

E R R A T A

Pag.	Paragrafo	Linha	onde se lê	ler	
1	2	2	..monocristais LiF...	..monocristais de LiF...	
2	-	2	..de um mesma..	..de uma mesma..	
2	2	1	..a esta fato,..	..a este fato,..	
2	3	1	..destrutíveis..	..destrutivas..	
2	5	4	..observadas..	..observados..	
3	2	3	(Gangulee/1970)	(Warren,1969)	
3	3	1	..distorsoes..	..distorções..	
3	4	1	..deteção da..	..deteção de..	
5	-	2	..raios-X e redes..	..raios X em redes..	1
5	1	1	Cochran(1955,1956)	Cochran (1956a,b,c)	1
5	1	2	Cochran (1956)	Cochran (1956a)	1
5	2	1	..monocristais,..	..monocristais..	
5	4	4	Essos..	Estes..	\
5	4	7	..monocristais..	..monocristais..	
5	4	8	..propõe..	..propõem..	
6	1	1	Newton(1964)	Newton (Pan 1971)..	
7	-	2	..germinado	..geminado,..	
7	1	1	Brinder..	Binder..	
7	1	3	..com a irradiação,..	..com a irradiação;..	
7	3	3	..e a fluência..	..e a fluência,..	
7	3	7	..distorsoes..	..distorções..	
9	-	4-5	..informações..	..informações..	
9	3	5	..a falta..	• «cl fel ll d ••	
10	1	11	..e possibilidade..	..e na possibilidade..	
10	1	11	..uma gama de..	..uma gama..	
12	3	2	..radiação..	..radiação..	
12	4	1	..das condições..	..nas condições..	
16	-	2	..tratamento..	..o tratamento..	
16	4	3	..esse^estudo..	..este estudo..	
17	2	6	..provável,que..	..provável que,..	
18	5	5	.. (Ives 1967a) .	.. (Ives 1967) .	
19	-	3	..apenas,e,..	..apenas e,..	
19	1	3	..coroço..	..caroço..	
19	2	2	..E _v < MeV)..	..E _y < 3MeV)..	
20	1	4	(Gilman 1958)	(Giiman 1958a)	
20	5	1	..efetivas da reação..	..efetivas para a reação..	
21	5	1	..concordância bastan- te grande..	..concordância, no gráfi- co,..	
22	1	4	(E) = k.D(E)	↳ (E)=k.D(E)	
22	2	4	E-dE.	E--E+dE.	
23	3	5	..elementos irradia- ção..	..elementos de irradia- ção..	
25	3	1	..energia cimaenergia acima..	
27	(eixo vertical)			y?(E) (n/cm.seg.eV)	
27	(eixo vertical)			aL ⁶ (n,ot)H3(b)	
28	1	2	..distorsoes..	..distorções..	
30	6	5	..amorga	..amorfa..	
32	1	1	..alteram propriedades:	..altera propriedades	
32	3	5	..defeitos temperatura.	..defeitos e a temperatura	
34	2	1	..excelente..	..excelentes..	
34	3	1	(Ives 1967b;..	(Ives 1967;..	
35	2	1	..selação..	..seleção..	1
35	2	6	na naqueles..	naqueles..	1
35	2	6	da ordem de %.	da ordem de alguns por cento.	1 E
35	4	1	Foi construído..	Foram construídos,..	m

Pag.-	Parágrafo	Linha	onde se lê	ler
40	(Tabela 2)		(n/cm .seg)	Fluxo (n/cm .seg)
40	(Tabela 2)		(n/cm ²)	Fluência (n/cm ²)
40	(Tabela 2)		Fluências	Fluência
41	4	2	..cristal durante, a irradiação..	..cristal, durante a irradiação,
43	1	3	..rápidos com temperatura,...	..rápidos, com temperatura...
43	2	1	GG8	SG8
43	2	2	..menocristal..	..monocristal..
45	3	4	..tormar..	..tomar..
45	3	6	..estivessem..	..estivesse..
47	2	11	Dopado com β	Dopado com B(semi.metais)
48	1	4	..do máximo..	..ao máximo..
48	2	4	(Arndt 1966)	(Arndt 1966a)
50	1	4		20
50	2	3	(Ganfulee 1970a)	(Gangulee 1970)
50	3	1	Arndt(1966)	Arndt(1966b)
50	(fig.10)	-	..cristal cristal mono <u>cro</u> mador.	..cristal monocromador.
53			Parrish et al(1965) e Parrish(1965a,b)..	Parrish et al (1965)..
54	2	2	(0,01 ± 0,0010)	(0,010 - 0,001°)
56	1	4	$nX = 2d_{hkl} \sin \theta_{nh, nk, nh}$	$nX = 2d_{hkl} \sin \theta_{nh, nk, n\ell}$
56	3	2	..mantando-se..	..mantendo-se..
58	1	4	..denificados..	..danificados..
60	3	2	..a muitos anos..	..há muitos anos,..
62	1.	3	..o tratamento..	..a abordagem..
67	7	2	B ^k	Ba ^k
68	6	3	(Warrên ⁵⁰	(Warfen ¹⁹⁶⁹)
69	1	1	..Yashito 1972)	..Yoshito 1972) .
70	3	1	Cochran(1955 ,1956)	Cochran(1956a,b,c)
72	2	2	IBM 1.200.	IBM 11.620.
73	3	6	E a chamada..	É a chamada..
73	(Tabela IV.1)		100 [^]	111
73	6	2	Não possível..	Não foi possível..
74	(Tabela IV.2)		B (graus)	B (min.)
74	(Tabela IV.3)		BB(graus)	BBÍjmin.)
92		6	$N = \sum h^2 + k^2 x V^2$	$N = \sum A^z + k^2 + l^2$
92		2	..mas a correlacionando dessa grandeza entre o cristal perfeito	..mas o correlacionamento dessa grandeza do cristal perfeito e do..
93	7	1	À participação..	h partição..
93	7	2-3	..intensidade de integrada.	..intensidade integrada.
94	1	2	..particularmente..	..particularmente a..
95	2	2	..relacionada..	..relacionado..
98	6	2	Cochran(1956)	Cochran(1956a)
101	I	2	(Lang 1964a)	(Friedel 1964 a)
101	.2	2	Ives et Al. (1967b)	Ives et al (1967)..
104	2	2	(Lang 1964)	(Friedel 1964b)
105	2	5	(Lang 1964b)	(Friedel 1964b)
108		2	..apsear..	..apesar..
110	4	3	Lang (1964b)	Friedel (1964b)
126	3	2	T. - 115°-118°C	Ti -113° - 173°C
128	3	5	L	..as correções..
136	2	1	..e as correções..	Penteado(1972)
137	(item 2.)		Camargo (1972)	p.190.
137	(item 3.)		p.184.	p.210
			p.190	

Pag.	Paragrafo	Linha	onde se lê	ler
138	(Item 20.)		BURGES	BÜRGER
139	(ítem 33.)		1970a	1970
139	(ítem 34.)		(eliminar)	
140	(ítem 55.)		JONAS	Jones, F.W. - Proc. Roy. Soc, Lond. <u>A166</u> , 1938, 16.
140	(ítem 57)		KHEIKEV	KHEIKER
140	(itens 64, 65 e 66)		(eliminar)	
140	(ítem 68)		LIDIAVD	LIDIARD
141	(ítem 76)		(eliminar)	
142	(ítem 105)		YONEDA	YOSSEDA

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE DEFEITOS PRODUZIDOS POR IRRADIAÇÃO EM MONOCRISTAIS DE LÍF

CECILIA DE ALVARENGA FREIRE PIMENTEL

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor.

Orientador: S. Caticha Elis

São Paulo, dezembro de 1972

R E S U M O

O estudo de defeitos em cristais, particularmente em monocristais, constitui pesquisa de interesse notadamente por sua importância em diversos campos de aplicação da Física.

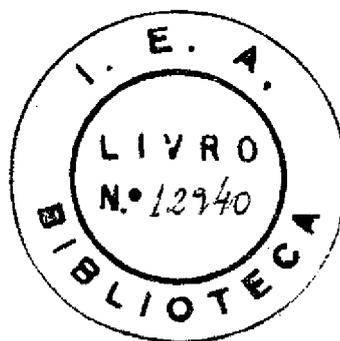
Neste trabalho são estudados monocristais de LiF, danificados com neutrons e raios gama, a partir do perfil de linha de reflexões de Bragg. A topografia dos cristais foi observada ao microscópio eletrônico de varredura. O estudo pormenorizado das interações havidas com o LiF e neutrons e raios gama, nas condições reais de irradiação, contribuiu para a interpretação dos defeitos produzidos..

