BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR BIBLIOTECA CENTRAL LUIS FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

# Tesis de Posgrado

# Recuperación de la resistividad eléctrica en tantalio deformado plásticamente a cuatro grados Kelvin

Peretti, Hernán A.

1979

### Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

#### Cita tipo APA:

Peretti, Hernán A. (1979). Recuperación de la resistividad eléctrica en tantalio deformado plásticamente a cuatro grados Kelvin. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\_1596\_Peretti.pdf

#### Cita tipo Chicago:

Peretti, Hernán A.. "Recuperación de la resistividad eléctrica en tantalio deformado plásticamente a cuatro grados Kelvin". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1979. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\_1596\_Peretti.pdf

# **EXACTAS** Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA** Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

### UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

## PECUPERACION DE LA RESISTIVIDAD ELECTRICA EN TANTALIO DEFORMADO PLASTICAMENTE A CUATRO GRADOS KELVIN

Hernán A.Peretti

1396

Trabajo de Tesis para la obtención del título de Doctor en Física

Director Científico: Prof. Dr. Manuel A. Mondino (Ecole Polytechnique Fédérale-Lausanne)

Este trabajo ha sido realizado en las instalaciones de la División Metales del Centro Atómico Bariloche y fue solve<u>n</u> tado por la Comisión Nacional de Energía Atómica.

1979





A Olga, mi esposa.

A mis padres, in memoriam



----

### **AGRADECIMIENTOS**

- Al Prof. Dr. G. Schoeck, que fue quien supirió el trabajo.
- Al Prof. Dr. M.A. Mondino, quien estando a cargo de la División Metales asumió la dirección de la presente tesis, por su valiosa orientación y constante aliento.
- A los Dres. M. Ahlers y E.J. Savino por sus comentarios sobre el manuscrito.
- A las autoridades y personal del Centro Atómico Bariloche, en particular a los profesionales y técnicos de la División Metales y de las demás dependencias que colaboraron para que se pudiera llevar a cabo este trabajo: División Bajas Temperaturas,Sec ción Criogénicos, Sección Electromecánica, Taller de Vidrio y Centro de Córputos.
- A todas aquellas personas e instituciones que de una u otra manera hicieron posible la realización de este trabajo y muy especialmente a aquellos que me alentaron durante el mismo.



# Indice

ŧ

Re	sumen			1
In	trodu	cción		4
1.	Fund	amentaci	ión	7
	1.1.	Defecto	os puntuales	7
		1.1.1.	Iquilibrio termodinámico	11
		1.1.2.	Movilidad	15
	1.2.	Produce	ción de defectos puntuales	20
		1.2.1.	Deformación plástica	20
		1.2.2.	Irradiación y templado	24
	1.3.	Detecci	ión de defectos puntuales	27
	1.4.	Resisti	ividad eléctrica residual	31 •
		1.4.1.	Recocidos isócronos e isotermos	34
	1.5.	An <b>á</b> lisi	s de curvas de recuperación	38 .
		1.5.1.	Teoría del recocido	38
		1.5.2.	Ecuación de velocidad de reacciór	47
		1.5.3.	Energía de activación	52
		1.5.4.	Cinética química; orden de reacción	56
		1.5.5.	Temperatura de etapa; su dependencia	58
	1.6.	Revisić	ón de la bibliografía	61
		1.6.1.	Un poco de historia y elección del Ta	61
		1.6.2.	Los metales B.C.C. de transición	54
		1.6.3.	La transición dúctil frágil	67
		1.6.4.	El problema de las impurezas	68
		1.6.5.	Tipos de espectros de recuperación	73
		1.6.6.	Controversia existente	77
		1.6.7.	Evidencias reclamadas a favor del modelo 1I	80
			1.6.7.1. Movimiento de dumbbells en $I_{F}$	<b>S</b> 0
			1.6.7.2. Etapa III	31. •
		1.6.9.	Evidencias reclamadas a favor del modelo 21	83
			1.6.8.1. Conversión de crowdions	3 <i>6</i>
			1.6.3.2. Etapa III	87
		1.6.9.	Conocimiento e interrogantes en B.C.C.	90

	1.7. Propósite del trabajo	96	
2.	Parte.experimental	98	
	2.1. Preparación de probetas	98	
	2.2. Medición de la resistividad	105	
	2.3. Deformación en helio líquido	106	
	2.4. Recocidos y control de la temperatura	112	
3.	Resultados	116	
	3.1. Probetas	116	
	3.2. Deformaciones	119	
	3.3. Espectros de recuperación	123	
	3.3.1. En probetas puras	123	
	3.3.2. En probetas dopadas	127	
	3.4. Cinética de la etapa observada a 275 K	130	
	3.4.1. Energía de activación	130	
	3.4.2. Problemas asociados a la cinética	134	
	3.5. Discusión general sobre la recuperación observada	155	
	3.6. Análisis cuantitativo de la cinética	167	
	3.7. Ajuste de las isotermas y discusión	186	
	3.8. Análisis de consistencia y discusión	194	
4.	Conclusiones	201	
Rei	Referencias		

RESUMEM

El estudio de los defectos puntuales es muy importante porcue ellos influyen en muchas propiedades físicas de los materiales.

Una manera de investigarlos es estudiando la recuperación de la resistividad eléctrica después de haberlos introducido en el material por deformación plástica.

Este tipo de estudio, a la par que el de daño por radiación, es imprescindible si se desean conocer las características cinéticas de los defectos producidos por ambos procesos.

En el caso de los metales B.C.C. se presentan dos di ficultades serias que son: 1) la pérdida de ductilidad al bajar la temperatura, que hace que se llegue a la ruptura frágil antes de lograr la deformación necesaria para tener efectos medibles y 2) la extrema sensibilidad a las impurezas intersticiales.

El presente trabajo es el resultado de un esfuerzo por superar estas dificultades y efectuar nuevos aportes al tema de defectos puntuales, habiéndose logrado por primera vez datos de recuperación en E.C.C. después de alto grado de deformación plástica a temperatura de h<u>e</u> lio lícuido. El desarrollo y puesta en funcionamiento de un sistema de deformación plástica a 4,2 K ha permitido el estudio de los defectos puntuales creados por deformación en alambres policristalinos de tantalio.

Las probetas fueron recocidas y purificadas en vacíos del orden de  $10^{-9}$  a  $10^{-10}$  Torr. hasta tener un cociente de resis tividad residual  $\Gamma = \rho_{273}/\rho_4$  variando entre 600 y 2.300. Algunas probetas también fueron dopadas con oxígeno (~3.000 ppm;  $\Gamma \simeq 10$ ).

Todas fueron luego deformadas plásticamente a 4 K y post<u>e</u> riormente medida la recuperación de la resistividad eléctrica residual inducida por la deformación.

La deformación de tipo laminación, fue medida por el porcentaje de estiramiento longitudinal Δℓ/ℓο y estuvo en el rango de 4% a 30%.

Mediante recocidos isocronos se investigo el espectro de recuperación entre 4 K y 540 K, encontrandose una etapa a 275 K con características de etapa III, en la cual se recupera un 25% del incremento de resistividad inicial. Otro 25% se recupera en forma contínua desde  $4^{\circ}$  K , quedando al final un 50% sin recuperar debido supu stamente n 1.3 ficic caciones.

La etapa encontrada corresponde a la observada por Faber (1973) luego de irradiar con electrones de 3 MeV, con la d<u>i</u> ferencia de que aparece ya desplazada hacia las bajas temp<u>e</u> raturas, no siendo posible observar corrimiento con la deformación para el rango de deformaciones investigado,

En las probetas dopadas, en cambio, se observa que la etapa se desplaza hacia las bajas temperaturas y aparece una subetapa anterior a la etapa principal. En este caso el corrimiento tampoco depende de la deformación.

Mediante recocidos isotórmicos se estudió la cinética del proceso de recuperación observado. El mótodo del cambio de pendiente arrojó un valor para la energía de activación de  $0,71 \text{ eV} \pm 0,03 \text{ eV}$  y el número de saltos estimado fue del o<u>r</u> den de 10<sup>4</sup>. Se concluye entonces que la etapa observada a 275 K se relaciona con la migración libre de largo alcance de un defecto intrínseco generado tanto por la deformación plá<u>s</u> tica como por la irradiación.

En cuanto a la identificación del defecto, es sabido oue las mediciones do resistividad después de la deformación o la irradiación, por sí solas, no permiten decidir cuál es el tipo de defecto responsable de la etapa y es necesario apelar a otras fuentes de información. En prin cipio es esperable observar dos etapas correspondientes a migración libre: una debida a la configuración estable del autointersticial y otra debida a la monovacancia.

Fvidencias sobre movilidad de vacancias en tantalio provienen de recientes experimentos de anicuilación de po sitrones (que dan datos sobre energías de formación de mo novacancias) y de datos de autodifusión (de los cuales se obtiene la suma de las energías de migración y formación). Paier et al.(1977) concluyen que sus experimentos de aniquilación de positrones no son compatibles con la migración de vacancias en la "etapa III", ya que esto debería ocurrir a temperaturas más altas ( $\sim$ 700 %).

Sobre la base de las evidencias disponibles, se atrib<u>u</u> ye la etapa observada a la migración del autointersticial con una entalpía de migración  $H_T^{N}=(0,71 \pm 0,03)$  eV.

Finalmente, en la suposición de oue después de la deformación cuedan dos tipos de sumideros: unos saturables constituidos por las vacancias (inmóviles) y otros no saturables, como son las líneas de dislocaciones e impurezas, se hace un análisis cuantitativo de la cinética mediante un tratamiento simple desde el punto de vista de la teoría de velocidad de reacción. Aunque el problema así planteado no admite solución analítica en forma cerrada, se desarrolló un método de ajuste de datos que resultó satisfactorio, dado que la dispersión de los ajustes estuvo entre el 1% y el 11% y los valores de los parámetros resultantes en dichos ajustes en relación con los demás datos de los experi mentos aparecen autoconsistentes.

#### INTRODUCCION

El presente trabajo se halla encuadrado dentro del campo de estudio de los defectos puntuales y tiene por finalidad contribuir a esclarecer el conocimiento que se tiene sobre las propiedades de dichos defectos, especialmente en las r<u>e</u> des cristalinas B.C.C. a la cual pertenece el material en cuestión.

Como es sabido, toda red cristalina real difiere del mode lo ideal en una variedad de imperfecciones. Estos defectos estructurales son los que rigen muchas de las propiedades  $f_{\underline{i}}$ sicas de los materiales, generalmente muy interesantes.

Por eso es muy importante su estudio y también es acertado pensar que los llamados "defectos" son más bien "aquello que le falta a un cristal perfecto para comportarse como real, más que aquello que le impide a uno real ser perfecto" (Quéré 1967).

Muchas de estas imperfecciones, tales como átomos de imp<u>u</u> rezas, dislocaciones, bordes de grano, fallas de apilamiento, etc, se producen durante la preparación, tratamiento y manip<u>u</u> lado del cristal.

Se puede hacer una primer clasificación de los defectos estructurales de la red cristalina separándolos en defectos extendidos y puntuales.

Los defectos extendidos son perturbaciones en el arreglo periódico de la red, que se extienden a lo largo de muchos espacios interatómicos; se deben a accidentes en el crecimie<u>n</u> to y no están en equilibrio termodinámico. Un ejemplo típico de ellos es la superficie exterior de un cristal donde el crecimiento se ha interrumpido.

Los defectos puntuales, a diferencia de aquellos, son irr<u>e</u> gularidades de la red que ocupan dimensiones atómicas y se h<u>a</u> llan ademas en equilibrio termodinámico en todo cristal.

Esto último es muy importante y significa que a una dada temperatura, independientemente de lo bien que haya sido cr<u>e</u> cido el cristal, existe una concentración de defectos puntu<u>a</u> les presentes en equilibrio, regida por las leyes de la termodinámica.

Por esto los defectos puntuales, que son las imperfecciones más simples, forman por sí solos una clase muy importante de defectos. En consecuencia, el conocimiento de sus propiedades en los metales es necesario para una mayor compren sión de la ciencia de materiales.

En los próximos párrafos co desarrollarán con más detalle las cuestiones relacionadas con los defectos puntuales y las técnicas usadas en el trabajo; sin embargo, a modo de introducción se dará a continuación una idea del plan general del mismo.

La técnica elegida para realizar este estudio consiste en introducir defectos en un metal mediante deformación plástica. Esto se hace a una temperatura suficientemente baja, tal que la activación térmica no alcance a permitir la migración de los defectos, evitando así su rápida desaparición por el encuentro con otro tipo de defecto que actúe como trampa o sumidero.

Se consigue así tener un exceso en la concentración de defectos puntuales, la cual sobrepasa el valor de equilibrio termodinámico; es decir, se tiene una sobresaturación de d<u>e</u> fectos en estado metaestable.

Ese aumento en la concentración de defectos se traduce en un incremento de la resistividad eléctrica residual, que es la propiedad física posible de ser medida.

Sometiendo luego a la probeta deformada a una serie de tratamientos térmicos adecuados (más adelante se explicarán en detalle), y siguiendo la evolución de la resistividad eléctrica residual, se observa que en determinado rango de temperatura parte del incremento de resistividad debido a la deformación va desapareciendo.

Se dice entonces que la resistividad se recupera.

Generalmente en la recuperación de la resistividad se di<u>s</u> tinguen <u>etapas</u>, que son zonas donde la recuperación es más pronunciada.

El hecho que se observen etapas de recuperación en meta-

les en los que por algún modo se han introducido defectos,así como el hecho que ello ocurra en rangos de temperatura en los que se sabe que no puede ocurrir ningún otro fenómeno que tam bién afecte la resistividad (tal como p. ej. movimiento de dislocaciones, recristalización, etc), permite asociar las etapas a procesos térmicamente activados relacionados con la migración y aniquilamiento de los defectos puntuales.

Por lo tanto el estudio del espectro de recuperación de la resistividad eléctrica permite obtener información sobre los defectos puntuales en forma indirecta.

La interpretación de las etapas no siempre es fáril ni con cluyente; a veces es necesario complementar la información con otro tipo de experimentos. Sin embargo, es un aporte muy importante como herramienta de investigación en el tema.

La manera como se orienta el estudio mediante la recuper<u>a</u> ción de la resistividad es la siguiente: primeramente se tr<u>a</u> ta de localizar el rango de temperatura de las posibles etapas.

Una vez localizada una de ellas, el nudo de la cuestión consiste en determinar cual o cuales son los defectos invol<u>u</u> crados y que tipo de proceso es el que tiene lugar.

Como se ha de explicar en los párrafos siguientes, adecuan do convenientemente los tratamientos térmicos, las mediciones de resistividad eléctrica permiten obtener suficiente informa ción como para probar si el modelo que se concibe para descri bir el fenómeno lo hace ajustadamente o no, y así poder especular sobre los mecanismos atomísticos en los procesos de recu peración.

### **1.** FUNDAMENTACION

### 1.1. Defectos Puntuales

En un criscal perfecto los átomos oscilan por activa ción térmica alrededor de posiciones de equilibrio llamadas sitios de la red, los cuales forman un arreglo totalmente p<u>e</u> riódico.

Los defectos puntuales <u>más simples son la vacancia</u> y el <u>intersticial</u> (Damask y Dienes 1963, Quere 1967).

La vacancia es la ausencia de un átomo en un sitio de la red mientras que el intersticial es la ubicación de un átomo extra en un lugar que no es sitio de la red, es decir, que no encaja en el arreglo periódico (figura Nº 1).

Estos son los llamados defectos puntuales <u>intrînse-</u> <u>cos</u> pues se trata de átomos del mismo material; si fueran átomos distintos, ya sea en sitios de la red o en posiciones intersticiales se llamarían defectos puntuales <u>extrínsecos</u>. Es decir que los átomos de impurezas de tipo substitucional o intersticial también entran en la categoría de defectos puntuales pues también afectan la red perfecta alrededor de un único sitio de la red.

No obstante, en adelante, a menos que se haga expresa referencia a impurezas, al hablar de defectos puntuales se tratará solamente de los intrínsecos.

Como ya se ha dicho, una característica muy importan te de los defectos puntuales es que existen en todo cristal en estado de <u>equilibrio termodinámico</u>, cosa que no ocurre con otro tipo de defectos como p. ej. las dislocaciones, fallas de apilamiento o bordes de grano.

Otra característica importante es la posibilidad de migrar debido a la activación térmica; esto significa que los defectos puntuales presentan una <u>movilidad</u> que depende de la temperatura.

Según la estructura cristalina de que se trate, puede haber distintos tipos y cantidad de sitios intersticiales por cada celda de la red.



En los metales BCC, por ejemplo, hay por cada átomo de la red, tres sitios intersticiales de tipo octahédrico y seis de tipo tetrahédrico (ver figura 2).

También está la configuración de intersticial disociado, en la cual el defecto se separa en dos medios inters ticiales cuyo centro de gravedad está en un sitio de la red. Dentro de este tipo está el llamado "dumbell" que es un intersticial disociado en la dirección <100> y el llamado "crowdion" que es un intersticial a lo largo de una dirección compacta, por ejemplo la <111>.

También los defectos puntuales pueden agruparse para formar divacancias o diintersticiales, o bien conglomerados de defectos cuya estabilidad dependerá de las energías de l<u>i</u> gadura.

En los párrafos siguientes se resumen los aspectos más importantes del equilibrio termodinámico y de la mobil<u>i</u> dad de defectos puntuales.

1



1.1.1. Equilibrio termodinámico

Los defectos puntuales (Damask y Dienes 1963,Quéré 1967) tienen asociada una <u>energía de formación</u>  $E_F$ , que repr<u>e</u> senta la energía necesaria para crear cl defecto en la red cristalina, así como un <u>volumen de formación</u>  $V_F$ , que es el cambio de volumen en la red debido a la presencia del defecto.

Se tiene por lo tanto una <u>entalpía</u> <u>de formación</u> asociada al defecto igual a:

$$H_F = E_F + PV_F$$

donde P es la presión. Como el orden de magnitud de V<sub>F</sub> es el de los volúmenes atómicos ( $\sim 20 \text{ Å}^3$ ) el término PV<sub>F</sub> a presión atmosférica resulta del orden de 10<sup>-5</sup> eV y puede ser despr<u>e</u> ciado frente a E<sub>F</sub> que es del orden de los eV, salvo que las presiones sean muy elevadas. Mientras esto último no ocurra, será equivalente confundir energías con entalpías.

También existe una variación de entropía en un cristal debido a la presencia del defecto, que se descompone en la suma de dos términos: la entropía de configuración  $S_c$  y la de formación  $S_F$ . La primera se origina en la diversidad de maneras de distribuir un cierto número de defectos en la red, y es por lo tanto función de la concentración de defectos C.

El otro término es la variación de entropía total de formación sin tener en cuenta la de configuración; provi<u>e</u> ne principalmente del cambio de los modos de vibración de la red y en primera aproximación depende poco de la concentración de defectos.

Por lo tanto el cambio de entalpía libre de una red donde se introduce una concentración C de defectos es:

$$G = N C H_F - T S_C - N C T S_F$$

donde N es el número de átomos del cristal considerado. En esta expresión se está suponiendo que C es suficientemente p<u>e</u> queño como para poder despreciar la energía de interacción entre los defectos, lo cual permite escribir la variación de entalpía como N C H .

Evaluando la entropía configuracional en función de la concentración (Quéré 1967) se llega a:

 $S_{c} = - Nk \{ClnC + (1-C)ln(1-C)\}$ 

S<sub>c</sub> es siempre positivo pues es C<1.

Se puede ver que G en función de C pasa por un mín<u>i</u> mo que corresponde a un estado de equilibrio termodinámico. La concentración de defectos en equilibrio resulta de imponer la condición:

 $\partial G / \partial C = 0$ 

Suponiendo baja concentración, es decir C<<1, la concentración de equilibrio resulta:

 $C \simeq A \exp(-H_F/kT)$ 

donde  $A=\exp(S_F/k)$  se lo llama factor preexponencial, no depende de la temperatura\*y es poco diferente de la unidad.

Los órdenes de magnitud de  $H_F$  para vacancias son de 1 eV y para intersticiales de  $5eV_*^{**}$ Evaluando las concentraciones respectivas para un cristal a temperatura T=1200 K r<u>e</u> sulta kT = 0,1 eV y las concentraciones de vacancias C<sub>V</sub> y de intersticiales C<sub>T</sub> resultan:

> $C_V \approx \exp(-10) \approx 4 \cdot 10^{-5}$  $C_I \approx \exp(-50) \approx 10^{-22}$

Se concluye que de estos dos, los mas acc<u>e</u> sibles a los experimentos en estado de equilibrio termodinámico a temperaturas cercanas al punto de fusión son las vaca<u>n</u> cias, pues las concentraciones de intersticiales son despreciables.

```
* (Siempre que S<sub>F</sub> no dependa de la temperatura)
** Quéré 1967.
```

Vemos también que la aproximación hecha de que es C<<1 queda justificada.

En lo anterior se ha supuesto que en cada sitio hay una sola posición para cada defecto; esto se cumple para las vacancias, pero para los intersticiales, que tienen varias configuraciones posibles, así como para las divacancias, trivacancias o conglomerados de defectos (clusters), la entropía de configuración se calcula teniendo en cuenta el número de maneras posibles de distribuir qNC defectos en N sitios, donde q es el número de orientaciones posibles del defecto por cada lugar normal de la red.

El resultado que se obtiene es el mismo hallado a<u>n</u> tes, pero multiplicado por el factor q. Es decir:

$$C = q A \exp (-H_r/kT)$$

Para el caso de una divacancia (o un diintersticial) tendremos, si suponemos siempre A = 1:

$$C_2 = q_2 \exp (H_2/kT)$$

donde llamamos  $C_2$  la concentración de las divacancias,  $q_2$  es el número de distintas orientaciones posibles y  $H_2$  la entalpía de formación de la divacancia. Expresado esta última en términos de la entalpía de ligadura de la divacancia  $L_2$  y de la entalpía de una vacancia  $H_1$ , tenemos:

$$H_2 = 2H_1 - L_2$$

con lo cual resulta:

$$C_2 \simeq q_2 C_1^2 \exp(L_2/kT)$$

Analogamente para la trivacancia tenemos:

$$H_3 = 3H_1 - L_2 - L_3$$

con lo cual resulta:

$$C_3 \approx q_3 C_1^3 \exp (L_2/kT) \exp (L_3/kT)$$

En el caso general de cin conglomerado de N defectos puntuales tendremos

N	L2+ L3+ ++LN	10.00
N C1 CXP	k -	IP44

donde  $q_N$  es el número de orientaciones independientes del conglomerado y  $L_{2,2}, L_3, L_4, L_N$  son las entalpías de ligedura incrementales.

1.1.2. Movilidad

Un defecto en una posición de equili**b**rio está sep<u>a</u> rado de una posición vecina equivalente por una barrera de energía. Por activación térmica el defecto puede llegar a t<u>e</u> ner la energía necesaria para sobrepasar la barrera y de ese modo migrar.

En el caso de la vacancia, algún átomo vecino salta y ocupa el lugar de aquella dejando a su vez una vacancia, lo cual es equivalente a que la vacancia haya migrado en espa cio interatómico. Análogamente, en el caso del intersticial disociado, la migración del defecto se produce por un mecanismo de reemplazos sucesivos en los que van saltando átomos dis tintos, es decir que lo que migra es el defecto en sí y no el mismo átomo que lo constituye.

Si la **entalpía libre de la barrer**a **e**sG<sub>M</sub>, la frecuencia de salto ν del defecto en una dirección dada es:

$$v = v_{\circ} \exp (-G_{M}/kT) = v_{\circ} \exp (S_{M}/k) \exp \left(-\frac{H_{M}}{kT}\right)$$

donde v. representa el número de veces por segundo que el d<u>e</u> fecto ataca la barrera y el factor exponencial da la probabilidad de que tenga energía suficiente para sobrepasarla.

 $H_M$  y S<sub>M</sub> son las diferencias de entalpía y de entropía entre el punto más alto de la barrera y el punto de part<u>i</u> da.

Teniendo en cuenta que puede haber Z direcciones posibles de salto equivalentes en energía (para el caso de la vacancia Z es el número de coordinación), y siendo

$$H_M = E_M + P v_M \approx E_M$$

nos queda:

$$\omega = Z v_{o} B \exp (-E_{M}/kT)$$

donde es B =  $\exp(S_M/k)$ 

En esta expresión de la frecuencia de salto se supo

ne que los saltos sucesivos son independientes unos de otros. Para que esto sea así es necesario que la energía cinética del defecto al final del salto (que por lo menos es igual a  $E_M$ ), sea inmediatamente disipada en la red.

La frecuencia de salto, basada en el equilibrio té<u>r</u> mico entre el estado normal y el estado activado, puede ser aplicada a la migración del exceso de defectos en el cristal cuando su concentración está por encima de la de equilibrio termodinámico.

El resultado al que se llega es que la concentración de defectos satisface una ecuación de difusión, que p<u>a</u> ra el caso unidimensional es (Quere 1967):

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$

con D =  $\gamma a^2 v$  y donde a es el parámetro de red.

El factor geométrico  $\gamma$  difiere poco de la unidad y depende de la red cristalina y del defecto considerado.

Esto vale tanto para vacancias como para intersticiales, debiéndose en cada caso considerar la frecuencia de salto correspondiente.

Un caso importante es la migración de vacancias por su relación con la autodifusión, es decir la migración dentro de un cristal de los mismos átomos que forman la red.

Uno de los mecanismos para que se produzca autodifusión es el debido a vacancias; la migración de los átomos se produce por el salto hacia una vacancia vecina. Por lo tanto la probabilidad de migración del átomo es proporcio nal a la concentración de vacancias y a la frecuencia de sal to. Entonces la frecuencia de salto para la autodifusión de un átomo  $v_A$  es:

$$v_A = f v C_V$$

 $C_{\rm W}$  es la concentración de vacancias.

El factor f proviene del hecho de que la migración de un átomo hacia cualquiera de los sitios vecinos ocupados por una vacancia, no es completamente aleatorio. Hay una cha<u>n</u> ce mayor que el defecto "rebote" y vuelva a la vacancia dej<u>a</u> da en su salto anterior, antes de que salte hacia otra de las vacancias vecinas. Es decir que los saltos del átomo que autodifunde, contrariamente a la migración de vacancias, están correlacionados, y esto tiende a disminuir la difusión. El factor de correlación f es un número menor que la unidad.

El coeficiente de autodifusión está dado por:

$$D_A = \gamma f a^2 v_A$$

Lo importante es que resulta:

$$D_{\Lambda} \propto \exp \{-(E_{F} + E_{M})/kT\}$$

Es decir que se tiene una relación de Arrhenius:

$$D_{\Delta} = D_{O} \exp(-Q/kT)$$

donde la energía de activación para la autodifusión es la suma de las energías de formación y de migración de las vacancias.

0 sea:

 $Q = E_F + E_M$ 

Es importante notar que para que ocurra la autodifusión no es necesario que haya gradientes de concentración de defectos, sino que solamente os magesario que haya una concentración de vacancias en equilibrio termodinámico.

La verificación experimental de la última igualdad, por mediciones independientes de Q,  $E_F$  y  $E_M$ , se dá en los metales F.C.C. y significa que el mecanismo de vacancias en la autodifusión es preponderante.

Dicha ecuación es importante pues permite estimar uno de los valeres conociendo los otros dos; generalmente se pueden determinar Q y  $E_F$  y, suponiendo mecanismo de vacancias, estimar  $E_M$ . Valores típicos de energías de activación de autodifusión y de formación de vacancias obtenidos experimenta<u>l</u> mente, así como energías de migración obtenidas por difere<u>n</u> cia, se pueden observar en la tabla N°I (Kimura y Madding 1971).

Las divacancias son más **novile**s que las vacancias, es decir que su energía de migración es más baja (del orden de 0,3eV menor en los metales nobles). Esto se debe a que cuando la divacancia se mueve, el átomo que es vecino próximo común a las dos vacancias, salta a alguna de ellas y esto se vé favorecido por la relajación de la red alrededor de la divacancia, que es mayor que en la,vacancia.

En los metales B.C.C., la situación es algo diferente pues para migrar, la divacancia, puede adoptar una configuración que utilice un sitio no vecino próximo, sino segundo vecino próximo. También el carácter de la ligadura atómica es parcialmente direccional.

Las trivacancias y más aún los conglomerados de más de tres vacancias, tienen menos movilidad, dado que para m<u>i</u> grar deben ir cambiando de configuración y esto requiere más de dos saltos atómicos.

### TABLA N°I

Metal	Q (eV)	E <sub>F</sub> (eV)	E <sub>M</sub> (=Q-E <sub>F</sub> ) (eV)
Лu	1,84	0.96	0,88
Ag	1,92	1,09	0,83
Cu	2,05	1,1	0,95
A1	1,48	0,76	0,72
!	<u> </u>		·

Energías de activación para la autodifusión Q y energías de formación  $E_F$  y de migración  $E_M$  de vacancias en algunos metales F.C.C. (Kimura y Madding 1971).

I

ł

1

### 1.2. Producción de defectos puntuales

Las principales maneras de introducir defectos puntuales en concentraciones superiores a la de equilibrio son: por <u>templado</u> (Kimura y Madding 1971), por irradiación con partículas de alta energía (Thompson 1969) y por <u>deformación</u> <u>plástica</u> (Seeger 1958). Veamos en primer tórmino esta última manera, que es la empleada en el presente trabajo.

### 1.2.1. Deformación plástica

La deformación plástica de un metal dá por resultado un aumento de la densidad de dislocaciones y al mismo tiempo la creación de defectos puntuales.

En efecto, en los metales existe normalmente una cierta densidad de dislocaciones que varía entre  $10^6$  líneas/ cm<sup>2</sup>en un monocristal crecido con cuidado de no tensionarlo, y  $10^{12}$  líneas/cm<sup>2</sup>en un policristal muy deformado. Estos defectos, que no son puntuales sino lineales, son los respons<u>a</u> bles de que en los metales pueda haber deformación plástica (Cottrell 1953). Durante la misma, debido a la tensión aplic<u>a</u> da, las dislocaciones no solamente se mueven sino que se mu<u>l</u> tiplican, pues se activan fuentes que crean nuevas dislocaciones.

Es entonces, en el movimiento y entrecruce de di<u>s</u> locaciones que se dá lugar a la formación de defectos puntu<u>a</u>les.

Hay varios modelos que dan cuenta de la producción tanto de vacancias como de intersticiales en deformación plástica por mecanismo de dislocaciones (ver "review" de A. van den Beukel para metales F.C.C. (van den Beukel 1969)), pero aún no está claro cual es realmente el mecanismo ni la configuración de defectos que se obtiene y menos aún en met<u>a</u> les B.C.C.

Los dos principales mecanismos propuestos son: a) el aniquilamiento de dos dislocaciones de borde paralelas de signo opuesto con planos de deslizamiento separados por al menos un plano atómico; y b) el movimiento no conse<u>r</u> vativo de los llamados "jogs" en dislocaciones de hélice (D<u>a</u> mask y Dienes 1963).

El primero está ilustrado en las figuras N° 3 a), b) y c), donde se puede observar que, según sea la distancia entre las dos dislocaciones de borde que se juntan, los dos extra planos parciales quedan formando un plapo entero completo o bien con una fila de defectos del mismo tipo, perpe<u>n</u> dicular al plano del dibujo en el punto X.

El otro mecanismo consiste en lo siguiente: los "jogs" en una dislocación de hélice son, geométricamente, cortos segmentos de dislocación de borde cuyo plano de desl<u>i</u> zamiento es distinto al de aquella. Por lo tanto, cuando la dislocación se mueve, los "jogs" deben moverse de una manera no conservativa para seguir a la dislocación, dando origen a defectos puntuales de un determinado tipo que depende del signo de la dislocación y de la dirección del movimiento (ver figura N°4).

Estos mecanismos "fundamentales" de formación de de fectos puntuales en los que se basan los modelos propuestos, están bien establecidos geométricamente, pero las teorías no pueden predecir cuantos defectos de cada especia se producen en determinadas condiciones. Esto es un problema muy difícil porque el número y el comportamiento de las dislocaciones que se mueven depende de manera complicada de la temperatura y de la velocidad de deformación así como de otras condicio nes del espécimen. Sólo en algunos casos simples es posible hacer estimaciones teóricas.

De todos los modelos disponibles, el más satisfa<u>c</u> torio en vista del acuerdo con resultados experimentales es el de Saada (1960), el cual predice que la concentración de defectos puntuales producida es proporcional al trabajo efe<u>c</u> tuado.



Figura 3

Producción de defectos puntuales por aniquilación de dos dislocaciones de borde paralelas de signo opuesto: a) Planos de deslizamiento coincidentes: se restituye la red perfecta. b) y c) Idem separados por un plano atómico: producen vacancias e intersticiales respect<u>i</u> vamente.



# Figura 4

Movimiento no conservativo de un "jog" en una dislocación de hélice que da origen a defectos puntuales. É: vector de Burgers; v: velocidad de la dislocación. Irradiando con partículas de alta energía (electrones, neutrones, deuterones...) se producen vacancias e intersticiales. Los átomos deben recibir una energía mayor que cierta energía umbral  $E_u$  (del orden de los 10 eV.) para que por colisión sean sacados de la red dejando una vacancia y ubicándose en posición intersticial.  $E_u$  es función de las direcciones cristalográficas y ha sido determinada experime<u>n</u> talmente para el Ta (Jung y Schilling 1972), entre otros.\*

La distribución geométrica de los defectos puntuales en el interior de la red cristalina depende fuertemente de la energía que recibe el primer átomo chocado.

Las energías transmitidas por <u>electrones</u> de energía inferiora 3 MeV son débiles. El átomo eyectado no se sitúa directamente en posición intersticial sino que golpea un át<u>o</u> mo vecino; puede desplazarlo y formar una divacancia o bien reemplazarlo; en ese caso puede haber un proceso de colisi<u>o</u> nes y reemplazos sucesivos a lo largo de una línea densa del cristal.

Una simulación interesante de esos procesos ha sido realizada por Erginsoy, Vineyard y Englert (1964) para el hierro, por ejemplo un átomo primario de 55 eV creará, por una serie de choques focalizados, un intersticial a 125 Å de su vacancia madre (50 distancias atómicas).

Irradiando con <u>neutrones</u>, la energía transmitida se extiende de 1 KeV a 1 MeV, y el número medio de átomos de<u>s</u> plazados es ya importante, por ejemplo es del orden de 400 para el hierro con un neutrón de un MeV. Los cálculos efectu<u>a</u> dos por Beeler (1966) muestran que el defecto final está constituído por una zona desnuda donde el 40% de las vacancias están aglomeradas, la mayor parte de los intersticiales aislados rodeando esa zona.

Este resultado ha sido confirmado experimentalmente por Seidman (1972) en tungsteno con microscopía de emisión de iones.

\* Ver p.ej. Vajda (1977) y Yoshida y Urban (1977).

El <u>templado</u> consiste en retener a una temperatura dada una concentración de defectos mayor que la que corresponde al equilibrio termodinámico a dicha temperatura. Se parte del espécimen a una temperatura más alta, llamada <u>temperatura de templado</u>, a la cual la concentración de defectos en equilibrio es mayor, y se lo enfría rápidamente de modo de que no haya tiempo suficiente para que por difsuión la concentración de defectos varie apreciablemente, obteniénd<u>o</u> se así un exceso en la concentración de defectos a la temperatura final. Dicha temperatura debe ser suficientemente baja como para que por difusión la concentración de defectos prácticamente no varie y permita efectuar las mediciones n<u>e</u> cesarias.

Un punto importante es que la técnica de templado solamente permite estudiar <u>vacancias</u> ya que el alto valor de la energía de formación  $E_f$  del intersticial hace que aún a temperaturas cercanas al punto de fusión, la concentración de intersticiales sea despreciable, mientras que para las v<u>a</u> cancias resulta del orden de 10<sup>-4</sup> (concentración atómica) y es posible medirla. (cfr.sec.1.1.1.)

Siendo la concentración de vacancias a la temperatura de templado proporcional a  $\exp(-E_f/kT)$ , graficando el logaritmo de una propiedad física proporcional a la concentración de defectos (por ejemplo la resistividad eléctrica residual, que más adelante se verá con más detalle) en función de la inversa de la temperatura de templado, se obtienen rectas de pendiente  $E_f/k$ , con lo cual se puede conocer  $E_f$ .

