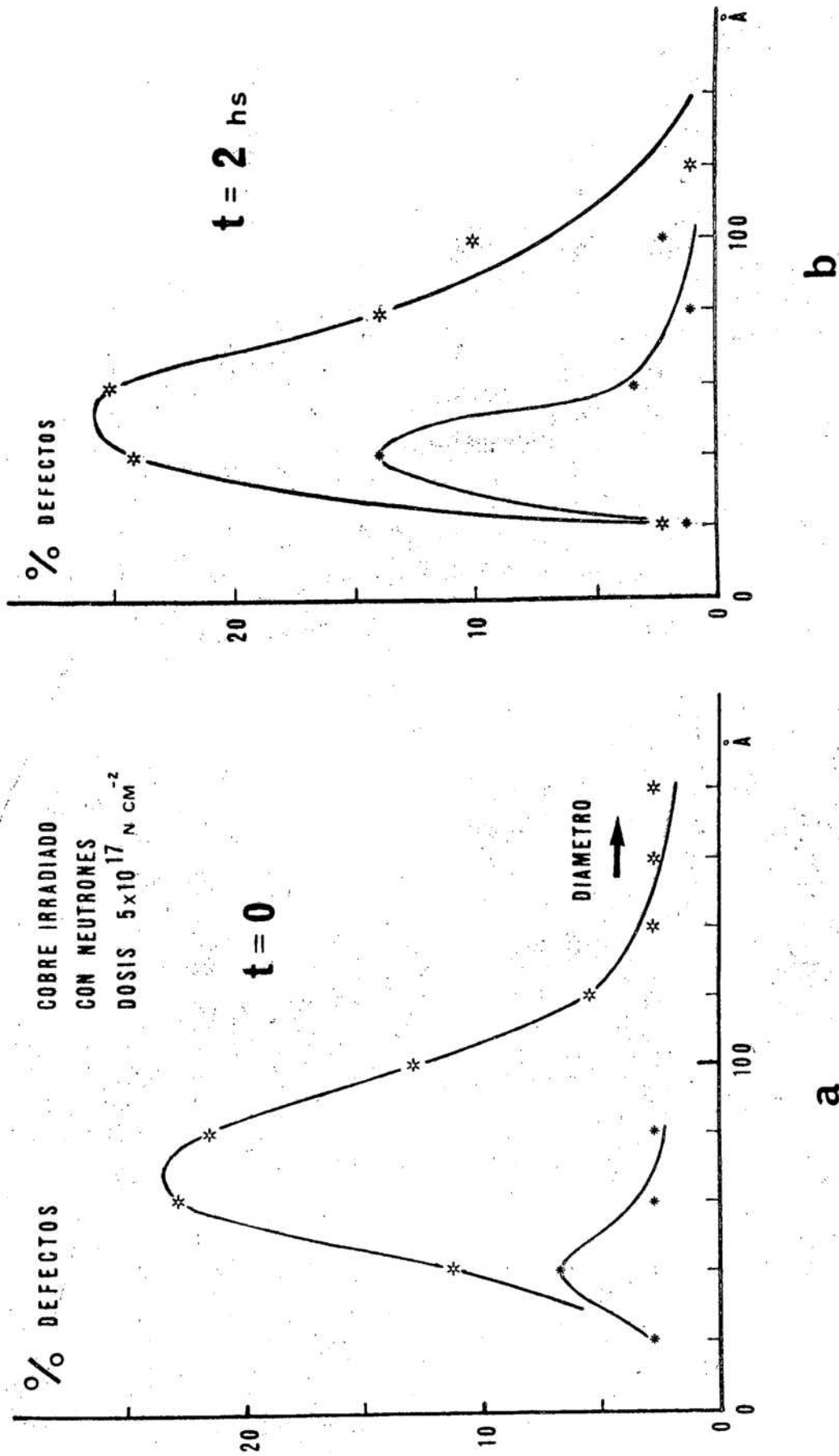


Fig. 4 - Distribución de tamaños de los lazos de dislocaciones analizados mediante la técnica de la estereomicroscopía. En todos los casos la curva superior corresponde a lazos de Frank de tipo intersticial, y la inferior a lazos de tipo vacancia.

a) Cobre irradiado con neutrones, sin recocido.

b) Idem., recocido 2 hs a 150°C.