Particular cuidado foi tomado na definição precisa das condições de irradiação como o conhecimento dos espectros, fluências e temperaturas de irradiação. Refinamentos experimentais foram necessários para a obtenção dos dados e de alta colimação do feixe incidente de raios X.

Verificou-se que os defeitos se distribuem preferencialmente entre os diversos planos cristalinos e se concentram em irregularidade do cristal. Situações de tensionamento do cristal são determinadas bem como as condições em que são liberados gases internos ao cristal, produzidos durante o processo de irradiação, e as consequências dessa liberação. São discutidas situações que produzem defeitos pontuais no LiF e as influências do espectro de energia de neutrons e da temperatura de irradiação na produção de defeitos em geral.

CECÍLIA DE ALVARENGA FREIRE PIMENTEL

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE DEFEITOS PRODUZIDOS
POR IRRADIAÇÃO EM MONOCRISTAIS DE LiF.



*Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de Doutor.*

Orientador: S. CATICHA ELLIS

São Paulo
Dezembro - 1972

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Cristalografia da Divisão de Física Nuclear (D.F.N.) do Instituto de Energia Atômica (I.E.A.). Para tanto foram necessários o consentimento do Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Superintendente do I.E.A. e a permissão do Prof. Dr. Ernest Hamburger, chefe do Departamento de Física Experimental do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (I.F.U.S.P.), ao qual pertenço. A eles meu agradecimento.

A meus pais

Para Ayrton,

Flávio e **TU**varo

Agradeço ao meu orientador, Prof. S. Caticha Elis^pela
escolha do tema desta pesquisa, pela orientação dada durante seu
desenvolvimento e pela dedicação que teve na revisão deste tra-
balho.

AGRADECIMENTOS

Expresso meu reconhecimento as pessoas que contribuíram para minha formação profissional:

Prof. Dr. Arnaldo Augusto Nora Antunes, pelo meu ingresso neste campo de trabalho e pela confiança que sempre depositou em mim.

Prof. Br. Pérsio de Souza Santos, que me iniciou em pesquisa científica.

Prof. Dr. Paulo Ribeiro de Arruda, Chefe do Centro de Microscopia Eletrônica do I.F.U.S.P. onde tive a oportunidade de, junto à Dra. Helena de Souza Santos e Dra. Marina Silveira, adquirir conhecimentos indispensáveis no meu campo de pesquisa.

Dr. Enrique Grünbaum, do Laboratório de Cristalografia da Faculdade de Ciências Físicas y Matemáticas da Universidad de Chile, pelas oportunidades que me deu de estagiar em seu laboratório.

E, particularmente ao Prof. Dr. José Goldemberg, como Chefe do então Departamento de Física da E.P.U.S.P. e em sua atual posição de Diretor do Instituto de Física da U.S.P., pela sua compreensão, interesse e estímulo; seu apoio foi decisivo na realização deste trabalho.

Desejo agradecer aqueles que contribuíram diretamente para este trabalho:

Sr. Keng® Imãkuma, colega do Grupo de Cristalografia, pela colaboração dada em diversas etapas do meu trabalho e pelas discussões, bastante úteis, que tivemos.

Dra. Lia Queiroz do Amaral, pela valiosa orientação dada no desenvolvimento da parte relativa a interações com neutrons.

Dra. Olga I. Mafra, pelas discussões sobre as interações com radiação gama.

Dr. Silvio B. Herdade, pelas discussões sobre determinação de fluências de neutrons.

Aos bolsistas do Grupo de Cristalografia, Sr. Pedro Américo Frugolli e Sr. Brasília de Brito; particularmente ao Pedro que com dedicação e competência me auxiliou no desenvolver deste trabalho tanto na parte experimental como no tratamento de dados.

Agradeço aos laboratórios que contribuíram para esta pesquisa:

Laboratório de Metrologia Nuclear da D.F.N. do I.E.A., onde foram determinadas as atividades dos monitores de ativação de neutrons, com meu particular reconhecimento à dedicação e cuidado que Dra. Laís Pimenta de Moura teve para com as inúmeras medições efetuadas e mesmo para com os resultados dos fluxos calculados.

Seção de Cerâmica Nuclear da Divisão de Metalurgia Nuclear do I.E.A. onde Dr. Clauer T. de Freitas me permitiu a utilização do microscópio eletrônico de varredura e do microscópio óptico, como o atencioso atendimento da Srta. Rosa Maria Carbone e do Sr. Roberbal C. Ribeiro, respectivamente.

Departamento de Mineralogia do Instituto de Geociências onde, sob a orientação do Dr. Darcy Svisero, foram feitas as análises por microscopia óptica.

Este trabalho contou ainda com a colaboração de vários setores do I.E.A. aos quais agradeço; em particular à:

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores pelo cuidado que seu pessoal teve para com nossas inúmeras irradiações; em especial ao Eng. Azor Camargo Penteado Filho, então Chefe da Referida Divisão, pelas valiosas orientações dadas.

Divisão de Projetos e Oficinas pela realização de inúmeros pequenos projetos.

Divisão de Fotografia, onde Sr. Alvaro Seixas elaboradamente preparou as micrografias eletrônicas para sua impressão.

Agradeço ainda:

Ao Sr. Renato Alves Netto e Sr. Eólio G. Guimarães pela realização de alguns projetos mecânicos;

Ao Sr. Newton Pimentel pela confecção dos gráficos e desenhos;

A Sra. Lucila Camargo Delion por parte das minutas e a Srta. Odette Regina Delion pela paciência e dedicação na datilografia deste trabalho.

Agradeço aos meus colegas de Grupo e a vários colegas da D.F.N. e enfim a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para este trabalho.

INDICE

Pág.

<u>CAPITULO I - INTRODUÇÃO</u>	1
1.1 - OBJETIVOS GERAIS	1
1.2 - SITUAÇÃO DO ESTUDO DE DEFEITOS POR IRRADIAÇÃO A PARTIR DO PERFIL DE LINHA POR DIFRATOMETRIA DE MONOCRISTAL	4
1.3 - ESTUDOS SOBRE O LiF IRRADIADO COM NEUTRONS	7
1.4 - A ESCOLHA DO LiF COMO MATERIAL DE ESTUDO	10
1.5 - OBJETIVOS DA PESQUISA	10
<u>CAPÍTULO II - INTERAÇÕES DE NEUTRONS E RAIOS GAMA COM O LiF</u>	12
11.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS	12
11.2 - INTERAÇÕES DE NEUTRONS COM O LiF	13
11.2.1 - Considerações Iniciais	13
11.2.2 - Região de Neutrons Térmicos (Neutrons com $E < 0,45$ eV)	13
11.2.3 - Região de Neutrons Intermediários (Neutrons com $0,5$ eV $< E < 1$ MeV)	14
11.2.4 - Região de Neutrons Rápidos (Neutrons com 1 MeV $< E < 10$ MeV)	14
11.2.5 - Conclusões	15
11.3 - INTERAÇÕES DE RAIOS GAMA COM O LiF	15
11.3.1 - Considerações Iniciais	16
11.3.2 - Fotodesintegração	18
11.3.3 - Interações Atômicas	18
11.3.4 - Conclusões	19
11.4 - DETERMINAÇÃO DA SEÇÃO DE CHOQUE EFETIVA DO Li ⁶ PARA A REAÇÃO (n, a) . LEVANTAMENTO DO ESPECTRO DE ENERGIA DE NEUTRONS. . . .	19
11.4.1 - Introdução	19
11.4.2 - Procedimento	20
11.4.3 - Seção de Choque $\sigma(E)$ para o Espectro de Neutrons. . . .	21
11.4.4 - Distribuição de Fluxo de Neutrons em Energias.	22
11.4.5 - Espectro de Neutrons térmicos	23
11.4.6 - Espectro de Neutrons Rápidos	25
11.4.7 - Espectro de Neutrons Intermediários	25
11.4.8 - Resultados	26
11.5 - DANOS OU DEFEITOS POR IRRADIAÇÃO	28
11.5.1 - Considerações Gerais	28
11.5.2 - Tipos de Defeitos	30
11.5.3 - Defeitos Produzidos no LiF por Neutrons e Raios Gama .	32