Otro punto muy importante en el templado es la velocidad con que se baja la temperatura del espécimen, llama da velocidad de templado, pues si se quiere lograr retener un exceso de concentración de vacancias es necesario contar con velocidades rápidas. Por ejemplo, si se quisiera templar vacancias en tiempos del orden de lo que tarda la vacancia en dar un salto, se necesitarían velocidades de templado del or den de  $10^{11}$  grados C/seg. Las máximas velocidades que se con siguen con las técnicas comunes son del orden de  $10^4$  a  $10^5$ 

grados C/seq. Aún así se consigue retener la mayor parte de las vacancias y se comprueba que el número promedio de saltos antes de llegar a un sumidero (principalmente dislocaci<u>o</u> nes) es del orden de  $10^8$  (Kimura y Madding 1971).

Una dificultad importante surge cuando el material es facilmente contaminado con impurezas a la temperatura de templado y se requiere trabajar en atmósferas especiales. Pa ra los metales refractarios altamente reactivos como W y Mo se ha desarrollado una técnica (H. Schults 1964b,1965) util<u>i</u> zando helio II en la fase superfluida (debajo de 2,19 K) que es un líquido cuántico de <u>u</u>y alta conductividad térmica. Lo principal de esta técnica es que provee una atmósfera muy p<u>u</u> ra, calentamiento uniforme (sin burbujeo) y la medición de resistividad se puede hacer inmediatamente. 1.3. Detección de defectos puntuales

Se distinguen tres grupos de propiedades físicas que sirven para estudiar defectos puntuales:

- a) Aquellas que son proporcionales a la concentración, por ejemplo el incremento de la resistividad eléctrica, la energía acumulada, la medición simultánea de parámetro de red y dilatación...
- b) Las que son selectivas y proporcionales a la concentración de un tipo de defecto: la fricción interna, la rel<u>a</u> jación magnética...
- c) Las que dependen de la concentración media de defectos y de su distribución en la red: anclaje de dislocaciones, límite elástico...

La técnica utilizada en el presente trabajo es la que usa la resistividad eléctrica como propiedad sensible a la concentración de defectos.

Al tener un exceso en dicha concentración respecto de la de equilibrio termodinpamico, existe una "fuerza de emp<u>u</u> je" (driving force) para reducir la concentración al valor de equilibrio.

Los defectos en exceso pueden desaparecer por dos m<u>e</u> canismos diferentes, por migración a sumideros o por recombinación (vacancia con intersticial).

El proceso de desaparizión de defectos en un cristal supersaturado se llama "recocido" (annealing),

El modo de estudiar los defectos consiste en dar lugar a que, por activación térmica, ocurran procesos de migra ción y aniquilamiento. Calentando el espécimen se llega a cierta temperatura en la cual se produce una disminución de la resistividad eléctrica debido a los defectos que han desa parecido y se dice entonces que la resistividad se ha recupe rado.

El hecho de que un número suficiente de defectos sea experimentalmente observable en un lapso de filmpo razonable, depende de su rovilidad. La movilidad de los defectos puntu<u>a</u>
les crece ràpidamente con la temperatura y siempre se puede encontrar un intervalo de tiempo adecuado para observar la desaparición del defecto.

La frecuencia de salto de los defectos está dada por la expresión (cfr. sección 1.1.2.)

$$v = Zv_c \exp(-E_m/kT)$$

donde  $v_0 = 10^{13}$  seg.<sup>-1</sup> es la frecuencia de Einstein, E<sub>m</sub> es la energía de activación de migración, k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y Z el número de coordinación.

Siendo las energías distintas para cada tipo de defecto, las temperaturas a las que se observan procesos de r<u>e</u> cuperación son también distintas. Se pueden tener entonces espectros de recuperación en que los procesos aparecen separados en temperatura.

Conociendo  $E_m$  se puede estimar la temperatura a la que se espera observar la recuperación (y viceversa), imponiendo en la expresión anterior que la frecuencia v sea del orden de un salto por segundo, con lo que resulta:

## $kT \approx E_m/30$ .

Hay dos tipos principales de tratamientos térmicos que se usan para estudiar la recuperación de la resistividad: los recocidos <u>isócronos</u> y los <u>isotermos</u>. Ambos se explican en d<u>e</u> talle en un parrafo aparte y como se verá, los recocidos is<u>ó</u> cronos permiten la localización en temperatura de los procesos de recuperación, que se manifiestan como bajadas más o menos bruscas de la resistividad eléctrica llamadas <u>etapas</u> de recuperación.

Los recocidos isotérmicos, en cambio, se usan para in vestigar las propiedades cinéticas de dichos procesos, una vez encontradas las etapas.

Hay que tener en cuenta que en la deformación plástica se producen dislocaciones y bordes de grano que también afectan a la resistividad. Sin embargo se sabe que los procesos asociados a la redistribución de dislocaciones por activación térmica, tam bién llamado recuperación (recovery), y la recristalización, ocurren a temperaturas más elevadas que los procesos relacionados con migración de defectos puntuales.

In los estudios de recuperación lo principal es la identificación del defecto (o los defectos) asociados a cada etapa.

También es difícil calcular las concentraciones de defectos a partir de las etapas observadas cuando no se conocen bien los mecanismos que operan, ni las interacciones entre defectos ni como afectan a la resistividad.

Sin embargo se pueden hacer estimaciones conociendo la resistividad específica del defecto que se supone respon sable del proceso, como por ejemplo, los pares de Frenkel en Ta, en los que es  $\rho_{\text{F.P.}} \approx 17 \ \mu\Omega \text{cm/at.}(\text{Jung y Schilling}$ 1972).

En restimen, se sabe que por deformación plástica se introducen defectos puntuales y dislocaciones y que estas últimas se mueven por activación térmica a temperaturas más altas que aquellos. No está claro cual es la proporción relativa de vacancias e intersticiales que se forman y la interpretación de los experimentos de recuperación se hace di fícil debido no sólo a la posible interacción de los defectos de un mismo tipo entre sí, como la formación de aglomerados (clusters), sino también a la interacción con disloca ciones e impurezas que pueden actuar como sumideros o trampas para los defectos puntuales.

No obstante, la técnica de medir resistividad eléctrica ha sido bastante usada por requerir poca sofisticación y tener suficiente sensibilidad. Valores típicos de la precisión en las mediciones de resistividad son del orden de 0.1 á 0.01 n $\Omega$ cm, mientras que 1  $\mu$  $\Omega$ cm, corresponde por ejemplo en Ta a una concentración del orden de 10<sup>-4</sup> atômica de pares de Frenkel.

-29-

Además, de la comparación de los espectros de recupe ración obtenidos después de deformar y después de irradiar con electrones y neutrones, así como del estudio de sus cinéticas, es posible sacar conclusiones sobre los mecanismos involucrados y propiedades de los defectos

#### 1.4. Resistivited electrica residual

La resistividad eléctrica de un metal se puede expr<u>e</u> sar como la suma de una componente <u>térmica</u> que depende sólo de la temperatura más otra parte llamada <u>residual</u>, que es i<u>n</u> dependiente de la temperatura y varía proporcionalmente a la concentración de impurezas y de defectos.\* Esta es la llamada regla de Mathiessen y se puede expresar así (Mathiessen y Vogt 1864):

$$\rho(T) = \rho_T(T) + \rho_0$$

donde  $\rho$  es la resistividad, T la temperatura,  $\rho_T$  la componente térmica y  $\rho_0$  la residual.

En el caso del presente trabajo en que tenemos deformación, la resistividad residual resultará de la contribución de las impurezas, las dislocaciones y los defectos puntuales en forma aditiva (se desprecian términos de interacción de centros dispersores de electrones de conducción). Es decir:

$$\rho_0 = \rho_{imp}$$
, +  $\rho_{disl}$ , +  $\rho_{def}$ . Punt.

La hipótesis fundamental de la cual se hace uso a lo largo de todo el presente trabajo es que la concentración de los defectos puntuales contribuye proporcionalmente al aume<u>n</u> to de resistividad residual.

Esto significa que si a una dada temperatura en que se sabe que los únicos defectos que pueden moverse son los puntuales se observa una variación de resistividad residual  $\Delta \rho_{o}$ , se cumple la relación:

$$\Delta \rho_{0} = \rho_{I} \Delta C_{I} + \rho_{V} \Delta C_{V}$$

donde  $\rho_{I}$  y  $\rho_{V}$  son las resistividades específicas por unidad  $\frac{1}{2}U^{-1}$  de concentración de intersticial y vacancia respectivamente y  $\Delta C_{I}$  y  $\Delta C_{V}$  son las variaciones de dichas concentraciones.

<sup>\*</sup> Se han observado desviaciones de esta regla (ver por ej. Jumper y Lawrence 1977), las que aún si se diesen en nues tro caso no afectarían los resultados por tratarse, como se verá, de resistividades medidas siempre a la misma temperatura.

La regla de Mathiessen también provee un método muy preciso para controlar la pureza del material a utilizar,d<u>a</u> do que una baja concentración de impurezas se traduce en un bajo valor de resistividad residual.

El parámetro usado comunmente es el llamado cociente de resistividad residual (residual resistivity ratio, o bien R.R.R.) simbolizado por  $\Gamma$ . Es un número adimensional que r<u>e</u> sulta del cociente entre la componente térmica de la resistividad a temperatura ambiente y la residual; y resulta ta<u>n</u> to más grande cuanto mayor es la pureza del metal en cuestión. Es decir:

$$\Gamma = \rho_{T} (273^{\circ} K) / \rho_{O}$$

En la práctica lo que se toma es directamente el cociente entre las resistividades medidas a temperatura ambien te (273 o bien 290 grados Kelvin) y a temperatura de helio líquido (4 grados Kelvin), pues se cumple que:

para T =  $4^{\circ}$ K es  $\rho_T^{<<\rho}$  o  $\gamma^{\rho}$  o  $\gamma^{\rho}$  o  $\gamma^{\rho}$ 

y para T =  $273^{\circ}K$  es  $\rho_T > \rho_O$  y  $\rho_T = \rho_{273}$ 

con lo cual resulta que:

$$\Gamma \simeq \rho_{273}/\rho_4$$

Para medir variaciones de la resistividad residual con suficiente precisión es necesario que sea  $\rho_T << \rho_o$  y ad<u>e</u> más la temperatura constante para que sea  $\rho_T$ = cte. y que por lo tanto las variaciones medidas de  $\rho$  se deban a variaciones de  $\rho_o$ .

Esto se consigue manteniendo la temperatura a la cual se mide la resistividad lo mís baja y constante posible.

En el presente trabajo se usó un baño de helio líqui do a presión atmosférica, lo cual dá T  $\approx$  4°K y resultó  $\rho_0/\rho_T \lesssim 10^{-3}$ . Las fluctuaciones de presión atmosférica a lo largo de los experimentos no afectaban las mediciones por ser las consecuentes variaciones de temperatura y de  $\rho$  mucho menores que el error de medición. Esto se debe a que las variaciones de  $\rho_{\rm T}$  a baja temperatura son pequeñas con la temperatura, no siendo así a temperaturas más altas.

Se vé claro entonces los motivos por los que se debe medir a baja temperatura para poder seguir las variaciones de p<sub>o</sub> debida a los defectos puntuales.

Sin embargo hay otro motivo por el cual no solamente hay que medir a baja temperatura sino que a los defectos hay que introducirlos también a baja temperatura. Se debe a que así las concentraciones en exceso de defectos quedan "congeladas", es decir se mantienen prácticamente constantes por ser la activación térmica insuficiente para ayudarlos a migrar.

Esto pormite tomarse el tiempo necesario para efectuar las mediciones con tranquilidad, después de cada trat<u>a</u> miento térmico. Una manera ideal de hacer los tratamientos térmicos sería poder elevar la temperatura T del espécimen con velocidad constante y simultáneamente controlar la variación de  $\rho_0$ ; este sería un recocido <u>lineal</u>, y graficando  $\rho_0$  versus T tendríamos una curva que nos representaría la recuperación de la resistividad a lo largo de dicho recocido con velocidad de calentamiento constante igual a  $\mu = dT/dt$ .

Pero como hemos visto que las mediciones de resistividad deben hacerse a baja temperatura, en la práctica lo que se hace es interrumpir el recocido para medir y la curva de recuperación se obtiene punto a punto. El programa de tem peratura que se sigue es lo que determina el tipo de recocido (Gevers, Nihoul y Stals 1966). Se explicarán los dos más comunmente usados, que son los empleados en este trabajo.

Los recocidos <u>isócronos</u> consisten en dar pulsos cuadrados de temperatura en función del tiempo, de duración constante  $\Delta t$  (de ahí su nombre), de altura constante durante cada pulso, pero sucesivamente crecientes de uno a otro pulso por saltos de temperatura  $\Delta T>0$  (no necesariamente  $\Delta T=cte$ .).

Un programa de este tipo se puede apreciar en la figura N°5a.

Después de cada recocido se mide la resistividad y se grafica en función de la temperatura del recocido inmedia tamente anterior, lo cual representa la cantidad de defectos que sobreviven a dicho recocido (ver figura N°5b).

A veces es conveniente graficar el módulo de la de rivada de dicha curva respecto de la temperatura, con lo cual las etapas aparecen como <u>picos</u>, (ver figura N°5c).El máximo del pico corresponde al punto de inflexión de la curva isócrona y permite definir una <u>temperatura de la etapa</u> a los efectos de controlar su localización.

Los recocidos <u>isotérmicos</u>, como su nombre lo ind<u>i</u> ca, consisten en llevar a la probeta siempre a la misma temperatura de recocido T = cte. y medir la resistividad en fu<u>n</u> ción del tiempo de recocido t. Como la medición debe ser he-



Figura 5 Recocidos isócronos. a) Programa de temperatura de recocido versus tiempo. b) Curva isócrona mostrando etapa de recuperación en la resistividad. c) "Pico" en el espectro de recuperación dado por la curva derivada. cha a baja temperatura, resulta que la temperatura en función del tiempo para este tipo de recocidos también sigue un programa de pulsos cuadrados pero de altura igual para todos y de ancho creciente (ver figura N°6a).

Graficando  $\rho$  en función de t se obtiene una curva que representa la recuperación de la resistividad en un recocido isotérmico, también l'amada isoterma.(fig.6b)

Es importante recordar que la medición de la resistividad se hace siempre a la misma temperatura  $T_m$ . Es obvio que mientras la probeta está a esa temperatura, como la concentración de defectos no varía, no importa el tiempo transcurrido aunque en los gráficos se hayan representado los intervalos de medición iguales por simplicidad.

Otra cosa muy importante es que los pulsos de tem peratura en realidad no son estrictamente cuadrados sino que tienen los bordes redondeados y las subidas y bajadas de temperatura no son verticales sino que tienen cierta pen diente finita. Esto se debe fundamentalmente a la inercia térmica de la probeta y de los accesorios donde va montada. Además la temperatura se regula dentro de un cierto rango finito y resulta una pequeña fluctuación alrededor de  $T_m$ .

Lo que se hace en la práctica es tratar de optim<u>i</u> zar las condiciones para acercarse lo más posible al caso ideal.



ļ

' ļ

ŕ

#### 1.5. Análisis de curvas de recuperación

Las curvas <u>isócronas</u> permiten fundamentalmente dete<u>c</u> tar los procesos de recuperación: las etapas que se observan nos dan el rango de temperatura donde ocurren, y los porce<u>n</u> tajes recuperados nos dicen la magnitud relativa de los mismos.

Sin embargo, para poder especular sobre los mecanismos que operan, es necesario obtener más información. Dado el carácter indirecto de los experimentos, lo que se hace <u>ge</u> neralmente es, por un lado, postular un mecanismo y desarrollarlo teóricamente (o bien adoptar alguna teoría ya existe<u>n</u> te) y por otro lado, estudiar la cinética de los procesos, es decir, su evolución temporal, mediante curvas <u>isotermas</u>. Luego, del ajuste de los experimentos con la teoría, así c<u>o</u> mo de la evaluación de los parámetros que pueda incluir el modelo, es posible decidir sobre la validez de éste para de<u>s</u> cribir el proceso en cuestión, avalando el mecanismo propue<u>s</u> to.

#### 1.5.1. Teoría del recocido

Los procesos de recocido de defectos puntuales involucran su <u>difusión</u> en la red cristalina hasta encontrar trampas que los inmovilizan o sumideros que los absorben.Tam bién, como ya se ha dicho, el intersticial y la vacancia pue den aniquilarse mutuamente por recombinación. Por ejemplo:

Las superficies, bordes de grano o dislocaciones actúan como sumideros de defectos puntuales, aniquilándolos. Las impurezas pueden atrapar vacancias o intersticiales deb<u>i</u> do a su campo de tensiones local. Puede ocurrir que un átomo intersticial pase a un sitio de la red a expensas de forzar una impureza substitucional a que pase a intersticial; esto tendería a ocurrir cuando la impureza fuera pequeña respecto al átomo normal. También puede ocurrir lo inverso, que una impureza intersticial ocupe el lugar de una vacancia, resultando as substitucional.

En todos estos procesos la cinética generalmente está controlada por la difusión. En efecto, si llamamos  $t_D$ al tiempo promedio que tardan dos defectos reaccionantes en encontrarse, y  $\tau_R$  al tiempo promedio que los defectos están en contacto hasta que se forma el producto de la reacción,se habla de proceso controlado por difusión cuando se cumple que  $t_D > \tau_R$ .

Si el número promedio de saltos que dá un defecto para encontrar al defecto contraparte es  $n_s$ , y si el tiempo medio que tarda en avanzar un sitio atómico es  $\tau_D$ , la condición anterior es equivalente a que sea:

$$n_s \tau_D > \tau_R$$

Considerando que  $n_s \ge 1$  resulta que aún en el caso que sea  $\tau_D < \tau_R$ , para concentraciones bajas, en que el núm<u>e</u> ro de saltos es muy grande, también se obtiene un proceso co<u>n</u> trolado por difusión. Se concluye entonces que aunque se tenga un proceso controlado por la reacción, para tiempos suficientemente largos pasa a ser controlado por la difusión.

Una manera de tratar teóricamente el recocido de defectos puntuales es desde el punto de vista de la difusión, planteando las ecuaciones diferenciales y las condiciones de contorno correspondientes, lo cual es bastante complejo. Otra manera, más sencilia, consiste en aprovechar la gran analogía que existe con las reacciones químicas entre moléculas y emplear la teoría de velocidad de reacción.

Este último enfoque no considera en forma explícita la difusión. Se llega a la ecuación de velocidad de reac ción en función de las concentraciones de defectos, que son valores promedios, sia importar la distribución detallada de aquellos.

- 39 -

Para una revisión de las ventajas y desventajas de estos distintos enfoques así como sobre los trabajos h<u>e</u> chos considerando paseo al azar y simulación con técnicas de computación, el lector es referido al trabajo de Franck (1972).

La teoría de velocidad de reacción, (Brail Eord y Bullough 1972) fue muy usada y lo seguirá siendo debido a la facilidad con que se la puede manejar; por esta razón se la ha empleado en el presente trabajo y ha dado un resultado satisfactorio (Brailsford 1978).

Sin embargo, a fin de tener una visión más amplia del problema, en lo que resta de este párrafo se expondrán las ideas básicas de las teorías basadas en difusión y en los siguientes párrafos se continuará empleando el enfoque de la teoría de velocidad de reacción. Para algunos casos se verá en qué condiciones ambas descripciones coinciden y qué relación hay entre los parámetros de una y otra.

En el caso de tener una sola especi<sup>o</sup> de defecto que migra, su distribución está descripta por la concentración <u>c</u> a una dado tiempo <u>t</u> en cada punto  $\vec{r}$ . La densidad de corriente neta de defectos  $\vec{j}$  está dada por la ley de Fick:

donde <u>D</u> es el coeficiente de difusión del defecto. Este a su vez es proporcional a la frecuencia de salto v según la relación:

$$D = g a^2 v$$

donde g es un factor numérico que depende de la geometría de

-40-

la red y de los sitios vecinos al defecto y <u>a</u> es el parámetro de red.

En un medio homogéneo no hay ni fuentes ni sumid<u>e</u> ros, se cumple entonces la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c$$

Esta ecuación juntamente con las condiciones iniciales y de contorno basta para determinar <u>c</u>.

El caso más simple de recocido es aquel en que un tipo de defecto difunde a sumideros no saturables. En teoría de difusión estos se pueden representar por superficies cerradas sobre las cuales la concentración de defectos debe ser cero en todo momento.

Si suponemos tener una región R donde se produce la difusión, delimitada por superficies absorgantes S donde <u>c</u> debe ser cero para todo t, la solución general de este pr<u>o</u> blema (Dienes y Vineyard 1957) es de la forma:

$$c(\vec{r},t) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi_i(\vec{r}) \exp(-\lambda_i Dt)$$

donde  $\psi_i(\vec{r})$  es un conjunto ortogonal completo de funciones que satisfacen las condiciones:

$$\nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + \lambda_i \psi_i(\vec{r}) = 0$$
 en la región R

 $\psi_i = 0$  en los bordes S

Los autovalores  $\lambda_i$  son constantes, determinados por el tamaño y forma de la región R. Supongamos que los tenemos ordenados de modo que sean  $\lambda_0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \cdots$ 

Los coeficientes  $a_i$  se determinan a partir de la distribución de concentración inicial. Suponiendo que las infinitas autofunciones  $\psi_i$  están normalizadas, es decir cum plen que:

$$\int_{R} \psi_{i}(\vec{r}) \psi_{j}(\vec{r}) dV = \delta_{ij}$$

resulta:

$$a_{i} = \int_{R} \psi_{i}(\vec{r}) c(\vec{r}, 0) dV$$

donde las integraciones se realizan en la región R.

La concentración en cada punto r, así como el total de la sustancia que difunde en R, decae como una suma de exponenciales amortiguadas en el tiempo; el coeficiente de difusión determina la escala.

El tiempo de decaimiento es proporcional al coeficiente de difusión D. La dependencia en el tiempo es complicada, sin embargo a tiempos largos la solución se simplifica pues predomina el término de autovalor más bajo,  $\lambda_0$ , ya que los de mayor orden se pueden despreciar.

Entonces a tiempos largos es:

$$c(\vec{r},t) = a_0 \psi_0(\vec{r}) e^{-\lambda_0 Dt}$$

El tiempo que se tarda en llegar a la forma asintótica depende de los autovalores más altos  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$  y de la distribución de la concentración inicial c( $\vec{r}, 0$ ).

Si la concentración inicial es uniforme, la forma asintótica se alcanza antes que si es muy localizada; y si ocurriese que la distribución inicial fuese igual a la función  $\psi_0$ , es decir  $\psi_0(\vec{r}) = c(\vec{r},0)$ , la forma asintótica valdría desde el comienzo.

Una medida aproximada del tiempo que se tarda en llegar a la expresión asintótica está dada por  $1/\lambda_1 D$ , que a su vez es del orden de  $1/\lambda_0 D$ .

El caso en cuestión, en que un tipo de defecto migra a sumideros no saturables distribuidos al azar, se puede tratar idealizando el sólido dividido en celdas esféricas de radio  $r_1$  con los sumideros de radio  $r_0 << r_1$  ubicados en el centro de cada esfera. El problema consiste en resolver la ecuación de difusión con simetría esférica con las siguientes condiciones de contorno:

$$c(r_0,t) = 0$$
;  $\frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=r_1} = 0$ 

La segunda condición proviene del hecho que en la superficie exterior de cada esfera el flujo neto de partícu las es nulo, lo cual significa que el gradiente de concentr<u>a</u> ción debe ser también nulo.

Si se suponen las partículas inicialmente unifor memente distribuidas se tiene la condición inicial:

$$c(\mathbf{r},0) = C_{0}$$

Este tratamiento dado por Ham (1958) conduce a la siguiente solución para tiempos largos (t>>1/ $\lambda_0$ D):

$$c(r,t) = C_0 e^{-\lambda_0 Dt} (1 - \frac{r_0}{r} - \frac{1}{2} \frac{r_0 r^2}{r_1^3} + \dots)$$

donde:

$$\lambda_{0} = \frac{3r_{0}}{r_{1}^{3}} (1 + \frac{9}{5} \frac{r_{0}}{r_{1}} + \cdots)$$

y donde r es la distancia desde el centro del sumidero y  $C_0$  es la concentración inicial.

Se vé que para r>>r<sub>o</sub> la concentración de defectos se hace independiente de la coordenada espacial. En esta región el problema puede ser tratado por la teoría de velocidad de reacción.

En el caso de tener difusión de partículas en un campo de tensiones, como por ejemplo la migración de defectos puntuales en presencia de dislocaciones, la ecuación de difusión contiene un término más, llamado término de arrastres (Shewmon 1963):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \{ D(\vec{\nabla}C + \frac{c}{KT} \vec{\nabla}U) \}$$

donde -∛U os la fuerza de interacción entre la partícula que difunde y la dislocación, K es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

Una revisión de lo hecho en este tema se puede ver en el trabajo de Bullough y Newman (1970). El primer tratamiento dado por Cottrell y Bilby (1949) consistía en despr<u>e</u> ciar el término debido al gradiente de concentración frente al término de arrastre en la ecuación de difusión. Recient<u>e</u> mente Seeger (1970) encontró la solución de la ecuación co<u>m</u> pleta para la difusión de un defecto puntual esférico a una dislocación de borde\*

Cuando se trata de reacciones bimoleculares en que dos tipos de defectos A y B migran con difusividades  $D_A$  y  $D_B$ y reaccionem cuando la distancia entre ellos se hace menor que un cierto radio de captura  $r_c$ , un paso importante en el tratamiento teórico del problema fue dado por Waite (1957), quien introdujo el concepto de densidad de probabilidad de correlación de pares de defectos,  $\rho_{ij}(r_A, r_B, t)$ . Se la define como la densidad de probabilidad de que a tiempo t la par tícula i-ésima se encuentre en  $r_A$  y la partícula j-ésima se encuentre en  $r_B$ .

Waite muestra que en un hiperespacio de seis dimensiones  $(r_A, r_B)$  la densidad  $\rho_{ij}$  satisface la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial \rho_{j;\frac{1}{2}}}{\partial t} = (D_A \nabla_A^2 + D_B \nabla_B^2) \rho_{j;\frac{1}{2}} + \left(\frac{\partial \rho_{j;\frac{1}{2}}}{\partial t}\right) \text{ reaccion}$$

donde el último término da cuenta de la reacción entre defectos de tipo A y B.

\* Posteriormente Margvelashvili y Scralidze (1974) le hacen considerande tarbién la anisetropía del cristal. La solución p<sub>ij</sub> está relacionada directamente con las concentraciones de defectos por la relación:

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = -4\pi r_c^2 (D_A + D_B) \sum_{ij} \left(\frac{\partial \rho_{ij}}{\partial t}\right) r = r_c$$
  
con D = D<sub>A</sub>+ D<sub>B</sub>\*

Para los detalles de la teoría el lector es referido al trabajo de Waite (1957) y también se puede ver una deducción más simple, que resulta de imponer las condiciones restrictivas desde el comienzo, en el trabajo de Gevers, Nihoul y Stals (1966).

La ecuación de velocidad de reacción a la que se llega es:

$$\frac{dC_{A}}{dt} = \frac{dC_{B}}{dt} = 4\pi r_{c} D \left(1 + \frac{r_{c}}{\sqrt{\pi Dt}}\right) C_{A} C_{B}$$

Y la cinética que resulta (isoterma) para el caso de iguales concentraciones iniciales  $C_A^0 = C_B^0 = C_0$  es, en términos de concentración relativa, definida por  $C_r = C_A^{\prime}/C_0 =$  $= C_R^{\prime}/C_0$ 

$$\frac{1}{C_r} = 1 + 4\pi r_c C_o D \left\{ t + \frac{2r_c}{\sqrt{\pi D}} \sqrt{t} \right\}$$

Se vé que la inversa de la concentración relativa tiene una dependencia temporal que es la suma de una parte lineal en t más otra que va como t<sup>1/2</sup>. Para tiempos largos predomina el término lineal y se asemoja (como se **verá más** adelante) a una reacción de tipo química de orden dos, mientras que para tiempos cortos es más importante el término en t<sup>1/2</sup> que hace las veces de transitorio.

Recientemente Gösele y Seeger (1976) han generalizado la teoría de reacciones bimeleculares controladas por

\* Generalmente ocurre que una especie de defecto migra mucho más rápidamente que la otra, por ej. es  $D_{>D_B}$ , caso que tam bién es tenido en cuenta por la teoría y resulta entonces  $D \approx D_A$ . difusión al caso de difusión anisotrópica y/o volúmenes de reacción no esféricos, incluyendo efectos de arrastre. Los casos de difusión unidimensional o difusión isotrópica en dos y tres dimensiones resultan casos límites de la teoría general y se le encuentra aplicación a esta teoría en la fescripción de fenómenos de aniquilación de defectos en experimentos de daño por radiación. 1.5.2. Ecuación de velocidad de reacción

Desde el punto de vista de la teoría de velocidad de reacción (Glasstone, Laidler y Eyring 1941), los procesos de migración y aniquilamiento de defectos puntuales pue den ser descriptos a partir de una ecuación llamada de velo cidad de reacción, del tipo:

$$-\frac{dc}{dt} = F(c) K(T)$$

donde c es la concentración de defectos, F(c) es una función contínua de la concentración y K(T) es la constante de velocidad de reacción que depende de la temperatura abs<u>o</u> luta T y es independiente de c.

Esta ecuación representa la velocidad de variación de la concentración de defectos que en promedio desaparece.

Se presupone que se trata de un proceso térmica mente activado con una dada energía de activación E y que esto entra como un factor de Boltzmann multiplicativo en la constante de velocidad. Es decir:

 $K(T) = K_0 \exp(-E/kT)$ 

donde K<sub>o</sub> es un factor de frecuencia. Estadísticamente K(T) representa el número de saltos por unidad de tiempo que da el defecto provisto de una energía suficiente para que ocurra el proceso de reacción.

En el caso de migración al azar de un solo tipo de defectos hacia sumideros no saturables, la disminución en la concentración es proporcional a la concentración de defectos y a la concentración de sumideros. Como esta última no varía con el tiempo, la dejamos incluída en la constante de velocidad.

La ecuación entonces es:

$$-\frac{\mathrm{d}\mathbf{c}}{\mathrm{d}\mathbf{t}} = \mathrm{K}\mathbf{c}$$

Se ve que en este caso resulta F(c)=c, con lo cual se dice que la cinética de la reacción es de primer o<u>r</u> den,

Integrando la ecuación se obtiene la solución:

$$C = C_0 e^{-Kt}$$

y vemos que coincide con la solución asintótica obtenida an teriormente considerando la difusión. Teniendo en cuenta que es:

$$\lambda_{0} \approx 3r_{0}/r_{1}^{3} = 4\pi r_{0}N_{0}$$

comparando las dos expresiones podemos poner la constante de velocidad en términos del coeficiente de difusión del defecto y de un cierto radio de captura del sumidero. O sea:

$$K = 4 \pi r_0 N_0 D$$

y en general para otra geometría de sumideros será: K =αD.

En el caso de migración de intersticiales y recombinación con vacancias, la ecuación de velocidad es de la forma:

$$-\frac{dC_{I}}{dt} = K C_{I}C_{V} \quad \text{donde abora es: } K = 4 \pi r_{O}D$$

Si las concentraciones iniciales de intersticiales y vacancias son respectivamente  $C_I^{\circ}$  y  $C_V^{\circ}$ , en todo tiempo se cumple que:

$$C_V^{\circ} - C_V = C_I^{\circ} - C_I$$

10

con lo cual:

$$-\frac{dC_{I}}{dt} = K C_{I} (C_{V}^{\circ} - C_{I}^{\circ} + C_{I})$$

Si es  $C_V^{\circ} >> C_I^{\circ}$  resulta F(c)  $\simeq$  c y tenemos nuevamente cinética de primer orden. Si en cambio es  $C_V^{\circ} = C_I^{\circ}$  resulta  $F(c) = c^2$  y se dice que el orden de la reacción es dos.

Dado que la teoría de velocidad de reacción, como se di jo, no considera en forma detallada la difusión de los defectos sino que trabaja con su concentración promedio, es esperable obtener una buena descripción del fenómeno cuan do no haya grandes gradientes de acuella. Cualitativamente se puede entender que inicialmente, cuando las concentraciones son altas, la disminución local en las cercanías de los sumideros hace que dicha condición no se cumpla, mientras que para tiempos posteriores los defectos tienen más chance de que su recorrido medio supere la distancia entre sumideros y haya una mejor homogenización de la con

Es razonable entonces cue a tiempos cortos (respecto a un tiempo de decaimiento  $\tau = 1/K$ ) se obtenga un resultado algo diferente que el hallado considerando la difusión, mientras que a tiempos largos las soluciones coinciden.

Esto se puede apreciar por ejemplo, en el caso de la recombinación de instersticiales con vacancias comparando la cinética obtenida con la teoría de velocidad de reacción y con la teoría de Maite. Para el caso  $C_V^\circ = C_I^\circ$ , integrando la ecuación de velocidad se obtiene:

$$\frac{1}{C_r} = 1 + 4\pi r_c C_o D t$$

con  $C_r=C/C_o$ , concentración relativa.

 $C_0$  es la concentración a t=0. La cinética de Maite (1957) en cambie, tiene un transitorio que va como  $\sqrt{t}$  mien tras que a tiempos largos la dependencia de la inversa de la concentración es lineal en t en erbos casos. (Ver párrafo enterior).

Una cantidad que frecuentemente interesa evaluar en los experimentos de recocido es el número promedio de saltos  $\bar{n}$  que lá un defecto basta aniquilarse cuando bay una distribución al azar de sumideros. Dicho número está dado por la ecuación:

 $\vec{n} = Z v \tau$ 

donde v es la frecuencia de salto promedio en una dada dirección; z es el número de coordinación de la red (zv es la frecuencia de salto hacia cualquiera de los vecinos próximos) y  $\tau$  es el tiempo de decaimiento de la curva de recocido isotérmico.

Expresando v en términos de temperatura y de energía de activación para la migración tenemos:

 $\vec{n} = z v_0 \exp(-E_m/kT) \tau$ 

donde  $v_0 = 10^{13} \text{ seg}^{-1}$ .

El número de saltos se lo puede evaluar experimenta<u>l</u> mente si a partir de las curvas de reco**c**ido conocemos  $E_m$  y  $\tau$ ; es un dato importante porque dá idea si se trata de la migración libre de un defecto o de la recombinación de pares próx<u>i</u> mos.

- 34,

También se lo puede calcular teóricamente al número promedio de saltos de dos maneras: una basada en resultados de paseo al azar (Vineyard 1963) y otra a partir de la teoría de difusión, resultando en ambos casos independiente de la temperatura, dependiente de la naturaleza del sumidero y de la estructura cristalina e inversamente proporcional a la con centración de sumideros (Damask y Dienes 1963).

En efecto, consideremos primeramente el paseo al azar: para un defecto que en cada paso avanza con probabil<u>i</u> dad 1/z hacia cualquiera de sus vecinos próximos, el número de sitios diferentes S visitados en función del número de saltos dados n es en promedio:

> S = A + Bn y para n suficientemente grande es: S = Bn

El número B depende de la estructura cristalina y es B= 0,7437 para la FCC y B = 0,7178 para la BCC.

Si se tiene una concentración N<sub>o</sub> de sumideros, la probabilidad P(n) de que el defecto sobreviva a n saltos

satisface la ecuación:

$$-\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}n}=PBC$$

donde C es la concentración de sumideros expresada en fracción atómica; es decir si el volúmen atómico es v, resulta  $C=N_{o}v$ .

Esta ecuación nos dice que la velocidad de destrucción por salto es proporcional a la probabilidad de que el defecto haya sobrevivido P, a la probabilidad de que visite un sitio nuevo B, y a la concentración atómica de sumideros C.

Luego resulta:  $P = e^{-BCn}$ 

Y el número promedio de saltos para la destrucción está dado por:

$$\bar{n} = \int_{1}^{0} n(-dP)$$

$$= \int_{1}^{0} BCn e^{-BCn} dn$$

= 1/BC

Veamos ahora el cálculo basado la difusión: tenie<u>n</u> do en cuenta (ver párrafo anterior) que es

 $D = \gamma v a^2$ ;  $K = 4 \pi r_0 N_0 D$  y que  $\tau = 1/K$ 

reemplazando en la expresión:

llegamos a que:

ź

$$\bar{n} = z/4\pi r_0 N_0 \gamma a^2$$

De ambas maneras vemos que se encuentra la depende<u>n</u> cia antedicha.

### 1.5.3. Energía de activación

La energía de activación en un proceso térmicamente activado como el recocido de defectos puntuales cuya concentración satisface la ecuación de velocidad del párrafo anterior, se puede evaluar por diversos métodos (Damask y Dienes 1963), a partir de curvas de recuperación de una propiedad física proporcional a la concentración de defectos, en este caso, la resistividad eléctrica residual.