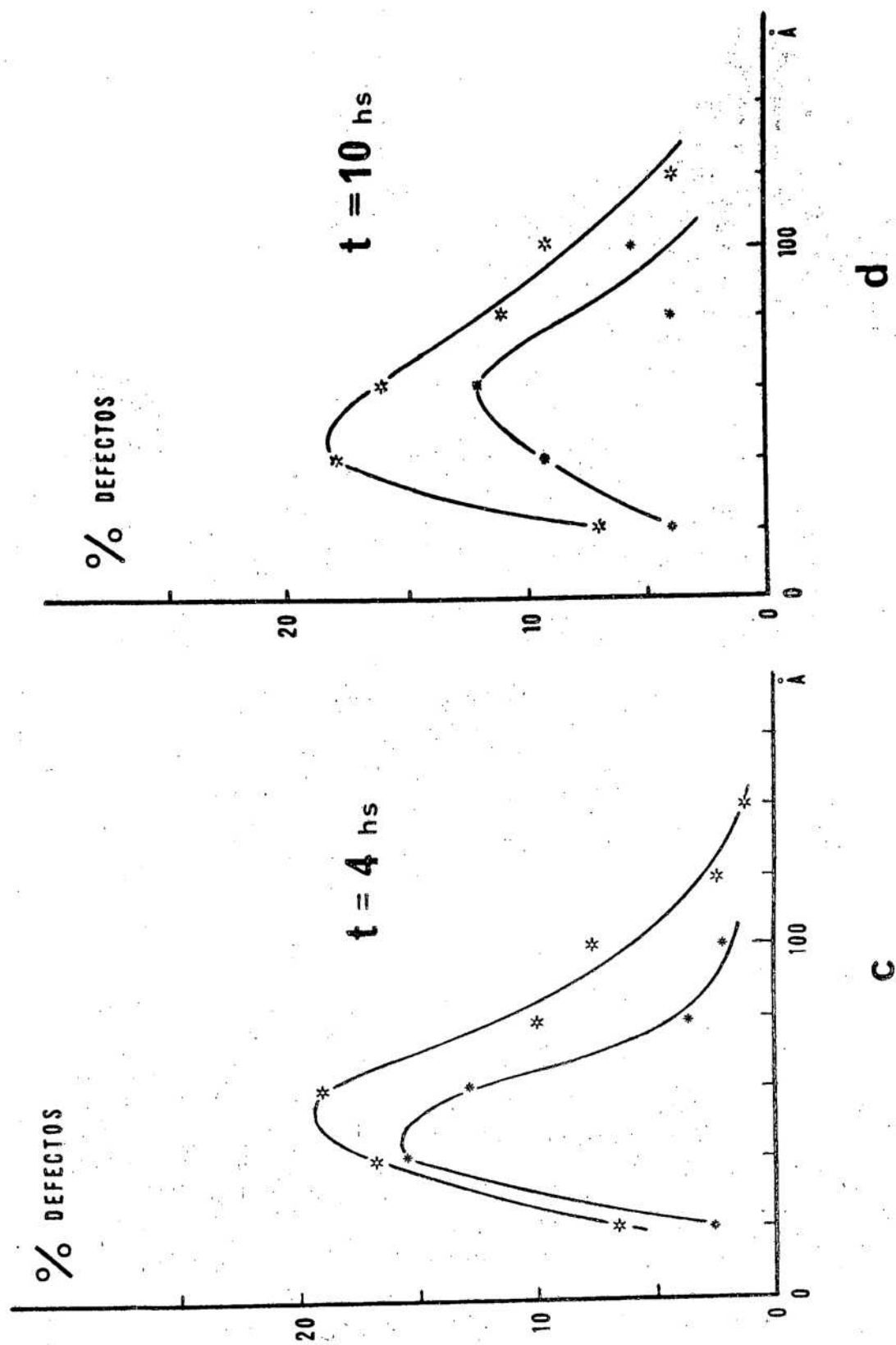


Fig. 4 - c) Cobre irradiado con neutrones, recocido 4 hs a 1500°C.
d) Idem, recocido 10 hs a 1500°C.

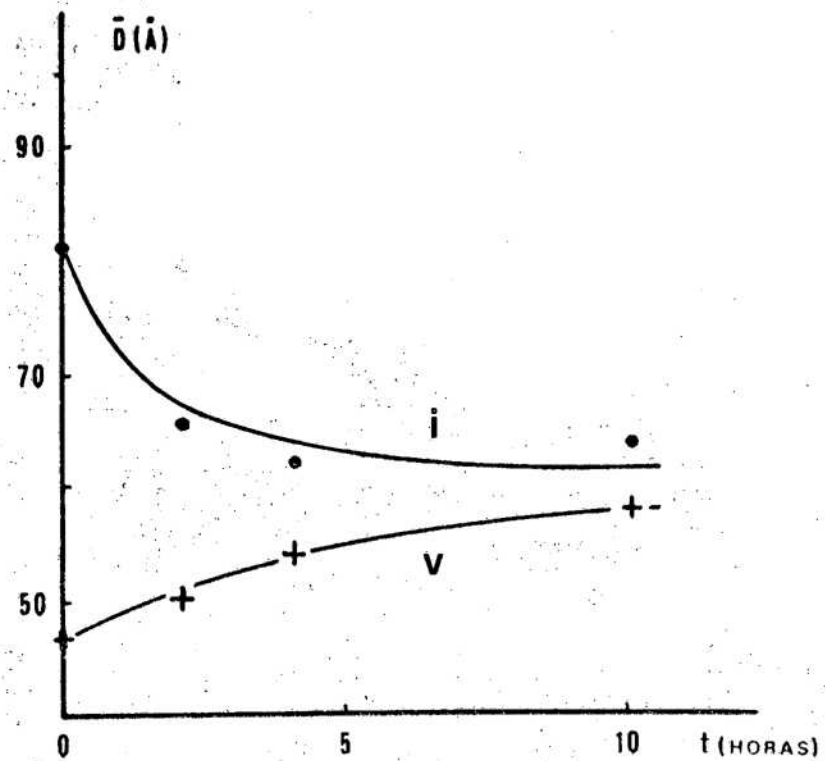


Fig. 5 - Variación del diámetro medio de los lazos de dislocaciones en función del tiempo de recocido a 1500°C . La curva superior corresponde a lazos de intersticiales, y la inferior a lazos de vacancias.