<u>CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL</u>	34
III.1 - MATERIAL	34
II 1.2 - PRODUÇÃO DE DANOS POR IRRADIAÇÃO	35
II 1.3 - TEMPERATURA DE IRRADIAÇÃO	42
II 1.4 - EQUIPAMENTO EMPREGADO PARA AS MEDIÇÕES	43
II 1.5 - CENTRAGENS	49
111.5.1 - Centragem do monocromador	49
111.5.2 - Centragem do Cristal	51
III.6 - MEDIÇÕES	52
<u>CAPÍTULO IV - PERFIL DE LINHA DE REFLEXÕES DE BRAGG</u>	56
IV.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS	56
IV.2 - FATORES QUE AFETAM O PERFIL DE LINHA	59
IV.3 - ANÁLISE POR CONVOLUÇÃO	61
IV.4 - PARÂMETROS DO PERFIL DE LINHA	64
IV.4.1 - Parâmetros Geométricos	64
IV.4.2 - Correlação com Grandezas Físicas	67
IV.4.3 - Programas para Computador IBM/360	70
IV.5 - RESULTADOS	72
IV.6 - DISCUSSÃO	92
IV.6.1 - Distribuição Preferencial de Defeitos	92
IV.6.2 - Influência da Temperatura de Irradiação	94
IV.6.3 - Influência do Espectro de Neutrons na Produção de Defeitos	95
IV.6.4 - Efeitos da Radiação Gama no Perfil de Linha	98
<u>CAPÍTULO V - MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA</u>	100
V.1 - INTRODUÇÃO	100
V.2 - MATERIAIS E MÉTODOS	102
V.3 - RESULTADOS	103
V.3.1 - Cristal Perfeito PO (nao irradiado)	104
V.3.2 - Cristal P4 (T- > ambiente: radiação gama)	104
V.3.3 - Cristal P3B ($T = 121 \pm 3^\circ\text{C}$; $0,45 \text{ eV} < E_n < 10 \text{ MeV}$)	104
V.3.4 - Cristal PIE ($T = 113 \pm 3^\circ\text{C}$; $E_n < 10 \text{ MeV}$)	104
V.3.5 - Cristal PID ($T = 148 \pm 4^\circ\text{C}$; $E_n < 10 \text{ MeV}$)	105
V.3.6 - Cristal PIC ($T = 173 \pm 6^\circ\text{C}$; $E_n < 10 \text{ MeV}$)	106

	Pág.
V.4 - DISCUSSÃO.....	107
V.4.1 - Cristal Perfeito (nao irradiado).....	107
V.4.2 - Cristal P4 (radiação gama).....	107
V.4.3 - Cristal P3B.....	107
V.4.4 - Influencia da Temperatura..... [^]	109
V.4.5 - Considerações Sobre a Formação de Bolhas de Gas Internamen te no LiF.....	112
 <u>CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES</u>	 125
 <u>APÊNDICE - DETERMINAÇÃO DE FLUENCIAS</u>	 128
1 - Determinação de Fluencias de Neutrons.....	128
2 - Estimativa de Fluencias de Raios Gama.....	134

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

1.1- OBJETIVOS GERAIS

O interesse de danos por irradiação se faz sentir fortemente, quando se considera as marcadas mudanças físicas que ocorrem em componentes de reatores nucleares; isto se dá em razão de interações entre átomos da rede e radiações energéticas, assim como entre estes átomos e os produtos originados no processo de fissão nuclear de combustíveis atômicos. Muito do sucesso do comportamento do reator depende do conhecimento e controle dos efeitos de radiação sobre os componentes estruturais.

Este trabalho descreve efeitos produzidos por irradiação com neutrons em monocristais LiF que podem ser comuns a outros materiais.

O interesse principal, que constitui um dos objetivos do Grupo de Cristalografia da Divisão de Física Nuclear do Instituto de Energia Atômica, é o domínio de técnicas conhecidas, bem como a criação de outras, notadamente de raios X, no estudo de defeitos em geral. Os defeitos denominados pontuais, dada sua importância em diversos campos de aplicação da Física, ocupam lugar de destaque entre outros encontrados nos cristais.

A impossibilidade, muitas vezes encontrada no emprego de uma única técnica, para se obter informação geral sobre o comportamento do cris-

tal, conduziu o Grupo de Cristalografia a se dedicar a diferentes técnicas, na abordagem de uma mesma situação.

Particularmente o interesse se concentra no estudo de cristais na forma monocristalina, visto que, nas modernas técnicas eletrônicas, são assimiusualmente empregados. Por outro lado, as propriedades de bloco podem ser medidas, em amostras similares empregadas na indústria.

Concomitantemente a esta fato, o interesse em estudos de defeitos pontuais em monocristais é acrescido pela evidência de existir poucos trabalhos, na área de difração de raios X, sobre esses defeitos. Isto faz com que contribuições originais neste setor sejam de interesse acadêmico imediato.

As técnicas de raios X, por outro lado, são não destrutíveis e, em alguns casos, as únicas que podem fornecer a informação procurada; este é o caso das medidas de tensões residuais em materiais opacos que, portanto, não podem ser analisados pelas técnicas de fotoelasticidade.

Com a escolha de cristais, na forma monocristalina, para o estudo de defeitos com técnicas de raios X, surgiu a necessidade da produção de defeitos homogeneamente. Neutrons e raios gama constituem fontes de produção de danos homogeneamente (Seeger 1964); entretanto os diferentes tipos de defeitos criados com a irradiação com neutrons faz com que seu estudo seja bastante difícil.

Os defeitos são geralmente detetados indiretamente por suas influências nas propriedades do cristal; assim é que mudanças na resistividade elétrica, por exemplo, podem conduzir a informações sobre defeitos pontuais. Diretamente, os defeitos podem ser observadas ao microscópio óptico e eletrônico; no primeiro caso, em geral são observados através das chamadas figuras de ataque ("etch pits"); quanto a microscopia eletrônica de transmissão, graças a possibilidade de resolução de detalhes com dimensões da ordem de 3 ângstrons, esta técnica se revelou uma poderosa atualmente na análise direta de defeitos. Ainda diretamente, os defeitos ditos estendidos, podem

ser analisados por técnica de raios X denominada topográfica, empregando-se câmaras de Lang.

Por outro lado, os raios-X, pelo fato de serem espalhados diferentemente em cristais danificados, têm sido largamente empregados, há dezenas de anos, no estudo de desordens em estruturas cristalinas. Para a possibilidade da utilização dos raios-X na detecção de defeitos, diversos modelos teóricos de cristais imperfeitos têm sido propostos.

Várias técnicas de raios-X são empregadas, muitas delas com bastante sucesso, como a análise de defeitos em metais e ligas (policristalinos) a partir do perfil de linha de reflexões de Bragg (Gangulee, 1970); outra que merece referência são os diagramas de pseudo Kossel que, há cerca de 20 anos, têm sido empregados na determinação de tensões em monocristais (Pan, 1971).

Grande parte da literatura sobre o assunto refere-se a distorções e limitações do tamanho da partícula constituinte do cristal, que alteram o espalhamento do feixe de raios-X, provocando modificações na intensidade difratada; conseqüentemente, a distribuição desta intensidade, ao redor de um particular ponto da rede recíproca, será alterada. O principal problema consiste na dedução, a partir dessas alterações, da natureza das distorções e da distribuição do tamanho das partículas presentes.

Neste trabalho emprega-se duas técnicas na detecção de danos ou defeitos introduzidos por irradiação em monocristal:

- a) observação indireta: difratometria de monocristal a partir do perfil de linha de reflexões de Bragg, que consiste na representação da distribuição de intensidade ao redor de um certo ponto da rede recíproca;
- b) observação direta: microscopia eletrônica de varredura que permite obter informações sobre a topografia do cristal.

O emprego do perfil de linha no estudo de defeitos em cristais

e extremamente vasto e as teorias empregadas e os modelos propostos datam desde Darwin (1914). Este assunto é estudado em detalhe neste trabalho.