Los dos métodos más comunes, que usaremos en el presente trabajo, son el del cambio de pendiente y el del co<u>r</u> te.

Por comodidad, para pasar de resistividades a concentraciones e independizarnos de la constante de proporcionalidad, usaremos la concentración relativa  $C_r = C/C_o$ , donde  $C_o$  es la concentración inicial. Obviamente es  $1 \ge C_r \ge 0$  y siendo C «  $\rho$  resulta:

$$C_r = (\rho - \rho_F) / (\rho_I - \rho_F)$$

donde  $\rho_I y \rho_F$  son los valores iniciales de resistividad antes y después del proceso de recuperación.

Veamos primeramente el <u>método del corte</u>: supongamos tener varias curvas isotermas a diferentes temperaturas obtenidas de un conjunto de especímenes idénticos, es decir con igual concentración inicial de defectos e igual historia previa al experimento de recocido (Ver figura N°7a).

La ecuación de velocidad puede ser integrada formalmente desde el valor inicial de concentración relativa  $C_r = 1$  hasta un valor intermedio cualquiera  $C_r^*$ .

$$-\int_{1}^{C_{\mathbf{r}}} \frac{dC_{\mathbf{r}}}{F(C_{\mathbf{r}})} = K_{0}t \exp(-E/kT)$$

El miembro izquierdo de la ecuación resulta constante e igual para todas las temperaturas. Luego si se traza una línea paralela al eje del tiempo que corte a las iso-



.

Energía de activación a partir de la recuperación iso térmica. a) Isotermas para aplicar el método del corte. b) llustración del método del cambio de pendiente.

•

termas en el valor  $C_r = C_r^*$ , para las distintas isotermas resultan distintos tiempos para alcanzar dicho valor, estando relacionados por la ecuación:

 $t \exp(-E/kT) = 0 = const.$ 

Es decir que si el tiempo que corresponde a la isoterma a temperatura T, lo llamamos t, resulta:

Graficando el logaritmo de los tiempos versus la in versa de las temperaturas resulta una recta de pendiente E/k. Si el corte se efectúa en otro punto, solamente se altera la constante Q, con lo cual se obtiene otra recta paralela a la anterior. Esto último provee una manera de controlar si el supuesto de tener un único proceso con energía de activación constante es operativo.

Es muy importante tener en cuenta que la hipótesis básica en que se fundamenta este método consiste en que las distintas curvas isotermas solo difieren en temperatura pero que todos los demás parámetros y condiciones del especimen deben ser idénticas. Esto representa una gran desventaja de<u>s</u> de el punto de vista experimental puesto que es muy difícil conseguir que dichas condiciones se cumplan estrictamente.

El <u>método del cambio de pendiente</u>, en cambio, presenta la gran ventaja de que se lo aplica a un solo especimen. Consiste en efectuar un recocido a una temperatura  $T_1$  y luego a partir de determinado momento continuar a una temper<u>a</u> tura mayor  $T_2$ .

En el punto A correspondiente al cambio de isoterma se tiene una discontinuidad en las pendientes. Sea en ese punto  $C_r = C_r^*$ . Si se construyen geométricamente las tangentes de las dos isotermas en la intersección a ambos lados de la discontinuidad (ver figura N°7b), sean  $R_1$  y  $R_2$  las pendien tes de las isotermas  $T_1$  y  $T_2$ . De la ecuación de velocidad re sulta:

$$R_1 = -F(C_r^*)$$
 Ko exp  $(-E/kT_1)$   
 $R_2 = -F(C_r^*)$  Ko exp  $(-E/kT_2)$ 

De aquí resulta que la energía de activación es cal culation por la relación:

$$\ln (R_1/R_2) = E/k (1/T_1 - 1/T_2)$$

Igual que en al pstodo anterior, si el proceso tiene una única energía de activación, debe resultar el mismo va lor para cambios de isoterma a diferentes valores de  $C_r^*$ .

/

Si en la ecuación de velocidad ponemos  $F(c) = c^{\gamma}$ la ecuación de velocidad resulta:

$$-\frac{dc}{dt} = c^{\gamma} K(T)$$

Se dice entonces que se tiene una cinética química de orden de reacción  $\gamma$ .

Se vió anteriormente que el caso de migración libre de un tipo de defecto al azar hacia sumideros no saturables responde a una cinética de orden uno, mientras que una reacción de recombinación bimolecular con iguales concentraciones iniciales de cada tipo de defectos, presenta cinética de orden dos.

Salvo para estos casos simples, en general la función F(c) no responde a esa forma y resulta que el orden de la reacción varía en un rango muy amplio a lo largo de la reacción (es función de la concentración, o sea  $\gamma(c)$ ) y depende de la cinética y de las concentraciones iniciales relativas.

Hay varios métodos para evaluar el orden de reacción a partir de las curvas de recocido, pero en general lo que se obtiene es un valor aparente (Nihoul y Stals 1966).

Una manera que permite evaluarlo consiste en graficar en doble logarítmico  $(-\frac{dc}{dt})$  versus la concentración c, con lo cual se tiene una recta de pendiente  $\gamma$ .

En efecto, tomando logaritmos en la ecuación de velocidad

 $\ln \left(-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}\right) = \gamma \ln c + \ln K$ 

Si no se obtiene una recta, significa que el orden de reacción no es constante y la pendiente de la curva obtenida es:

$$\frac{d}{d(lnc)} \left( ln \left( -\frac{dc}{dt} \right) \right) = \gamma + ln c \frac{d\gamma}{dlnc}$$

Se vé que si  $\gamma$  no varía mucho con c, la pendiente es una buena aproximación al orden de reacción.

Para las cinéticas en que se conoce explicitamente la función F(c) de la ecuación de velocidad, es posible definir un orden de reacción para cada estado del proceso (Nihoul y Stals 1966), imponiende la condición de que en un intervalo infinitesimal de concentración entre c y c+ $\Delta$ c, las variaciones relativas de F(c) y c<sup>Y</sup> sean iguales consideran do y =cte. Esto se expresa así:

$$F(c+\Delta c)/F(c) = (c+\Delta c)^{\gamma}/c^{\gamma}$$

Siendo Ac pequeño se puede escribir también:

$$\left(F(c) + \Delta cF'(c)\right)/F(c) = 1 + \gamma \Delta c/c$$

de donde resulta:

$$\gamma(c) = c \frac{F'(c)}{F(c)} \qquad \text{con} \quad F'(c) = \frac{dF(c)}{dc}$$

Niboul y Stals (1966) aplican este procedimiento para estudiar el comportamiento de  $\gamma$  a lo largo de procesos de recuperación bimoleculares y observaron que varía en un rango muy amplio aún cuando los métodos más comunmente us<u>a</u> dos indican un orden de reacción aparente constante.

En general, a menos que ya se conozca bien el tipo de cinética de que se trata y las concentraciones iniciales relativas de un tipo de defecto respecto al otro, el orden de reacción no es facilmente interpretable.

1.5.5. Temperatura de etapa: su dependencia

La temperatura de una etapa de recuperación defini da em el párrafo 1.4.1. como la correspondiente al punto de inflexión de la curva isócrona, puede variar dentro de un cierto rango debido a dos causas distintas: a) El programa de temperaturas usado en los recocidos. b) La cinética del proceso de recuperación.

Veamos primeramente el caso a): supongamos un proceso de reacción química de orden  $\gamma \ge 1$ . La ecuación de velo cidad es:

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = c^{\Upsilon}K(T)$$

Si hacemos un recocido ideal lineal con velocidad de recocido constante  $\mu = dT/dt$ , podemos escribir:

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{c}} = c^{(\gamma-1)}K(T) \,\mathrm{d}T/\mu$$

Si partimos de iguales valores de C y T en dos isócronas con diferente  $\mu$ , la variación relativa de concen tración dc/c en el intervalo dT se vé que es mayor para la que tiene menor  $\mu$ . Sc infiere entonces que a menor veloci dad de recocido la etapa se desplaza hacia las bajas tempera turas.

Además, los recocidos isócronos con escalones fin<u>i</u> tos de temperatura  $\Delta T$  y de tiempo  $\Delta t$ , generalmente se suelen asimilar a recocidos lineales de velocidad  $\mu = \Delta T/\Delta t$ , pero ocurre que para los valores comunmente usados, la ubicación de las etapas en uno y otro caso puede ser muy diferentes Bell y Sizmann 1966).

Sin embargo Gevers, Nihoul y Stals (1966) muestran que en el caso de recocidos isócronos de escalones constantes los datos pueden ser tratados como correspondientes a recoci dos lineales dentro de un error del 1% si se toma como tempe ratura de recocido el valor T+  $\frac{1}{2}$   $\Delta$ T y si se cumple la condi ción bastante restrictiva de que sea:

# $\Delta T \in k T_0^2 / E$

donde AT es el salto de temperatura de cada escalón, T<sub>o</sub> es la temperatura de la etapa, E la energía de activación y k la constante de Boltzmann.

En el presente trabajo lo que se desea es comparar los espectros de recuperación luego de deformación plástica con otros obtenidos por autores diversos luego de irradiación. Debido en parte a restricciones experimentales y en parte a que los datos de la bibliografía no están uniformemente tratados, lo que se hizo fue obviar la corrección en temperatura y aproximar en lo posible el tipo de recocido isócrono al de los demás trabajos, considerando que así sería suficiente para correlacionar los posibles procesos de recuperación correspondientes a uno y otro caso.

Veamos ahora el caso b): con respecto a la dependencia de la temperatura de etapa con la concentración, veamos que se presenta para  $\gamma>1$ .

En efecto, de la ecuación de velocidad escrita en la forma:

 $-\frac{dc}{c} = c^{(\gamma-1)}K(T)$ 

resulta, por un razonamiento análogo al anterior, que en el lapso de tiempo dt, la variación relativa de concentración es función de la misma concentración, o bien para tener la misma variación relativa en un mismo tiempo, a menor co<u>n</u> centración debe ser mayor el factor K(T), o lo que es lo mismo debe ser mayor la temperatura.

Esto quiere decir que si se tienen distintos experimentos con diferentes concentraciones de defectos involucrados en la recuperación y si la cinética corresponde a un orden de reacción mayor que uno, se observará un corrimiento de la etapa hacia las bajas temperaturas en función de las concentraciones crecientes.



Esté es un efecté importante que caracteriza cier tas etapas y que se manifiesta en los experimentos de irra diación variando la dosis de radiación y en los de deforma ción variando los porcentajes de deformación. 1.6. Revisión de la bibliografía

1.6.1. Un poco de historia y elección del Ta

El estudio de los defectos puntuales mediante la recuperación de la resistividad eléctrica comenzó junto con la década de 1950 en la que aparecieron los primeros trabajos sobre deformación plástica e irradiación según se desprende de los artículos de revisión de van den Beukel (1970) y Schilling, Burger, Isebeck y Wenzl (1970), respectivamente.

Se comenzó con cobre y se continuó con otros met<u>a</u> les F.C.C., principalmente los metales nobles.

A los pocos años también se inició el estudio de las etapas de recuperación en los B.C.C. Sin embargo, debido a la sensibilidad de los experimentos a las impurezas, y a la dificultad de obtener los metales suficientemente puros, recién en los últimos años se han obtenido resultados confiables pues se han desarrollado técnicas que permiten bajar el contenido de impurezas al orden de la parte por millón (ppm)(Schultz 1968/69).

En los trabajos de revisión de J. Nihoul (1970) y de H. Schultz (1968/69) sobre los B.C.C. se pone de manifiesto la necesidad de dedicar mayores esfuerzos para lograr un mejor control de las impurezas y efectuar experimentos conducentes a clarificar la situación. Entre estas se mencionan especialmente las de deformación plástica a baja tem peratura, aparte de irradiación.

El tantalio era un buen candidato para comenzar la investigación que luego condujo al presente trabajo, pues había datos de irradiación con neutrones (Burger, Is<u>e</u> beck, Kerler, Volkl y Wenzl, 1966) y con electrones (Hemmerich, Meissner, Schultz y Walz, 1968) y faltaban totalmente datos de deformación a temperatura de helio líquido.

Estudios de recuperación después de deformar a temperatura ambiente niobio y tantalio (Schlät y Köthe 1966, Köthe y Schlät 1957) revelaban sólo la migración del oxíg<u>e</u> no, en consonancia con resultados de fricción interna (Powers y Doyle 1959), no apareciendo ningún proceso intrínseco por encima de dicha temperatura.

Por datos de deformación a nitrógeno (Krautz y Schultz 1963) se vió que para tener incrementos de resistividad posibles de ser estudiados se iba a necesitar deformar del orden de las decenas de porciento.

Por otro lado, el éxito obtenido en templar vacancias en tungsteno (Schultz 1964) que era imposible lograr en tantalio, hacía que faltaran datos de energías de formación y migración de vacancias en dicho metal (Schultz 1974).

Había notables diferencias entre los espectros de recuperación de tungsteno y tantalio.

También estaba la duda respecto a la influencia de las impurezas.

Todo esto hacía muy difícil la caracterización de las etapas observadas.

Era importante pues contar con datos buenos de irr<u>a</u> diación y deformación, así como datos sobre vacancias en ta<u>n</u> talio.

Se decidió entonces encarar el problema de la defor mación plústica. Esto significaba resolver el problema de la transición dúctil-frágil que en general presentan los metales B.C.C. al bajar la temperatura de deformación (ver párrafo 1.6.4.).

Pero el hecho de que el tantalio se mostrara como uno de los más adecuados para intentar deformarlo a temper<u>a</u> tura de helio líquido, además de otras razones de índole e<u>x</u> perimental (como por ejemplo campo magnético crítico pequeño para volverlo de superconductor a normal) hicieron que se decidiera comenzar el trabajo con dicho metal.

En cuanto a irradiación con electrones en tantalio y niobio, un trabajo importante y reciente es la tesis de Faber (1973), quien trabajó con probetas muy puras y también dopadas con distintas impurezas. Nos referiremos nuevamente a él al discutir nuestros resultados en la sección 3.5. Continuando con la revisión de la bibliografía, la conferencia de Mol (Schultz 1972), resume el estado de cosas hasta esa fecha en lo referente a defectos en metales refractarios, y respecto a la interpretación de las etapas de recuperación, H. Schultz recapitula las distintas opiniones, que son muy diversas, especialmente en lo que se refiere al defecto que migra en la etapa III.

Para no ser menos que los F.C.C. aún hoy subsisten las controversias, como se puede ver en bibliografía más r<u>e</u> ciente (Confs.de Argonne y Catlinhurg: Schilling 1978,Soeger 1976, Schilling, Ehrhart y Sonnenberg 1976). Todavía no hay acuerdo general sobre si existe un solo tipo de i<u>n</u> tersticial o si, además del intersticial estable, el "dumbbell", también existe otro, inestable, el "crowdion", que es un intersticial confinado a una línea compacta,pro ducido en irradiación, que en determinadas condiciones se convierte en estable y se aniquila.

Los artículos de Seeger (1976) y de Schilling et al. (1976), son representativos de las dos líneas de pensamiento principales. La primera dice que el intersticial inestable interviene en la etapa I mientras que el estable sobrevive hasta la etapa III. La segunda línea sostiene que hay un s<u>o</u> lo intersticial, el estable, que se aniquila en la etapa I y a la etapa III la asocia a defecto de tipo vacancia. Se volverá con más detalle a esto en la sección 1.6.6.
1.6.2. Los metales B.C.C. de transición

Dentro de los metales que presentan estructura cristalina B.C.C. hay dos grandes grupos: por un lado los metales alcalinos, que tienen bajo punto de fusión y son químicamente muy reactivos y por otro lado los metales de transición del grupo V (V, Nb, Ta) y del grupo VI (Cr, Mo, W), que aparecen en las tres series largas de la tabla periódica,

En el grupo IV están los elementos Ti, Zr y Hf, que cristalizan en fase B.C.C. a alta temperatura.

Otra fase B.C.C. muv importante es la del hierro alfa en el grupo VIII.

Aparte de éstas, quedan sólo unas pocas estructuras B.C.C. que aparecen en la tabla periódica esporidicamente, como por ejemplo la tierra rara Eu.

Nuestra atención se concentrará en los siete met<u>a</u> les nombrados de los grupo V, VI y VIII.

La gran importancia de los metales B.C.C. de tran sición radica en que forman parte de los elementos de más alto punto de fusión, llamados metales refractarios, de gran interés para las aplicaciones en elementos estructurales que deban soportar altas temperaturas, como por ejemplo, turbinas, vehículos espaciales, misiles, etc.

Aún en el campo de las bajas temperaturas es muy importante el Nb, con el que se hacen aleaciones de alta tem peratura crítica para usar en solenoides superconductores y obtener grandes campos magnéticos.

El estudio de los metales refractarios comenzó unos veinte años atrás como puede verse en el "review" de L. Northcott (1961), quien analizó sus propiedades fundamen tales con vistas a potenciales aplicaciones en ingeniería, concluyendo que en ese momento la cuestión costos y obtención restringía el campo a sólo los metales Nb, Ta, Mo y W para uso en componentes estructurales.

Hoy día, sin embargo, es bien conocida la importa<u>n</u> cia de los elementos Cr y V en alenciones especiales. Una recopilación posterior a la de Northcott se encuen tra en el libro de Tietz y Wilson (1965), pero hay que tener en cuenta que desde entonces hasta hoy el control de las imp<u>u</u> rezas, que tanto afecta las propiedades mecánicas, ha mejor<u>a</u> do mucho.

Teniendo en cuenta cambios sistemáticos que aparecen en muchas propiedades físicas al pasar del grupo V al VI y al Fe, Chen (1970) propone una subdivisión de los metales de transición B.C.C. en pares e impares (según sea su número atómico), atribuyendo dichos cambios, al menos en parte, a las diferencias en estructura electrónica y composición del núcleo.

Para una revisión de las propiedades de estos metales se recomiendan los trabajos de revisión ya citados en la sección 1.6.1., de Schultz (1968/69 y Nihoul (1970).

En la tabla N°II se pueden apreciar algunos datos de estos elementos (Chen 1970).

TABLA	N°II

Elemento	N°Atóm.	P.de Fus.	Densidad	Parámetro de red	Temp.de Debye	Temperatura Critica
-	-	°C	gr/cm <sup>3</sup>	Å	°K	°K .
V	23	1.900	6,1	3,0282	360	5,03
Nb	41	2.468	8,57	3,3007	230	9,1
Та	73	2.996	16,6	3,3026	240	4,48
Cr	24	1.875	7,2	2,8846	630	Antiferro- magnético
Mo	42	2.610	10,22	3,1468	450	0,92
W	74	3.410	19,3	3,1650	400	0.02
α-F <sub>e</sub>	26	1.536	7,86	2,8664	467	Ferromagn <u>é</u> tico.

Algunos datos correspondientes a metales refractarios B.C.C. (Cheng 1970).

#### 1.6.3. La transición dúctil frágil

En cuanto a las propiedades mecánicas, estos metales tienen la característica de que la tensión de fluencia aumenta considerablemente al bajar la temperatura y en gen<u>e</u> ral presentan transición dúctil-frágil. El rango de tempera tura en que cambian de comportamiento depende de un cierto número de variables y condiciones de prueba, por lo cual al hablar de una determinada temperatura de transición hay que especificar las condiciones (pureza, tamaño de grano, etc).

Un buen indicador de dicha temperatura es el gráfico de reducción en área versus temperatura (Northcott 1961). De ellos se concluye que para el V y Ta dicha temperatura es tá por debajo de -200 C, para el Nb debajo de -120 C, para el Mo debajo de -20 C y para el W alrededor de 200 C.

En particular, en Ta, si bien no se ba observado transición dúctil-frágil hasta los -250 C, se ha observado clivaje a los -78 C y a los 23 C en probetas de grano grueso (Tietz y Wilson 1965).

Datos posteriores parecen indicar que el clivaje en fractura frágil sólo sería inherente al Cr, Fe, Mo y W, mientras que el V, Nb y Ta tendrían fractura dúctil si están suficientemente libres de impurezas intersticiales (Chen 1970).

Como las propiedades mecánicas de los metales B.C. C. son muy sensibles al efecto de las impurezas, recién en los últimos años hay resultados confiables. En este sentido están los trabajos de Lachenmann y Schultz (1970), de Smialek y Mitchal (1970) en Ta y de Kubin y Jouffrey (1973) en Nb, en los que se vé que resultan deformables a helio líquido.

Para una revisión de la deformación plástica en los B.C.C. se pueden consultar los trabajos de Sleesweek (1963), SestáK y Seeger (1971), Vitek (1974) y también Seeger y Wüthrich (1976). 1.6.4. El problema de las impurezas

La red cristalina B.C.C. es más abierta que la F.C.C. y la H.C.P. y ocurre que elementos de radio atómico más pequeño como el hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y carbono pueden entrar en la red como impurezas intersticiales (defe<u>c</u> tos puntuales extrínsecos).

La evidencia de que estas impurezas ocupan sitios intersticiales resulta de datos de difusión (Shewmon 1963). Al no necesitar que haya vacancias para migrar, pues siempre tienen un lugar intersticial disponible para avanzar un sal to atómico, sus entalpías de activación de migración resultan relativemente bajas, siendo en consecuencia también bajas las temperaturas a las que difunden.

En Ta, por ejemplo, el H migra a temperaturas muy por debajo de ambiente, alrededor de los 60 K (Faber y Schultz 1972), el O lo hace alrededor de los 400 K y el N y el C ce<u>r</u> ca de los 600 K (Schät y Köthe 1966, Powers y Doyle 1959).

En la tabla N°III se muestran algunos valores de en talpías de migración extraídos del "review" de Schultz (1968/ 69), que se cita especialmente para todas estas cuestiones relacionadas con los metales B.C.C. de transición.

Cuando la superficie limpia del metal se expone a un gas pueden ocurrir varios procesos: adsorción física o química en la superficie, solución sólida dentro del material, o formación de un compuesto en la superficie o adentro. Gen<u>e</u> ralmente lo que ocurre en la superficie es lo que determina la cinética de penetración del gas en el metal.

Un trabajo que compila y discute datos de cinética y mecanismos de absorción y desorción de N, O y C en met<u>a</u> les refractarios y brinda numerosas referencias es el trabajo de Hörz (1972).

Suponiendo que hay una sola fase en solución sélida del gas adentro del metal, tenemos tres grados de libertad según la regla de las fases: temperatura <u>T</u>, presión del gas p y concentración <u>c</u> de impurezas en solución sólida.

# TABLA N°III

	н <sup>М</sup>	(eV)		
Imp. Metal	Ħ	0	N	С
Nb -	0,18	1,18	1,51	1,43
Та	0,12	1,11	1,64	1,67
Мо	0,4	1,10	1,24	1,26
Fe	0,13	1,0	<sup>:</sup> 0,76	0,83

Entalpías de migración de impurezas in tersticiales en algunos metales B.C.C.

1

1

i

Del hecho experimental que <u>c</u> es proporcional a  $p^{1/2}$ (regla se Sieverts) y mediante la ley de acción de masas se concluye que la molécula de gas está disociada en átomos dentro del metal (Schultz 1968/69).

La relación es del tipo

 $C \propto p^{1/2} \exp(-\Delta H^{\circ}/RT)$ 

donde  $\Delta H^{\circ}$  es el llamado calor de disolución y R la corriente de los gases.

Para los metales del grupo Va, el calor de disolu ción es negativo, lo cual significa que dejando la presión constante, al aumentar la temperatura disminuye la concentra ción de intersticiales. Por esta razón para purificarlos hay que calentarlos a temperaturas cercanas al punto de fusión.

Como los rangos de solubilidades son grandes para presiones bajas, las presiones necesarias para desgasarlos son del orden de  $10^{-10}$  Torr. Eso significa serias dificult<u>a</u> des experimentales que felizmente pudieron ser superadas en el presente trabajo.

Los metalos del grupo VI, en cambio, tienen solubilidades bajas a temperaturas intermedias y es posible des gasarlos a presiones no tan altas, del orden de  $10^{-6}$  Torr.

Por ser el calor de disolución positivo, las tem peraturas necesarias son unos cientos de grados más bajas que el punto de fusión, si bien para los experimentos de tem plado de vacancias aquello es una dificultad seria (Köthe 1972).

La contaminación de estos metales con oxígeno y ni trógeno es obvio que proviene de los gases atmosféricos re siduales en los equipos de vacío donde se los recoce; y la contaminación con carbono e hidrógeno generalmente proviene de hidrocurburos de los aceites de bombas difusoras, El vapor de aqua tembién contamina con hidrógeno y oxígeno al des componerse con las altas temperaturas.

Una diferencia importante entre el oxígeno y los de más gases es que al salir del metal lo hace en forma de óxido volátil; estos metales suelen tener varios óxidos, de los cuales generalmente alguno tiene alta presión de vapor y se evapora facilmente. Quiere decir, entonces que al sacar el oxígeno se está simultáneamente perdiendo metal.

En el caso del nitrógeno, en cambio, variando las condiciones de presión y temperatura se puede variar la co<u>n</u> centración de gas en solución sólida pasando de un estado de <u>equilibrio</u> termodinámico a otro, mientras que en el caso del oxígeno lo que se tienen son concentraciones correspondientes a estados <u>estacionarios</u> y no de equilibrio termod<u>i</u> námico.

El trabajo de Fromm y Jehn (1969) discute las rea<u>c</u> ciones gas metal a altas temperaturas y bajas presiones para Ta y Nb en solución sólida con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno vapor de agua, monóxido de carbono y metano.

Dicho trabajo trae gráficos y tablas de condiciones de equilibrio y estados estacionarios que permiten estimar el contenido de gas después de recocidos en vacío, como es el caso de la preparación de las probetas en el presente tr<u>a</u> bajo.

Respecto de la configuración de impurezas intersticiales en las redes B.C.C. los estudios teóricos predicen que hay dos fundamentales: la octahédrica y la tetrahédrica; y para estudiarlas hacen falta técnicas de relajación sensi bles a la simetría de las distorsiones que introducen en la red (Schultz 1968/69).

Además de las impurezas intersticiales están las substitucionales (metálicas), cuyo efecto en las propiedades en general no es tan pronunciado.

Una manera de bajar el contenido de substitucionales y al mismo tiempo crecer monocristales, es mediante fusión zonal por bombardeo electrónico. A veces la purificación resulta infructuosa como en el caso del tungsteno y ta<u>n</u> talio en niobio (Lachenmann y Schultz 1972).

El tungsteno, que es el de más alto punto de fusión, se purifica fundamentalmente por evaporación de las impurezas de punto de fusión más bajo.

El método usado generalmente para controlar la pur<u>e</u> za alcanzada en estos metales luego de los tratamientos de purificación (decarburización y desgasado) consiste en medir el cociente de resistividad eléctrica entre temperatura ambiente y de helio líquido, lo cual proporciona un parámetro llamado r, que es inversamente proporcional a la resistividad residual (ver párrafo 1.4.).

Generalmente el efecto de las impurezas interstici<u>a</u> les sobre el cociente de resistividad residual r es un orden de magnitud mayor que el de las impurezas sustitucionales (Schultz 1968/69).

Si bien este parámetro no es selectivo al tipo de impureza, sabiendo la resistividad residual asociada a las impurezas se puede estimar el contenido máximo de las mismas (Schultz 1968/69).

Para el caso de oxígeno y nitrógeno en tantalio, la concentración máxima de intersticiales está dada por (Smialek y Mitchell 1970):

$$C_{0,N} \lesssim \frac{2900}{r} (p.p.m.)$$

1.6.5. Tipos de espectros de recuperación

Los espectros de recuperación de la resistividad eléctrica en los metales, presentan en general del orden de cinco etamas. Se las denomina comunmente etapa I, II, III, ..., etc., según van apareciendo desde las temperaturas más bajas hacia las más elevadas.

Sólo las cuatro primeras etapas se atribuyen a aniquilación de defectos puntuales, mientras que la etapa V y a veces la VI (como en el caso del tungsteno, p.ej.), se las asocia a procesos de reacomodación de estructura de di<u>s</u> locaciones y a recristalización (Eyre 1973).

La importancia relativa de cada etapa es medida por el porcentaje de resistividad recuperado en ella respecto del total.

Los espectros de recuperación varían según se tr<u>a</u> te de experimentos de irradiación, templado o deformación. // En F.C.C. por ejemplo, después de templado, la etapa I no aparece (Cotterill, Doyama, Jackson y Meshii 1965). En deformación plástica, prácticamente ocurre lo mismo (van den Beukel 1970), pues dicha etapa suele ser muy pequeña (<5%): no obstante se observa que se la puede aumentar haciendo previamente una deformación y recocido a baja temperatura (Swanson 1970).

Los espectros oltenidos después de irradiación con electrones son los que generalmente presentan mayor número de etanas y mejor resolución, pudiéndose detectar subestructura (es decir, cuando una etapa se descompone en varias subetapas); en tanto que irradiando con neutrones o con deuterones se va perdiendo definición en las subetapas (Moser 1972). Esto tiene que ver con el tipo de daño que se produce en cada caso, o sea con la distribución de los defectos que se introducen (Thompson 1969, Eyre 1973).

Fn general, de las ctanas asociadas a defectos puntuales, se espera que por lo menos dos (final de la ct<u>a</u> pa I y etana III) correspondan a la pigración libre de algún tipo de defecto intrínseco. Cuando se comenzó a estudiar la recuperación de los metales **B**.C.C. se trató de correlacionar los resultados con lo que ya se sabía de los **F**.C.C. En estos últimos se había obtenido huera reproducibilidad y la sensibilidad a las impurezas no era tan pronunciada coro se vié luego que ocurriría con los **B**.C.C. Y en líneas generales el cobre es representativo del corportamiento de los F.C.C. (l'oser 1972).

Creemos oportuno, entonces reseñar brevemente las principales etapos asociadas a defectos nuntuales que aparecen en los F.C.C. luego de irradinción con electrones.

Sobre 1n etcon I (entre 0 % y 60 %) en general hay acuerdo de que se trata princinalmente de recombinación de pares de Frenkel (Vacancia e intersticial próximos). Es ta etama se descommone en cinco subetapas denominadas  $I_A$ ,  $I_B$ ,...  $I_E$ . Se ha establecido (Schilling, Durger, Isebeck y Wenzl 1970) que en las tres primeras subetapas tione lugar la recombinación del intersticial con su vacancia madre en un solo salto atómico, y corresponden a barreras de energía poco diferentes entre sí.

En les dos últimas, la  $I_D$  v la  $I_E$ , la recombinación tiene lugar el cabo de un cierto número de saltos at<u>ó</u> micos y las energías de activación de ambas etaras coinciden entre sí, indicando que se trataría de la migración del mismo defecto. Para algunos autores este defecto sería la configuración estable del intersticial (modelo de un in tersticial) y para otros, una configuración methestable (modelo de dos intersticiales, ver sección 1.6.6.). La diferencia fundamental entre las  $I_E$  y  $I_D$  consiste en que en la  $I_D$  tiene lugar la recombinación correlacionada, es decir, el **defec**to migra basta recombinarse con su vacancia madre, mientras que en la ctaba  $I_E$ , se produce una recombinación no correlacionada.

Estas conclusiores resultan de estudios muy cuidadosos de cinética do recumeración, de la demondencia con la dosis de radiación y del ofecto de donado con impurezas, vacancias (pre-templado) y dislocaciones. En particular, la figración libre del defecto hacia el final de la etapa I (subetana  $I_F$ ) se evidencia por el corrimiento hacia las bajas temperaturas al aumentar la concentración de defectos con la dosis de radiación. lo cue hace que el número de saltos promodio para el aniquilamiento del defecto sea renor.

Continuando con las principales etapas asociadas a defectos puntuales en los F.C.C. luego de irradiación con electrones, encontramos la etapa II (60 K 5 220 K), la cual presenta un comportamiento complejo no bien entendido aún. Es una recuperación de tipo continuo en la cual se su pone que ocurren los siguientos procesos: 1) reagrupamiento de grandes aglomerados de intersticiales atranedos v 2) eliminación de configuraciones tórmicamente inestables de intersticiales y vacancias.

La etana III (220 K á 320 F) es la siguiente et<u>a</u> na importante desnués de la etana I que exhibe la característica fisonòmia de la recombinación de un defecto que migra libremente. Esto significa que se observa un corrimiento hacia las bajas temperaturas al aumentar la dosis de radiación similar a lo que ocurre en la etapa I<sub>p</sub>. Como va se ha dicho, esta importante etana es muy discutida pues todavía hay controversias sobre su interpretación.

Volviendo e los metales F.C.C. cuando Thompson (1960) encontró que en cunsteno irradiado con neutrones aparecían las etapas I á III en forme similar que en el cobre, extendió e los B.C.C. la nomenclatura de las etapas que Van Eueren (1955) había establecido anteriormente para los F.C.C.

Se nonsó entonces que a cada etapa le correspon dería una relación fija de su temperatura con respecto a la temperatura de fusión del metal que se tratase (tempera tura bomóloga). Esto fue el origen de mucha confusión en la individualización de las distintas etapas, pues por ejem plo, mientras que en tungsteno y polibdeno ocurría así en niobio y tentalio la supuesta etapa III aparece a temperatura más baja y en un principio se la confundió con etapas debidas a la migración de impurezas (Nihoul 1970, Schultz 1972). Sin enhargo, los resultados indican que existen similaridades entre los motales correspondientes al mismo gruno de la talla periódica (Schultz 1972).

De todos modos se puede, siguiendo a Hihoul (1970) dar una definición tentativa de las etneas de recuperación que se pueden esperar en los peteles D.C.C. de acuerdo a lo siguiente:

- a) <u>Etara I</u>: etapa importante que aparece lucgo de irradiar con electrones o neutrones, por debajo de 100 K y compue<u>s</u> ta de un cierto número de subetapas.
- b) <u>Ftapa II: rango</u> de recuperación más bien contínuo que in voluera un espectro de energías de activación entre las etepas I y III.
- c) <u>Etara III</u>: ctapa prominente, esencialmente monoactivada cue muestra cinética aproximada de segundó orden (para molibdeno y tungstero ocurre alrededor de 0,16 T<sub>f</sub>, donde T<sub>f</sub> es la temperatura de fusión).
- d) Para las otapas a más alta temperatura es difícil una definición general. Para molihdeno y tungsteno se encuen tran tres otapas más: otapa IV ( $\sim 0.22 T_f$ ), etapa V ( $\sim 0.30 T_f$ ) y etapa VI ( $\sim 0.35 T_f$ ).

#### 1.6.6. Controversia existente

Coro ya se mencionó, existen dos líncas principales de ponsariento en la interpretación de las etapas de re cuperación de los metales después de irradiación. La escuela se Schilling, que sustenta el modelo de un solo intersti cial y la escuela de Seeger que apoya el modelo de dos intersticiales. Para una revisión del tema el lector es nueva mente remitido a los trabajos de Schilling (1978), Schilling et al.(1976) y de Seeger (1976). En esta sección sólo se bosquejarán los puntos principales de cada interpretación (especialmente las diferencias) y se citarán los principales argumentos sustentados en favor de una y otra.

## Modelo de un intersticial:

El modelo de un intersticial (modelo 11) dice que las distintas etapas se pueden explicar en tórminos solamen te de migración y reacciones entre el autointersticial (en su única configuración estable) y la vacancia, según el s<u>i</u> puiente esquera:

Los intersticiales migran en la etama I y las vacancias recién lo hacen en la etama III. En la etama I, los intersticiales, aparte de recombinarse con las vacancias comienzan a nuclearse en pecueños conglonerados (clusters) de intersticiales. Subiendo la temperatura, en la etama II. estos aglomerados congulan formando lazos de intersticiales cada vez más grandes (FloonsF de dislocaciones de borde pro venientes del colorso de los aglomerados en un extra plano dentro del lazo). Luego en la etama III comienzan a moverse las vacancias v. anarte de recombinarse con aglomerados de intersticiales, pueden agruparse también entre sí formando aglomerados lo vacancias. Si estos aglomerados son suficien temente grandes como para sobrevivir a la etama III, coagulan aún más en la etama IV hasta eue se disuelven térmicamento en la etama V.

En este escuema del modelo 11 no se tienen en cuen ta reacciones entre defectos e impurezas. En los metalos impuros, según este modelo, las impurezas pueden atrapar los intersticiales y demorar las reacciones de aglomeración en la etapa I y II. Esto alteraría la recuperación de la etapa II. En forma similar las impurezas pueden afectar el aglom<u>e</u> rado de vacancias y modificar la etapa IV.