Quanto ao microscópio eletrônico de varredura, é aparelho que, comercialmente, data de alguns anos e substitui, muitas vezes com vantagens, a técnica de réplica empregada usualmente no estudo de superfícies em microscopia eletrônica de transmissão.

!-2 - SITUAÇÃO DO ESTUDO DE DEFEITOS POR IRRADIAÇÃO A PARTIR DO PERFIL DE LINHA POR DIFRATOMETRIA DE MONOCRISTAL

Um dos problemas teóricos sobre o assunto é o modelo do cristal adotado. Segundo Darwin (1914, 1922), o cristal real tem estrutura de mosaico: pequenos blocos com dimensões de 10^{-4} - 10^{-5} cm desorientados de alguns segundos. Muitos anos depois Bragg (1940) e separadamente Burger (1940), propuseram que os blocos mosaicos poderiam ser considerados como áreas separadas por paredes de discordâncias ("dislocations"). Mais tarde Gay et al. (1953) fizeram corresponder uma linha de discordância a um bloco mosaico. Surge então, naturalmente, a pergunta de como as intensidades refletidas são afetadas por esses fatos ou, em outros termos, como um dado modelo de defeito modifica os diagramas de difração.

Guinier(1955), Warren(1969) e Zachariasen(1945) são aqueles que mais contribuíram no esclarecimento da estrutura dos cristais perfeito e imperfeito. O mesmo pode-se afirmar do trabalho de Huang(1947) sobre defeitos pontuais

As teorias desenvolvidas por Warren e Guinier são bastante empregadas no estudo de defeitos a partir de perfil de linha obtido por métodos fotográficos e difratometria em amostras policristalinas. Poder-se-ia citar uma infinidade de artigos onde são determinadas, com sucesso, tensões, falhas de empilhamento, geminados e tamanho de partículas. Huang estudou particularmente o espalhamento de raios-X pela rede cristalina contendo singularidades elásticas, sendo seu trabalho de grande importância no estudo de defei-

tos pontuais. Zachariassen (1945), formulou uma teoria geral sobre espalhamento de raios-X e redes com desordens de deslocamentos.

Na mesma linha de Huang, Cochran (1955, 1956) fez serias contribuições introduzindo pela primeira vez (Cochran 1956), no campo dos defeitos, a noção de transformada de Fourier; mostrou ainda que a intensidade dos raios-X espalhados pelo cristal depende, em forma simples, da transformada de Fourier da função de distribuição dos defeitos pontuais, considerados separadamente.

Muitos trabalhos tem aparecido sobre teoria de monocristais , distorcidos, entretanto o problema permanece longe de ser resolvido devido às dificuldades matemáticas. Geralmente os trabalhos são limitados a casos onde os cristais são fracamente distorcidos.

Dois artigos recém publicados por Lawrence (1972) e Killean et al. (1972) retratam bem o estagio em que se encontra a teoria de difração de raios-X para monocristais reais. Lawrence, estudando fenômenos de extinção em monocristais de LiF, na forma de placas grandes, e baseando-se na teoria de Zachariassen, encontrou discrepâncias no resultado obtido para monocristais de LiF pequenos. Killean et al., baseando-se também na teoria de Zachariassen, encontraram valores fisicamente absurdos para o número de discordâncias("dislocations") em um monocristal de LiF e, conseqüentemente, valores de tensões médias impossíveis numa rede cristalina normal.

A aplicação a monocristais, de métodos similares aos usados para policristais, se torna muito complicada devido a necessidade de alinhamentos acurados e condições de anisotropia das constantes elásticas (Pan 1971). Esses mesmos autores limitaram a utilização do método a certos tipos de amostras e à necessidade de emprego de equipamento especial. Os métodos de difratometria, empregados com êxito para policristais, não constituem método geral para determinar tensões em monocristais, usando-se equipamento convencional de raios-X. Pan et al. (1971) propõe modificações no difratometro convencional, notadamente no suporte para o espécime e na introdução de micrômetros

para os giros angulares.

Newton (1964) usou equipamento convencional de raios-X para medir tensões em grandes cristais de alumínio a partir de deslocamentos de picos. Mas, as medidas encontradas resultaram inconsistentes, face a desalinhamentos que também provocam deslocamentos.

Guinier et al. (1963) calcularam intensidades difratadas para defeitos estendidos, como falhas de empilhamento, geminados etc.

Entretanto, a irradiação com neutrons produz defeitos típicos que não foram considerados pelos autores dessas teorias como, por exemplo, linhas ("spikes") térmicas, formação de camadas de átomos intersticiais ("plaquetas"), aglomerados de defeitos pontuais como ocos e bolhas de gás que se localizam preferencialmente nas discordâncias etc.

Todos esses defeitos causam mudanças nas intensidades de raios-X, mas esses efeitos não são conhecidos teoricamente, nem sequer em forma aproximada.

Neste aspecto para avaliar danos por irradiação, ressalta-se a importância do trabalho de Huang (1947) sobretudo no estudo do defeito de Frenkel cuja ocorrência, em cristais irradiados, é bastante grande. Huang considera somente defeitos com as três dimensões pequenas, sendo a sua teoria aplicável a defeitos do tipo de átomos intersticiais, lacunas ou aglomerados com poucos átomos.

Sabine (1966) fez interessante contribuição a teoria de falhas em cristais irradiados e, no caso do cobre, calculou a distribuição da intensidade no espaço recíproco admitindo a existência de aglomerados de átomos intersticiais continuamente condensados no plano (111). Baseando-se em teorias anteriores, determinou a probabilidade da formação de camadas que ocorrem no Cu irradiado com neutrons. Simulou- no computador a influência dessas camadas no perfil de linha de Bragg e chegou a importantes conclusões:

1 - ocorrem assimetrias no perfil devido ao aparecimento de reflexão na posição de germinado, correspondente a formação de aglomerados de átomos.

2 - a probabilidade de ocorrerem falhas de condensação sobre os quatro planos (111) é a mesma.

3 - ocorrem deslocamentos nos picos devidos ao coalescimento do pico normal com o chamado pico de geminado..

1.3 - ESTUOOS SOBRE O LiF IRRADIADO COM NEUTRONS

Brinder e Sturm (1954 e 1955) realizaram experiências em LiF irradiado, preocupando-se especialmente com mudanças nos parâmetros da rede, * que ocorrem com a irradiação, atribuíram a expansão a criação de pares de Frenkel isolados. ¿

No período de 1955 a 1958 foram feitos muitos trabalhos sobre defeitos em LiF irradiado com neutrons.

Keating (1955) trabalhando sobre monocristais de LiF irradiados com fluencias da ordem de 10^{17} n/cm² não encontrou correlação entre as variações da intensidade integrada e a fluência nem daquela com a ordem de reflexão. Concluiu que o LiF irradiado no reator mostra pronunciado alargamento no perfil de linha e não verificou mudanças importantes nas intensidades integradas nem nos deslocamentos dos picos que se encontram dentro dos erros experimentais. Sugere que as distorções causadas no cristal são devidas a impurezas aglomeradas em planos (001).

Senio e Tucker (1957) realizaram extenso trabalho sobre os defeitos introduzidos em monocristais, em pó e em pó compactado de LiF. Analisaram diversos aspectos dos defeitos empregando dentre outras técnicas, a do perfil de linha de Bragg e microscopia Óptica. Também verificaram a existência

de aglomerados de He e H a elevadas temperaturas e a liberação de flúor durante a irradiação. Apesar do elaborado levantamento do perfil de linha fei-

to por contagem ponto a ponto, as suas medidas sobre largura do perfil a meia altura são grosseiramente afetadas pela presença da componente $k\alpha_0$ da radiação de raios-X empregada. Em particular, reflexões com ângulos de Bragg altos não puderam sequer ser analisadas. A principal conclusão quanto a perfil de linha consiste em que a largura do perfil aumenta com a irradiação e que a altura dos picos diminui. Suas experiências tiveram a temperatura de irradiação controlada e uma de suas conclusões foi a influência dessa temperatura nos defeitos: em cristais irradiados a temperatura mais baixas a largura do perfil é maior que em cristais irradiados a temperaturas mais elevadas.

Smallman e Willis (1957) estudaram defeitos em cristais de LiF irradiados com neutrons (de 3×10^{17} a 7×10^{18} n/cm²), à temperatura de 55 ± 15°C empregando métodos fotográficos (Debye-Sherrer e Laue) e espalhamento em baixo ângulo. Fizeram um estudo do alargamento da linha (422)^a em função da fluência de neutrons, verificando que esta não mudou no intervalo de 10^{17} a 10^{18} n/cm² quando então passa a aumentar rapidamente com a fluência. A importante conclusão é que para baixas fluencias (10^{17} n/cm²) os defeitos são predominantemente isolados, enquanto que para as fluencias maiores são formados aglomerados de defeitos, como camadas intersticiais no plano (100) e grupos de lacunas. Verificaram o aniquilamento dos defeitos à temperaturas entre 400 - 500°C e admitiram que, acima destas temperaturas o H e o He permanecessem no cristal, na forma de pequenas bolhas de gás com diâmetro de algumas dezenas de ângstrons.

Gilman et al. (1958b) observaram a discrepância entre os valores calculados para parâmetros da rede entre diversos autores. Por meio de técnicas de ataque ("etching") concluíram que não havia evidência das chamadas "linhas ou espinhas ("spike") térmicas". Analisaram propriedades de absorção do LiF irradiado e também por essa técnica localizaram aglomerados de aproximadamente 50 ângstrons de diâmetro. Também estudaram a superfície do cristal por microscopia Óptica após recozimentos a 600°C.

Lambert e Guinier (1957a, 1957b, 1958) realizaram trabalhos sobre LiF irradiado onde, por técnicas de espalhamento difuso e de linhas de

Bragg, localizaram impurezas cristalinas correspondentes a empilhamentos periódicos de defeitos nos planos (100) do cristal; além disso, mostraram que esses empilhamentos correspondem a uma rede de Li crescida sobre o plano (100). A técnica de baixo ângulo, também empregada por esses autores, trouxe informações sobre cavidades submicroscópicas (20-40 Sngstrons). A altas temperaturas essas cavidades não foram detetadas pela técnica ou porque suas dimensões aumentaram em demasia ou porque realmente desapareceram. Essas cavidades são aglomerados de lacunas que se formam por difusão (300°C). A temperatura de irradiação não foi controlada.

O fluoreto de lítio continuou sendo bastante estudado notadamente por Gilman e Johnston empregando técnicas de ataque ("etching") no estudo de tensões introduzidas no LiF. Vários trabalhos sobre absorção óptica têm sido feitos sobre a produção de centros de cor com irradiação com gama.

O estudo da literatura, descrita anteriormente mostra que:

- a) - Muitos estudos em LiF foram realizados em amostras policristalinas. Esse fato é muito importante já que efeitos em LiF policristalino diferem dos efeitos em monocristais (Keating 1955; Senio e Tucker 1957; Yoshito 1972);
- b) - Pouco se realizou empregando a técnica de perfil de linha, embora essa técnica seja poderosa no estudo de policristais;
- c) - Principalmente há falta de definição precisa das condições de irradiação notadamente da temperatura de irradiação, espectro de neutrons e fluencias.

Pathak (1972) mostra que as variações de valores de densidade e parâmetros do LiF, apesar de terem merecido bastante estudo apresentam ainda discrepâncias entre os diversos autores, no que se refere a expansão térmica do LiF a altas temperaturas. Este fato sem dúvida se deve, ao menos em parte, a falta de definição precisa das temperaturas de recozimento.

1.4 - A ESCOLHA DO LiF COMO MATERIAL DE ESTUDO

A escolha do LiF para estudo de defeitos por irradiação em monocristais se deve:

- a) a possibilidade de cristais de LiF poderem ser extensivamente danificados por baixas fluências de neutrons e o fato de que a maior parte dos danos não se aniquila à temperatura ambiente (Smallman 1957);
- b) a posição atual do problema na literatura, isto é, trata-se de um assunto bastante estudado mas ainda mal definido;
- c) às propriedades físicas do LiF, citadas minuciosamente no capítulo III, que o tornam amostra quase ideal do ponto de vista da homogeneidade e da perfeição inicial; respectivamente essas qualidades são importantes na reprodução acurada dos resultados e possibilidade de se trabalhar com uma gama de variadíssima de imperfeições, partindo do cristal perfeito até o cristal extremamente danificado.

Neste trabalho teve-se o cuidado especial na definição precisa das condições de irradiação, notadamente nas determinações da temperatura de irradiação, espectros de neutrons e fluências; estes últimos tem sido consideradas como os principais responsáveis por discrepâncias no estudo atual de danos por irradiação.

1.5 - OBJETIVOS DA PESQUISA

Os objetivos principais desta pesquisa são:

- 19) Por meio da análise do perfil de linha:
 - a) - verificar a distribuição preferencial de defeitos a partir da análise de várias reflexões do cristal mais danificado;
 - b) - estudar a influencia da temperatura de irradiação na produção de defeitos em cristais sujeitos a fluência da mesma ordem e mesmo espec-

tro de energia de neutrons;

- c) - estudar a contribuição de neutrons, com diferentes intervalos de energia, na produção de defeitos a partir da reação $Li^{6}(n,t)He^{4}$.

29) Por meio da microscopia eletrônica de varredura estudar a topografia dos cristais danificados e sua relação com os prováveis efeitos de irradiação.

Para atingir esses objetivos foi necessário seguir o seguinte

PLANO DE TRABALHO

- 1 - Estudo das interações de neutrons e raios gama com o LiF.
- 2 - Levantamento do espectro de energia de neutrons na posição de irradiação.
- 3 - Determinação da seção de choque efetiva para a reação $Li^{6}(n,t)He^{4}$ para diferentes intervalos de energia de neutrons.
- 4 - Conhecimento de técnicas de determinação de fluxos térmico, intermediário e rápido no caroço ou núcleo do Reator.
- 5 - Estabelecimento de sistema medidor da temperatura do cristal durante a irradiação.
- 6 - Monocromatização do feixe incidente de raios-X para a análise de perfil de linha.

CAPITULO II

INTERAÇÕES DE NEUTRONS E RAIOS GAMA COM O Li F

II.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

A natureza e o número de defeitos produzidos por partículas radioativas e neutrons incidentes no cristal dependem dos processos de interação. Para a posterior interpretação dos danos introduzidos no cristal de LiF irradiados com neutrons e raios gama, considerou-se necessária uma revisão das interações havidas no cristal durante o processo de irradiação.

Diferentes interações nucleares e atômicas acontecem para distintos espectros de neutrons e raios gama; além disso, uma determinada interação, possível de acontecer para todo um espectro de energia de neutrons, pode ocorrer preferencialmente dentro de delimitado intervalo de energia, sendo necessária a análise em termos de seção de choque. Outras interações apresentam energia limiar definindo a energia mínima necessária para a ocorrência daquela interação.

No presente trabalho, o cristal de LiF está sujeito a todo espectro de energia de neutrons mais radiação gama de fundo. Neste cristal, o Li natural (metal) é constituído pelos isótopos ${}^6\text{Li}$ (7,42%) e ${}^7\text{Li}$ (92,58%).

Para o estudo das interações havidas com LiF das condições experimentais de irradiação, procedeu-se a uma separação dos processos em

termos de

Interações com neutrons

Interações com raios gama

Os trabalhos básicos consultados para este estudo são de Lauritsen (1966) e de Stehn (1964). As seções de choque efetivas para a reação ${}^6\text{Li} (n,\alpha) \text{H}$ e o espectro de energia de neutrons foram determinados e constam da parte II.4 deste capítulo. O conhecimento deste espectro é particularmente importante no cálculo das seções de choque efetivas para as diversas interações consideradas.

II.2 - A - INTERAÇÕES DE NEUTRONS COM O LiF

11.2.1 - Considerações Iniciais

São várias as reações nucleares do tipo (n,b) e espalhamentos possíveis com o F e os isótopos de Li natural. Para a análise das contribuições das diversas interações na produção de defeitos em LiF, considerou-se separadamente esses dois tipos de interação em termos de seção de choque para determinada energia, seção de choque máxima, seção de choque efetiva (a partir da convolução da seção de choque e espectro real de neutrons), energia da partícula emitida e energia limiar da reação. Dada a complexidade da análise, agrupou-se os resultados em termos de regiões de energia.