El hecho de que en algunos metales como Pt, Al  $\delta$  Au, en contraste con el Cu, se observa recuperación completa de<u>s</u> pués de la etapa III, en irradiación con electrones, el modelo 1I lo explica diciendo que la pérdida de vacancias móv<u>i</u> les en los aglomerados de intersticiales es aparentemente tan grande, que no se pueden formar aglomerados de vacancias de tamaño suficiente como para sobrevivir arriba de la etapa III.

### Modelo de dos intersticiales:

El modelo de dos intersticiales (modelo 2I) dice que es imposible dar cuenta de la etapa III en todos los metales en términos de migración de monovacancias y que en la mayoría de los metales investigados ésta se debe a intersticiales. Este modelo dice que existen dos configuraciones de intersticiales, una metaestable que migra unidimensionalmente (el "crowdion") que es responsable de la migración libre de la etapa I (etapas  $I_p$  y  $I_p$ ); y otra configuración estable (el dumbbell) que migra tridimensionalmente (en forma más lenta) en la etapa III. La migración de las vacancias, según este modelo, se produciría recién en la etapa IV.

Es decir que, la configuración estable de intersticial que migra en la etapa III puede, o bien recombinarse con vacancias o bien formar aglomerados que sobreviven al recocido de la etapa III. Algunos de estos aglomerados pueden disociarse o reaccionar con pequeños clusters de vacancias móviles (divacancias) a temperaturas poco mayores, pero la mayoría de ellos serán eliminados en la etapa IV, donde las mon<u>o</u> vacancias se vuelven suficientemente móviles para alcanzar los aglomerados de intersticiales. Una pequeña fracción de vacancias puede formar clusters capaces de sobrevivir a la etapa IV; y un número igual de intersticiales aglomerados quedarían retenidos. El modelo 2I sustentado por Sceger, también llamado "conversion two-interstitial model" (Frank y Seeger 1974), con sidera que el "crowdion" (producido durante la irradiación por cadenas de colisiones focalizadas) es capaz de converti<u>r</u> se térmicamente en la configuración estable ("dumbbell") en un rango de temperatura entre 140 K y 180 K.

Es importante además, la distinción que hace el mod<u>e</u> lo entre los crowdions "on-line" y "off-line" según que la línea en que pueden migrar pase o nó por el volumen de reco<u>m</u> binación de su vacancia madre (Frank 1971). El segundo tipo de crowdion se produciría por una desfocalización inicial en la cadena de colisiones que da origen al crowdion y una post<u>e</u> rior refocalización a cierta distancia de la vacancia en una dirección oblicua respecto a la anterior. La energía umbral para la formación del crowdion "off-line" sería mayor (del o<u>r</u> den del doble) que la del "on-line". La distinción entre los dos tipos de crowdions proviene de la necesidad de que una fracción de los defectos pueda escapar a la recombinación c<u>o</u> rrelacionada y dar lugar a la etapa I<sub>F</sub>.

Ambos modelos coinciden en que la configuración est<u>a</u> ble del intersticial es el dumbbell orientado en la dirección <100> en los F.C.C. y en la <110> en los B.C.C. (Dederichs 1976). La diferencia esencial es que para el modelo 1I, este defecto migra con una energía  $H_i^M \approx 0,12$  eV (en Cu) igual a la energía de activación  $H^{IE}$  observada en la etapa  $I_E$ , mientras que para el modelo 2I, la energía de migración del dumbbell es relativamente alta  $(H_i^M \approx 0,7$  eV en Cu) e igual a la energía de activación HIII de la etapa III.

O sea que, la diferencia crucial entre los modelos 1I y 2I es que el primero asigna la recuperación de la etapa III a la migración de vacancias, mientras que el segundo lo hace a un segundo tipo de intersticial proveniente de la conversión del intersticial metaestable de la etapa I.

Existen numerosas evidencias experimentales que son reclamadas por los distintos autores como soporte a uno u otro modelo. A continuación se mencionarán algunas de las más importantes.

-79-

La fundamentación que Schilling et al. (1976) hacen del modelo 1I está basada en información sobre la estructura de los defectos y sus cambios durante la recuperación, obten<u>i</u> da con técnicas diversas, la mayoría relativamente nuevas, c<u>o</u> mo por ejemplo: la dispersión de rayos X difusos (Dederichs 1973, Larson 1976), el efecto Mössbauer (Vogl 1976) y la aniquilación de positrones (West 1974, Goland 1976).

Las principales observaciones que estarían de acue<u>r</u> do al modelo 11 y darían soporte al mismo son las siguientes:

#### 1.6.7.1. Movimiento de intersticiales dumbbell en la etapa I<sub>F</sub>

Indicaciones de reorientación del eje del dumbbell en Ni y Al en observaciones de alineación parcial de los inters ticiales por aplicación de campo magnético (Forsch, Hemmerich, Knöll y Luckie, 1974) o campo de tensión mecánica (Spiric, Robrock y Rehn, 1976) respectivamente, en la dirección <100> durante la migración en la etapa  $I_{D+E}$ , lo cual significaría migración tridimensional en la etapa I.

Identificación de di-intersticiales en Al al final de la etapa I con mediciones de rayos X difusos (Ehrhart y Schilling 1973, Haubold 1976).

Observaciones en Cu de clusters de 5 a 10 intersticiales al final de la etapa I (Erhart y Schlagheck 1974).

La identificación de una etapa I en Pb por debajo de 5 K (Birtcher, Lwin y Kochler 1974, Schroeder, Lennartz y Dedek 1976) y la identificación de clusters de intersticiales en Au después de irradiación a 5 K (Ehrhart y Segura 1976) son interpretados por Schilling et al. (1976) diciendo que los intersticiales en esos metales ya son móviles a temperat<u>u</u> ras de helio; a que la ausencia de grandes etapas en Pb y Au no pueden ser torada como evidencia directa de que los inter<u>s</u> ticiales migran en la etapa III (Seeger 1963). (Se vorá más adelante que Seeger considera que en Au junto con Cd no hay migración libre a baja temperatura).

#### 1.6.7.2. Etapa III

También son interpretados en favor del modelo 11 por Schilling et al.(1976) los resultados de microscopía electrónica de Shimomura (1969, 1970) en Ag, de Urban y Seeger (1974) en Pb, de Jager y Urban (1975) en Cu y de dispersión de rayos X difusos en Cu, Al, Mo y Zn (Schilling et al. 1976), después de irradiación con electrones los cuales indican clusters de intersticiales por debajo de la etapa III, cuyas concentraciones dependen principalmente de la pureza de las muestras y cuyos tamaños promedios dependen de la dosis de radiación.

Por arriba de la etapa III, el número de clusters se observa fuertemente reducido, pero con la misma estructura,

Estos hechos son interpretados por Schilling et al. (1976) en términos de migración de vacancias hacia los clusters de intersticiales donde se aniquilan. Al mismo tiempo afirma que la migración de los intersticiales en la etapa III es altamente improbable debido a que la disociación de los clusters es incompatible con las observaciones de corrimiento con la dosis y estabilidad de los clusters.

Los experimentos de Vogl (1976), que consisten en medir simultaneamente resistividad eléctrica (sensible a pares de Frenkel) y efecto Mössbauer (sensible a intersticiales atrapados en impurezas) en una aleación diluída de Al-17ppm Co, son considerados por Schilling et al. (1976) como evidencia directa de la migración de vacancias en la etapa III en Al.

Evidencias adicionales que indicarían la formación de clusters de vacancias en la etapa III son: estudios con rayos X difusos lejos de los picos de Bragg (en la llamada región de Stokes-Wilson) junto con la medición de las variaciones del parámetro de red en Cu irradiado con electrones (Schilling et al.(1976); el trabajo de Haubold (1976) sobre difracción de rayos X difusos en Cu; experimentos de aniquila ción de positrones en Cu (Mantl y Triftshäuser 1976); y el mé todo de los intersticiales de prueba en Cu (Antesberger, Sonnenberg, Wienhold, Coltman, Klabunde y Williams 1976).Res pecto a los experimentos de Ohr (1976) con microscopia electrónica en Cu irradiado con electrones, que muestra clusters de vacancias recién a 100 K por arriba de la etapa III, Schilling et al.(1976) dicen que no necesariamente muestran la no formación de los clusters en la etapa ya que aquellos pueden ser más chicos que lo que es capaz de detectar el m<u>i</u> croscopio.

Los clusters de <del>intersticiales</del> se cree que se dicuelven en la etapa V, lo que sería sustentado porque la ener gía de activación observada coincide con la de autodifusión. Resultados en Cu (Schilling et al.1976) y en Pb (Schroeder et al.1976) son muy similares entre sí y darían soporte a esto.

Finalmente, para terminar con 10 relativo a la etapa III, Schilling et al. (1976) sustenta su punto de vista comparando datos de energías de migración de vacancias obteni das por diversos autores en experimentos de templado, con energías de formación y de autodifusión, para una serie de me teles (Cu, Ag, Au, Al, Pb y Pt), donde considera que los datos han sido obtenidos en forma "limpia" y en situación donde las di-vacancias no deberían tener mucha influencia. Con valo res de energías de formación E<sup>F</sup> obtenidos a partir de aniquilación de positrones (excepto el Pt, en que se obtuvo del templado) y con valores de energías de autodifusión O<sub>sd</sub> corr<u>e</u> gidos por la influencia de di-vacancias, encuentra Schilling un acuerdo de la relación  $E^{F}+E^{M} \approx Q_{sd}$  mejor que el 5% (excepto en el Pb). Se volverá sobre este importante punto al tratar los valores de energías que a su vez reporta Seeger (1976). Resultados de ambos autores se comparan más adelante y se muestran en la tabla N°IV (Sección 1.6.8.2.).

### 1.6.8. Evidencias reclamadas a favor del modelo 2I:

Puntualiza Seeger (1976) que si se intentase resol ver la controversia mostrando que las vacancias se mueven en la etapa III, esto debería hacerse en los metales para los cuales los dos modelos predicen energías de migración de vacancias  $H_{1V}^M$  suficientemente diferentes; y que como en el Al este no es el caso, la demostración mediante efecto Mössbauer (Vogl 1976) de que allí las vacancias se mueven a temperaturas de etapa III, no contribuye a resolver la controversia, tal como argumenta Schilling et al.(1976).

También observa Seeger que, dado que los dos modelos concuerdan en que la configuración estable de intersticia les en F.C.C. es el dumbbell <100> pero difieren en las corres pondientes energías de migración, los estudios sobre propieda des de dumbbells confinados a temperaturas por debajo de la etapa  $I_E$ , tampoco pueden contribuir a resolver la controversia.

Un punto importante que señala Seeger es que en muchos casos, aún cuando los procesos físicos postulados por los dos modelos son radicalmente diferentes (p.ej. la migración en la etapa III), las predicciones sobre los fenómenos observados no lo son, pues generalmente lo que se detecta son cambios debidos a la aniquilación mutua de defectos, pero no se puede distinguir si el que migra es el defecto o el antidefe<u>c</u> to.

Seeger (1976) se plantea la pregunta si es realmente necesaria la complicación de pensar en dos configuraciones de intersticiales, una estable y otra metaestable; y observa que en el caso del Si, en que los defectos puntuales han sido muy estudiados, se han establecido varias configuraciones de vacancias e intersticiales con diferentes energías de migración (refs.nos.21 y 22 de Seeger 1976).

Señala que de los cálculos teóricos no se puede e<u>s</u> perar mucha contribución para responder a dicha pregunta pues se ha encontrado que las configuraciones y energías de inter<u>s</u> ticiales son muy sensibles a los potenciales interatómicos usados (Johnson 1973 b).

Un argumento que Seeger considera como respuesta ex perimental directa a la pregunta anterior es el siguiente: si fuera cierto que en todos los metales compactos existiese una sola configuración de intersticiales con una energía de migra ción mucho menor que la de las vacancias, todos los metales compactos deberían comportarse uniformemente con respecto a la recuperación, especialmente la migración libre a baja tempe ratura, es decir la I<sub>F</sub>. Sin embargo se notan grandes variaciones en la aparición de las etapas I, II y III y sus magnitudes relativas (Seeger 1976). Por ejemplo en Au y Cd no se ob serva ninguna etapa  $I_E$  arriba de 4,2 K y según Seeger tampoco existe abajo de 4,2 K, es decir que no habría migración libre a baja temperatura en dichos metales (Seeger 1976) en contras te con las conclusiones de Schilling et al.(1976) para Au. Entonces, siendo la etapa III en Au y Cd la primera bien desarrollada que indica migración libre, se llega a que en dicha etapa se movilizarían los intersticiales, porque es razonable que la energía de migración de las vacancias sea más grande que la de los intersticiales.

Otro ejemplo lo presenta el Pb, en el cual una etapa  $I_E$  se nota solamente después de un bajo nivel de irradiación en contraste con la mayoría de los otros metales pros. (Seeger 1976).

Un tercer ejemplo donde se observan desviaciones de un comportamiento simple es en Pt, que para Seeger (1976, Frank y Seeger 1973) proporciona un ejemplo transparente de la validez de la hipótesis del modelo 2I.

Observa Seeger que de todos los metales investigados, Pt es el que presenta mayor separación entre las energías de activación de: la etapa observada alrededor de 300 K (H = 0,7 eV, según él la etapa III), la energía de migración de divacancias ( $H_{2V}^{M} = 1,1$  eV) y la de migración de monovacancias ( $H_{1V}^{M} = 1,4$  eV). Esto hace que no se pueda confundir dicha etapa con la recuperación después de templado, aún cuando haya participación de divacancias. Attardo y Galligan (1967) y Galligan (1970) mostraron con microscopía de emisión de iones que a 300 K en Pt irradiado con neutrones migran intersticiales, presumiblemente el dumbbell <100>.

Dice Seeger que esta evidencia experimental, antes de hacer que se reconozca que, al menos en Pt, la etapa III tiene que ver con la migración de los intersticiales, condujo a una redenominación de las etapas (van den Beukel 1970, Duesing y Schilling 1969); se negó que la etapa a 300 K fuera asociada a la migración libre de un defecto intrínseco y se dió el nombre de etapa III a la recuperación entre 400 K y 550 K. Sin embargo, argumenta Seeger que: esta última recupe ración sólo se vé bien desarrollada después de dosis de radia ción intermedias y altas; que el número de saltos involucrado es del orden de la unidad, lo que indica que no puede deberse a migración libre (y entonces no debe llamarse etapa III); y que la coincidencia de la energía de activación con la de migración de vacancias debe considerarse fortuita. Dice que más bien debe asociarse esa etapa a la disociación de pequeños clusters o pares de intersticiales, lo cual es sugerido por el número de saltos estimado y sustentado además porque la recuperación aparece en condiciones bajo las cuales la for mación de aglomerados es importante. Recordemos que un aspecto importante del modelo 2I es que al aumentar la dosis de ra diación, se vé aumentada la formación de clusters, pues una vez formados los primeros, estos actúan como eficientes frena dores de "Crowdions dinámicos" lo que conduce a un rápido crecimiento de aquellos (Seeger 1976).

Siguiendo con el ejemplo del Pt, la recuperación arriba de 550 K hasta los 700 K que Sonnenberg et al.(1972) llaman etapa IV, Seeger dice que puede efectivamente ser explicada cualitativamente por la migración de vacancias y div<u>a</u> cancias hacia pequeños clusters de intersticiales, teniendo en cuenta el número de saltos ( $\sim 10^5$ ) y la energía de activ<u>a</u> ción, cuya coincidencia con la de migración de vacancias sería en este caso significativa, (Seeger 1976).

En resumen, según Seeger, el Pt presenta un ejemplo claro de migración de intersticiales en la etapa III y de vacancias en la etapa IV, y que además permite estudiar la recuperación adicional entre las etapas III y IV que se desarrolla al aumentar la dosis de radiación, efecto relacionado a la formación de aglomerados en acuerdo también con result<u>a</u> dos observados en Pb (Seeger 1976).

### 1.6.8.1. Conversión de crowdions

De acuerdo al modelo 2I, la configuración metaestable de intersticial puede sobrepasar la barrera de energía que la separa de la configuración estable, a temperaturas su ficientemente altas. Si la configuración metaestable es más móvil que la estable, esta <u>conversión térmica</u> debería dar l<u>u</u> gar a una disminución de la movilidad del intersticial al a<u>u</u> mentar la temperatura.

La verificación experimental de esta predicción requiere que se cumplan las condiciones: 1) que la conversión ocurra a temperatura más baja que la de migración de la configuración estable y 2) que la <u>conversión atérmica</u> (debida a la irradiación o a la interacción entre defectos) no sea dominante (por ejemplo usando dosis bajas de irradiación).

Según Seeger (1976), este concepto de conversión de crowdions se vería confirmado por diversos experimentos de fricción interna y módulo que miden el anclaje de dislocacio nes durante irradiación (Thompson, Buck, Barnes y Huntington 1967; Thompson y Buck 1967, 1970, 1975; Lauzier y Minier 1974) y para los cuales se dá una interpretación cuantitativa (Frank y Seeger 1974). Según esta, no sólo se establecería que debe ocurrir la conversión térmica de los intersticia les de la etapa  $I_E$  en los de la etapa III, sino que los intersticiales de la etapa  $I_E$  deben migrar unidimensionalmente. Esto último invalidaría entonces la versión de Simpson y Sosin (1970) del modelo 2I, según la cual el intersticial de la  $I_E$ migraría tridimensionalmente.

Recientes experimentos de microscopía electrónica (Schindler 1978, Frank y Schindler 1978, Schindler, Frank, Rühle, Seeger y Wilkens 1978) muestran un buen acuerdo del comportamiento del tamaño de los clusters de vacancias según predicciones específicas del modelo 21 de Seeger.

Según estas predicciones, en metales bombardeados con iones pesados, el tamaño de los clusters de vacancias debe sufrir un aumento en un estrecho intervalo de la temperatu ra de irradiación cercano a la temperatura en la que el crow dion se convierte térmicamente en la configuración estable. Schindler encuentra dicho aumento previsto por el modelo 21 en los metales Ni, Cu, Ag, y Pt irradiados con iones de Cu<sup>+</sup> de 30 KeV; y obtiene valores de la entalpía de conversión de crowdion  $H_C^{C_{\sim}}$  0,3 eV. En cambic en Au encuentra que el tamaño de los clusters es independiente de la temperatura de irradia ción, lo cual confirmaría la predicción de que en Aulos crowdions ge convertirían térmicamente por debajo de la temperatura en que comienzan a migrar, o sea que la migración de crowdions estaría suprimida por la conversión térmica.

## 1.6.8.2. Etapa III

Dado que el conocimiento de datos confiables sobre movilidad de monovacancias ayuda considerablemente la interpretación de los experimentos de daño por radiación, Seeger (1976) reune datos provenientes de experimentos que no incl<u>u</u> yen irradiación y los compara con datos de la etapa III después de irradiación para una serie de metales. Dichos exper<u>i</u> mentos, por orden de prioridad son: experimentos de equilibrio (Seeger y Mehrer 1970, Seeger 1973 a y b), de templado (Seeger y Schumacher 1965, Balluffi, Lie, Seidman y Siegel 1970) y de deformación plástica (van den Beukel 1970).

Seeger (1976) ordena los datos de acuerdo al grado en que las mediciones de equilibrio pueden dar  $H^F$  y  $S^F$  independientemente, y recalca que pocas son las cantidades depe<u>n</u> dientes unas de otras, y que no se pueden variar a voluntad (por ejemplo, argumentar que  $H^F$  es más grande así  $H^M$  baja y se acerca más a  $H^{III}$ , resulta en una inconsistencia en  $S^F$ (ver Seeger 1976).

Algunos de dichos resultados reunidos por Seeger se muestran en la tabla N°IV y se comparan con los de Schilling et al. (1976). TABLA N°IV

i 0,80 0,43 0,70 0,58 0,67 HII 0,7 0,62 1,38 0,84 0,54 1,04 0,77 H<sup>H</sup> NL Seeger (1976) 0,66 1,05 0,92 1,47 0,50 0,99 H<sup>F</sup> 1V  $H_{1V}^{F} + H_{1V}^{M}$ 1,76 2,09 1,76 2,85 1,28 1,04 I 1,09 2,19 1,91 1,81 2,9 ςsD 1,4  $II_{1}^{M}V^{H}=H_{II}^{M}II$ 0,85 0,63 0,43 1,45 0,71 0,67 Schilling (1976) 0,66 1,29 1,16 0,97 0,54  $^{H}_{1V}^{F}$ 1,5  $H_{1V}^{F} + H_{III}$ 1,82 1,29 2,00 1,83 2,95 0,97 2,05 1,76 1,76 QSD 1,28 1,04 2,9 Au Pb Ag Pt Al Сц

Comparación de datos de autodifusión y de formación y migración de vacancias (eV) en metales F.C.C.

Según Seeger, la diferencia entre los valores de H<sup>III</sup> y de H<sup>M</sup><sub>1V</sub> son tales que la interpretación de la etapa III en términos de migración de monovacancias puede ser descartada. Y en el caso de Al y Au, en que los límites de error de dichos valores se superponen, dice que eso no es motivo para concluir que los intersticiales no se mueven en la ctopa III, ya que H<sup>M</sup><sub>1V</sub>XH<sup>III</sup> puede ser válido accidentalmonte.

r

-90-

## 1.6.9. Conocimiento e interrogantes en B.C.C.

Un panorama de la situación de los B.C.C. hasta 1972. época cercana al comienzo del presente trabajo, puede verse en la Conferencia Internacional de Mol (de Batist, Nihoul y Stals 1972); alli Schultz (1972) resume la situación hasta ese momento en lo que respecta a recuperación. Recopila resul tados de diversos autores sobre Nb, Ta, Mo, W y Fe después de irradiación a baja temperatura en los cuales se vé que aparecen diversas etapas, las que se muestran en forma esquemática en la figura N°8. Pero se concluye que aún quedan importantes cuestiones por esclarecer, como son: la influencia de la estructura cristalina sobre la recuperación; la configuración de los defectos específica de las redes B.C.C.; lo relacionado con la migración libre a baja temperatura; la naturaleza del defecto que migra en la etapa III (fenómeno que aparecía distinto en los metales del grupo V y del grupo VI); y final mente el punto crítico, que son las impurezas.

La diversidad de interpretaciones, esquematizadas al final de la citada conferencia de Mol (de Batist, Nihoul y Stals 1972), que sobre la recuperación de los metales refractarios hacen distintos grupos de autores, muestra bien a las claras el panorama en esa época.

Posteriormente y paralelamente con el presente tr<u>a</u> bajo ha habido importantes contribuciones, como por ejemplo las de Faber (1973) y Faber, Schweikhardt y Schultz (1974) so bre irradiación con electrones en Nb y Ta, en que estudian la recuperación en material ultra puro, el efecto de impurezas, y logran observar la etapa III intrínseca.

En cuanto a la migración libre a baja temperatura, Dausinger y Schultz (1975, 1976) hallan en W claras indicacio nes de migración de largo alcance a 27 K y encuentran que el espectro de recuperación intrínseca es diferente al del Cu. Asimismo, Dausinger, Fuss, Schweikhardt y Schultz (1978) encuantran migración libre por debajo de 60 K en Nb y de 20 K en Ta.

En Mo irradiado con neutrones a temperatura ambien



- 91 -

te, posteriormente al trabajo de Goedemé, Pandé, Stals y Nihoul (1970) sobre la dependencia de la etapa III con la do sis de radiación, se encuentra el trabajo de Cornelis, Meester, Stals y Nihoul (1973) sobre la influencia de las dislocaciones en el daño por radiación y el de Stals, Nihoul, Cornelis y Meester (1973) en el cual, haciendo un análisis de datos pu blicados juntamente con estudios de cinética, se conluye que los intersticiales migrarían en la etapa III y las vacancias en la etapa IV, en dicho material. En contraposición a esto, posteriormente Eldrup. Mogensen y Evans (1976 z y b) usando técnicas de aniquilación de positrones, resistividad eléctr<u>i</u> ca y microscopía electrónica interpretan la etapa III en Mo en términos de migración de vacancias.

Con respecto a la autodifusión en metales se encuen tra el trabajo de revisión de Peterson (1978) que incluye reciente bibliografía y datos sobre el tema.

Con relación a energías de formación y migración de vacancias en metales B.C.C., encontramos que Rasch, Siegel y Schultz (1978 a), mediante microscopía electrónica encuentran por primera vez evidencia de que el templado y recocido en W conduce al aglomerado de vacancias en pequeños "voids". De los experimentos de recocido obtienen una energía de formación de monovacancias  $E_{1V}^{F} \approx 3,9$  eV y una energía de migración efectiva  $E_{eff}^{M} \approx 1,8$  eV.

El significado de esta última no está del todo cl<u>a</u> ro pues las monovacancias y las divacancias pueden contribuir a la recuperación de una manera complicada. Si dicho valor se puede atribuir principalmente a monovacancias dependerá de si es consistente con la diferencia entre la energía de autodifución vía monovacancias  $Q_{1V}^{SD}$  y la de formación de mon<u>o</u> vacancias  $E_{1V}^{F}$ . Ultimos resultados al respecto son discutidos por Rasch et al. 1978b, 1978c).

Reclentes mediciones de  $Q_{1V}^{SD}$  obtenidos en un rango extendido de temperatura dan un valor de  $Q_{1V}^{SD} \approx 6,08$  eV (Mundy, Lan, Rothman, Hoff y Nowicki 1978, Peterson 1978); y mediciones de  $E_{1V}^{F}$  obtenidos por primera vez en W mediante técnicas de aniquilación de positrones (Maier, Metz, Herlach y Schaefer 1978) dan  $E_{1V}^{F}$ <sup>3</sup>,6 eV.

Otros valores recientemente reportados de energías de formación de vacancias en metales refractarios por Maier et al.(1978) son: en Ta,  $E_{1V}^{F} \approx 2,2$  eV; en Nb,  $E_{1V}^{F} \approx 2,0$  eV y en alfa Fe,  $E_{1V}^{F} \approx 1,5$  eV.

En el caso del Ta, también se reporta un valor, de energía de migración de vacancias (Maier, Metz, Herlach, Schaefer y Seeger 1977), de  $E_{1V}^{M}$ =1,9 eV. Este último dato es importante con relación al presente trabajo pues nos dice que las vacancias en Ta recién se movilizan térmicamente a temperaturas del orden de los 700 K, muy por encima de tem<u>pe</u> ratura ambiente (sección 3.5).

Una serie de recientes trabajos relacionados todos con la mobilidad de vacancias en hierro alfa son: el de Hettich, Mehrer y Maier (1977) sobre autodifusión en dicho material; el de Schaefer, Maier, Weller, Herlach, Seeger y Diehl (1977) sobre formación de vacancias investigadas con aniquilación de positrones en equilibrio tórmico; el de Diehl, Merbold y Weller (1977) sobre migración de vacancias en experimentos de recocido después de irradiar con neutrones y el de Mondino y Seeger (1977) sobre la interacción de intersticiales extrínsecos con vacancias en dicho material y en los metales de transición del grupo V.

Una conclusión muy importante soportada por estos trabajos es que de acuerdo con los valores de energías de mi gración hallados, las vacancias en Fe recién se moverían por activación térmica a temperaturas superiores a temperatura ambiente (450 K - 600 K), y mayores que aquellas a las cuales migran las impurezas intersticiales carbono y nitrógeno.

Esto, similar a lo dicho anteriormente para el Ta, indicaría que el defecto que efectúa migración de largo alcance a T $\sim$ 220 K en hierro alfa y a T $\sim$ 300 K en Ta, dando lugar a la etapa análoga a la etapa III en los metales F.C.C., sería de tipo intersticial.

Refiriéndonos ahora concretamente a la recuperación

después de <u>deformación plástica</u> observaros que: si bien en este tipo de experimentos se producen abundantes dislocaciones, los defectos puntuales presuriblemente se encuentran menos correlacionados que en los experimentos de irra diación. En estos últimos se producen igual cantidad de va cancias e intersticiales pero distribuidos en diversas con figuraciones (pares próximos, conplomerados de vacancias, "crowdions"); y numerosos experimentos muestran (Swanson 1970) que la recuperación después de irradiación en la zo na de etapa I está asociada preferentemente a dichas conf<u>i</u> guraciones especiales.

For lo tanto estas diferencias entre los dos tipos de experimentos hace que el estudio de la recureración des pués de deformación plástica a baja temperatura sea ruy im portante como fuente de información.

Sin erbargo, revisando la bibliografía se observa que lo becho en deforración plástica en los **B**.C.C. es rel<u>a</u> tivamente poco. En la mayoría de los trabajos la deformación se lleva a cabo a temperatura ambiente. Encontramos así, por ejemplo, los trabajos de Schultz (1950 y 1964 a) en U; los de Stals y Miboul (1969), Coedemé, Stals, Niboul y Fandé (1970) y Stals et al. (1973) en Ho; Foxter, Schlät y Möthe (1966), Stals y Niboul (1965), Johnson (1973 a) y Villiars (1973) en Nh<sup>+</sup> y Schlat y Köthe (1966) en Ta. En todos ellos la deformación es a **300 K**.

Colarente en Fe hay estudios de recuperación después de leformación a mitrómeno líquido (Cuddy 1968, Oi y Sate 1966) y a 50 % (Kanelo, Olymuna y Sucore 1969). Y tam bién en Ta a belio líquido está el trabajo de Göltz (1971) que deferné por tracción y por torsión en grado yequeño (< 6% y no encontró etapas prominentes); y los trabajos preliminaros conducentos al presente (Feretti 1971, Peretti y Schöech 1974 y Peretti y Hondino 1976).

Recientemente Falanzat (1976), continuardo com lo línea de investigación iniciada con el presente trabajo en el mismo laboratoric, intentó deformar hierro a temperatura de helio líquido usando material puro para evitar problemas de fragilización. No obstante encontró ruptura frágil y sólo consiguió deformar a temperatura poco por debajo de nitrógeno líquido. En sus observacionos encuentra no solamen te la etapa a T=210 K que ya había visto Cuddy (1968), sino que también detecta un pecueño mico a T=120 K que posiblemente tenga relación con el prominente pico que aparece después de irradiación (Leveque, Anagnostopoulos y Filger 1969, Valz, Schreger and Kronmüller 1977) cerca de los 100 K.

Frente a este panorama surgen entonces algunos interrogantes que se espera que el presente trabajo pueda con tribuir a responder. Ellos son:

- Ver si en cuanto respecta al Ta (que por ahora es el úni co ejemplo disponible deformado a temperatura de helio líquido), la recuperación de los F.C.C. en la zona de etapa I se inclina o nó hacia lo que ocurre en los F.C.C. Concretamente, si aparece o no etapa I después de deformación.
- 2) Igualmente, dado que el Ta irradiado presenta importan tes etapas en lo que ahora se sale que es zona de etapa II (Faber 1974) (en un principio una de ellas fue to mada por etapa III (Permerich et al.1968)), interesa ver cuáles aparecen también después de deformación, lo que daría indicios sobre las etapas que estarían asocia das a configuraciones de defectos creados durante la irradiación.
- 3) Finalmente, también interesa ver si aparecen etapas a rás altas terperaturas (etapas III y siguientes); y en todos los casos, de ser posible, obtener datos de cinét<u>i</u> ca que permitan caracterizar las eventuales ctapas y contribuir a esclarecer los defectos y mecanismos que en ellas intervienen.

1.7. Fropósito del Trabajo

El propósito <u>general</u> del trabajo se resume en lo siguiente: contribuir al conocimiento de las propiedades de los defectos puntuales en los metales P.C.C. a través del estudio de la recuperación de la resistividad eléctr<u>i</u> ca después de deformación plástica a baja temperatura.

La fundamentación de esto está basada en:

- i) La importancia de tener datos de experimentos de defor mación que puedan ser correlacionados con los de daño por radiación y de ese modo brindar un aporte efectivo al tema.
- ii) La falta de experimentos de deformación a temperatura de helio líquido en este tipo de metales debido princ<u>i</u> palmente a la pérdida de ductilidad al bajar la temper<u>a</u> tura y a la extrema sensibilidad a las impurezas inter<u>s</u> ticiales. Esto último representa <u>serias dificultades</u> ex perimentales.

Dentro de este esquera general, se decidió <u>concre</u>-<u>tar el propósito del trabajo</u> en lo siguiente:

- i) Obtener probetas con grado de pureza acoptable para rea lizar los experimentos (en el rango de los 10 p.p.m. de impurezas intersticiales y de los 100 p.p.m. de substitucionales).
- ii) Conseguir deformar Ta a temperatura de helio líquido en grado suficiente como para poder medir incrementos de resistividad inducidos por la deformación y su pos terior recuperación.
- iii) Efectuar rediciones de recuperación isócrona e isoter na entre 4 % y 540 %.
- iv) Corparar y discutir los resultados en relación a lo reportado en dafe por radiación. Tratar de caracterizar las eventuales etapas y de ser posible identificar el (o los) defectos involucrados en los procesos observados.

- v) Efectuar estudio de cinética de los eventuales procesos ridiendo energías de activación y haciendo ajuste de da tos con posibles modelos teóricos.
- vi) Ver la influencia que tiene sobre la recuperación la presencia del oxígeno como impureza intersticial.

Finalmente se mencionarán algunas de las cosas que se esperaba obtener al cabo de la concreción de los propós<u>i</u> tos enunciados:

i) Ver si después de deformación a baje terperatura aparecía o nó la etapa I. Por falta de datos de deformación a temperaturas de helio líquido en los metales de transición E.C.C., aún no se sabía si estos siguen los lineamientos de los F.C.C. en los cuales la ausencia practicamente de la etapa I después de deformación robustece la idea de que d<u>i</u> cha etapa está relacionada a configuraciones de defectos que son creados principalmente por irradiación. Se esperaba ll<u>e</u> gar a saber por lo renos que es lo que ocurriría en lo que respecta al Ta.

ii) Se esperaba también tener idea de si la gran etapa obser vada alrededor de 170 % (subetapa II) luego de irradiación (Faber 1974, Purger et al.1966) aparecería después de defor mación o nó, dando pié a pensar que también está ligada a configuraciones de defectos producidos durante la irradiación.

iii) Se esperaba encontrar por lo menos una etapa de migr<u>a</u> ción libre asociada a un defecto intrínseco creado durante la deformación y vor si tenía algo que ver con la supuesta etapa III de Faber et al.(1974) y de Purgers et al.(1966).

iv) Respecto a la influencia de las impurezas intersticiales sobre la recuperación, se esperaba encontrar algún efec te, aunque no ten pronunciado coro en el caso de daño por radiación, debido a la presencia de las dislocaciones, de acuerdo a lo que ocurre en los metales F.C.C. (van den Deukel 1970).

#### 2. PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1. Preparación de probetas

El material utilizado fue alambre de tantalio (Ta) de 0,25 mm de diámetro de dos procedencias distintas: uno de la Wah Chang Corporation y otro cedido por el Dr. H. Schultz del Max Planck Institut fur Metalforschung de Stuttgart. Ambos materiales ya trafilados al diámetro indicado.

La diferencia entre los dos consistió en que el pr<u>o</u> veniente de Stuttaart ya tenía hecho un tratamiento de ref<u>i</u> nación por fusión zonal mediante bombardeo electrónico en ultra alto vacío, lo cual hace suponer menor contenido de i<u>m</u> purezas metálicas.

El material de partida había sido barritas de 3mm de diámetro, las que sucesivamente fueron trafiladas en frío hasta 1 mm de diámetro, luego refinadas zonalmente y fina<u>l</u> mente trafiladas al diámetro de 0,25 mm.

Los alambres de ambas procedencias fueron sometidos a tratamientos de decarburización y desgasado así como también dopado con oxígeno, según se puede observar en el dia grama de la figura N°9.

Para controlar la pureza alcanzada al preparar las probetas se usó el cociente entre las resistividades eléctri cas a temperatura ambiente y a helio líquido, llamado relación de resistividad residual (párrafo 1.4.).

Los resultados de análisis de impurezas y de tratamientos de purificación se pueden ver en la tabla N°V de la sección 3.1, correspondiente a resultados obtenidos.

La decarburización, desgasado y dopado se llevaron a cabo en un equipo de vidrio pyrex, com bomba difusora de v<u>a</u> por de mercurio de dos etapas y dos trampas frías a nitróg<u>e</u> de líquido puestas en serie (Ver figura N°10).

La primera trampa (contigua a la bomba difusora) se mantenía siempre llena desde el comienzo del proceso para evitar la contaminación con los vapores de aceite de la bom ba mecánica así como vapores de la difusora.




Esquema del equipo de ultra alto vacío para la prepar<u>a</u> ción de las probetas.