11.2.2 - Região de Neutrons Térmicos (Neutrons com $E < 0,45$ eV)

6 4

A reação ${}^6\text{Li} (n,t) \text{H}$, com seção de choque térmica $\sigma = 950\text{b}$, é a mais importante nesta região. Reações do tipo (n,y), que ocorrem com ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ e F, apresentam, σ da ordem de algumas dezenas de mb. As demais reações possuem energia limiar na região de MeV. Sobre algumas reações (a da ordem de mb), as informações encontradas referem-se apenas à região de MeV.

Espalhamentos do tipo (n,n') possuem energia limiar na região de MeV; salienta-se que, sobre alguns espalhamentos deste tipo, tem-se informações somente na região de MeV. Espalhamentos do tipo (n,n) apresentam σ de alguns barns.

Nesta região as contribuições das reações e dos espalhamentos para o ^6Li , em termos de seção de choque, são:

seção de choque total (reações + espalhamentos): $72,3 - 1,3b$ ($E_n=0,253$ eV)

seção de choque de absorção (reações): $71,9 - 1,0b$ (espectro termalizado)

11.2.3 - Região de Neutrons Intermediários (Neutrons com $0,45$ eV $< E < 1$ MeV)

6 4

A seção de choque para a reação $\text{Li} \text{ (n,t) He}$ segue a lei $1/v$, com ressonância por volta de $E = 250$ keV (Mahaux 1965) indicando que na região de intermediários σ ainda da ordem de barns. Reações do tipo (n, γ) possuem σ de alguns mb ou mesmo μb .

Espalhamentos do tipo (n,n) podem apresentar ressonância como a que ocorre com Li a $E = 262$ keV com $\sigma = 11,2b$; fora da região de ressonância a seção de choque continua da ordem de alguns barns.

11.2.4 - Região de Neutrons rápidos (Neutrons com 1 MeV $< E < 10$ MeV)

6 4

A reação $\text{Li} \text{ (n,t) He}$ nessa região torna-se competitiva com diversas outras que apresentam seção de choque de algumas centenas de mb. As reações mais competitivas são $\text{Li}^7 \text{ (n,t) He} + n$ (41%), $^7\text{F} \text{ (n, a) } ^7\text{N}$ (32%), $\text{Li}^7 \text{ (n,dn) He}$ (16%) e $\text{Li}^6 \text{ (n,t) He}$ (11%); as demais contribuições são desprezíveis. Sobre reações do tipo (n, γ) não se tem informações - são consideradas desprezíveis, face a lei de decaimento da seção de choque.

7

Espalhamentos do tipo (n,n) no Li e Li , tem σ respectivamente de $1,35b$ e $1,53b$; espalhamentos inelásticos apresentam σ de centenas de mb.

II.2.5 - Conclusões

Região térmica: a contribuição da reação ${}^6\text{Li} (n,t) {}^4\text{He}$ é predominante sobre qualquer outra interação.

Região intermediária: a contribuição da reação ${}^6\text{Li} (n,t) {}^4\text{He}$ continua predominante (v/ 99%) face as demais interações.

Região rápida: Nesta região varias reações contribuem competitivamente para a produção de defeitos, entretanto a exceção do N, os demais produtos de reação são os mesmos (He^{++} e isótopos do H). A contribuição importante na produção de defeitos será dada pelos espalhamentos, particularmente do tipo (n,n). O esquema abaixo mostra a contribuição porcentual na seção de choque efetiva de cada interação.

Reações - 14%

Interação *

(n,n') 7%

Espalhamentos - 86% <

${}^6\text{Li}$ 6%

(n,n) •

${}^7\text{Li}$ 73%

Região intermediária + rápida: cristal de LiF sujeito a espectro intermediário e rápido de neutrons é principalmente dominado a partir da reação ${}^6\text{Li} (n,t) {}^4\text{He}$, entretanto a influencia de espalhamentos do tipo (n,n) já é da ordem de 10%

Espalhamento do tipo (n,n), com neutrons de alta energia, corresponde a interação na qual o núcleo não foi excitado; e o chamado choque elástico. Por outro lado, em termos de defeitos produzidos no cristal e de interesse analisar essa interação do ponto de vista do átomo: o átomo, para o neutron de alta energia»se comporta segundo o modelo de "esfera dura" (Seeger 1964) não havendo, portanto, a formação do núcleo composto. O neutron incidente desloca o átomo de sua posição na rede cristalina, perdendo, conse-

quentemente, energia - situação característica de choque inelástico. Este é tratamento no qual se está interessado.

Esta interação ou seja choque inelástico com neutrons de alta energia é particularmente importante em produção de defeitos por irradiação, uma vez que contribui diretamente na formação de defeitos pontuais: átomos deslocados (intersticiais) e lacunas. Hughes (1953a) considera neutrons rápidos como a radiação mais eficaz no reator para produção de deslocamentos atômicos e lacunas.

A reação $\text{Li}(n,t)\text{He}$ é a principal responsável pela produção de defeitos em LiF se irradiado com: espectro total, espectro térmico, espectro térmico + intermediário e espectro intermediário + rápido.

Entretanto, os diferentes valores das seções de choque para esta reação já levam a concluir que o número de defeitos induzidos no LiF a partir da reação (n,a) dependerá do particular espectro de neutron utilizado.

A verificação da importância desta reação na produção de defeitos em LiF conduziu a um estudo mais detalhado sobre seu comportamento para diferentes intervalos de energia. Na verdade, somente após esse estudo é que se pôde concluir sobre as contribuições de diferentes interações de uma maneira quantitativa como foi feita no II.4 deste capítulo, a partir das seções de choque efetivas.

II.3 - INTERAÇÕES DE RAIOS GAMA COM O LiF

II.3.1 - Considerações Iniciais

A radiação gama de fundo no reator provém das contribuições

- a) gamas de fissão
- b) gamas de ativação
- c) gamas prontos (n,y)

devidas a processos que ocorrem nos elementos combustíveis, materiais estruturais e em alvos utilizados em experiências, porventura existentes (Mafra 1969). As duas primeiras contribuições são devidas a atividade residual do caroço, processos de fissão e captura neutrônica. Em geral são radiações com energia $E < 3 \text{ MeV}$ (baixa energia). Radiações gama provenientes de reações (n, γ) (gama pronto) podem apresentar energias altas não ultrapassando, entretanto, 11 MeV (Troubetzkoy 1961).

A impossibilidade de informações sobre o espectro de radiação gama, na posição de irradiação ou mesmo em outra região do caroço do reator, permitiu apenas algumas considerações sobre essas interações, baseadas principalmente em trabalhos anteriores (Mafra 1969), que fornecem o espectro de radiação gama na saída de um canal transversal, que passa à distância de alguns centímetros do caroço do reator. Nesta situação, a contribuição da radiação de fundo do reator só se torna importante para energias abaixo de 3 MeV.

No caroço do reator a radiação gama certamente é maior que na saída do canal, entretanto a deformação que haveria no espectro seria no sentido de aumentar a contribuição de radiação na região de baixa energia. Na saída do canal de cujo espectro de radiação gama se tem informação, a contribuição de radiações com alta energia é desprezível. Não se tem informação sobre a sua contribuição no caroço do reator, no entanto é provável, que faça a contribuição de radiações de baixa energia, seja também desprezível.

Estas conclusões estão concordes com Hehl (1961) que considera os raios gama de fissão (baixa energia) como os maiores constituintes da radiação gama produzida no caroço do reator; para esse autor, raios gama de fissão incluem gamas prontos de fissão e gamas de decaimento dos produtos de fissão.

Na análise das interações da radiação gama com LiF considerou-se as interações nucleares do tipo $(\gamma \gg b)$ ou fotodesintegrações e as interações atômicas.

11.3.2 - Fotodesintegração

Pelas considerações feitas sobre o provável espectro de radiação gama de fundo no caroço do reator, a contribuição na região de $E > 3 \text{ MeV}$ seria pequena ou mesmo desprezível face a contribuição das radiações com $E < 3 \text{ MeV}$.

As energias limiares para reações $(\gamma > b)$ com ${}^6\text{Li}$ e ${}^7\text{Li}$ estão acima de 5,66 MeV e com seções de choque da ordem de alguns mb (Cesar 1970). Poderão ocorrer fotodesintegrações desde que existam radiações gama com $E > 5,66 \text{ MeV}$, sobre as quais sabe-se ser pequena a contribuição.