#### Referencias de la Figura 10

- 1- Terminales de conectores eléctricos pasantes
- 2- Válvula de aguja
- 3- Espacio disponible para abrir y cerrar equipo cortanto y soldando el pyrex 4- Entrada de oxígeno
- 5- Acople metal vidrio
- 6- Muestras

1

- 7- Cabezal de manómetro de ionización
- 8- Trampas frías de nitrógeno líquido
  9- Entrada de agua para refrigeración
  10- Cabezal de manómetro de termocupla
- 11- Bombas difusoras de vapor de mercurio
- 12- Trampa de aceite
- 13- Válvula y entrada de aire 14- Bomba de vacío preliminar
- 15- Trampa de mercurio
- 16- Entrada de agua para refrigeración

1

1

Los chicotes de alambre destinados a probetas eran calentados por pasaje de corriente eléctrica, para lo cual se hallaban montados en forma de "U", soldados por punto en sus extremos a pasantes de tungsteno soldados a su vez al pyrex.

Las probetas se decarburizeban durante 10 á 15 minutos a una temperatura del orden de los 1.800°C en un vacío dinámico con una presión parcial de oxígeno de 2 x  $10^{-5}$  Torr, después de haber alcanzado un vacío del orden de 3 x  $10^{-8}$ Torr.

Esto se conseguía introduciendo una pequeña entrada de oxígeno al equipo mediante una válvula de aguja, la cual estaba conectada mediante un tubo con unión metal vidrio. La parte de vidrio de dicho tubo tenía preparada de antemano una extrangulación de modo que en la etapa de desgasado, en que se debía alcanzar el mejor vacío final, la válvula de aguja (que no era horneable), se podía sacar sellando antes a soplete la extrangulación del tubo con el equipo funcionando.

Después del decarburizado descripto se horneaba el recinto que contenía las probetas junto con la segunda tram pa fría, manteniéndolos a una temperatura de unos 300°C durante unas 12 horas. La primera trampa no se horneaba y se mantenía llena de nitrógeno líquido mediante un dispositivo automático.

El desgasado final se hacía manteniendo el vacío en el rango de  $10^{-9}$  Torr. llegando en algunos casos a un máximo de 5 x  $10^{-10}$  Torr., con las probetas a temperatura por encima de 2.500 C. Recordemos que la temperatura de fusión es T<sub>f</sub>= (2996±50)°C (Hodgman, Weast y Scily 1958).

A fin de evitar el empeoramiento del vacío por el desgase de las paredes del equipo debido al calentamiento por radiación de las probetas incandescentes, el recinto que alojaba las probetas tenía doble pared y refrigeración a agua entre ellas; asimismo, para dar tiempo al enfriamiento de las paredes y a recuperarse el vacío empeorado por el desgase de las probetas, el calentamiento se hacía en forma intermitente, por pulsos de corriente de aproximadamente ci<u>n</u> co segundos de duración cada minuto. El tiempo neto de recocido requerido para el desgasado era del orden de quince a treinta minutos, lo cual teniendo en cuenta el calentamiento pulsado significaba un tiempo total de tres a seis horas.

Se observó, al igual que Seraphim, Budnick y Ittner (1960), que el vacío final alcanzado era ayudado considerablemente por la acción de bombeo del tantalio evaporado de las probetas y por el cabezal del manómetro.

El vacío se midió con un manómetro de ionización t<u>i</u> po Bayard-Alpert.

En la práctica, el proceso de decarburización descripto previamente era precedido por un desgasado no tan eficiente como el de la etapa final, ya que con la válvula de aguja adosada al equipo y consecuentemente sin horneado, la presión base antes de fijar las condiciones de decarbur<u>i</u> zación sólo llegaba a 3 x 10<sup>-8</sup>Torr.

La temperatura de las probetas durante el decarburizado se medía con un pirómetro óptico. En cambio, durante el desagasado final, para controlar que se estuviera cerca de la temperatura de fusión se usó la siguiente técnica: co mo se preparaban simultáneamente más de una probeta, generalmente tres, se calentaban hasta que a simple vista qued<u>a</u> sen bien incandescentes y en la última etapa del desgasado se iba aumentando de a poco la temperatura hasta que alguna se fundía. Finalmente, con la práctica se podía llegar a evitar de fundirlas ya sea por control de la corriente (usa<u>n</u> do siempre alambres del mismo diâmetro) o bien por el color de la radiación a simple vista.

Algunas de las probetas fueron luego dopadas inten cionalmente con oxígeno, para lo cual una vez purificadas en la forma descripta, se las dejaba conectadas al equipo y se hacía soldar nuevamente la válvula de aguja, para lo cual había que suspender el vacío y dejar entrar presión atmosférica. Luego se volvía a hacer vacío pero sin hornear el equipo, con lo que se llegaba a 2 x  $10^{-7}$  Torr. A partir de ese vacío base se reajustaba con la vilvula de aguja la presión de oxígeno y mediante la corriente eléctrica la tem peratura para tener las condiciones de dopado adecuadas, usando las curvas de Fromm y Jehn (1969).

A lo largo del trabajo, el equipo de vacío para efectuar estos procesos se fue perfeccionando y se terminó usando otro equipo, fundamentalmente igual al descripto, tam bién de vidrio pyrex, pero con las siguientes mejoras: dos bombas difusoras de vapor de mercurio en serie en lugar de una. La principal, que daba el vacío final, era de mayor bo ca de chupada y las dos trampas frías, así como el horno pa ra desgasado del equipo eran de mayor eficiencia. El hornea do se hacía a 400 C y requería menor tiempo (del orden de 4 horas) y se mejoró el vacío final llegando al indicado ante riormente de 5 x 10<sup>-10</sup> Torr. El diagrama de la figura N°10 corresponde a dicho equipo mejorado.

La geometría de las probetas era la siguiente: trozos de alambre del diámetro indicado anteriormente y de longitud aproximada de 18 mm una vez preparados en la forma descripta, eran provistos de dos terminales para medición de tensión, distante entre ellos unos 13 á 14 cm, quedando así cuatro terminales; los dos originales para hacer pasar corriente eléctrica y los otros dos para medir la caída de tensión. Es ta es la técnica que se usa para disminuir errores en los contactos cuando se trata de resistencias pequeñas.

En los primeros experimentos los chicotes de tensión usados fueron alambres del mismo material y de igual tratamiento previo, soldados por punto, pero en los últimos experimentos se optó por seguir la técnica de Faber (1973) y usar conectores de tensión hechos con chapitas de molibdeno apretadas con tornillos para evitar la contaminación al soldar por punto. Si bien no se pudo hacer un estudio sistemáti co para correlacionar ambas técnicas, en general, en los casos en que se probó medir primeramente con conectores y luego con chicotes soldados por punto, las variaciones estaban de<u>n</u> tro del error experimental con que se podía determinar el c<u>o</u> ciente de resistividad residual ( $\leq 0.5$ %).

## 2.2. Medición de resistividad

La resistividad eléctrica se midió con la técnica po tenciométrica estandard usando un potenciómetro marca Leeds and Northrup modelo K-3. Se medía la caída de tensión entre los dos terminales de tensión mientras se hacía circular a través de los terminales de corriente una intensidad de 100 mA muy estable proveniente de baterías, la cual se calibraba y controlaba mediante una resistencia patrón cuya caída de tensión se medía con el mismo potenciómetro.

Dado que la apreciación del potenciómetro era de 0,1 microvolt, con una resistencia patrón de 0,1 ohm se podía controlar la estabilidad en corriente hasta una parte en 10<sup>5</sup>, pudiéndose así tener un máximo de cinco cifras significativas en las mediciones.

La resistencia más pomera medible en dichas condiciones de corriente era de  $10^{-6}$  ohm, lo cual, para la geometría de las probetas usadas significaba que la variación de la resistividad específica más pequeña detectable era de  $10^{-11}$  ohm cm.

Antes de deformar las probetas, se medía la resisten cia a 4K y a 273 K así como también la longitud entre chic<u>o</u> tes de tensión. Estos datos junto con la longitud que qued<u>a</u> ba sin deformar entre chicotes permitía corregir los valores de resistencia para que sólo den cuenta de la parte deformada.

Para pasar de resistencias a resistividades se calc<u>u</u> 16 el factor geométrico mediante el valor tabulado de resi<u>s</u> tividad a 273 K, que se tomó  $\rho_{273}$ = 12,4 ohm cm (Burgers y Basart 1934).

A fin de anular la superconductividad y tener las probetas en estado normal para poder medir la resistividad eléctrica a 4 K, se aplicaba un campo magnético apropiado m<u>e</u> diante un solenoide externo al crióstato.

## 2.3. Deformación en helio líquido

Por datos anteriores de deformación en aire líquido (Krautz y Schultz 1963) se estimaba que sería necesario un grado de deformación elevado (20% a 50%) para poder estudiar la resistividad.

Se pensó entonces que sería conveniente deformar por compresión más que por tracción o torsión, para disminuir la chance de ruptura debido a deformación inhomogénea. Como había que medir luego resistividad, la geometría indicada para las probetas era la de alambre o cinta.

Por estas razones la solución que se intentó, suger<u>i</u> da personalmente por G. Schoeck fue la de "aplastar alambres", lo cual condujo a desarrollar el equipo de deformación que finalmente se usó.

Las probetas eran laminadas a 4 K mediante un sistema original basado en un rulemán a rodillos de pista cónica que permitía efectuar la deformación dentro del crióstato de helio líquido (Peretti 1971).

La porción de alambre a ser deformada (del orden de 10 cm) era montada en forma de espira circular entre la pis ta del rulemán y los rodillos, saliendo los extremos de la misma por dos ranuras hechas con un disco de carborundum en un costado de la pista (ver figura N°11).

La deformación se conseguía haciendo que los rodillos presionen la probeta contra la pista y luego rueden dando un efecto de laminación.

Las dos partes móviles del rulemán estaban fijas a sendos tubos de acero inoxidable concéntricos que mediante un cabezal de operación desde el exterior del crióstato le transmitía la fuerza de comprensión y el movimiento de rot<u>a</u> ción (Ver figura N°12).

Por sucesivos aumentos de la fuerza aplicada y posteriores giros del rulemán, se iba aumentando la deformación hasta el valor deseado.

El control "a priori" de la deformación se hacía m<u>e</u> diante la lectura del número N de divisiones de une escala







circular arbitraria del cabezal de operación que tiene que ver con la compresión que se le da a las dos partes del rul<u>e</u>. mán. La diferencia  $\Delta N = N(\text{final}) - N(\text{inicial})$  aumentaba a m<u>e</u> dida que lo hacía la deformación.

La deformación resultante se medía después del experimento al sacar la probeta; se evaluaba el porcentaje de elongación después de la laminación, por el parámetro  $\varepsilon = \Delta \ell / \ell_o$ , donde  $\ell_o$  es la longitud inicial a deformar y  $\Delta \ell$  es el aumento que sufre.

Como la parte deformada quedaba ondulada, para evaluar su longitud se procedía del siguiente modo: apoyada la probeta sobre un papel se dibujaba la forma de la parte deformada lo más exactamente posible con un trazo fino de lápiz. Luego se medía su longitud aproximándola por una poligonal mediante un compás de puntas secas (balustrín).

Dado que para mantener la probeta inicialmente en la posición correcta entre las piezas del rulemán era necesario aplicarle una cierta tensión de montaje, resultaba una cierta deformación inicial que no era evaluada por el ΔN.

Dicha deformación inicial de montaje no era facilmen te controlable, y a fin de tener mejor reproducibilidad en el control de la deformación, lo que se hizo fue disminuir su efecto. Se consiguió estandarizar la tensión de montaje que provocaba la deformación inicial, ajustándola a un valor pequeño.

Para esto se usó un dispositivo basado en un resorte que actuando como dinarchetro permitía asegurar que la tensión de montaje se mantaviera por debajo de cierto valor fijo a partir del cual se tomaba  $\Delta N = 0$ ; de allí en adelante dejaba de actuar el resorte y tanto la tensión como la consiguien te deformación se incrementaban mucho al aumentar N, en comparación a los valores standard de montaje. El dispositivo dió muy buen resultado a los efectos de la reproducibilidad de la deformación que se deseaba dar en cada experimento.

Una vez deformada la probeta se la desligaba del elemento de deformación (rulemán), abriendo un poco las dos

1

piezas de éste y deslizando la probeta hacia abajo. De este modo el rulemán podía ser retirado del baño de helio líquido, con lo que se evitaba evaporación innecesaria de líqu<u>i</u> do criogénico.

La probeta quedaba sostenida por los conectores a un tubito de acero inoxidable que actuaba como portamuestra,

El uso del accro inoxidable en los equipos de baja temperatura se debe a la baja conductividad térmica en relación al común de los metales.

Las mediciones de resistividad se hacían con la pr<u>o</u> beta sumergida en el baño de helio líquido. Los recocidos a distintas temperaturas se hacían ll<u>e</u> vando la probeta a distintas alturas sobre el nivel del helio líquido dentro del mismo crióstato. Para esto, el tubo portamuestra se podía subir a mano operando desde el exterior, haciéndolo deslizar por el cierre con arosello ("O" ring) que tenía arriba de la tapa del crióstato.

La temperatura era lograda mediante el equilibrio en tre el calor conducido principalmente por los cables y el portamuestra y el absorbido por los vapores fríos de helio que a su vez iban subiendo y expandiéndose.

Para lograr estabilidad en la temperatura era muy im portante evitar turbulencia en los vapores y mantener en lo posible el régimen estacionario en su flujo de subida.

La regulación de temperatura se hacía mediante un m<u>e</u> canismo que imprimía suaves movimientos de subida o de bajada al tubo portamuestra, accionado por una manivela.

Para conseguir homogeneidad en la temperatura a lo largo de la probeta (la cual despues de deformada continuaba en forma de espira en un plano horizontal), se contaba con un doble blindaje hecho de lámina de cobre de aproximadame<u>n</u> te 0,1 mm de espesor, alrededor de la probeta (ver figura N° 13).

La finalidad del blindaje era hacer que los vapores fríos formen en su paso alrededor de la probeta una atmósf<u>e</u> ra con poco gradiente de temperatura.

El primer blindaje, interior, era un cilindro de unos 10 cm de altura, abierto arriba para permitir la salida del rulemán y que abajo tenía un fondo hecho con aletas de modo que aunque era ópticamente ciego, permitía el pasaje de los vapores de helio y funcionaba como intercambiador de calor con el blindaje.

El segundo blindaje era otro cilindro cuyas paredes distaban unos cinco milímetros del anterior hacia afuera y que en longitud lo sobrepasa un poco. Estaba abierto arriba y abajo y en esta última parte llevaba unos soportes de mica





que sustentaban una resistencia calefactora de alambre Kanthal.

De este modo, para conseguir temperaturas cercanas y por encima de temperatura ambiente, con la probeta ubicada en la parte superior del crióstato, se regulaba la potencia entregada al calefactor para mantener la temperatura deseada. Dicho calefactor intercambiaba calor con los vapores de helio justo debajo del fondo del primer blindaje.

La medición de temperatura se hacía mediante termocu pla de cobre y constantán en alambres de 0,10 mm de diámetro forrados en teflon. La juntura de referencia se mantenía a 273 K y la otra en contacto con uno de los extremos de la probeta.

Se controlò la inhomogeneidad en temperatura durante los recocidos en un experimento simulado en el que se usaron dos termocuplas: una en la forma usual para medir la temper<u>a</u> tura y la otra de tal modo que midiese la diferencia de temp<u>e</u> ratura entre el centro de la probeta y un extremo.

Para tener en cuenta la posible posición desfavorable de la probeta después de la deformación se puso a propósito el plano de la misma inclinado de modo que había una diferen cia de altura de unos 2 cm entre las dos termocuplas.

Se encontró que aún en ese caso desfavorable y suman do el efecto de inhomogeneidad más la variación debida a la regulación a mano, la temperatura de la probeta durante los recocidos quedaba definida dentro de  $\pm$  1 K en el rango hasta 10 K; dentro de  $\pm$  0,5 K en el rango hasta 200 K, mejorando h<u>a</u> cia las temperaturas más elevadas.

La duración de los recocidos isócronos era de 10 minutos; el tiempo total requerido para calentar la probeta desde el helio líquido hasta la temperatura del recocido, v<u>a</u> riaba entre 20 segundos y 2 minutos en el rango de 10 K hasta 200 K y entre 2 y 5 minutos erriba de esas temperaturas. 3. Resultados

3.1. Frobctas.

En la tabla N°V se pueden observar los resultados ob tenidos en una sorie de probetas, luego de tratamientos de purificación y también dopado con oxígeno. Se han ordenado de acuerdo a valores decrecientes del cociente de resistividad residual ( $\Gamma = \rho_{273}/\rho_4$ ). Las probetas rotuladas con el mismo número y distintas letras (p.ej. 8A, 8E y 8C) corresponden a haber sido preparadas simultáneamente, es decir, en cond<u>i</u> ciones idénticas. En estos casos se puede ver que los cocie<u>n</u> tes de resistividad residual difieren en menos del 13% como máximo.

Adoptando el valor de la resistividad específica del tantalio a temperatura T = 273 K coro  $\rho_{273}$ = 12,4 micro-ohm-cm (Eurgers y Desart 1934) y a partir de los valores de F medidos, se ha calculado la resistividad eléctrica residual de cada troleta (previa a la deformación), que llamamos  $\rho_0$  y que puede verse en la tabla N°VI.

A partir de estos valores y toniendo en cuenta las resistividades específicas de las impurezas intersticiales tales coro oxígeno y nitrógeno (ver sección 1.6.4.), se han estimado los contenidos ráximos de impurezas de ese tipo.

Dado que la resistividad específica de las impurezas substitucionales (metálicas) se considera que es un orden de magnitud menor que las intersticiales (Schultz 1968/69), resulta que la cota máxima de dichas impurezas es un orden de magnitud mayor.

TABLA N°V

Probeta	Tratamiento	$\Gamma(=\rho_{273}^{\prime}/\rho_{4})$	Máximo Impurezas Substitucionales	Máximo Impurezas Intersticiales
N° (*)	a-Refinación zonal b-Decarb.y desg. c-Dopado c/oxig.	-	p.p.m.	p.p.m.
1	a;b	2330	110	11
2A	Ъ	1710	160	16
3A	b	1520	180	18
2 B	b	1510	180	18
3B	b . '	1470	180 .	18
4 A	Ъ	1270	210	21
5	Ъ	1220	220	22
4 B	Ь	1216	220	22
6	Ъ	1170	230	23
7	b	1160	230	23
8A	ь.	1000	270 -	27
8 B	b	989	270	27
8C	b	973	280	28
9	b	661	410-	4 1
10A	Ъ	599	450	4 5
- 10B	Ъ	592	450.	4 5
11A	b;c	241	1.100	110
11B	b;c	210	1.300	130
12A	b;c '*'	12,7	21.000	2.100
12B	b;c	11,1	23.000	2.300
13A	a;b;c	∿ 10	27.000	2.700
1 3 B	a;b;c	9,12	30.000	3.000

Probetas obtenidas

i.

;

.

(\*) Probetas de igual número corresponden a tratamiento efectuado simultaneamente (condiciones idénticas).

TABLA<sup>1</sup>N°VI

Probeta	$\varepsilon$ (= $\Delta$ ℓ/ℓ)	ρο	Δρο	Δρο/ρο	Tipo de Experimento
N°	9 Ú	nΩcm	nΩcm	0 0	-
1	15	5,32	104,5	19,6	Isócrona
2 A	1,4	7,25	36,5	5,04	Isócrona
3 A	10	8,15	93,4	11,5	Isócrona
2 B	4,6	8,22	61,6	7,49	Isócrona
3 B	17	8,45	140,6	16,6	Isoterma 290 K
4 A	12	9,80	87,0	8,88	Isócrona ,
5	3,9	10,2	53,9	5,28	Isoterma 275 K
4 B	2,9	10,2	46,2	4,53	Isócrona
÷ 6	25	10,6	158,5	15,0	Isoterma 265 K
7	18	10,7	103,5	9,67	Isócrona
8 A	22	12,4	135,8	11,0	Isoterma (Cambio de tg)
8 B	15	12,5	101,1	8,09	Isoterma 275 K
1 8 C	32	12,7	151,0	11,9	Isoterma 275 K
9	15	18,8	115,1	6,12	Isoterma (Cambio de tg)
10 A	6,3	20,7	102,5	4,95	Isócrona
10 B	17	20,9	127,7	6,11	Isócrona
11 A	1,2	51,5	33,9	0,658	Isócrona
11 B	6,1	58,5	78,5	1,34	Isócrona
12 A	8,7	976,4	187,7	0,192	Isócrona
12 B	13	1113	239,1	0,215	Isócrona
13 A	17	∿1240	∿210	∿0,16	Isoterma 210 K y 250 K
13 B	15	1360	211,5	0,155	Isoterma (Cambio de tg)

Resultados de deformaciones.

## 3.2. Deformaciones

En la tabla N°VI se muestran los resultados obtenidos en la deformación para cada probeta y se indica el tipo de experimento al que fue destinada.

En la figura N°14a se puede ver un gráfico doble l<u>o</u> garítmico de  $\Delta \rho_o$  en función de  $\epsilon$  que muestra que los result<u>a</u> dos de las probetas con  $\Gamma \gtrsim 200$  ajustan bastante bien la relación empírica (Van Bueren 1960) dada por la fórmula:

$$\Delta \rho_{\circ} = C \epsilon^{p}$$

con C = 277 nano-ohm-cm y p = 0.48.

Una relación de este tipo fue observada en tantalio deformado por torsión por Ibrahim et al.(1973).

Si bien el tipo de deformación es distinto (ellos consideran esfuerzo de corte) y el contenido de impurezas muy diferente, el valor de p=0,4 hallado al deformar a 77 K se compara bien con nuestros resultados a 4 K.

En la figura N°14b se muestra un gráfico de  $\Delta \rho_{0}/\rho_{0}$ versus  $\epsilon$  para algunas probetas. Como es de esperar, siendo  $\Gamma \sim \rho_{273}/\rho_{0}$ , los puntos experimentales caen dentro de una familia de parábolas que tienen a  $\Gamma$  como parámetro, de la forma:

 $\Delta \rho_{\circ} / \rho_{\circ} = C' \Gamma \epsilon^{p}$ 

con

$$C' = C/\rho_{273}$$

A partir de la fracción del incremento de resistiv<u>i</u> dad  $\Delta \rho_{540}$  que sobrevive a los recocidos a más alta temper<u>a</u> tura (~540 K) se puede hacer una estimación de la densidad de dislocaciones que queda después de la deformación. Como se verá en la sección siguiente, dicha resistividad es del orden del 50% de  $\Delta e_e$ .

La denséded de dislocaciones A (en líneas por centímetro cuadrado) está dada por:

 $\Lambda = \Delta \rho_{5d0} / \rho_D \sim 1/2 \Delta \rho_0 / \rho_D$ 





donde  $\rho_D$  es la resistividad específica por unidad de densidad de dislocación. Teniendo en cuenta los valores en:

 $\begin{array}{ccc} \underline{\text{Hierro:}} & 10. \\ \underline{\text{Molibdeno}} & 5.8 \\ \underline{\text{Tungsteno}} & 7.5 \end{array}\right\} \quad .10^{-19} \text{ohm cm}^{3}(\text{Brown 1977})$ 

y adoptande un valor estimativo para el tantalio de:

$$\rho_D \sim 8.10^{-19} \text{ chm cm}^3$$

resulta que para Ap. ~ 100 nano-ohm-cm se obtiene:

$$\Lambda \simeq 6.10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

Es decir que está dentre del orden de magnitud que se puede esperar para los grados de deformación empleados (Van den Beukel 1970).

Ł

## 3.3. Espectros de recuperación

#### 3.3.1. Bo probetas purificadas

En la figura N°15 pueden observarse las curvas de recuperación isócrona para probetas con  $\Gamma$ =1520 y 2330; y d<u>e</u> formaciones  $\varepsilon$ = 10% y 15% respectivamente, para las cuales el incremento de resistividad residual debido a la deform<u>a</u> ción es del orden de 100 nΩcm.

Se vé que en la zona de baja temperatura la recuperación es prácticamente contínua pero en las cercanías de los 275 K aparece claramente una etapa, siguiendo luego otra zona de recuperación contínua hacia las temperaturas más a<u>l</u> tas.

En probetas de distinta procedencia, que difieren en el contenido de impurezas substitucionales, se observa la aparición de la misma etapa. Hay indicios de posibles diferencias pequeñas que podrían ser atribuidas a las impurezas (por ejemplo el ancho de los picos en la curva derivada) pero que requerirían un estudio más exhaustivo. Pero en general se tiene el mismo tipo de espectro de recuperación p<u>a</u> ra las diferentes probetas.

Se observó que para deformaciones tales que el in cremento de la resistividad es menor que los 80 n $\Omega$ cm, la etapa resulta poco nítida respecto al fondo de recuperación contínua.

La influencia del grado de deformación en la posición y magnitud de la etapa puede verse en la figura N°15. Inspeccionando la curva  $\frac{\partial \Delta \rho}{\partial T}$  versus T, no se encuentra corrimiento de los picos correspondientes a la etapa centrada en 275 K, dentro del error experimental.

Los percentajos de resistividad recuperados con respecto al total inducido por la deformación se reparten aproximadamente del siguiente modo: un 25% en la etapa a 275 K, un 25% en forma contínua (aproximadamente mital antos y mitad después de la etapa) y finalmente un 50% jueda sin



Recuperación isócrona de dos probetas de distinta pro cedencia y similares grado de deformación y cociente de resistividad residual inicial.





- 125 -

recuperar después del último recocido a 540 K

Es importante destacar que aún en las probetas purificadas que resultaron con cocientes de resistividad residual más bajos ( $\Gamma = 600$ ), en el espectro de recuperación no se no tan trazas de la migración del oxígeno, como se veri en la sección siguiente, que aparece ostensiblemente en las probetas dopadas.

#### 3.3.2. En probetas dopadas

En las probetas dopadas con oxígeno se observa cl<u>a</u> ramente la migración de dicha impureza intersticial en el rango de temperatura entre 400 K y 500 K (Schlät y Köthe 1966, Powers y Doyle 1959).

Notemos que el valor de la resistividad residual llega al final de la curva a valores mucho menores que el or<u>i</u> ginal antes de la deformación. Esto se puede observar en la figura N°17, para dos probetas con  $\Gamma$  del orden de 10 (que c<u>o</u> rresponde a unas 3.000 ppm de oxígeno) y deformaciones del 8,7% y del 13%.

Se tiene entonces, además de la etapa observada a 275 K, otra etapa debida a la presencia del oxígeno y que por lo tanto es una etapa extrínseca (debida a un defecto extrí<u>n</u> seco). Para este caso, dado el contenido de oxígeno, resulta ser mucho mayor cue la etapa a 275 K, la cual en principio se supondrá que es intrínseca.

En cuanto al modo como afecta la presencia del oxí geno a la ctapa a 275 K se puede afirmar lo siguiente:

- a) Produce un corrimiento neto de la etapa hacia temperaturas más bajas; en este caso, para la dosis de impurezas en cuestión el corrimiento es del orden de 25 K.
- b) La temperatura de la etapa parece ser independiente del grado de deformación.
- c) Además del corrimiento de la etapa principal se observa la aparición de una subetapa más pequeña a una temperatura inferior. Esto se aprecia en las curvas  $\frac{\partial \Delta \rho}{\partial T}$  vorsus T de la figura N°18 para las probetas en cuestión: la etapa principal centrada en 250 K y la subetapa anterior a 210 K.

En dicha figura, a los efectos de poder comparar la misma etcpa en probetas purificadas y dopadas, se ha graficado la resistividad residual recuperada en lugar de la so breviviente a cada recocido.



# Figura 17

Recuperación isócrona de dos probetas dopadas con 2.200 p.p.m. at. de oxígeno con diferente grado de deformación.



- 129 -

En el presente trabajo se ha concentrado la atención en los procesos de recuperación intrínsecos, por lo tanto no se han hecho estudios de cinética de la etapa debida el oxí geno. En cambio sí se ha estudiado la cinética de la etapa encontrada a 275 K pues se la ha supuesto asociada a algún defecto intrínseco.

Más aún, haciendo una estimación del número de saltos, como se verá en la sección siguiente, resulta del orden de 10<sup>4</sup>, lo que permite concluir que la etapa corresponde a la migración libre de dicho tipo de defecto.

3.4.1. Energía de activación

Se aplicó el método del cambio de pendiente para evaluar la energía de activación del proceso y se obtuvo muy buena reproducibilidad en las mediciones.

En la figura N°19 se puede apreciar el resultado para dos probetas purificadas. Se encuentra que en un entorno de temperatura alrededor de la etapa, la energía de activ<u>a</u> ción es prácticamente constante, lo cual avala la hipótesis de que se trata de un proceso activado térmicamente con una sola energía de activación (monoactivado).

Dicho valor de energía resulta  $E = 0,71 \text{ eV} \pm 0,03$  eV.

El caso de una probeta dopada con oxígeno en dosis similar a las usadas en las mediciones isócromas se puede apreciar en la figura N°20, donde se representan las isote<u>r</u> mas y el valor de energía de activación que se obtiene en c**ada** cambio de temperatura en un experimento de cambio de pendiente.

El criterio que se siguió para evaluar las pendien tes consistió en considerar que el cociente incremental  $\Delta R/\Delta t$ para el  $\Delta t$  más pequeño daba una cota del error hacia un extremo, mientras que extrapolando dichos incrementos para



Figura 19

Isotermas y energías de activación resultantes de apli car el método del cambio de pendiente en dos probetas puras con diferente cociente de resistividad residual inicial.



Isotermas y energías de activación resultantes de apl<u>i</u> car el método del cambio de pendiente en una probeta dopada con oxígeno.

At = 0 se tenía una cota del error hacia el otro extremo. Luego se tomaba como valor probable el promedio de las dos cotas y como error la semidiferencia.

Es posible observar que a simple vista, la gráfica de dichas isotermas confirma lo observado en las curvas isócronas, en cuanto al corrimiento hacia bajas temperaturas y la aparición de la pequeña subetapa antes de la etapa pri<u>n</u> cipal.

También se efectuaron mediciones de curvas de recu peración isotérmica en el rango de temperatura de la etapa en cuestión hasta tiempos de recocidos del orden de 60 a 90 minutos en diferentes probetas a las cuales se les había dado un tratamiento de purificación y deformación lo más idéntico posible entre sí. Con estas isotermas se intentó evaluar la energía de activación por el método del corte, pero los resultados no resultaron consistentes con los del otro método, a menos de que se aplicase un criterio para normalizar los datos, del cual se dará cuenta más adelante (párrafo siguiente).

En principio el método del cambio de pendiente es más confiable que el del corte pues aquel requiere una sola probeta, mientras que el otro tiene dos fuentes de error: una relacionada con la imposibilidad de tener probetas idé<u>n</u> ticas y otra relacionada con la normalización de las isote<u>r</u> mas a fin de hacerlas comparables por diferencias en las condiciones de los experimentos.

Con la energía de activación hallada y mediante la fórmula de la sección 1.5.2., se puede estimar el número de saltos asociado al proceso de recuperación. Tomando  $v_{\circ} \sim 10^{13}, 5 \text{ seg}^{-1}, \ \tau \sim 600 \text{ seg}.$  T=275 K y z=8 se obtiene un núme\_ro de saltos  $n \sim 10^{4}$ .

Esto nos dice que se trata de la migración libre de algún tipo de defecto puntual. A los efectos de estudiar la ley cinética que describe el proceso involucrado en la etapa observada a 275 K, se hicieron mediciones de curvas de recuperación isotérmica a lo largo de tiempos de recocido que van desde medio minuto hasta noventa minutos. El error experimental en el tiempo fue de ± 15 segundos.

Como se puede apreciar, a tiempos cortos es donde las curvas isotérmicas adolecen de mayor error, pues no sólo el error relativo en el tiempo es mayor, sino que la resiste<u>n</u> cia varía más rápidamente lo cual disminuye la confiabilidad de los datos.

Las temperaturas de las isotermas se eligieron den tro del rango correspondiente a la etapa, de acuerdo con las curvas isócronas.

En las figuras N° 21, 23 y 25 pueden vorse resultados de isotermas a 265 K, 275 K y 290 K obtenidas en probetas purificadas ( $\Gamma \simeq 1.000$ ) y deformaciones del orden del 20%.

En las figuras N°22 y224 pueden verse isotermas a T=275 K para condiciones análogas de pureza pero con defor maciones  $\epsilon = 4\%$  y  $\epsilon = 32\%$ .

En las figuras N°26 y 27 se muestran la sisotermas medidas sucesivamente en una misma probeta dopada con oxí<u>ge</u> no ( $\Gamma = 10$ ) a las temperaturas correspondientes a los centros de la subetapa y etapa principal, respectivamente (T =210 K y T = 250 K), para  $\varepsilon = 17$ %.

Hasta aquí son los datos experimentales de curvas isotérmas;\*pero el problema surge al querer sacar información de los mismos, relacionado con la manera como tratarlos.

A continuación se discutirá sobre las dificultades asociadas a este tema, así como de otros datos obtenidos, los criterios empleados y el rumbo dado a la investigación de la cinética.

\* En las figuras, los puntos y curvas de trazos corresponden a datos experimentales, mientras que el trazo contínuo representa la curva teórica según el ajuste descripto en las secciones 3.6 a 3.8.












•



Es importante tener en cuenta que por tratarse la recuperación de un proceso irreversible, no hay más remedio que "gastar" una probeta diferente para medir cada una de las curvas isotérmicas.

En cada experimento se deforma y se mide una probeta distinta, y por más que se quiera reproducir un dado experimento usando probetas de idéntica historia, los resu<u>l</u> tados en cada caso serán algo diferentes, pues es prácticamente imposible tener idénticas ondiciones en el experime<u>n</u> to (probeta, grado de deformación, etc).

Esto significa que si se quiere comparar directamen te distintas curvas isotérmicas (ya sea obtenidas en condicio nes análogas o variando un parámetro por vez,por ejemplo tem peratura, grado de deformación, etc) se hace necesario norma lizar de alguna manera las curvas, a menos que se encuentre otra alternativa para sacar información sin normalizar.

Tal es el caso, por ejemplo, de querer aplicar el método del corte para evaluar la energía de activación (dejando de lado el problema de la validez del método por no ser las probetas idénticas).

Algo similar ocurre con el método clásico para i<u>n</u> vestigar el orden de reacción desde el punto de vista de la cinética química.

Para hacer una normalización haría falta conocer el valor de resistencia (o resistividad) al principio de la reacción, llamemoslo  $R_0$ , a t=0, y el valor asintótico a tiem po infinito, llamemoslo  $R_\infty$ . El problema radica concretamente en que dichos valores no se pueden medir, perdiéndose información sobre el comienzo y el final del proceso.

Para conocer el R<sub>o</sub> habría que recocer un tiempo in finito; en la práctica habría que usar tiempos muy largos in compatibles con el experimento.

Sin embargo se puede tener una cota mínima del valor de  $R_{\omega}$ , midiendo después de recocer un tiempo razonable (por ejemplo el nismo que se usa en las isócronas) a una tem peratura superior a la de la etapa, una vez que se dá por terminada la medición de la isoterma.

Esto es equivalente a tomar el valor correspondien te a la isócrona al final de la etapa, llamémoslo  $R_{\rm F}$ , a tem peratura  $T_{\rm F}$ ; (ver figura N°°°°).Pero dicho valor no puede ser tomado como  $R_{\rm m}$  pues está medido a otra temperatura.

Análogamente, para conocer el valor  $R_0$  habría que borrar todo lo anterior a la etapa, teniendo el valor asint<u>ó</u> tico a una temperatura donde el proceso de reacción todavía no ocurre (ver la misma figura). Estemos así en cl mismo caso anterior en que no se puede medir el valor asintótico.

Y aún cuando se pudiera, el hecho de que la etapa en cuestión está superpuesta a un fondo continuo importante, haría imposible la medición, pues la temperatura a la que h<u>a</u> bría que recocer por tiempo infinito estaría tan cerca del comienzo de la etapa, que también la recuperación en dicho recocido previo a la isotorma incluiría parte de la etapa.

Sin embargo tambien se puede tener una cota máxima del valor de  $R_0$ , llamémosla  $R_I$ , tomando el valor de resisten cia después de recocer un tiempo del orden del usado en las isócronas a una temperatura  $T_J$ , un poco anterior a la etapa.

Esto es equivalento a tomar el valor correspondien te a la isócrona a la temperatura  $T_{I}$ .

Todo lo dicho se puede visualizar en las figuras N°.28a y 285.

Un resultado importante que se observa es que las curvas isotermas presentan un transitorio inicial en el cual la inversa de la resistividad va como la raiz cuadrada del tiempo. Esto resulta de graficar  $(R-R_F)^{-1}$  en función de  $t^{1/2}$ , como muestran las figuras N°29. 30, 31, 32 y 33 para las pro betas purificadas y N°34 y 35 para las dopadas con oxígeno.

Por tratarse de una relación lineal se puede extrapolar a tiempo cero y obtener un valor aproximado del R inicial. El valor resultante de seguir este criteric lo llamaremos  $R_0$ , pues si bien no es medido sino extrapolado, es el único disponible y es el que se indica en las isotermas. El valor de  $R_0$  así extrapolado resulta poco sensi-





•

.







Dependencia<sup>,</sup> de la resistividad a tiempos cortos y extrapolación a tiempo cero.

•

İ



•







Dependencia de la resistividad a tiempos cortos y extrapolación a tiempo cero.

ı.



Figura 35 Dependencia de la resistividad a tiempos cortos y extrapolación a tiempo cero.

.

ble al P<sub>F</sub>, el cual, en nuestro case corresponde a después de recocer 10 minutos a T<sub>F</sub>= 320 K.

Otro resultado importante es que al aplicar el mé todo del corte a las tres isotermas de las figuras N°21, 22 y 24 normalizadas con el  $R_0$  y con el  $R_F$ , el valor de energía de activación resulta comparable con el obtenido con el méto do de las tangentes. Esto se puede ver en las figuras N°36 y 37.

Queda en cierto modo avalada la extrapolación para aproximar el  $R_0$ , así como la normalización efectuada. También se pone de manifiesto la importancia de dicho valor respecto al  $R_{\omega}$  a los efectos de normalizar los datos ya que con los  $R_{\rm F}$ en lugar de  $R_{\omega}$  resultan valores de E (energía de activación) compatibles, mientras que usando los valores de  $R_{\rm I}$  en lugar de los  $R_0$  no ocurre lo mismo.

Si bien parece ser más importante la normalización que la posible no identidad de las probetas, resalta la bondad del método de las tangentes que no requiere normalización alguna y se aplica a una sola probeta, respecto al otro mét<u>o</u> do.

Con respecto al valor  $R_{\infty}$ , es importante destacar que el orden de reacción asintótico a tiempo infinito es muy sensible al valor de  $R_{\infty}$  que se adopte y como en la práctica no hay modo de medirlo, sino que sólo se lo tiene acotado, se siguió el siguiente procedimiento:

Sobre la base física que se tiene se hace un modelo teórico razonable, lo cual implica imponer el comportamiento asintótico a la cinética (por ejemplo migración libre de un tipo de defecto a sumideros no saturables implica orden uno).

De este modo el valor de R<sub> $\infty$ </sub> queda como parámetro a ajustar junto con los demás parámetros que resulten del m<u>o</u> delo teórico.

Luego de la discusión sobre las etapas observadas que se hace en el párrafo siguiente, se estará en condiciones de proponer un modelo teórico con fundamente físico, el cual se desarrollará en detalle en el párrafo 3.6.





٠

El hecho de que no se haya observado etapa I muestra una tendencia hacia los F.C.C. en los cuales después de deformación plástica dicha etapa prácticamente no aparece (van den Beukel 1970), o bien es muy pequeña (Swanson 1970) comparada con lo que ocurre después de irradiación.

La recuperación contínua hasta los 250 K correspond<u>e</u> ría a la etapa II contínua, la cual generalmente se atribuye a la formación y/o disolución de aglomerados de interstici<u>a</u> les con un espectro de energías de activación.

Luego está la etapa a 275 K, con la cual surge la pregunta si es que se trata de la etapa III.

Recordemos entonces cuales son las características que comunmente se asocian a la etapa III: proceso intrínseco; térmicamente monoactivado; que ocurre a una temperatura del orden de 0,15  $T_f$  ( $T_f$ : temperatura de fusión); orden de reacción aproximadamente igual a dos; y dependencia de la ubicación en temperatura con la concentración de defectos.

Ahora bien, en nuestro caso la ctapa parece ser as<u>o</u> ciada a algún defecto intrínseco relacionado con la deform<u>a</u> ción, ya que aparece también en probetas purificadas.

La energía de activación medida por el método del cambio de pendiente a lo largo del rango de temperatura que ocupa la etapa muestra que, dentro del error experimental, se trataría de un proceso termicamente monoactivado.

La temperatura de la etapa está alrededor de los 0,10  $T_f$ , no muy cerca de lo esperado para ser etapa III.

Respecto al orden de reacción, por el momento nada podemos decir; hablaremos más adelante de ello al tratar el modelo teórico propuesto.

En cuanto a la dependencia con la concentración de defectos, dentro del rango de deformación investigado no se observó corrimiento de la etapa para probetas puras. Sin em bargo hay que tenor en cuenta que dicho rango no resultó demasiado amplio y que además se ve reducido por el hecho que la etapa, para destacarse por sobre el fondo contínuo, re quiere una deformación apreciable tal que  $\Delta \rho_o$  sea cercano a los 80 a 100 nano-ohm-cm.

En la tabla N°VII se pueden comparar los resultados después de deformación plástica con lo observado por Faber (1973) después de irradiación con electrones de 3 MeV a la temperatura de 4,5 K, en probetas puras.

Faber, en material purificado ( $\Gamma = 6.800$ ; máximo de impurezas substitucionales = 40 ppm; máximo de impurezas in tersticiales = 4 ppm) encontró una etapa I muy importante que abarca entre el 30% y el 50% del total de la recuperación, según la dosis de radiación (para incrementos de resistividad residual entre 10 y 100 nano-ohm-centímetro respectivamente), separada en dos subetapas: la I<sub>d</sub> (recombinación de pares co rrelacionados) más importante, con energía de activación E = 0,033 eV y orden uno, a 14 K; y al final de la misma, a 17 K encuentra una pequeña etapa que correspondería a la I<sub>e</sub> (recombinación no correlacionada).

Entre los 20 K y los 250 K Faber encuentra una etapa II muy importante, que abarca un 40% de la recuperación, en la que sobresalen pequeñas subetapas a 58 K y 125 K y una etapa muy grande a 168 K con una energía de activación de 0,45 eV y un orden de reacción estimado igual a uno.

Comparando hasta aquí nuestros resultados con los de Faber, constatamos un hecho experimental importante que con siste en que después de deformación plástica en tantalio no se observan las etapas I y II que aparecen después de irradiar con electrones.

Sin embargo, continuando con el espectro de recuper<u>a</u> ción, vemos que la etapa que aparece a 275 K después de deformar, correspondería a la que Faber, Schweikhardt y Schultz (1974) individualizan como etapa III, pero que en nuestro c<u>a</u> so aparece bastante más grande.

En efecto, el porcentaje recuperado en la etaba III después de irradiar con electrones es del orden del 10% del incremente inicial, quedando un 3% a un 5% sin recuperar a

		<u> </u>					
Deformación plástica (este trabajo)	Característica	No se observa			Recuperación con-	°C7 BUILT	25%; E≈ 0,71 eV Migración libre de defecto intrínsecc No hay dependencia aparente con con- centración de de- fectos pero sí con oxígeno.
	Temp.(K)	1			20-250		275
	Etapa	I			II		III
Irradiación con electrones (Faber 1973 y Faber et al.1974)	Característica	30% - 40% Recombinación de pares correlacionados E ≈ 0,033 eV	Etapa pequeña. Recombinación no correlacionada.	Pequeña	Pequeña	40%; E ≈ 0,45 eV Y ≈ 1 Relacionada a descomposición de aglomerado	10%; E ≈ 0,7 eV Y ≈ 1 Dependencia con dosis. Muy sensible a impurezas. Pueden suprimirla.
	Temp.(K)	14	17	58	125	168	275-310
	Etapa	PI I	Ie	• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	, II		III

TABLA N°VII

Etapas de recuperación en Tantalio.

500 K, mientras que en el caso de deformación, la etapa ocupa un 25% y a 500 K queda todavía un 50% atribuído a las dis locaciones, que recién se mueven a temperaturas más altas.

Analicemos entonces los argumentos en pro y en contra de la afirmación de que se trata en ambos casos de la mi<u>s</u> ma etapa:

El número de saltos promedio para el recocido, calcu lado en nuestro caso del orden de 10.000, indica la migración libre de algún tipo de defecto, en coincidencia con lo observado por Faber.

También hay coincidencia en los valores de energía de activación, estimado por Faber y medido en nuestro caso, lo cual es indicio de que se trataría del mismo defecto.

Un punto importante es la temperatura a la cual ap<u>a</u> rece la etapa. Refiriéndonos siempre a probetas puras, Faber encuentra un corrimiento de la etapa hacia las bajas temper<u>a</u> turas al aumentar la concentración de defectos involucrados en la misma.

Para las dosis más bajas, con las que tiene un incr<u>e</u> mento de resistividad residual inicial del orden de los 10 nano-ohm-centímetro, la etapa aparece a los 310 K, llegando a los 275 K para dosis mayores.

Si bien en nuestro caso no hemos observado un corrimiento sistemático, veamos que los resultados son perfectame<u>n</u> te compatibles:

En nuestro caso la etapa aparece recién nítida para incrementos de resistividad inicial del orden de los 100 nano-ohm-centímetro. Si suponemos que también existe corrimiento y que la etapa se la vé ya corrida cuando aparece, calculemos que temperatura le correspondería si fuese posible detectarla para incrementos de resistividad tan bajos c<u>o</u> mo los más bajos de Faber.

Pora elle supongamos cinética de segundo orden, de done sale la relación:

Ap  $\exp(-E/kT) \approx cte$ 

en la cual Ap es la resistividad recuperada en la etapa y T la temperatura a la cual aparece.

Si la etapa en la que se recupera  $\Delta \rho_1$  ocurre a la temperatura  $T_1$ , entonces, la temperatura  $T_2$  en la que se recupera  $\Delta \rho_2$  (supongamos  $\Delta \rho_1 < \Delta \rho_2$ ) será:

$$T_2 = \frac{T_1}{1 - \frac{T_1 k}{E} \ln(2\rho_1/2\rho_2)}$$

Para el caso en que:  $T_1k/E \ln(\Delta \rho_1/\Delta \rho_2) <<1$  podemos aproximar:

$$T_2 \simeq T_1 \left\{1 + \frac{T_1 k}{E} \ln\left(\Delta \rho_1 / \Delta \rho_2\right)\right\}$$

Para las dosis más bajas de Faber, teniendo en cuenta el porcentajo recuperado en la etapa respecto del total de resistividad inicial, resulta  $\Delta p_1 \approx 1$  nano-ohmecm. Análo gamente en nuestro caso  $es\Delta p_2 \approx 25$  nano-ohm-cm. Reemplazan do en la fórmula anteriorm con  $E \approx 0,7$  eV y  $T_1 \approx 275$  K (re cordando que k  $\approx 2,6$  x  $10^{-5}$  eV/K), resulta:  $T_2 \approx 300$  K, es decir que nos acercamos a la temperatura de Faber. Se vé en tonces que se puede pensar que se trata del mismo mecanismo.

Anterior a Faber hay un trabajo de Hemmerich, Meissner y Scultz (1968) sobre irradiación de tantalio con electrones en el cual tienen  $\Gamma \approx 1700$ ; los incrementos de resistividad son  $\approx 340$  nano-ohm-cm y observan la etapa en 270 K, ya co rrida.

La interpretación de Faber, Schweikhardt y Schultz (1974) sobre la etapa que observan entre 270 K y 310 K es que se trata de la otapa III por deberse a un defecto intrinseco bajo la influencia de trampas débiles. Para bajos concentraciones dicen que se observaría la disociación del complejo con mayor energía de ligadura; la migración libre del defecto ocurriría a los 300 K con una energía de activación del orden de 0,7 eV. Faber estudió también el efecto de impurezas en el rango de algunas partes por millón y observó que el espectro de recuperación es muy sensible tanto a las substitucio nales como a las intersticiales, al punto de llegar a supr<u>i</u> mir la etapa III.

Veamos ahora quó pasa luego de irradiar con neutro nes: el trabajo de Burgers, Isebeck, Kerler, Völkl, Wenzl, Kuhlmann y Schultz (1968) muestra una pequeña etapo a 270 K, que se hace más notable al tomar escala logarítmica en el eje de temperaturas (Faber 1973). Como no hay estudios siste máticos hechos, no se puede decir mucho al respecto; sin em bargo en las curvas se ven indicios de que con el contenido de oxígeno, la etapa se muevo en temperatura. Este aspecto presenta en forma cualitativa, cierta similitud con nuestros resultados.

Comparando con otros materiales, vemos que hay mucha analogía entre los presentes resultados y la etapa observada por Cuddy (1968) en hierro alfa deformado a temperatura de nitrógeno líquido (77 K), en el sentido de que aparece una etapa alrededor de 0,12 T<sub>f</sub>, superpuesta a un fondo contínuo importante y es necesario también bastante deformación ( $\Delta \ell/\ell \simeq 20$ %) para que aparezaca nítida sobre el fondo.

Es interesante el hecho que la ley cinética usada por Cuddy para ajustar sus isotermas, también ajustan bestante bien las isotermas de nuestro tantalio. Dicha ley es del tipo:

 $1/C = \exp \{(\alpha t)^n\} \text{ con } \alpha = \alpha_0 \exp (-E/kT)$ 

donde C es la fracción de resistividad que sobrevive a tiempo t,  $\alpha_0$  un factor de frecuencia, E la energía de activación y n un parámetro que depende de la energía de interac ción entre el defecto y el campo de tensiones en el cual migra. Esto proviene de un modelo de Bullough y Newman (1962) para describir la migración de vacancias en presencia de dis locaciones en el cual debería ser n = 1/2.

Cuddy encuentra n = 0,43 y en nuestro caso observamos

que el valor depende de cómo se normalicen los datos de las isotermas (nuevamente el problema de R<sub>o</sub>y R<sub> $\infty$ </sub>). Usando E = 0,7 eV y los valores normalizados en la forma

$$C = (R - R_{\rm E}) / (R_{\rm o} - R_{\rm E})$$

resultaba un valor de n = 1/3 (Ver figura N°38).

Si bien ste modelo, cuestionado por Balluffi y Seidman (1968), lo hemos descartado para interpretar nuestros resultados como enseguida verenos, se puede pensar que proporciona una ley empírica que aproximadamente ajusta los va lores medidos (ver Polák 1974)

Con respecto al corrimiento de la etapa con la concentración de defectos, en hierro alfa Cuddy no lo observa dentro de su error experimental, dentro de un rango de deformación que va desde el 15% hasta el 110% de elongación por trafilación.

Sin embargo en molibdeno (Goedemé, Stals, Nihoul y Pandé 1970) deformado a 300 K se observa un cerrimiento ha cia las bajas temperaturas de la etapa III al aumontar la deformación plástica. La temperatura de la etapa está entre los 466 K y los 508 K. Las deformaciones máximas por trafilación son un factor 2500 en la reducción de sección y los incrementos de resistividad de la etapa llegan hasta los 52 nano-ohn-cm.

Podría ser que para observar el mismo efecto en tan talio hubiese que deformar muchísimo más, pero teniendo en creata que las resistividades recuperadas solo difieron en un factor dos ( $\sim 25$  nano-ohr-cm) pensamos que es más probable que si hay corrimiento, el grueso del efecto ya haya ocurrido a las deformaciones en que se vé nítida la etapa, según se mostró antos que era posible.



Tampoco se puede desechar la posibilidad de que en el caso del Ta, la recuperación después de deformación de por sí difiera con respecto a la recuperación después de irradia ción, en cuanto a que la etapa aparezca ya corrida y/o sea menos sensible a la deformación, aún cuando en los dos casos se trate del mismo defecto.

Fasta acuí se ha tratado de caracterizar la etapa en contrada y llegado a la conclusión de que se trata de la ris ma que Faber et al.(1974) individualizan coro etapa III des pués de irradiación con electrones y que, dentro del mismo rango de temperaturas, ven también Euegers et al.(1966) con neutrones. El problema consiste, ahora, en identificar el ti po de defecto que migra.

Es claro que dentro del marco de las mediciones de r<u>e</u> sistividad después de deformación o irradiación no se puede decidir si la migración libre observada se debe al intersticial o a la vacancia. Aún en el caso de técnicas más sofict<u>i</u> cadas, sensibles a la concentración de uno solo de los defe<u>c</u> tos, generalmente ocurre que se detecta la aniquilación del defecto con el antidefecto pero no se puede distinguir cuál de los dos es el que migra (Seeger 1976).

Una solución consiste en recurrir a datos de movilidad de ronovacancias obtenidas por experimentos independientes. Al respecto se ha rencionado ya el fracaso inicial de los ex perimentos de templado en Ta y la escasez de datos confiables sobre migración de vacancias en los metales de transición F.C.C. (Schultz 1974), hasta los recientes adelantos en ese tema proporcionados por los trabajos a que se hace referen cia en la sección 1.6.9. Se vió que en hierro alfa a partir de datos de autodifusión (lettich et al.1977) y de formación de vacancias mediante aniquilación de positrones so llega a una energía de migración compatible con los datos de recoci dos después de inradiación (Diehl et al.1977) y compatible también con los de migración de impurezas intersticiales (Mondino y Seeger 1977). De todo esto, la conclusión más importante para nosotros es que las vacancias migrarían a tem peraturas por arrita de la temperatura ambiente en hierro y en demás metales refractarios (U, Nb, Ta) que parecen seguir los mismos lineamientos en cuanto a movilidad de vacancias (Rasch et al.1978a, Maier et al.1978).

En particular en Ta (Maier et al.1977, 1978) resultados de autodifusión y de formación de vacancias mediante an<u>i</u> quilación de positrones permiten llegar a un valor de energía de migración de vacancias en forma independiente de los exp<u>e</u> rimentos de recocido.

El valor reportado de  $F_{1V}^{N} \approx 1,9$  eV, indica que las va cancias en Ta recién se podrían mover por activación térmica alrededor de los 700 K, muy por arriba del rango de temperatu ra investigado. Ateniéndose a este resultado experimental, se concluye que la etapa observada a 275 K (que correspondería a la misma observada después de irradiación), no puede ser atribuida al novimiento de las vacancias.

Por un lado, a dicha temperatura, los modelos existen tes solamente dan lugar a la alternativa de que el defecto que migra libremente sea o bien el intersticial (en su configuración estable) o bien la vacancia.

For lo tanto, teniendo en cuenta lo anterior, y hasta tanto no se encuentren razones que invaliden el presente razo namiento, se concluye que el defecto asociado a la etapa observada es el autointersticial.

Desde el punto de vista del rodelo de dos intersticia les estaría entonces correcta la denominación de etapa III dada por Faber et al.(1973) y que en principio se ha seguido (Peretti, Mondino y Seeger, a publicarse). En carbio, desde el punto de vista del modelo de un intersticial (sección 1.6.2.2.), que considera la etapa III debida a la migración de las vacancias, la etapa en cuestión posiblemente sería con siderada coro una subetapa II, en forma similar a lo que acon tece con el Pt (Seeger 1976, Frank y Seeger 1978).

La no observación de la etapa I apoyaría la idea de que la etapa en cuestión se debe a intersticiales, dado que la migración de éstos es esperable a temperaturas más bajas que la de las vacancias. Sin embargo, este razonamiento no sería tan concluyente como el basado en los datos de movil<u>i</u> dad de vacancias, si se tiene en cuenta que aún no se conoce bien la proporción relativa de cada tipo de defecto que se produce durante la deformación.

En definitiva se considera que los resultados del pr<u>e</u> sente trabajo, juntamente con lo reportado en la bibliografía, son consistentes con una interpretación en términos de que los principales sumideros serían las vacancias (inróviles) y las líneas de dislocaciones; y que aderás, las impur<u>e</u> zas (principalmente las de carácter intersticial) podrían a<u>c</u> tuar como trampas para los defectos que migran, que serían los autointersticiales.

In la sección siguiente se hará un tratamiento con teoría de velocidad do reacción de un modelo simple que con sidera la aniquilación de un defecto con el antidefecto y en sumideros no saturables, y se vorá que se puede llegar a un buen ajuste de las curvas isotérmicas.

Con respecto al fondo de recuperación contínua se supone que puede delerse a la desararición de los intersticiales muy próximos a las dislocaciones y/o próximos a las vacancias con un cierto espectro contínuo de energías de acti vación: o también a la formación o disolución de aglomerados de intersticiales.

Con respecto a las probetas dopadas con 2700 ppm de oxígeno, el corrimiento de la etapa hacia las bajas temperaturas en unos 25 E, sin carbiar apreciablemente la energía de activación, indicaría una disminución en el número de saltos en un factor 20 que puede ser explicada por el atrapamiento de los autointersticiales que migran, por parte de las impurezas intersticiales de oxígeno.

En cuanto a la etapa adicional que se observa por deb<u>a</u> jo de la etapa principal, veros que su energía de activación efectiva es del orden de la mitad de la etapa III. Supenemos entonces que no puede corresponder a la energía de migración de defectos bien definidos. Presumiblemente esa recuperación se deba a reagrupamiento dentro de complejos de defectos in trínsecos y átomos de oxígeno formados en forma preferencial durante la deformación plástica del material dopado.

Finalmente, la gran etapa centrada alrededor de 440 K que sólo aparece en las probetas dopadas con oxígeno, la atribuiros, coro se dijo en la sección 3.3.2., a la migración de dicha impureza intersticial, en acuerdo con lo obser vado por Fater (1973) y por Schlät y Köthe (1966) (figura N°17).

En cuanto al hecho, tarbién mencionado ya, de que la resistividad residual en las probetas dopadas se recupera luego de dicha etapa a valores más bajos que el original an tes de la deformación, lo interpretamos en términos de migra ción del oxígeno a las dislocaciones y/o formación de precipitados, lo cual daría una contribución a la resistividad r<u>e</u> sidual menor que el oxígeno en solución sólida dentro del m<u>e</u> tal.

La idea de que efectivamente la mayor parte del oxí<u>ge</u> no se encuentra originalmente en solución sólida está sopo<u>r</u> tada por el hecho de que la concentración calculada a partir de la resistividad residual medida en las probetas dop<u>a</u> das resultó en buen acuerdo con lo previsto según las cond<u>i</u> ciones de preparación de las mismas.

En este caso, por ejemplo, las condiciones de dopado con T  $\sim 1800$  M en una presión parcial de oxígeno P<sub>ox</sub>  $\sim 10^{-5}$ Torr. hacían prever una concentración C<sub>ox</sub>  $\sim 3000$  ppm atónico, lo cual está muy de acuerdo con el cociente de resistividad residual que se midió a posteriori y que era  $\Gamma \sim 10$ . (ver secciones 1.6.4., 2.1. y 3.1.) correspondiente a C<sub>ox</sub>  $\sim 2700$  ppm.

- 3.6. Análisis cuantitativo de la cinótica
- La base física de la cual se parte es la siguiente: 1) Se sabe que después de la deformación plástica a baja tem peratura se tiene una cierta cantidad de defectos puntuales cuya concentración se halla en exceso respecto al valor de equilibrio termodinámico. Las cantidades relativas de vacancias o intersticiales son desconocidas, pero en primera aproximación se supondrán del mismo orden.
- 2) Debido a la deformación plástica también hay una gran den sidad de dislocaciones ( $\Lambda \approx 10^{11}$  líneas/cm<sup>2</sup>) que actúan como sumideros no saturables para los defectos puntuales, es decir como sumideros fijos, cuya concentración no varía en el tiempo.
- 3) El proceso de recuperación observado alrededor de los 275 %, se le supendrá, de acuerdo a lo discutido, debido a la migración libro del intersticial. Este defecto, a lo largo de su recorrido puede encontrar su defecto contraparte, la vacancia; con la cual se recombina, o bien caer en una dislocación donde se aniquila. En ambos casos se produce una disminución de resistividad eléctrica igual a la resistividad específica, del o de los defectos que d<u>e</u> saparecen.

En el caso que el defecto es atrapado por un átomo de impureza la disminución de resistividad es un poco menor, pero desde ol punto de vista de la cinética es equivalente al caso de las dislocaciones. Es decir que las impurezas ya están incluídas al considerar que hay sumideros fijos, sien do el efecto global tal como si la resistividad específica aparente del intersticial fuera un poco menor. (Más adelante se volverá sobre este punto).

En resumen, el modelo que se propone es considerar al intersticial que por activación térmica migra en presen cia de vacancias y dislocaciones distribuidos al azar.

Abora bien, en un recocido isotérmico lo que se mide es la evolución temporal del exceso de resistividad debida a los defectos pontuales. Dicha resistividad p está dada por: \* considerada producamente ismóvil.

$$\rho = \rho_V V + \rho_I I \tag{1}$$

donde  $\rho_V y \rho_I$  son las resistividades por unidad de concentración de defectos, de vacancia y de intersticial respect<u>i</u> vamente, mientras que <u>V</u> es la concentración de vacancias e <u>I</u> la de intersticiales.

Si se quiere conocer la evolución temporal de la resistividad basta con conocer V e I en función del tiempo.

Planteando el problema desde el punto de vista de la teoría de velocidad de reacción tenemos una ecuación de velocidad para cada tipo de defecto, lo cual da un sistema de dos ocuaciones diferenciales acopladas, a saber (Damask y Dienes 1963):

$$\begin{cases} \frac{dI}{dt} = -\alpha VI - \beta I \qquad (2) \\ \frac{dV}{dt} = -\alpha VI \qquad (3) \end{cases}$$

donde t es el tiempo y  $\begin{cases} \alpha = 4 \pi r_o D \\ \beta = \Lambda D \end{cases}$ 

D es el coeficiente de difusión del intersticial,  $\Lambda$  la densidad de dislocaciones y r. el radio de captura entre vaca<u>n</u> cias e intersticiales.

La primer ecuación nos dice que la velocidad con que varía la concentración de intersticiales está dada por un término de recombinación proporcional al producto de las con centraciones de los dos tipos de defectos (probabilidad de encuentro) y otro término de aniquilamiento en sumideros, pro porcional selamente a la concentración de los defectos que mi gran, siendo la constante de proporcionalidad a su vez propor cional a la densidad de sumideros fijos.

La segunda ecuación nos dice que la velocidad de variación de la concentración de vacancias está dada solamente por la recombinación con el intersticial. En las constantes α y β están incluïdos: un factor de frecuencia; un factor de Boltzmann que contiene la lepende<u>n</u> cia con la temperatura y la energía de migración del defecto; y factores relacionados con la geometría de la red y pro piedades de captura de defectos y sumideros.

Los signos menos indican que las concentraciones de defectos disminuvon al transcurrir el tiempo pues se trata de procesos de aniquitamiento. Obviamente es  $\alpha>0$  y  $\beta>0$ .

El problema plant tdo por las estaciones (2) y (3) queda totalmente definido si se dan las conditiones inicia les Loy Vo para t = 0 y de contorno  $I_{\infty}$  y  $V_{\infty}$  para t+ $\infty$ , así como los valores de las constantes  $\alpha$  y  $\beta$ .

Tenemos en principio seis incógnitas. Sin embargo ve remos que no son todas independientes y que la naturaleza del problema nos permite sólo conocer ciertas relaciones en tre ellas.

Se puede ver que la concentración de intersticiales tiende a cero para el tiempo tendiendo a infinito, pues se llegan a aniquilar totalmente, mientras que la concentración de vacancias tiendo a un valor límite V<sub>o</sub> distin to de cero que depende de la proporción rolativa inicial de vacancias e intersticiales y de cómo compiten las dislocaciones con las vacancias para eniquilar los intersticiales.

Por lo tanto la condición de contorno pava t---- es I+0 y V + V\_. Quedas entonces cinco incógnitas.

Continuando con la solución del sistema de ecuaciones, dividiendo la primera ecuación por la segunda se llega a una ecuación diferencial integrable, que nos relaciona I con V y donde el tiempo no aparece explícitamente.

Es decir:

$$dI/dV = 1 + (\beta/\alpha)\frac{1}{V}$$

que es facilmente integrable y cuya primitiva es:

 $I = V + (\beta/\alpha) \ln V + const.$ 

Aquí aparece el problema de los límites de integración; este es un punto importante pues está relacionado cou las condiciones iniciales del problema. Tanto la cantidad inicial de vacancias V, como la de intersticiales I., (o tan siquiera su relación I./V.) nos es desconocida. Y la fuente de información de lo que ocurre al comienzo del proceso, que es el valor de R para t+0, hemos visto que no se puede medir directamente sino que se extrapola y tiene un cierto error mayor que los demás puntos de la curva isotérmica.

Es decir que la información que nos dá una curva iso térmica tiene ciertas imprecisiones para t+0 y para t+∞; pe ro de las dos preferimos la que se refiere al comportamiento asintótico a tiempos largos. Consecuentemente tomamos co mo límites de integración para esta primer integral los valores de V<sub>∞</sub> y V, así evitamos arrastrar un error desde el comienzo introduciendo valores iniciales a t=0. Es decir, to mamos como referencia el comportamiento asintótico.

Teniendo en cuenta que para t+<br/>∞ es I+0 y V+V $_\infty$ resulta

$$I = \int_{0}^{I} dI = \int_{V_{\omega}}^{V} \left( \frac{dI}{dV} \right) dV = \left| V + (\beta/\alpha) \ln V + \text{const} \right|_{V_{\omega}}^{V}$$

que nos da la relación entre V e I:

$$I = V - V_{\infty} + (\beta/\alpha) \ln \frac{V}{V_{\infty}}$$
(4)

Reemplazando en (2) tenemos:

$$\frac{d(\ln V)}{dt} = -V_{\infty}\alpha \left\{\frac{V}{V_{\infty}} - 1 + \frac{\beta}{\alpha V_{\infty}} \ln \frac{V}{V_{\infty}}\right\}$$

Definimos la variable  $\chi$  mediante el siguiente cambio de variables:

$$\chi = \ln \frac{V}{V_{\infty}}$$
(5)

tal que:

$$V = V_{\infty} e^{\chi}$$
(6)

Definiendo el parámetro adimensional  $\gamma$  por la expresión (cuidado no confundir con el orden de reacción de la c<u>i</u> nética química): \*

$$\gamma = \beta / \alpha V_{\infty} \tag{7}$$

y teniendo en cuenta que

 $\frac{dx}{At} = d (\ln V) / dt$ 

llegamos a la ecuación diferencial:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -V_{\omega} \alpha \{e^{\chi} - 1 + \chi \chi\}$$

la cual, separando variables e integrando nos dá:

$$-V_{\infty} \alpha t = \int_{\chi_{0}}^{\chi} \frac{d\chi}{e^{\chi} - 1 + \gamma \chi}$$
(3)

En el valor  $\chi_o$ , que no conocemos, están contenidos las condiciones iniciales en la forma  $\chi_o = \ln \frac{V_o}{V_\infty}$ . Vitation Io/V. que se despeja en la relación (4).
La integral del segundo miembro de la ecuación (8) no es integrable analíticamente, sino en forma numérica; pero es conveniente sacar en forma analítica el comportamiento asintótico, excluyéndolo de la integral.

En efecto, veamos que para t $\rightarrow\infty$ , es  $\chi\rightarrow0$  y el integran do diverge. Esto es una dificultad para la evaluación de la integral por métodos numéricos.

Analizando el denominador del integrando, para |x| <<1 resulta:

$$e^{\chi} - 1 + \gamma \chi = \chi + \frac{\chi^2}{2} + \frac{\chi^3}{6} + \dots + \gamma \chi$$
  
=  $\frac{1}{2} \chi \{2(1+\gamma) + \chi\}$ 

Sumando y restando al integrando el término

$$\frac{1}{\frac{1}{2} \chi \{2(1+\gamma)+\chi\}}$$

y usando el artificio:

$$\frac{1}{AB} = \frac{1}{B - A} \left\{ \frac{1}{A} - \frac{1}{B} \right\}$$

resulta:

$$\frac{1}{e^{\chi} - 1 + \gamma \chi} = \frac{1}{e^{\chi} - 1 + \gamma \chi} - \frac{2}{\chi \{2(1 + \gamma) + \chi\}} + \frac{1}{(1 + \gamma)} \left\{ \frac{1}{\chi} - \frac{1}{\chi + 2(\gamma + 1)} \right\}$$

$$= \frac{\chi^2 - 2(e^{\chi} - \chi - 1)}{\chi(e^{\chi} - 1 + \gamma\chi) |2(1 + \gamma) + \chi|} + \frac{1}{(1 + \gamma)} \left\{ \frac{1}{\chi} - \frac{1}{\chi + 2(\gamma + 1)} \right\}$$

Reemplazando en (8), después de sacar factor común $\frac{1}{1+\gamma}$ , pasarlo al otro miembro e integrar, tenemos:

$$-V_{\omega}\alpha(1+\gamma)t = f(\chi_{e},\gamma) - f(\chi_{e},\gamma) + \ln\{\frac{\chi}{\chi+2(1+\gamma)}\} - \ln\{\frac{\chi_{e}}{\chi_{e},+2(1+\gamma)}\}$$

donde es:

$$f(\chi,\gamma) = (\gamma+1) \int_{0}^{\chi} \frac{2(e^{\chi}-\chi-1) - \chi^{2}}{\chi(e^{\chi}-1+\gamma\chi)\{2(1+\gamma)+\chi\}} d\chi$$
(9)

Las funciones  $f(\chi, \gamma)$  son calculables por métodos num<u>é</u>ricos sin ningún problema mediante computadora.

Para  $\chi=0$ , que corresponde a t= $\infty$ , el integrando no es tá definido, pero tiene límite finito y la integración numérica desde cero a  $\chi$  se puede hacer tomando dicho límite como valor de la función para  $\chi=0$ , o bien tomando el límite inferior de integración suficientemente cercano a cero.

Tomando expenenciales para despejar los logaritmos y redistribuyendo términos llegamos a la igualdad:

$$\{1+\frac{2(1+\gamma)}{\chi}\}e^{f(\chi,\gamma)} = \{1+\frac{2(1+\gamma)}{\chi_{\bullet}}\}e^{f(\chi_{\bullet},\gamma)}e^{V_{\infty}\alpha(1+\gamma)t}$$
(10)

Notemos que la expresión (10) nos dá una relación en tre  $\chi$  y t en la cual las condiciones iniciales están contenidas en el  $\chi_0$  que no conocemos, pero lo importante es que no aparece mezclado con el  $\chi$ , sino que es separable en un factor multiplicativo.

Definamos entonces la constante & como dicho factor:

$$\delta = \{1 + \frac{2(1+\gamma)}{\chi_o}\} e^{f(\chi_o, \gamma)}$$
(11)

Las condiciones iniciales quodan entonces implicites en la constante δ.

Vemos también que en la expresión (10) aparece una combinación de los parámetros  $\alpha$ ,  $\beta$  y la condición de contor no V<sub>w</sub>, con dimensión de frecuencia, que es la inversa de un

tiempo característico τ, que según se verá, representa un tiempo de dacimiento exponencial asintótico. Esto es:

$$\frac{1}{\tau} = V_{\infty} \alpha (1+\gamma) \equiv V_{\infty} \alpha + \beta$$
(12)

Explicitando el tiempo en (10) y haciendo uso de (11) y (12) llegamos a:

$$t/\tau = f(\chi, \gamma) + \ln [1 + 2(\gamma + 1)/\chi] - \ln \delta$$
 (13)

Esta expresión nos dá el tiempo normalizado con  $\tau$  en función de x. Llamemos dicho tiempo 0, definido por:

$$\theta = t/\tau$$

Vemos que la relación inversa  $\chi(t)$  no es explicitable analíticamente pues está la función  $f(\chi,\gamma)$  de por medio, que resulta de una integración numérica. Sin embargo, cuando es  $\chi<<1$ , es posible despejarla poniento  $f(\chi,\gamma)=0$ , con lo cual se vé que  $\chi$  va como  $e^{-t/\tau}$ .

Llegado este punto, conviene analizar lo siguiente: de las cinco incógnitas asociadas al problema, esto es: I., V., V.,  $\alpha$  y  $\beta$ , vemos que han  $\beta$ ido apareciendo en forma natural tres parámetros, a saber:  $\gamma$ ,  $\tau$  y  $\delta$ , que son combinaci<u>o</u> nes de dichas incógnitas.

Esto quiere decir, que en definitiva, optimizando los valores de los parámetros a fin de que los datos experiment<u>a</u> les ajusten bien con la teoría, toda la información que pod<u>e</u> mos obtener de los experimentos está contenida en dichos parámetros. No podemos conocer las cinco incógnitas separadamente, sino que la máxima información que se puede obtener por este comino son las relaciones entre dichas incógnitas dadas por  $\gamma$ ,  $\tau$  y  $\delta$ .