Além disso, a seção de choque pequena dessas reações, face às demais interações sofridas pelo cristal com neutron, permite considerar desprezível a contribuição de reações nucleares do tipo $(\gamma \gg b)$ na produção de defeitos no cristal de LiF, nas condições em que se realiza a experiência.

Fotodesintegrações com F são consideradas improváveis já que a energia limiar para a reação está acima de 11 MeV e radiações gama com $E > 11 \text{ MeV}$ não ocorrem.

11.3.3 - Interações Atômicas

A contribuição importante da radiação gama é através da interação atômica. Raios gama interagem com o LiF produzindo ionização (efeito fotoelétrico) e conseqüentes mudanças nas propriedades físicas (absorção óptica) do sólido (Christy 1967), introduzindo defeitos na rede cristalina de dimensões de microns (Ives 1967a).

Como no LiF ocorrem processos de ionização em conseqüência de interações nucleares, torna-se difícil separar as contribuições, na produção de defeitos, dos efeitos de ionização devidos aos produtos de fissão e a radiação gama de fundo.

Procurou-se, na parte experimental, ter-se alguma informação sobre a contribuição de radiação gama de fundo a partir da irradiação de monocristal de LiF, com o reator desligado. Nestas condições, a contribuição das

componentes da radiação gama decorrente do processo de fissão do reator e gama prontos do tipo (n, γ) e nula. O espectro de radiação gama é constituído por γ de ativação apenas, e, de acordo com estimativas feitas (Apêndice), este cristal ficou sujeito a uma fluência de raios gama (fluxo integrado no tempo) cerca de 10 vezes menor que os demais cristais irradiados com neutrons.

11.3.4 - Conclusões

A contribuição de interações do tipo $(\gamma > D)$, ou sejam fotodesintegrações, na produção de defeitos em LiF é considerada desprezível, qualquer que seja a posição, no corço do reator, empregada para a irradiação.

Interações atômicas do LiF com a radiação gama de fundo (predominantemente $< \text{MeV}$) ocorrem durante a permanência do cristal dentro do reator. Sua contribuição na produção dos chamados "centros de cores" será tanto maior quanto mais próximo o cristal se encontrar do corço do reator.

Na situação do reator desligado, raios gama de ativação são suficientes para introduzir centros de cores no LiF.

11.4 - DETERMINAÇÃO DA SEÇÃO DE CHOQUE EFETIVA DO Li^6 PARA A REAÇÃO (n, α) . LEVANTAMENTO DO ESPECTRO DE ENERGIA DE NEUTRONS.

11.4.1 - Introdução

6 4

Como foi visto no item 11.2 deste capítulo, a reação $\text{Li}^6(n, \alpha)\text{He}^3$

(ou $\text{Li}^6(n, \alpha)\text{H}^3$) é a que predominantemente concorre para a produção de defeitos no LiF, desde que o espectro de energia de neutrons envolva a componente térmica; essa reação segue sendo importante na ausência desta componente, quando a componente intermediária esta presente.

Nas experiências realizadas neste trabalho, o cristal de LiF ficou sujeito a todo espectro de energia de neutrons principalmente, e ao

espectro intermediário + rápido. Daí a necessidade do conhecimento mais detalhado dessa reação em termos de seção de choque efetiva.

Pretende-se concluir quanto a contribuição de neutrons térmicos, intermediários e rápidos para a reação $\text{Li}(n,\alpha)\text{H}$, cujos produtos de fissão resultantes são predominantemente responsáveis pelos danos no cristal de LiF (Gilman 1958).

Por outro lado, cálculos de efeitos de irradiação devem ser baseados em fluxos calibrados, assumindo-se a distribuição de energia de neutrons (Dienes 1957). A falta de definições precisas das condições experimentais em estudo de defeitos por irradiação tem conduzido a conclusões discrepantes.

Seeger (1964) considera indispensável o conhecimento preciso de fluencias e espectro de energia de neutrons no estudo quantitativo de danos por irradiação.

Neste item é feito o levantamento do espectro real de energia de neutrons, enquanto que determinações de fluencias constituem o Apêndice deste trabalho.

II.4.2 - Procedimento

A determinação de seções de choque efetivas da reação $\text{Li}(n,\alpha)\text{H}$ foi feita para a posição em que se realiza experiências de produção de defeitos em monocristais de LiF por bombardeio com neutrons: posição EIFS35A - prateleira 5, arranjo 88 - caroço do reator (Fig. 4).

A seção de choque efetiva média é dada por:

$$\sigma_a = \frac{\int \phi(E) \sigma_a(E) dE}{\int \phi(E) dE} \quad (1)$$

onde $\phi(E)$ é a distribuição de fluxo em energia e $\sigma_a(E)$ a distribuição de seção de choque em energia. É portanto necessário o levantamento dessas funções para o particular intervalo de energia de neutrons ao qual está submetido o cristal em estudo. O intervalo adotado foi $10^{-5} \text{ eV} < E < 10 \text{ MeV}$.

As funções $\langle \sigma \rangle(E)$ e $a(E)$ foram graficadas em papel dilogarítmico com escalas em E (eV) coincidentes e os valores das seções de choque efetivas medias foram obtidos a partir da convolução numérica das funções segundo a expressão (1).

As seções de choque efetivas médias foram calculadas para diferentes intervalos de energia:

a_t - $0 < E < 0.45$ eV - neutrons térmicos

- 0.45 eV $< E < 1$ MeV - neutrons intermediários

σ_r - 1 MeV $< E < 10$ MeV - neutrons rápidos

$\sigma_{r>r}$ - 0.45 eV $< E < 10$ MeV - neutrons intermediários mais rápidos

σ_j - $0 < E < 10$ MeV - espectro total de neutrons

II.4.3 - Seção de Choque $g(E)$ para o Espectro de Neutrons

fi 3

A seção de choque para a reação $Li(n,\alpha)H$ apresenta uma ressonância por volta de $E = 250$ keV, tornando bastante complexas as funções experimentais na região acima de 1 keV (Mahaux 1965, Murray 1959), desviando da distribuição do tipo $1/v$ (Bame 1959, Bergman 1961).

Na região de 10 keV $< E < 10$ MeV os valores de $a(E)$ foram retirados das tabelas Neutrons Cross Section (Stehn 1964); na região de $1,5$ MeV $< E < 10$ MeV seguiu-se os valores de Schwarz (1965) e Mahaux (1965); para energias menores que 1 keV adotou-se uma distribuição $a(E) \propto 1/v$ (Hughes 1953b) passante pelo ponto correspondente a $E_0 = 0,0259$ e $v = 950$ m/s ($v = 2.200$ m/s) (Stehn 1964).

Observou-se uma concordância bastante grande da reta passante por E_0 , com inclinação correspondente a $1/v$, e os valores de $a(E)$ por volta de 1 keV, região em que se inicia o desvio de $a(E)$ da função $1/v$. Para $E = 1,4$ keV os valores de $a(E)$ dado por Schwarz e obtidos a partir de $1/v$, coincidem.

II.4.4 - Distribuição de Fluxo de Neutrons em Energias

A distribuição de fluxo de neutrons em energia ou densidade de fluxo de neutrons $\phi(E)$ é proporcional a uma determinada distribuição $D(E)$:

$$\phi(E) \propto D(E)$$

ou
$$\phi(E) = k \cdot D(E)$$

onde: $\phi(E)$ n/cm² . seg.eV

$$D(E) \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg.Ev}$$

k constante de proporcionalidade

A obtenção de $\phi(E)$ pode ser feita a partir da distribuição $D(E)$ desde que se determine a constante k , que depende da particular condição de densidade de fluxo de neutrons. Seja $\phi(E) \cdot dE$ a fração de neutrons emitidos no intervalo de energia $E \rightarrow E + dE$.