El parámetro  $\gamma$  es un número adimensional que nos dá idea de como compiten las dislocaciones con las vacancias que quedan al final, en la captura de los intersticiales. El parámetro  $\tau$  con dimensión de tiempo, veremos que nos dá el decaimiento exponencial asintótico de la resistividad de los defectos al final del proceso, i.e.tiende a ciné tica de orden uno.

El parámetro 6 es adimensional y contiene información, como ya dijimos, de las condiciones iniciales a través de  $\chi_0$ , lo cual permite obtener valores relativos de  $V_0/V_{\infty}$  y  $I_0/V_{\infty}$ por medio de (11), (5) y (4).

Analicemos ahora la expresión (13); vemos que en la relación entre  $\chi$  y t/ $\tau$ , el parámetro  $\delta$  juega un papel de corrimiento en el eje tiempo. Es decir, en un gráfico de  $\chi$  versus  $\theta$ , dos curvas con igual  $\gamma$  y diferentes  $\delta_1$  y  $\delta_2$ , aparecen corridas en el eje del tiempo normalizado en un intervalo  $4n\delta_2 - 4n\delta_1$ . Esto no afecta la forma de la curva.

En cambio al parámetro  $\gamma \underline{si}$  afecta la forma de la curva en la dependencia entre  $\chi y t$ .

Dejando de lado el corrimiento en el eje tiempo, vemos que dicha dependencia entre  $\chi$  y t proviene de dos térmi nos: uno que es la parte exponencial y que predomina a tiem pos largos cuando es t>> $\tau$  y es  $\chi$ %0, con lo que resulta f( $\chi, \gamma$ )%0 para cualquier  $\gamma$ ; y otro término, la contribución de f( $\chi, \gamma$ ), que para tiempos del orden de  $\tau$ , dá una contribu ción apreciable, pues es  $\chi_0 \ge \chi>0$ .

En la tabl**a** N°VIII se pueden apreciar valores numér<u>i</u> cos de la relación

$$f(\chi,\gamma)/ln \{1+\frac{1}{\chi}2(\gamma+1)\}$$

para algunos valores del parâmetro  $\gamma$  y de la variable  $\chi$ , en la cual se vé el rango de valores para el cual dicha relación es del orden (o mayor que) uno, lo cual significa que la relación entre  $\chi$  y t se aparta del comportamiento asint<u>ó</u> tico.

La importancia fundamental del tratamiento dado al problema radica en que la solución expresada por la ecuación (13) toma como referencia el comportamiento asintótico, del

YX	. 5	1	5	10	
1	.0044	.022	.67	1.9	
2	.0026	.013	.50	1.5	
5	.0011	.0057	.28	.94	
10	.00053	.0027	.16	.63	
50	.000083	.00042	.035	.23	
100	.000037	.00018	.016	.15	;

## TABLA N°VIII

Valores de la función

$$F(x,\gamma) = f(x,\gamma)/\ln \{1+2(\gamma+1)/x\}$$

donde 
$$f(x,\gamma) = (\gamma+1) \int_{0}^{x} \frac{2(e^{x}-x-1)^{2}-x^{2}}{x(e^{x}-1+\gamma x)\{2(\gamma+1)+x\}} dx$$

L

cual se puede evaluar  $\tau$ , y permite ir ajustando los dotos experimentales con la teoría por sucesivas iteraciones, co mo veremos enseguida, partiendo de tiempos largos (t>> $\tau$ ), hasta tiempos más cortos (t  $\stackrel{>}{\tau}$ ). De este modo se puedon ir obteniendo los demás parámetros  $\gamma$  y  $\delta$  cada vez con acjor aproximación, a modida que incluyen datos correspondientes a tiempos más cortos.

Dado el caso que se llegue a tiempos tales que los puntos experimentales no sean suficientemente confiables, o que el ajuste empeore por alguna otra causa, como por ejemplo que rija otra ley cinética (en efecto para tiempos muy cortos la teoría puede no ser válida si no hay distribución homogénea de defectos y sumideros) se puede cortar el proceso de ajuste y quedar con los valores de los parám<u>e</u> tros que mejor ajustan hasta ese momento.

Es decir que el método permite, sobre la base del ajuste entre las curvas experimentales y teóricas decidir hasta qué rango de tiempo la teoría describe bien el experi mento y entonces es posible quedarse con los parámetros op timizados con los datos "buenos".

Primeramente, antes de mostrar en detalle cómo es d<u>i</u> cho proceso iterativo de ajuste de una curva isoterma, ten<u>e</u> mos que poner la solución encontrada en función de lo que se mide, que es la resistividad eléctrica.

Para ello hay que pasar de la variable  $\chi$  que representa concentraciones a la variable  $\rho$ , resistividad eléctr<u>i</u> ca.

Partiendo de la ecuación (1) y teniendo en cuenta que para t $\rightarrow \infty$  es I  $\rightarrow$  0, resulta:

$$\Delta \rho = \rho - \rho_{\infty} = \rho_{\mathrm{I}} \mathrm{I} + \rho_{\mathrm{V}} (\mathrm{V} - \mathrm{V}_{\infty})$$

Reamplazando I en función de V mediante (4) y factoreando V en coda término, tenemos:

$$\Delta \rho = V_{\infty} \rho_{I} \left[ \left( \frac{V}{V_{\infty}} - 1 \right) + \left( \beta / \alpha V_{\infty} \right) \ln \frac{V}{V_{\infty}} \right] + V_{\infty} \rho_{V} \left( \frac{V}{V_{\infty}} - 1 \right)$$

Recordando (5), (6) y (7) llegamos a:

$$\Delta \rho = V_{\infty} (\rho_{I} + \rho_{V}) (e^{X} - 1) + V_{\infty} \rho_{I} \gamma \chi$$

Tenemos ahora expresado  $\Delta \rho$  en función de la variable auxiliar  $\chi$  y conocemos la relación entre  $\chi$  y t, con lo cual en principio tenemos la solución buscada.

Sin embargo, ocurre que hemos introducido dos incógni tas más:  $\rho_{\rm I}$  y  $\rho_{\rm V}$ , las resistividades específicas por unidad de concentración del intersticial y la vacancia respectivamente.

En este caso tampoco podemos llegar a conocer  $\rho_I$  y  $\rho_V$  independientemente a partir de nuestro experimento isotér mico. Para ver cuáles y cuantos son los parámetros independientes conviene tratar de adimensionalizar.

Factoreando la expresión anterior podemos ponerla en la forma:

$$\Delta \rho = V_{\infty} \rho_{I} \{ (1 + \rho_{V} / \rho_{I}) (e^{\chi} - 1) + \gamma_{\chi} \}$$
(14)

Vemos que seguimos teniendo dos parámetros desconoci dos, pero ahora uno es adimensional, la relación  $\rho_V/\rho_I$ , y el otro que es  $V_{\alpha}\rho_I$ , tiene dimensiones de resistividad y es posible eliminarlo usando el comportamiento asintótico. De este modo nos queda sólo un nuevo parámetro, que llamamos C definido por la relación:

 $C = \rho_V / \rho_T \tag{15}$ 

En efecto, para t>> $\tau$  es  $\chi \% 0$  y haciendo la aproximación e^ $\chi \% 1+\chi$  resulta para tiempos largos:

$$\Delta \rho = V_{m} \rho_{T} (1 + C + \gamma) \chi$$

y se vé así algo muy importante: siendo a tiempos largos la resistividad lineal en x, y ésta a su vez proporcional a la  $\exp(-t/\tau)$ , resulta que el incremento de resistividad debido

a ambos tipos de defectos decae exponencialmente con el tiem po característico t, es decir que la cinética tiende a primer orden. La gráfica de  $tn\Delta\rho$  versus t,a tiempos largos asistot<u>i</u> za a una recta de pendiente  $1/\tau$ . Si extrapolamos los valoros de esa asíntota a tiempos cortos y los llamamos  $\Delta\rho^*$ , podemos definir una variable adimensional que represente el apartamiento de la resistividad respec to a la recta asintótica.Es decir, si definimos:  $r=\Delta\rho/\Delta\rho^*$  (16)

resulta: 
$$r = \frac{1}{1 + C + \gamma} \{ (1+C) \frac{e^{X} - 1}{x} + \gamma \}$$
 (17)

donde se ha eliminado el parámetro  $V_{\omega^{p}\,I}$ , quedando sólo el C.

La variable r es la que contiene la información med<u>i</u> ble en los experimentos y las ecuaciones (17) y (13) nos dan la solución teórica del modelo propuesto.

La relación  $\rho_V / \rho_I$  para un material dado, es algo que tiene un valor fijo, que no conocemos y que tampoco podemos variar a voluntad. Es razonable pensar que es  $\beta$  orden de uno, dentro de un factor dos o tres.

Pare no complicar de entrada las cosas supordremos C = 1 para comenzar el ajuste de datos; dicho parámetro se puede finalmente relajar y ver para que valores mejora el ajuste.

Relationado con el parámetro C hay algo muy importan te que hemos ya mencionado: el efecto de las impurezas. Si estas atrapan a los intersticiales, funcionan como sumideros fijos y  $(f^-)$  en el caso en que sean saturables, si su concentración es alta comparada con la de los defectos, se puede suponer constante y entonces las impurezas contribuyen con un término proporcional a I en la ecuación de velocidad, que se suma al término que da cuenta de las dislocaciones. Es como si hubiese más dislocaciones y resulta un  $\clubsuit A$ efectivo meyor.

Adomás, como la resistividad que desaparece es un <u>po</u> co menor que la que se recuperaría si el defecto se aniquilara totalmente (pues queda asociado a la impureza), el efecto que resulta en promedio es como si la resistividad e<u>s</u> pecífica del intersticial fuera un poco menor y el parámetro C tiende a ser mayor que la relación  $\rho_V / \rho_T$  "verdadera".

Por eso, para probetas de distintas purezas, el par<u>á</u> metro C que optimiza los ajustes puede no ser igual en todos los casos. Por eso en las probetas dopadas es conveniente r<u>e</u> lajar el parámetro C hacia el final del ajuste.

En cuanto a los demás parámetros, contrariamente a C es posible variarlos dentro de cierto rango, pues por ejemplo  $\tau$  depende de la temperatura de la isoterma, que podemos elegir;  $\gamma$  depende de la densidad de dislocaciones y  $\delta$  de las concentrationes iniciales de defectos, cosas que a su vez d<u>e</u> penden del grado de deformación que se les dé a las probetas.

A continuación se verá un modo de hacer la optimización de los parámetros por el ajuste de la teoría con los d<u>a</u> tos experimentales.

Se parte de un conjunte de pares de valores  $(R_i, t_i)$ con i = 1, 2, 3,...N.

 $R_i$  os la resistencia eléctrica de la probeta después de recocida un tiempo total t<sub>i</sub> a la temperatura T de la is<u>o</u> terma en cuestión.

El aspecto de la gráfica R versus t puede verse en la figura N°2°b.

El valor  $R_{\rm m}$  no lo conocemos pero como hemos visto (párrafo 3.4.2.) lo tenemos acotado en un cierto intervalo que va desde el último punto experimental  $R_{\rm N}$  hasta el valor  $R_{\rm F}$  resultante después de un recocido a una temperatura superior a la de la etapa, siendo  $R_{\rm N} > R_{\rm F}$ .\*

Tomamos entonces valores tentativos de  $R_{\infty}$  dentro de dicho intervalo y graficamos las curvas  $\log \Delta R \equiv \log(R-R_{\infty})$ versus t, con lo cual tendremos una familia de curvas como las que nuestra la figura N°39, que tienen a  $R_{\infty}$  como parámetro.

Se vé entences que al aumentar el valor de R<sub> $_{
m N}$ </sub> desde R<sub>F</sub> hasta R<sub>N</sub> se pasa por un valor R<sub>cr.</sub>, crítico, tal que la

\* En nuestro caso tomamos  $T_F = 320$  K. (ver sec. 3.4.2.)



parte final de la gráfica cae sobre una recta y para R<sub>∞</sub>>P<sub>cr</sub>. la gráfica cambia de curvatura.

Pues bien, como no oueda otro remedio que adoptar un valor de  $P_{\infty}$ , se puede seguir el criterio de elegirlo de tal modo que el comportamiento asintótico sea consistente con la situación física que se supone tener. Esto según hemos visto conduce a que la cinótica a tiempos largos tienda a primer orden. Siguiendo este criterio debemos tomar entonces un  $R_{\infty} \lesssim P_{cr}$  tal que la gráfica de AE versus t para los datos medidos a tiempos largos tienda a una recta.

Oucda también fijada de esta manera la recta asint<u>ó</u> tica de cuya pendiente se obtiene inmediatamente el parámetro  $\tau$ .

Para que todo esto sea válido es necesario que los puntos que determinan la asíntota correspondan a tiempos la<u>r</u> gos, es decir, mucho mayores que  $\tau$ . Se debe entonces verif<u>i</u> car esto a posteriori. Si no se cumple, el procedimiento de<u>s</u> cripto para obtener P<sub>m</sub> y  $\tau$  no es válido y el ajuste resulta más complicado hacerlo. Ese caso lo trataremos en el párrafo siguiente y en adelante supondremos que la hipótesis mencio nada se curple.

Nos falta determinar  $\gamma$  y  $\delta$ . Como se sabe,  $\gamma$  está rel<u>a</u> cionado con la forma de la curva pues tiene cue ver con el modo como se anarta de la recta asintótica, mientras cue el  $\delta$  es sólo un corrimiento del eje tiempo.

Para determinar  $\gamma$  consideramos dos puntos cercanos a la asíntota, para los cuales  $\epsilon$ s t>> $\tau$  y r > 1. Sean sus tiem pos t<sub>1</sub> y t<sub>2</sub> con t<sub>1</sub> > t<sub>2</sub> y los correspondientes valores r<sub>1</sub> < r<sub>2</sub>.

Nediante las expresiones (16) y (13), considerando primeramente C=1, haciendo la aproximación  $f(\chi,\gamma)=0$  por ser t>>  $\tau$  y  $\chi \gtrsim 0$  y dejando de lado la constante  $dn\delta$ , se calcula el valor teórico del intervalo de tiempo normalizado  $\theta_1 - \theta_2$ . Esto se hace para un valor (entativo de  $\gamma$  (por ejemplo-  $\gamma = 5$ ) y se compara con el valor experimental de dicho intervalo.

Como se trata de diferencia de tiempos, la constante aditiva se elimina y da lo mismo tomar  $n\delta=0$ .

Por ensayo y error se determina un  $\gamma$  tal que los inte<u>r</u> valos teórico y experimental de  $\theta_1 - \theta_2$  sean aproximadamente iguales. Este os el primer paso de la iteración para aproximar el parámetro  $\gamma$ .

Como se desprende de lo anterior, para calcular  $\theta$  a partir de r, hay que pasar por el  $\chi$  calculándolo de la ecuación (17).

Esto significa resolver la ecuación trascendente:

$$e^{\chi} = m\chi + 1 \tag{18}$$

donde

$$m = \frac{1}{1+C} [(C + 1 + \gamma) r - \gamma]$$
(19)

La raiz de la ecuación está dada por la intersección de la exponencial con la recta de pendiente m que tiene ordenada al origen igual a uno.

Los valores de  $\chi$  con significado físico son positivos, así que debe ser m > 1 para tener una raiz no trivial y pos<u>i</u> tiva. Esto se puede ver que se cumple para r>1, C>0 y  $\gamma$ >0, que cubre el rango de valores con sentido físico (en particular se espera que sea  $\gamma$ >1).

El valor de  $\chi$  es entonces calculable por método gráfi co o analíticamente por aproximaciones sucesivas hasta la precisión desenda.

Para continuar con la determinación de  $\gamma$ , se toma el primer valor aproximado y se calculan los valores teóricos de  $\theta$  correspondientes a todos los nuntos experimentales, pero esta vez teniendo en cuenta el termino  $f(\chi,\gamma)$  calculado con el  $\gamma$  hallado antoriormente. La constante aditiva **(n)** la dejamos de lado, lo que equivale a tenerla sumada al  $\theta$  teórico considerado. Se procede entonces a hacer dos graficos separados de r en función de  $\theta$  teórico por un lado y de  $\theta$  experimental por otro. Superponiendo ambos gráficos y desplazándolos uno respecto del otro, manteniendo los ejes tiempo colineales, se puede comparar la forma de la curva experimental con la teórica para el  $\gamma$  considerado.

Haciendo que las curvas empalmen bien a tiempos largos se puede ver hacia donde se desvían los puntos teóricos respecto de los experimentales para tiempos más cortos.

Por inspección, entonces, uno se puede dar cuenta ha cia donde hay que variar  $\gamma$  para que la curvatura de la curva teórica permita incluir más puntos experimentales hacia los tiempos cortos sin perder el buen ajuste de los puntos ante riores.

Variando tentativamente el  $\gamma$  y jugando con el despla zamiento en el eje 0, se llega así a determinar un valor tal que al querar incluir más puntos el ajuste empeora, lo cual indica que los puntos restantes no responden a la cin<u>é</u> tica en cuestión.

Queda así determinado no solamente  $\gamma$  sino también el rango de tiempo en el cual anda bien el ajuste.

Los corrimientos en el eje  $\theta$  son los que nos determ<u>i</u> nan la constante aditiva  $\ln \delta$  que queda fijada por el emp**el** me de las curvas, una vez optimizado el  $\gamma$ , siendo igual a la diferencia entre el  $\theta$  teórico y experimental del punto de empalme.

Con el valor de  $\delta$  y el de  $\gamma$  se puede llegar a determinar  $\chi_0$ , despejándolo de la ecuación (11), lo cual también significa hallar la raíz de una ecuación trascendente. Sin embargo, una estimación del  $\chi_0$  la podemos hacer tomando el valor de  $\chi$  colculado para el r correspondiente al tiempo más corcaro a t=0.

Tenemos así un modo de evaluar los parámetros corres pondientes al modelo teórico a partir del ajuste con los  $d\underline{a}$ tos experimentales.

Si se quiere ajustar el parámetro C, se puede repetir

el proceso variando tentativamente dicho parámetro y ver lu<u>e</u> go si mejora el ajuste, es decir si diminuye la dispersión entre los puntos experimentalesy teóricos.

Lo mismo se puede hacer relajando el valor de R<sub> $\infty$ </sub> o bien la recta asintótica (esto es  $\tau$  y la ordenada al origen).

Sin embargo, al aumentar el número de parámetros a ajustar aumenta considerablemente el número de cálculos y el problema se hace muy engorroso. Se hace necesario entonces usar tácnicas de computación que agilicen los cálculos.

En general se puede espemar que para un cierto rango de valores de los parámetros el ajuste se optimice y que los valores obtenidos sean razonables físicamente. La sensibilidad del ajuste a cada parámetro puede ser distinta, lo cual fija la precisión con que se lo puede optimizar.

Finalmente veamos como se puede expresar la concentr<u>a</u> ción relativa inicial de defectos y antidefectos en función de  $\chi_0$ .

De la ecuación (4) dividiendo por  $V_{\infty}$  y reemplazando en función de  $\chi$  y  $\gamma$  mediante las relaciones (5),(6) y (7) tenemos:

 $I/V_{\infty} = (e^{\chi} - 1) + \gamma \chi$ 

Dividiendo por  $V/V_{\infty} = e^{\chi}$ 

$$\frac{1/V_{\infty}}{V/V_{\infty}} = \frac{(e^{\chi} - 1) + \gamma \chi}{e^{\chi}}$$

En particular para t=0 es  $\chi = \chi_0$  y resulta:

$$I_{\circ}/V_{\circ} = \frac{(c^{\chi_{\circ}}-1) + \gamma \chi_{\circ}}{e^{\chi_{\circ}}}$$
(20)

De lo expuesto anteriormente se desprende que para efectuar el ajuste de las curvas isotermas con el modelo te<u>o</u> rico, hay que comenzar por datos medidos a tiempos largos.

Por esa razón se tomó primeramente la isoterma a tem peratura más alta, es decir, correspondiente al final de la etapa, que por lo tanto tiene cinética más rápida y mayor r<u>e</u> cuperación.

Esto significa que aunque el tiempo total de recocido isotérmico sea del mismo orden que el de las demás isoter mas, el número de saltos que ha tenido lugar es más grande, o lo que es equivalente, los tiempos compensados por tempera tura (que se definen como  $H = t \exp \{-E/kT\}$ ) son más largos.

Se tomó entonces la isoterma a T = 290 K en probeta purificada y al seguir los pasos indicados en el párrafo nn terior para hallar un R<sub>w</sub> tal que los últimos tres puntos del gráfico  $\{n(R-R_w) \}$  versus t caigan en una recta, se encontró que el tiempo de decaimiento resultaba  $\tau \gtrsim 35$  minutos, comp<u>a</u> rable al tiempo máximo de recocido t<sub>máx</sub>.  $\approx 65$  minutos (Fig.N:35).

Esto quiere decir que dicho procedimiento para evaluar  $R_{\infty}$  y  $\tau$  no es válido, pues para los tiempos medidos la isoterma aún está lejos de la asíntota. La situación empeora para las demás isotermas en que los tiempos de recocido com pensados por temperatura son más cortos.

No obstante, se puede hacer igualmente el ajuste de datos, pero el problema se complica un poco, pues aparecen tres parámetros más para optimizar. Uno es el valor de  $R_{\infty}$ y los otros dos se refieren a la recta asintótica: la per diente (de donde se obtiene  $\tau$ ) y la ordenada al origen, que llamaremos  $\Delta R_{\infty}^{*}$  y definimos por la expresión:

$$\Delta R_{\circ}^{*} = \Delta R^{*} |_{t=0}$$

donde a su vez  $\varepsilon s: \Delta R = R - R_{\infty}$ 

El asterisco indica que se refiere a valores de la recta asintótica extrapolados a tiempos cortos.

El número total de parámetros entonces es seis, a sa ber: c, R<sub>w</sub>,  $\tau$ ,  $\Delta R_{\circ}^{*}$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ .

Como se ha dicho antes, el c=  $\rho_V / \rho_I$  conviene tomarlo igual a uno y recién al final relajarlo, pues al haber varios parámetros para optimizar puede llegar a ocurrir que se tenga un buen ajuste matemático pero alejado de la realidad física.

El valor de  $\delta$  dijimos quo resulta de imponer el empa<u>l</u> me de las curvas teórica y experimental a tiempos largos.

Nos quedan entonces para comenzar, los cuatro paráme tros  $\tau$ ,  $\Delta R_t^{\dagger}$ ,  $\gamma$  y  $R_{\omega}$ , a los cuales les podemos dar valores in<u>i</u> ciales tentativos.

A partir de ellos podemos efectuar la optimización de los mismos repitiente en forma iterativa el siguiente c<u>i</u> clo:se calculan los  $r_i$ , donde i 1,2,...N y N es el número t<u>o</u> tal de puntos experimentales.

Es decir:

$$r_{i} = \Delta R_{i} / \Delta R_{i}^{*} = \frac{R_{i} - R_{\infty}}{\Delta R_{o}^{*} \exp(-t_{i} / \tau)}$$

También se calculan los tiempos normalizados experimentales:

5

$$\theta_i^{oxp} = t_i/\tau$$

Luego para cada  $r_i$ , mediante (17) y (13) se calculan los valores teóricos  $(\theta_i^{\text{teor}} + \ln \delta)$ .

Imponiendo la condición que para el  $\theta^{exp}$  máximo sea  $\theta^{exp}_{max} = \theta^{teor}_{max}$  queda determinada la constante ens.

Con esto ya se pueden determinar los  $\theta_i^{\text{teor.}}$  y comparar con los  $\theta_i^{\text{exp}}$ , ya sea graficando r<sub>i</sub> versus  $\theta_i^{\text{exp}}$  y  $\theta_i^{\text{teor.}}$  o bien evaluando la función cuadrados mínimos, definida por:

F.C.M. = 
$$\sum_{i=1}^{N} (\theta_i^{exp} - \theta_i^{teor})^2$$

Llegado a este punto se varían los valores tentati vos iniciales dados a los cuatro parámetros en cuestión (si puiendo algún criterio sisterático) y se vuelve a repetir el ciclo de cálculos anterior. Se compara entonces el nuevo valor calculado de la F.C.M. en la última iteración con res pecto al de la iteración anterior (o bien graficamente el ajuste de las curvas experimental y teórica de r versus  $\theta$ .

Te esta forma, en sucesivas iteraciones se puede ir buscando por ensayo y error un conjunto de parámetros que optimice el ajuste, correspondiendo a un mínimo relativo de la función F.C.M.

Como se comprende, el número de cálculos involucrados es muy grande y lay integrales numéricas de por medio. Conviene entonces usar computadora y aprovechar las subrut<u>i</u> nas existentes gara ajuste de datos, adecuándolas al grobl<u>e</u> na particular.

Dara tal fin se bizo un programa de computación (Peretti y Sánchez Sarmiento 1978) que siguiendo los lineamientos indicados, permite optimizar los parámetros a lo largo de sucesivas iteraciones en las que se va rejorande el aiuste. El programa permite excluir a voluntad los primeros puntos, así como fijar o dejar variable el parámetro <u>c</u>.

A los effectes de comparar entre si los ajustes de isotermas con distintos valores de  $\tau$ , no se usó el valor de la F.C."., sino que al final de cada ajuste se calculó un parámetro que diera cuenta de la desviación relativa promedio entre los tierpos (t y no 0) experimentales y teóricos, definido por:

$$\sum_{i=1}^{1} \sum_{i=1}^{1} \left| \frac{\begin{pmatrix} \theta_{i}^{\text{teor.}} - \theta_{i}^{\text{exp.}} \\ 1/2 & \theta_{i}^{\text{teor.}} - \theta_{i}^{\text{exp.}} \end{pmatrix} \right|^{2}$$

Por le llos el comero de guntes considerados.

Al lacer les ajustes por conjutatora, se arcontré que acuelles pe ser puy sensilles a carties er el parámetre c, lo cual reafirma la conveniencia de dejarlo constante e igual a la unidad durante las princras 20 6 40 itovaciones, de modo que al literarlo se optimico dontro del enverno que pueda tener sentido físico, (factor 2 6 3 rultiplicative e divisor).

Tarbién se observé que en algunos casos según sea el R<sub>w</sub> elegido, la optimización se encauza hacia uno u otro rango de valores de los restantes paráretros, lo cual par<u>e</u> ce indicar que hubicse extremos de la F.C.F. corcanes, es d<u>e</u> cir mínicos relativos próximos y eue, secún sea el R<sub>w</sub> tent<u>e</u> tivo inicial, las subrutinas de optimización van siguiendo per uno u etro Evalle Hacia alguno de dichos extremos rel<u>a</u> tivos.

In los casos en que ocurrieron estas cosas se elirió el major ajuste compatible con la física, es decir con  $\gamma > 1$ .

En la tabla M°L' nuede verse un conjunto de paráre tros optimizados a partir del ajuste para cada una do las isoternas, Las finuras Hes. 21 al 27 nuestran los correspo<u>n</u> dientes curvas toóricas superpuestas a los puntos experime<u>n</u> tales.

El mérero de iteraciones efectuado en cada caso fue del orden de 50; y el criterio que se siguind para suspender el proceso de ajuste fue considerar en cué nomente la rejora en la dispensión de los puntos experimentales y teóricos se hacía desprecieble (% 1%) al continuar iterando.

Elecado a tel punto, en algunos casos se elservó que continuento indefinidamente el proceso iterativo era posible elterer varios adustes con dispersión estandard sirilares eugos perfectivos entirizados diferían dentro de un cierto enterun. Es rezenable pensar que en efecto tal pueda ocurrir cuando se there nucha dispersión (errores experimentales) e tais estadística (nocos puntos). En estos casos se opté por clasir un conjunto de parámetros representativo de entre los que tuviesen sertido físico. TABLA IX

RESULTADOS DE AJUSTES DE CURVAS ISOTERMAS

	fig.	° N		
tos	p o - p æ	nncm		
da.	Σ	010	-	
Otros	×٥	1	-	
	βnδ	ı		
	υ	-		
. v	٢	1		
le tros li zado	τ	min.		
Parám Optim	۵R°	лΩ	· · · · ·	
	R	υп		
	Δρο	nacm		
l into	0 0	ມິດເພ		
os de erime	ц	1		
Dat Exp	ω	010		
	ч	۰K		

12 0	6 22	8 23	0 24
4 2	7	3 1	1 2
≃7,1	<b>≈4</b> ,1	≈3,4	≃7 <b>,</b> 0
2,999	1,762	1,196	2,086
0,92	0,92	0,92	0,92
49,0	6,55	1,77	13, 4
1040	321	497	560
56,3	19,1	49,7	24,4
2998	1103	2327	3145
158,5	53,9	101,1	151,0
10,6	10,2	12,5	12,7
1170	1220	989	973
25	4	15	32
265	275	275	275

Probetas

Puras

Probeta dopada

( 250 17 (~3000 p.p.m.) c/oxígeno

27

11 |≈19

3,696 =9,5

1,44

1217 125

22

73252

=10 = 1240 = 210

- 190 -

ANEXO TABLA IX						
	Aclaración de nomenclatura usada					
Т	Temperatura de la isoterma.					
ε	Porcentaje de elongación relativa de la probeta después de deformar.					
Γ	Cociente de resistividad eléctrica residual de la probeta antes de deformar.					
τ	Tiempo característico de decaimiento exponencial.					
Y	Parámetro de la cinética.					
δ	Parámetro de la cinética					
С	Cociente de resistividades específicas de vacancia y de intersticial.					
(ρ <sub>0</sub> -ρ <sub>∞</sub> )	Resistividad total recuperada en la isoterma.					
x <sub>o</sub>	Logarítmo natural del cociente entre las concentraciones de vacancias al comienzo y al final del proceso.					
Σ	Desviación relativa cuadrática media entre los tiempos experimentales y teóricos para una isoterma.					

Volviendo a los valores de la tabla N°IX, se acla ra que en las isotermas correspondientes a probetas puras ( $\Gamma \approx 1000$ ), el parámetro C fue ainstado en las últimas itera ciones solamente en la isoterma de T=200 X y lucro adontado ese valor fijo para las derás isotermas en las que sólo se ajustaron los restantes parámetros; pues se supone igual contenido de impurezas y por lo tante igual C.(ver sección 3.6.)

En el caso de las dopadas ( $\Gamma \approx 1^{\circ}$ ) al parámetro C se lo relajó durante el ajuste final er cada caso por separado, pues aunque el contenido de impurezas es el mismo, son is<u>o</u> termas a temperaturas distintas.

Se prede ver que en las dopadas C resulta un poco rayor, siendo la variación en el sentido previsto.

En general se puede observar que los valeres obt<u>e</u> ridos de  $\gamma$  y  $\tau$  son razonables. Por ejemplo, el becho de ser  $\gamma > 1$  resulta consistente con la bipótesis asunida de que bacia el final del proceso se puede esperar que los sunideros no saturables predeminen frente a las vacancias que queden sin recorbinar.

Los valores de  $\tau$  tarbiér varian en sentide consistente con la terperatura de las isoternas. Siendo  $1/\tau = \exp(-T/MT)$  resulta que a Tirás baias los  $\tau$  son más largos.

Cin erlargo, al tratar de evaluar la energía de activación en forma independiente del rétodo del carbio de tangentes, se tropezó con una dificultad. En efecto, de las relaciones:

$$1/\tau = V_{\infty} \alpha (1+\gamma)$$
$$\gamma = \beta/\alpha V_{\infty}$$

resulta

$$\beta = \left(\frac{\gamma}{\gamma+1}\right) - \frac{1}{\pi}$$

Teniendo en cuenta que B es proporcional a la

densidad de dislocaciones A y al coeficiente de difusión de los defectos, teneros:

$$\exp\left(-\frac{\tau}{2}\right) \wedge \left(\frac{\gamma+1}{\gamma}\right) \tau = \text{const.}$$

Tovando logaritmos, los datos correspondientes a distintas isotermas delen cumplir la relación:

$$\log\left[\left(\frac{\gamma_{i}+1}{\gamma_{i}}\right)\tau_{i}\right] = \operatorname{const.-log}\Lambda_{i} + \frac{\Gamma}{2.5}\left(\frac{1}{\Gamma_{i}}\right)$$

donde el subindice i denota que se refiere a la isoterna a temperatura  $T_i$ .

Tratándose de distintas probetas, los valoras de  $\Lambda_i$  varían de una a otra isoterna y no se conocen, mientras que si fuesen todas iguales, se incluiríar en la constante, con lo cual, graficando

$$\log\left[\left(\frac{\gamma_{i}+1}{\gamma_{i}}\right)\tau_{i}\right] \quad \text{versus } 1/T_{i}$$

se podría evaluar I de la rendiente de la recta obtenida.

Core se puede ver en las curvas isoternas, el ajus te con la teoría es lueno, salvo para un transitorie inicial que abarca los primeros 5 é 10 minutos, en que la curva experimental se aparta de la teórica. En dicho rango es justa mente donde se observa que la cirética es del tipo  $1/\Delta T \propto t^{1/2}$  (ver párrafo 0.4.2.) y es correcto que no sea ajustada per el medelo.

Esté tipo de cinética a tierpos cortos es ruy corunmente discrvada (van den Poukel 1970) y se cumple para condiciones bastate generales (Cosele y Seeger 1976 Gosele y Frank 1975)

## 3.8. Análisis de consistencia y discusión

In esta sección se tratará de mostrar que job resultados de los ajustes de las isoternas dan valores razonables de los parénetros, y compatibles con lo que se puedo esperar de acuerdo a los demás datos de los experimentos.

Valores de las relaciones  $V_e/V_{e}$  april 200 de le/V<sub>e</sub> calculados a partir de las ecuaciones Nos.(5) y (20) de la sección 3.6, se pueden ver en la tabla P°X, para los disti<u>n</u> tos casos. Se observa que la cantidad inicial de interstici<u>a</u> les al comienzo de la recuperación supera a la correspondie<u>n</u> te a vacancias, pero no en rás del 45%; y que la cantidad de vacancias que en rás del 45%; y que la cantidad de vacancias que en rás del 45%; y que la cantidad de vacancias que en rás del 45%; y que la cantidad de vacancias que en rás del 45%; y que la cantidad de vacancias que en proceso de recorbinación soría preponderante.

Una estimación de V<sub>o</sub> se guede hacer a partir de la resistividad total involucrada en el proceso isotórmico  $(\rho_{e}-\rho_{\infty})_{\rm HI}$ , y la resistividad específica de los pares de Frenhel  $\rho_{\rm PF}$ ; suponiendo  $\rho_{\rm V}=\rho_{\rm I}=1/2\rho_{\rm PF}$ , mediante la expresión aprorinada:

$$V_{\circ} \approx \frac{2}{1 + (I_{\circ})^{\gamma}} \frac{(\rho_{\circ} - \rho_{\infty})_{III}}{\rho_{TF}}$$

Torando el valor reportado por Jung y Schilling (1972) para  $\rho_{PF}$  en Ta ( $\rho_{PF}$ = 17 micro-ohr-cm/% fracc.at.), se ha calculado para los diversos casos la fracción atómica inicial de vacancias, que llaramos V.<sup>(at.)</sup>, y que figura en la talle "°X.

A partir de la definición del parámetro  $\gamma$  cue es:

$$\gamma = \beta / \alpha^{\gamma}$$

y recupiazando

 $\alpha = 4 \pi r_{c} D \qquad \qquad y \qquad \beta = \Lambda^{D}$ 

ores ultantes	Do/a <sup>2</sup>	Seg <sup>-1</sup>	5 4,7.10 <sup>12</sup>	7 13.10 <sup>12</sup>	2 3,2.10 <sup>12</sup>	9 2,8.1012	1,6.10 <sup>12</sup>	5 2,0.10 <sup>13</sup>
Valo Resu	r 0/6	ı	7,5	3,5	4,	29	4,	21
	I °/V o	1	1,3	1,4	1,2	1,1	1,2	1,1
	V <sub>∞</sub> /V <sub>o</sub>	1	8,3.10 <sup>-4</sup>	1,7.10 <sup>-2</sup>	3, 5. 10 <sup>-2</sup>	9,1.10-4	4,1.10 <sup>-2</sup>	7,4.10 <sup>-5</sup>
a e	ч	min.	1040	321	497	560	152	1217
ste d nétic	~	1	49	6,6	1,8	13	1,9	125
Aju Ci	×°	1	7,1	4,1	3,4	7,0	3,2	9,5
	4	ст <sup>-2</sup>	9,9.10 <sup>10</sup>	3,4.10 <sup>10</sup>	6,3.10 <sup>10</sup>	9,4.10 <sup>10</sup>	8,8.10 <sup>10</sup>	1,3.10 <sup>11</sup>
	V <sub>o</sub> (at)	1	1,4.10 <sup>-5</sup>	3,5.10 <sup>-6</sup>	1,1.10 <sup>-5</sup>	1,2.10 <sup>-5</sup>	1,2.10 <sup>-5</sup>	1,1.10-5
Datos kperimentales	ΙΙΙ ( <sup>∞</sup> - ∘ d)	ກູເຕ	23	6	18	20	20	19
	Δρ ο	mc.gn	159	54	101	151	141	210
<u></u> ш	£-	У°	265	275	275	275	290	250
			Probetas Puras				Dopadas	

TABLA N° X

Análisis de los resultados de los ajustes.

donde r. es el radio de captura para la recombinación,  $\Lambda$  la densidad de dislocaciones y D el coeficiente de difusión de la especie que migra (ver sección 3.6.), se llega a la relación:

$$r_{o} = \frac{\Lambda}{4 \pi V_{\omega} \gamma}$$

en la que se ha eliminado D.

Esta última expresión nos dá el radio de cartura en función de dos tipos de parámetros: unos que se pueden obtener a partir del ajuste de la cinética con la teoría (por ejemplo el  $\gamma$  y la relación  $V_{\infty}/V_{\circ}$ ) y otros que se pueden obtener independientemente, basados en los incrementos de resistividad eléctrica del experimento (por ejemple A y el valor de V<sub>e</sub>, el cual a su vez permite conocer V<sub>∞</sub>).

Se puede entonces controlar la consistencia entre los resultados de los ajustes de cinética y los experimentos viendo si al recuplazar los correspondientes parámetros en dicha expresión se obtienen valores del radio de captura r<u>a</u> zonalles.

Si querenos tralajar con concentraciones expresadas en fracción atórica y con radios de captura expresados por su relación con el parámetro de red, es decir el cociente rada, conviene multiplicar y dividir la expresión por el factor  $a^3/2$  y reestructurarla de la siguiente forna:

$$r_c/a = \frac{a^2}{2\pi} \cdot \frac{\Lambda}{\gamma V_{\infty}(at.)}$$

donde  $V^{(at.)}$  significa que está expresada en fracción atór<u>i</u>ca.

Pues recorderos que la concentración expresada en fracción atórica está relacionada con la concentración expr<u>e</u> sada en número de partículas por unidad de volumen por la relación:

$$Conc.^{(nt.)} = v. Conc.^{(vol)}$$

donde v es el volumen atómico. Y en las redes E.C.C., es justamente v=a $^3/2$ , donde a, como se dijo, es el parámetro de red, que para el Ta es a= 3,29 Å (Å=10<sup>-8</sup> cm) (Pearson 1952).

En la tabla N°X se muestran valores estimados de A para cada experimento isotérnico basados en el incremento de resistividad residual  $\Delta \rho_0$  inducido por la deformación y la resistividad específica de las dislocaciones estimada para el Ta en  $\rho_{dis}$ .  $\sim 2.10^{-19}$ obm cm<sup>3</sup>, siguiendo el criterio usado en la sección 3.2. do que  $\Delta \rho_{dis}$ .  $\sim 1/2 \Delta \rho_0$ .

Con dichos valores de  $\Lambda$ ,  $V_c$  y  $V_{\infty}/V_c$  calculados anteriormente, se han estimado para los distintos casos los cocientes r<sub>o</sub>/a, que también se muestran en la Tabla U<sup>°</sup>X.

Teniendo en cuenta que  $V_{\infty}$  (que entra en la determinación de r<sub>o</sub>) depende exponencialmente de x<sub>o</sub>, y que una pequeña variación de este parámetro dentro del rango de buen ajuste (por ejemplo el 10%) podría producir un error muy grande (hasta uno o rás órdenes de magnitud) en r<sub>o</sub>, se puede comprobar que los valores ballados de radio de captura en general resultan ruy razonables. Por ejemplo, se comparan muy bien con los resultados en rolibdeno deformado de Stals y Nihoul (1960), quienes encuentran para la cinética de la etapa III ajustada con cinética de Maite (1957), del orden de S distancias atóricas. Esto no es sorprendente dado que el proceso presenta una gran componente de recombinación.

En forma análoga a lo anterior, se puede controlar si los resultados de los ajustes de la cinética concuerdan con demás datos de los experimentos, haciendo une estimación del coeficiente de difusión de la especie que migra.

Siendo:

$$1/\tau = \beta + \alpha V_{\infty}$$

donde es

 $\gamma = \beta / r^{3} V_{\infty} \qquad \qquad y \quad \alpha = 4 \pi r_{0}^{3}$ 

y tenierdo en cuenta la relación hallada anteriormente en esta sección:

 $A \pi r_0 V_{\infty} = \Lambda / \gamma$ 

encontraros que:

$$1/\tau = V_{\infty} \alpha (1+\gamma) = \Lambda D(1+\gamma)/\gamma$$

Si se supone que D cumple una ley de Arrhenius de la forma:

$$D = D_o \exp(-E^{M}/kT)$$

donde  $E^{I}$  es la energía de activación para la migración, T la temperatura absoluta, k la constante de Poltzmann y D<sub>o</sub> un coeficiente en principio desconocido, podemos despejar e<u>s</u> te últiro en función de los derás así:

$$D_{\circ} = \frac{\gamma}{(1+\gamma)} \frac{1}{\Lambda \tau \exp(-\Gamma'/kT)}$$

Huevamente venos que en esta expresión aparecen parámetros que vienen del ajuste, como  $\gamma$  y  $\tau$ ; y otros que se evalúan de otro rodo, que son  $\Lambda$  y  $E^{11}$ . La energía  $E^{11}$  la tom<u>a</u> mos igual a la energía de activación medida en la etapa, es decir  $E^{11}=(0.71 \pm 0.03)$  eV.

En la tabla N°X se rucstran valores de D<sub>0</sub>/ $a^2$  calcul<u>a</u> dos de esta forra y se puede observar que en todos los casos correspondientos a protetas puras, se obtiene el orden de magnitud que se podía esperar. Por ejemplo, para la migración de O, N y C en Ta, que son impurezas intersticiales t<u>e</u> nemos que D<sub>0</sub>  $\sim$  0,005 cm<sup>2</sup>/seg (Shewmon 1963); y en Nb, para el defecto que rigra en la etapa III ajustado con cinética de Maite (1957) según Fater et al.(1974) resulta D<sub>0</sub>/ $a^2 \sim 10^{12}$  seg<sup>-1</sup>.

En nuestro caso se obtiene un valor dentro del orden de ragnitud: D.  $\sim$  0.005 cm<sup>2</sup>/seg y D./ $e^2 \sim$  5.10<sup>12</sup>scg<sup>-1</sup>. Siguiendo ese mismo procedimiento para el caso de profetas dopadas se llega a una estimación de  $D_0/a^2$  que difiere con respecto a las anteriores en un orden de magnitud. Eso resul ta extraño si se supone que los parámetros que caracterizan la novilidad de la especie que rigra (i.e.  $D_0$  y  $F^2$ ) no deb<u>e</u> rían variar apreciablemente por efecto del dopado. Esta di<u>s</u> crepancia se puede entender debido a que en este caso la e<u>s</u> timación hecha no es válida.

En efecto, el  $\Lambda$  que interesa para la cinética provi<u>e</u> ne del término de las ecuaciones de velocidad que dá cuenta de los sumideros fijos (sección 5.0.), en la suposición de que estos sumideros están constituidos principalmente por las dislocaciones. Pero en el case en que el atrapamiento del defecte que migra, por parte de las impurezas, sea importante frente al efecto de las dislocaciones, el  $\Lambda$  que aparece en las ecuaciones no sería ya la densidad de dislocaciones real, sino un  $\Lambda_{eff}$  defectivol que incluiría tantién el efecto de acuellas.

Entonces, en el case dopado habría que baber estina do el D<sub>0</sub> utilizando el  $\Lambda_{eff}$  "efectivod en lugar del A.Dues este último, estinado a partir del  $\Delta \rho_0$  (siguiendo el crit<u>e</u> rio de las probetas puras, daría cuenta solarente de las dislocaciones.

Al  $\Lambda_{eff}$  no lo conoceros: pero, si suponenos que D. no dete cartiar su orden de magnitud al pasar del caso sin dopar al caso dopado: esto nos proporciona una manera de es timar dicho  $\Lambda_{eff}$ . Encontramos así que en este caso debería ser  $\Lambda_{eff}$  un orden de magnitud mayor que  $\Lambda$ .

Veros si esto es razonalle: si la fracción atómica de impurezas es C, la distancia promedio entre ellas es  $X \sim C^{-1/3}$  distancias atómicas, y el promedio de seltes que de le dar un defecto para rigrar esa distancia es n  $\sim X^2$ . En este caso, siende la concentración atómica de exigene del orden de 3000 ppm, es decir C  $\sim 3.10^{-3}$ , resulta un número de saltos n50. En cambio, para una densidad de dislocaciones supues tamente homogénea, el número de saltos promedio de un defecto para alcanzar la dislocación sería (van den Eeukel 1970):

$$\bar{n} \sim 1/\Lambda r^2$$

conde n es el número de saltos y <sup>1</sup> es la distancia interat<u>ó</u> mica, (para el Ta L=2,850 Å, según reporta Pearson 1958).

Secún esto, tomando  $\Lambda \sqrt{10^{11} \text{cm}^{-2}}$  resultaría un núrero de saltos pronedio del orden de 10<sup>4</sup>.

No resulta entonces tan descalellado pensar que el  $\Lambda_{eff}$  pueda ser un orden de magnitud mayor que el  $\Lambda$  que correspondería solamente al de las dislocaciones. Adomás esta suposición es consistente también con el valor del parámetro  $\gamma$  en el caso dopado, que resulta un orden de magnitud mayor que en los casos no dopados.

Creemos entonces que lo razonable es pensar que en el caso depado, el D<sub>e</sub> no cambia su orden de magnitud, pero que en cambio el efecto de las impurezas es tal que el  $\Lambda_{eff}$ (que interesa para la cinética) puede llegar a ser mucho m<u>n</u> yor que el  $\Lambda$  debido a las dislocaciones solamente.

Finalmente, después de todas estas consideraciones, se concluye que los resultados de los ajustes de las curvas isotermas de acuerdo al tratamiento teórico dade son satisfactorias en cuanto a la consistencia con los derás datos o<u>b</u> tenidos de los experimentos. •

## 4. CONCLUSIONES

El logro más importante del presente trabajo es haber obt<u>e</u> nido por primera vez información sobre la recuperación de un metal refractario B.C.C. después de un <u>alto grado de deforma</u>ción plástica llevada a cabo a temperatura de helio líquido.

El metal en cuestión, tantalio, parece ser hasta el momento uno de los pocos posibles de ser deformados en esas condiciones. La tendencia a la ruptura frágil a medida que se baja la temperatura así como la extrema sensibilidad a las impurezas, son dificultades muy serias comunes a este tipo de metales, las cuales, en el caso del presente trabajo han podido ser resueltas satisfactoriamente.

Siendo las conclusiones científicas una consecuencia de los logros de tipo experimental, nos parece adecuado entonces señalar en primer término cuáles de dichos logros consideramos más importantes por haber posibilitado superar las dificultades antes mencionadas. Estos son principalmente dos, a saber: 1) El diseño y puesta en funcionamiento con éxito de un ecuipo original para deformar las probetas a 4 K; 2) Haber resuelto exitosamente los problemas relacionados con la preparación de las probetas. Para esto último hizo falta llevar las a temperaturas del orden de 2500 C en vacíos de  $10^{-9}$  á  $10^{-10}$  Torr (ranco de ultra alto vacío), cosa que pudo ser lo grada a pesar de no haberse contado con los costosos equipos que para dicho fin específico existen hoy en el mercado y en no muchos otros centros de investigación.

Pasando abora a los resultados y conclusiones obtenidos a partir del estudio de la recuperación del tantalio entre 4 K y 540 K, puntualizamos lo siguiente:

i) Para el grado de deformaciones investigado (4% á 30% de elongación lucgo de laminación), un 50% del incremento de la resistividad eléctrica inducida por la deformación sobrevive a altas temperaturas, posiblemente debido a las dislocaciones.
ii) De la resistividad restante, supuestamente debida a defectos puntuales, la mitad se recupera en forma contínua y la otra mitad en una etapa a 275 X con una energía de activa ción de  $(0,71 \pm 0.3)$  eV.

La parte continua se supone que puede deberse a procesos complejos asociados a la formación o disolución de aglomer<u>a</u> dos de defectos o anicuilación de defectos próximos entre sí o próximos a las dislocaciones con un espectro continuo de energías de activación.

La no aparición de etapa I muestra una tendencia a lo que ocurre en los F.C.C. después de deformación e indicaría que la recuperación a baja temperatura se debe fundamentalmente a recocido de defectos en configuraciones formadas durante la irradiación. Lo mismo se infiere de la no observación de las subetapas II que aparecen luego de irradiación (especial mente la gran etapa a 170 K).

Respecto a la etapa a 275 K, en acuerdo con lo que se observa después de irradiación, se concluye que se trata de la migración libre de un defecto intrínseco producido tanto en deformación plástica como en irradiación, con una energía de migración ioual a la de activación medida en la etapa.

Si se tienen en cuenta recientes datos sobre movilidad de vacancias, dicho defecto sería el autointersticial y los sumideros presentes serían las vacancias (inmóviles) y las líneas de dislocaciones, aparte de las impurezas que actuarían como trampas.

En relación con la controversia existente respecto a la etapa III, esta situación da apoyo al modelo de dos intersti ciales en cuanto a seguir llamando "etapa III" a la etapa en cuestión, mientras que si se pensara en términos del modelo de un solo intersticial (aferrándose a denominar etapa III a aquella en que migran las vacancias) debería considerársela como una subetapa anterior a la etapa III, en forma análoga a lo que ocurre en los metales F.C.C. con el platino. iii) El efecto del dopado con oxígeno sobre la etapa consi<u>s</u> te principalmente en un corrimiento hacia las bajas temper<u>a</u> turas que sería debido a una disminución en el número de saltos del defecto que migra al ser atrapado en las impurezas intersticiales de oxígeno. Un segundo efecto es la aparición de una pequeña subetapa anterior que se supone puede ser deb<u>i</u> da a redistribución de complejos constituidos por defectos y átomos de oxígeno que se hayan formado en forma preferencial durante la deformación del material dopado. iv) El modelo propuesto para estudiar cuantitativamente la cinética de la etapa a 275 K -consistente en considerar que un tipo de defectos migra en presencia de una distribución al azar de antidefectos (sumideros saturables) y de sumideros no saturables (líneas de dislocaciones, etc.) - puede ser de<u>s</u> cripto adecuadamente por un método de ajuste que se desarrolló para tal fin, basado en la teoría de velocidad de reac-

Si bien el más simple de estos tratamientos no admite una solución analítica cerrada, se comprueba que el método aproximado desarrollado satisface las necesidades prácticas para el ajuste de las curvas isotermas y arroja resultados consi<u>s</u> tentes con las hipótesis asumidas.

Balante Hallert

ción.

Lic.Hernán A. Peretti Doctorando

Mondino

Asesor Científico

## Peferencias

ANTESTERGEP G., K.SONNENBERG, P.WIENHOLD, D.R.COLTMAN, C.E. KLABUNDE and J.M. WILLIAMS, 1976, Fundamental Aspects of Padiation Damage in Metals, eds: M.T. Pobinson and F.W. Young, Jr., EPDA Pepart CONF- 751006, CaP Ridge (Tenn.), Vol.II, p.657.

ATTAFEO M.J. and J.M. GALLIGAN, 1967, Phys.Rev.<u>161</u>, 558. BALANZAT M., 1976, Trabajo Especial, IFE-CAB-CNEA, Bariloche. BALLUFFI P.W. and D.N. SEIDMAN, 1968, Phil.Mag.<u>17</u>, 843. BALLUFFI R.W., K.M.LIE, D.N.SEIDMAN and P.W. SIFGEL, 1970,

Vacancies and Interstitials in Metals, eds:A.Seeger, D.Schumacher, W.Schilling and J.Diehl, North-Holland, Amsterdam, p.125.

- BEELER J.R., 1966, Phys.Rev. 150, 470,
- BELL F. and R. SIZMANN, 1966, Thys.Stat.Sol.15, 369.
- BIFTCHER R.C., Y.N.LUIN and J.S.KOEHLEP, 1974, Phys. Pev. Letters 33(II), 899.
- EFAILSFORD A.D., 1978, J.Nucl.Mat.71, 227.
- EFAILSFORD A.D. and R. HULLOUGE, 1972, J.Nucl.Mat. 44, 121.
- BULLOUGII F.and R.C. NEWMANN, 1962, Proc. P. Soc. 266, 209;1970, Pep. Progr. Phys. 33, 101.
- FURCEF V.G. and J.C.M. FASART, 1934, Z.Anorg.Allgem.Chem. <u>216</u>, 209. Corresponde a datos reportados en: A Compendium of the Properties of Materials at low Temperatures (Phase II), eds: P.E. Steward and V.J.
  - Johnson, WADD Technical Peport 60-56, Part IV, National Bureau of Standards, Boulder, Colorado, 1961.

PURGEP G., K.ISEBECK, P.KERLEP, J.VOLKL, H.VENZL, H.K.

- KUHLMANN and F.SCHULTZ, 1966, Phys.Letters 20, 472.
- COPNELIS J., P.DE MEESTEP, L.STALS and J.NIFOUL, 3973, Phys. Stat.Sol.(a) <u>18</u>, 515.
- COTTERILL R.N.J., M.DOYAMA, J.J.JACKSON and M.MFSLII (eds.), 1965, Lattice Defects in Overched Metals, Academic Press, New York.

COTTRELL A.H., 1953, Dislocations and Plastic Flow in Crystals, University Press, Oxford.

COTTPELL A.H. and B.A. EILDY, 1949, Proc. Phys. Soc. A 62, 49.

CUDDY L.J., 1968, Acta Met. <u>16</u>, 23.

- CHEN C.V., 1970, Phys.Stat.Sol.4C, 717.
- DAMASK A.C. and G.J. DIENES, 1963, Point Defects in Metals, Gordon and Breach, New York.
- DAUSINGER F. and H.SCHULTZ, 1975, Phys.Rev.Letters <u>35</u>, 1773; 1976, Fundamental Aspects of Padiation Damage in Metals, eds: M.T.Robinson and F.W. Young, Jr., ERDA Report CONF-751006, Oak Ridge (Tenn.), Vol.I, p.438.
- DAUSINGER F., J.FUSS, J.SCHWEIKHARDT and H.SCHULTZ, 1973, J. Nucl.Mat. <u>69 & 70</u>, 689 (Proc. Int.Conf.on Properties of Atomic Defects in Metals, Argonne 1976).
- DE BATIST R., J.NIMOUL and L.STALS (eds), 1972, Defects in Fefractory Metals, SCK/CEN, Mol, (Proc.Int.Discussion Meeting, Mol, Belgium, 1971).
- DEDERICHS P.H., 1973, J.Phys.F.:Metal Phys.<u>3</u>, 471; 1976, Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, eds: M.T.Pobinson and F.W. Young, Jr., ERDA Peport CONF-751006, Oak Pidge (Tenn.), Vol.I, p.187.
- DIEHL J., U.MERBOLD and M. WELLEP, 1977, Scripta Met.<u>11</u>, 811. DIFNES G.J. and G.H. VINEYARD, 1957, Padiation Effects in
- Solids, Interscience, New York, p.138.
- DUESING C.and W.SCHILLING, 1969, Pad.Effects 1, 65.
- EHRHART P.and W.SCHILLING, 1973, Phys. Fev. B8, 2604.
- EHRHAPT P.and U.SCHLAGNERM , 1974, J.Phys.F.: Metal Phys.<u>4</u>, 1575 y 1589.
- EHPHAPT P.and E.SEGURA, 1976, Fundamental Aspects of Radiation Damage in Vetals. eds.:M.T. Robinson and F.W.Young, Jr., ERDA Report CONF-751006, Oak Ridge (Tenn.), Vol.I, p. 295.
- ELDRUP M., O.F. MOGENSEN and J.H. EVANS, 1976 a, Eurodamental Aspects of Radiation Damage in Metals, eds: M.T. Robinson and R.M. Young, Jr., ERDA Report CONP-751006, Oak Ridge (Tenn.), Vol. 11, p. 1127; 1976b, J. Phys. F: Metal Phys. <u>6</u>. 499.

ERGINSOY C., C.H.VINEYARD and A.ENGLERT, 1964, Phys.Rev. 133, 595. EYRE B.L., 1973, J.Phys.F.:Metal Phys.3, 422. FABER K., 1973, tesis, Stuttgart. FABER K. and H.SCHULTZ, 1972, Scripta Met.6, 1065. FABER K., J.SCHWEIKHARDT and H.SCHULTZ, 1974, Scripta Met.8, 713. FORSCH K., J.HEIMERICH, H.KNOLL and G.LUCKIE, 1974, Fhys. Stat.Sol.(a) 23, 223. FRANK W., 1971, Pad.Effects 8, 145. FRANK W., 1972, Defects in Refractory Metals, eds: R. De Batist, J.Nihoul and L.Stals, SCK/CEN, Mol, (Proc.Int. Discussion Meeting, Mol, Belgium, 1971), p.199. FRANK W. und R.SCHINDLER, 1970, Z.Metallkunde 69, 252. FRANK W. and A.SEEGER, 1974, Cryst.Lattice Defects 5, 141; 1978, J.Nucl.Mat.69&70, 708 (Proc.Int.Conf.on Properties of Atomic Defects in Metals, Argonne 1976). FROMM E. and H.JEHN, 1969, Vacuum 19, 191. GALLIGAN J.M., 1970, Vacancies and Interstitials in Metals, eds: A.Seeger, D.Schumacher, W.Schilling and J.Diehl, North-Holland, Amsterdam, p.427. GEVERS R., J.NIHOUL and L.STALS, 1966, Phys.Stat.Sol.15,701. GLASSTONE S., K.J.LAIDLER and H.EYRING, 1941, Theory of Rate Processes, Mc Graw-Hill, New York. GOEDEME G., B.M. PANDE, L.STALS and J.NIHOUL, 1970, Rad.Effects 3, 275. GOEPEME G., L.STALS, J.NIHOUL and B.M. PANDE, 1970, Scripta Met.4, 455. GOLAND A.N., 1976, Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, eds:M.T.Robinson and F.W.Young, Jr., ERDA Report CONF-751006, Oak Ridge (Tenn.), Vol.II, p.1107. GOLTZ G., 1971, Diplomarbeit, Stuttgart. GÖSELE U. and W.FRANK, 1975, Rad.Effects 26, 79. GOSELE U. and A.SEEGER, 1976, Phil. Mag. 34, 177. HAM F.S., 1953, J.Phys.Chem.Solids 6, 335.

HAUBOLD H.G., 1976, Fundamental Aspects of Padiation Damage in Metals, eds: M.T. Pobinson and F.W. Young, Jr., EPDA Report CONF-751006, Oak Ridge (Tenn.), Vol.I, p.268. HEMMERICH H., D.MEISSNER, H.SCHULTZ and F.MALTZ, 1962, Jul-Conf.-2, KFA, Jülich, (Preprint of Int. Conf.on Vacancies and Interstitials in Metals, Julich, Germany, 1963), Vol.II, p.724. HETTICH G., H.MEHRER and K.MAIER, 1977, Scripta Met.11, 795. HODGMAN C.D., P.C.WEAST and S.M.SEELLY (eds.), 1958, Handbook of Chemistry and Physics, 4th.ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio. HOPZ G., 1972, Metallurgical Transactions 3, 3069. IBRAHIM A.A., F.H.HAMMAD and A.A.AMMAR, 1973, J.Less.Comm. Met.30, 97. JAGER W. and K.UPBAN, 1975, Phys.Stat.Sol.(b) 68, KI. JOHNSON A.A., 1973 a, Scripta Met.7, 1 y 15. JOHNSON R.A. 1973 b, J.Phys.F: Metal Phys.3, 295. JUMPER W.D. and W.E. LAWRENCE, 1977, Phys.Rev.B 16, 3314. JUNG P. and W.SCHILLING, 1972, Phys.Rev.B 5, 2046. KANEKO M., N.OKOMURA and T.SUGENO, 1969, Scripta Net. 3,840. KIMURA H. and R.MADDING, 1971, Quench Hardening in Metals, Defects in Crystalline Solids 3, eds: S.Amelincis, R. Gevers and J.Nihoul, North-Holland, Amsterdam and London. KÖTLE A., 1972, Defects in Refractory Metals, eds: R.De Batist, J.Nihoul and L.Stals, SCK/CEN, Mol., (Proc.Int. Discussion Meeting, Mol., Belgium, 1971), P.125. KÖTHE A.and SCHLAT, 1967, Phys.Stat.Sol.21,K73. KRAUTZ E. and H.SCHULTZ, 1963, Z.Angew.Physik 15, 1. KUBIN L.P. and F.JOUFFPEY, 1973, Phil.Mag.27, 1369. LAUZIER J. and C.MINIEP, 1974, Pad.Effects 22, 191. LACHENMANN R. and H.SCHULTZ, 1970, Scripta Met.4, 709; 1972, Balzers High Vacuum Report, UHV-Technique V"U 1. LAPSON B., 1976, Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, eds: M.T. Robinson and F.W. Young, Jr., ERDA Report COMF-751006, Oak Pidge (Tenn.), Vol.II, p.820.
- LEVECUE J.L., T.ANAGNOSTOPULOS and H.BILGER, 1969, Phys.Stat. Sol.31, K47.
- MAIER K., H.METZ, D.HERLACH and H.E.SCHAEFER, 1978, J.Nucl. Mat.<u>69&70</u>, 589 (Proc.Int.Conf.on Properties of Atomic Defects in Metals, Argonne 1976).
- MAIER K., H.METZ, D.HERLACH, H.E.SCHAEFER and A.SEEGER, 1977, Phys.Rev.Letters 39, 484.
- MANTL S.and W.TRIFTSHÄUSER, 1976, Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, eds: M.T.Robinson and F.W. Young, Jr., ERDA Report CONF-751006, Oak Pidge (Tenn.), Vol.II, p.1122.
- MARGVELASHVILI I.G. and Z.K.SARALIDZE, 1974, Sov.Phys.Solid State, <u>15</u>, 1774.
- MATHIESSEN und VOGT, 1864, Ann.Phys.u.Chem.<u>122</u>, 9 (ref.tom<u>a</u> da de P.Moser, Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, LXIII, N°s.4 et 5, 1966).
- MONDINO M.A. and A.SEEGER, 1977, Scripta Met.11, 817.
- MOSER P., 1972, Defects in Pefractory Metals, eds: P.De Batist, J.Nihoul and L.Stals, SCK/CEN, Mol., (Proc.Int. Discussion Meeting, Mol., Belgium 1971), p.59.
- MUNDY J.N., N.O.LAM, S.J.ROTHMAN, H.A.HOFF and L.J.NOWICKI, 1978, J.Nucl.Mat.<u>69&70</u> 523 (Proc.Int.Conf.on Properties of Atomic Defects in Metals, Argonne 1976).
- NIHOUL J., 1970, Vacancies and Interstitials in Metals, eds: A.Seeger, D.Schumacher, W.Schilling and J.Diehl, North-Holland, Amsterdam, p.839.
- NIHOUL J. and L.STALS, 1966, Phys.Stat.Sol.17, 295.
- NORTHCOTT L., 1961, J.Less Comm.Met.3, 125.
- OI T. and K.SATO, 1966, Trans.Japan Inst.Metals 7, 32.
- OHR S.M., 1976, Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, eds: M.T. Pobinson and F.W. Young, Jr., ERDA Report CONF-751006, Oak Ridge (Tenn.), Vol.I, p.650.
- PEARSON W.B., 1958, A Handbook of Lattice Spacings and

Structure of Metals and Alloys, Pergamon Press, London. PEPETTI H.A., 1971, Informe Interno CAB/17, CNEA, Bariloche.

PERFTTI H.A. and H.A. MONDINO, 1976, Scripta Met.10, 793. PERETTI H.A. y G.SANCHEZ SARMIENTO, 1978, CNEA-NT 3/78, PEPETTI H.A. and G.SHÖECK, 1974, Scripta Het.8, 985. PETERSON N.L., 1978, J.Nucl.Mat.69470, 3 (Proc.Int.Conf.on Properties of Atomic Defects in Metals, Argonne 1976). POLAK J., 1974, Cryst.Lattice Defects 5, 155. POWERS R.W. and H.V.DOYLE, 1959, J.Appl. Phys. 30, 514. QUÉRÉ Y., 1967, Defauts Ponctuels dans les Metaux, Collection de Monographies de Physique 5, Masson & Cie., Paris. RASCH K.D., H.SCHULTZ and R.W. SIEGEL, 1978 a, Phil.Mag.A 37, 567. RASCH K.D., R.W. SIEGEL and H. SCHULTZ, 1978 b. J.Nucl.Mat. 69570, 622 (Proc.Int.Conf.on Properties of Atomic Defects in Metals, Argonne 1976); 1978 C, submitted to Phil Mag. REXER F., F.SCHLÄT and A.KÖTHE, 1966, Second Intern.Conf.on Electron and Ion Beam Sci.and Technology, New York, IMR Feport N°24. SAADA G., 1960, tesis, Paris; Acta Met.9 (1961) 166 and 965. SCHAEFEP H.E., K.MAIER, M.WELLER, D. HERLACH, A.SEEGER and J.DIEHL, 1977, Scripte Met.11, 803. SCHILLING W., 1978, J.Nucl. Mat. 69870, 465 (Proc.Int.Conf.on Properties of Atomic Defects in Metals, Argonne 1976). SCHILLING W., P.EHRHART and K.SONNENBERG, 1976, Fundamental Aspects of Padiation Damage in Metals, eds: M.T. Robinson and F.M.Young, Jr., ERDA Report CONF-751006, Oak Pidge (Tenn.), Vol.I p.470. SCHILLING W., G.BURGER, K. ISEBECK and H. WENZL, 1970, Vacancies and Interstitials in Metals, eds: A. Seeger, D. Schumacher, W.Schilling and J.Diehl, North-Holland, Amsterdam, p.255. SCHINDLER R., 1978, Rad.Effects 35, 17. SCHINDIED R., W. FRANK, M. RUHLE, A. SEEGER and M. WILKENS, 1978, J.Nucl.Mat.69670, 331 (Proc.Int.Conf.on Properties of Atomic Defects in Metals, Argonne 1976).

SCHLÄT F. and A.KÖTHE, 1966, Acta Met. 14, 425.

- SCHROEDER H., R.LENNARTZ and U.DEDEK, 1976, Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, eds:M.T.Robinson and F.W. Young, Jr., ERDA Report CONF-751006, Cak Ridge (Tenn.), Vol.I p.411.
- SCHULTZ H., 1959, Z.Naturf.<u>14</u> a, 361; 1964 a, Acta Met.<u>12</u>, 649; 1964b, Acta Met.<u>12</u>, 761; 1965, Lattice Defects in Quenched Metals, eds:R.M.J.Cotterill, M.DOYAMA, J.J. JACKSON and M.MESHII, Academic Press, New York, p.761; 1968/69, Mater.Sci.Eng.<u>3</u>, 189; 1972, Defects in Refractory Metals, eds: R.De Batist, J.Nihoul and L. Stals, SCK/CEN, Mol,(Proc.Int.Discussion Meeting,Mol, Belgium), p.377 and 333; 1974, Scripta Met.8,721.
- SEEGER A., 1958, Handbuch der Physik VII, Springer, Berlin-Obttingen-Heildelberg, p.1; 1963, J.Phys.Soc.Japan <u>18</u> Suppl.III, 260; 1970, Phys.Stat.Sol.<u>41</u>, 509; 1973a, J. Phys.F: Metal Phys.<u>3</u>, 248; 1973b, Cryst.Lattice Defects <u>4</u>, 221; 1976, Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, eds:M.T.Robinson and F.W.Young, Jr., ERDA Report CONF-751006, Oak Ridge (Tenn.), Vol.I, p.493.
- SEEGEP A. and H.MEHRER, 1970, Vacancies and Interstitials in Metals, eds: A.Seeger, D.Schumager, W.Schilling and J. Diehl, North-Holland, Amsterdam, p.1.

SEEGER A. and D.SCHUMACHER, 1965, Lattice Defects in Quenched Metals, eds: R.M.J.Cotterill, M.Doyama, J.J. Jackson and M.Meshii, Academic Press, New York.

- SEEGER A. and C.WÜTHRICH, 1976, Il Nuovo Cimento <u>33B</u>, 38. SEIDMAN D.N. and K.H.LIE, 1972, Acta Met.<u>20</u>, 1045.
- SERAPHIM D.P., J.I. BUDNICK and ITTNER III, 1960, Trans.Met. Soc.AIME 218, 527.
- SESTÁK E. and A.SEEGER, 1971, Phys.Stat.Sol. 43, 433.
- SHEWMON P.G., 1963, Diffusion in Solids, Mc Graw-Hill, New York.
- SEIMOMURA Y., 1969, Phil.Mag.<u>19</u>, 733; 1970, J.Appl. Phys.<u>41</u>, 749.

SIMPSON F.M. and A.SOSIN, 1970, Pad.Effects 3, 1.

SLEESWICK A.W., 1963, Phil.Mag.3, 1467.

SMIALEK R.T. and T.E. MITCHELL, 1970, Phil.Mag. 22, 1105.

SONNENBERG K., M.SCHILLING, K.MIKA and K.DETTMANN, 1972, Rad. Effects 16, 65.

SPIRIC V., K.H.ROBPOCK, L.E. REHN, 1975, Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, eds:M.T.Robinson and F. W.Young, Jr., ERDA Report CONF-751006, Oak Ridge (Tenn.), Vol.I, p.240.

STALS L. and J.NEHOUL, 1965, Phys.Stat.Sol.8, 735; 1969, Physica 42, 165.

STALS L., J.NIHOUL, J.CORNELIS and P.DE MEESTEP, 1973, Phys. Stat.Sol.12, 283.

SMANSON M.L., 1970, Phys.Stat.Sol.(a) 3, 287 and 551.

THOMPSON M.M., 1960, Phil.Mah.5, 278; 1969, Defects and Padiation Damage in Netals, eds: A.Herzenberg and J.M. Ziman, Cambridge Monographs in Physics, University Press, Cambridge.

THOMPSill D.O. and O.BUCK, 1967, J.Appl.Phys.<u>35</u>, 3068; 1970, Phys.Stat.Sol.37, 53; 1975, Phys.Stat.Sol.(b) 67,623.

THOMPSON D.O., C.BUCK, R.S.BARNES and H.B. HUNTINGTON, 1967, J.Appl.Phys.<u>38</u>, 7051

TIETZ T.E. and J.W.WILSON, 1965, Behaviour and Properties of Refractory Netals, Edward Arnold Ltd., London

UPBAN K. and A.SEFGER, 1974, Phil.Mag.30, 1395.

VAJDA, P., 1977, Rev.Mcd.Phys.49, 431.

VAN BUEREN H.G., 1955, Z.Metallkde.<u>46</u>, 272; 1960, Imperfections in Crystals, North-Holland, Amsterdam.

VAN DEN BEUKEL A., 1970, Vacancies and Interstitials in Metals, eds: A.Seeger, D.Schuracher, W.Schilling and J.Diehl, North-Holland, Amsterdam, p.427.

VINEYARD G.H., 1963, J.Math.Phys.4, 1191.

VÍTEK V., 1974, Cryst.Lattice Defects 5, 1.

VOGL G., 1976, Fundamental Aspects of Padiation Damage in Metals, eds:M.T.Pobinson and F.W.Young, Jr., EPDA Report CONF-751006, Oak Ridge (Tonn.), Vol. I, p. 349.

WAITE T.R. 1957; Phys.Rev. 107, 463.

WALTZ F. H. SCHREYEP, and H. KRONMÜLLER, 1977, Phys.Stat.Sol

WEST R.N. 1974 Positron Studies of Condensed Matter WEST R.N. 1974 Positron Studies Taylor & FranciseLtd

Monographs on Physics Series, Taylor, & FranciscLtd

London; Adv. Phys. 22 (1973) N°3 WILLIAMS J. 1973, Scripta Met. YOSHIDA Natand K.UPBAN 74977, Proc.Fifth Int.Conf.on High Voltage Electron Microscopy Kyoto Japan