Então:
$$\phi(E) \cdot dE = k \cdot D(E) \cdot dE$$

ou, integrando dentro do intervalo genérico de energias $E_1 \rightarrow E_2$:

$$\int_{E_1}^{E_2} \phi(E) \cdot dE = k \int_{E_1}^{E_2} D(E) \cdot dE \quad \text{n/cm}^2 \cdot \text{seg}$$

Ambas as integrais correspondem a fluxo de neutrons com energia no intervalo genérico considerado. A integral:

$$\int_{E_1}^{E_2} \phi(E) \cdot dE \quad \text{n/cm}^2 \cdot \text{seg}$$

corresponde ao fluxo real de neutrons e é obtida experimentalmente a partir da atividade de monitores especiais empregados na determinação da fluência de neutrons. A integral

$$\int_{E_1}^{E_2} D(E) \cdot dE$$

$\int_{E_1}^{E_2}$

pode ser determinada numericamente, pela integração da função $D(E)$.

A constante k , dada por:

$$k = -\frac{t}{r}$$

permite a obtenção dos valores da função $\phi(E)$.

-5

O intervalo $E^{\text{---}}E^{\text{---}}$ de energia considerado é $10^{-5} \text{ eV} < E < 10 \text{ MeV}$, pois o número de neutrons com energia fora desse intervalo é praticamente desprezível neste tipo de reator (Billington 1961). Dividiu-se o espectro total de neutrons, dentro desse intervalo, em três componentes:

-5

espectro de neutrons térmicos: $10^{-5} \text{ eV} < E < 0,45 \text{ eV}$

espectro de neutrons intermediários: $0,45 \text{ eV} < E < 1 \text{ MeV}$

espectro de neutrons rápidos: $1 \text{ MeV} < E < 10 \text{ MeV}$

II.4.5 - Espectro de neutrons térmicos

Neutrons em equilíbrio térmico com o moderador obedecem a uma distribuição Maxwelliana de densidade de neutrons a temperatura T do moderador (Price 1958a). No reator IEA-R1, a água é empregada como moderador. Na posição em que são irradiados os cristais, existe apreciável massa de água entre o elemento irradiação e os elementos combustíveis o que permite admitir a existência de processo de termalização dos neutrons rápidos e intermediários (Price 1958b). Admitiu-se não haver distorsão do espectro de neutrons térmicos em relação à distribuição Maxwelliana.

O espectro térmico básico adotado é uma distribuição Maxwelliana $M(E)$ centrada em $E_0 = 0,0265 \text{ eV}$, valor correspondente à $T = 308 - 5 \text{ K}$, determinado experimentalmente.

A distribuição de fluxo de neutrons térmicos em energia $\phi(E)$ é proporcional à distribuição Maxwelliana $M(E)$:

$$\phi(E) = k' M(E) \quad \text{n/cm}^2 \cdot \text{seg} \cdot \text{eV}$$

onde: $M(E) = \frac{1}{E_0} \exp(-\frac{E}{E_0})$

como E_0 é constante, $\lambda(E) = \frac{1}{E_0} \exp(-\frac{E}{E_0})$

com $k_t = k_t^0 \cdot E_0^{-2}$

Logo: $I_i(E) = \int_{E_i}^{0,45} M(E) dE = \frac{1}{E_0} \int_{E_i}^{0,45} \exp(-\frac{E}{E_0}) dE$ (E em eV)

$$E_i = 10^{-5} \text{ eV}$$

onde

$E_0 = 0,45 \text{ eV} = E_0$ correspondente ao corte do Cadmium para fluxos isotrópicos (Dayton 1957).

O resultado dessa integral, calculada para intervalos de 0.001 eV, é:

$$I_i(E) = 7,02 \times 10^{-11}$$

O fluxo de neutrons térmicos com energia até 0,45 eV foi determinado experimentalmente (Apêndice):

$$\langle j \rangle_i = \int_0^{0,45 \text{ eV}} M(E) dE \quad \text{n/cm}^2 \cdot \text{seg.}$$

Adotou-se o valor correspondente à média dos valores obtidos em diversas irradiações.

$$0_i = 1,56 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2, \text{ seg}^{-1}$$

A constante k^0 que caracteriza a escala real a ser considerada para a função $M_i(E)$ é:

$$k^0 = \frac{0_i}{E_0} = 2,22 \times 10^{16}$$

A partir de $\langle j \rangle_i(E) = (2,22 \times 10^{16}) E \cdot \exp(-\frac{E}{E_0}) \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg. eV}$

calculou-se os valores de função $\lambda(E)$ para diversas energias, obtendo-se o gráfico dilogarítmico $\lambda(E)$ em função de E (eV) no intervalo 10^{-5} a 0,45 eV.

II.4.6 - Espectro de Neutrons Rápidos

No caroço do reator pode-se assumir que a densidade de fluxo de neutrons rápidos continua seguindo a função $\phi(E)$ correspondente ao espectro de fissão do U_{235} que é proporcional a $F(E)$ (Segrê 1961):

$$\phi_r(E) = k_r \cdot F(E) \quad \text{n/cm}^2 \cdot \text{seg. MeV}$$

onde $F(E) = (-J) e^{-E} \sinh(2E)^{1/2}$ (E em MeV)

$$\phi_r(E) = k_r e^{-E} \sinh(2E)^{1/2}$$

com $k_r = k; (-J)^{1/2}$

A determinação da constante k^A foi feita de maneira análoga a

$$I_r(E) = \int_1^{10} F(E) dE = \int_1^{10} e^{-E} \sinh(2E)^{1/2} dE = 6,92 \times 10^5$$

$I_r(E)$ foi calculada numericamente para intervalos de 0,01 MeV. O limite inferior $E = 1$ MeV corresponde aproximadamente a energia limiar dos detetores de ativação empregados na determinação da fluência de neutrons rápidos.

O fluxo de neutrons rápidos, com energia cima de 1 MeV, foi determinado experimentalmente (Apêndice) e o valor adotado corresponde a media dos valores encontrados em diversas medições:

$$\phi = 6,5 \times 10^{12} \quad \text{n/cm}^2, \text{ seg}$$

O valor de $k_r = \frac{\phi}{I_r} = 9,39 \times 10^{16}$

permite determinar a escala real para a função $\phi(E)$:

$$\phi_r(E) = (9,39 \times 10^{16}) e^{-E} \sinh(2E)^{1/2}$$

e conseqüentemente os valores de $\phi(E)$ para o intervalo de energias considerado. Igualmente levantou-se o gráfico de $\phi_r(E)$ no papel dilogarítmico.

II.4.7 - Espectro de Neutrons Intermediários

Na região de $0,45 \text{ eV} < E < 1 \text{ MeV}$ admitiu-se que a densidade de

fluxo de neutrons intermediários seja inversamente proporcional a E (em eV) (Hughes 1953c):

$$\langle i \rangle(E) = k \cdot j \cdot \frac{1}{E} \text{ n/cm}^2 \text{ seg. eV}$$

Os espectros térmicos e rápidos de neutrons têm já definidas as escalas reais em $\text{n/cm}^2 \cdot \text{seg. eV}$, o que poderia implicar na definição da escala para o espectro intermediário de neutrons.

Entretanto, nas regiões próximas a 0,45 eV e 1 MeV, os espectros respectivamente térmico e de fissão são distorcidos pela contribuição da componente $1/E$ do espectro intermediário acarretando indecisão na posição da função $1/E$, retilínea nas escalas dilogarítmicas.

Nessas condições optou-se pela obtenção experimental de k , que envolve a determinação da densidade de neutrons térmicos, razão R_{Ca} do Cadmium e o conhecimento da integral de ativação de ressonância para o particular monitor empregado (Apêndice).

Para k , foi obtido o valor:

$$k = 1,23 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \text{ seg}$$

então $\langle i \rangle(E) = \dots \text{ n/cm}^2 \text{ seg. eV}$,

Alguns valores de $\langle f \rangle_j(E)$ permitiram precisar a posição da reta $1/E$ no gráfico.

Nas regiões de distorção do espectro adotou-se para $\langle j \rangle(E)$ valores correspondentes à somas de funções, isto é:

$$\text{vizinhanças de 0,45 eV: } \langle f \rangle(E) = \langle j \rangle(E) + \langle i \rangle(E)$$

$$\text{vizinhanças de 1 MeV : } \langle f \rangle(E) = \langle i \rangle(E) + \langle j \rangle(E)$$

11.4.8 - Resultados

O espectro de neutrons $\langle f \rangle(E)$ obtido e a seção de choque $\sigma_a(E)$ para a reação $\text{Li}(n,\alpha)\text{H}$ são mostrados na figura 1.

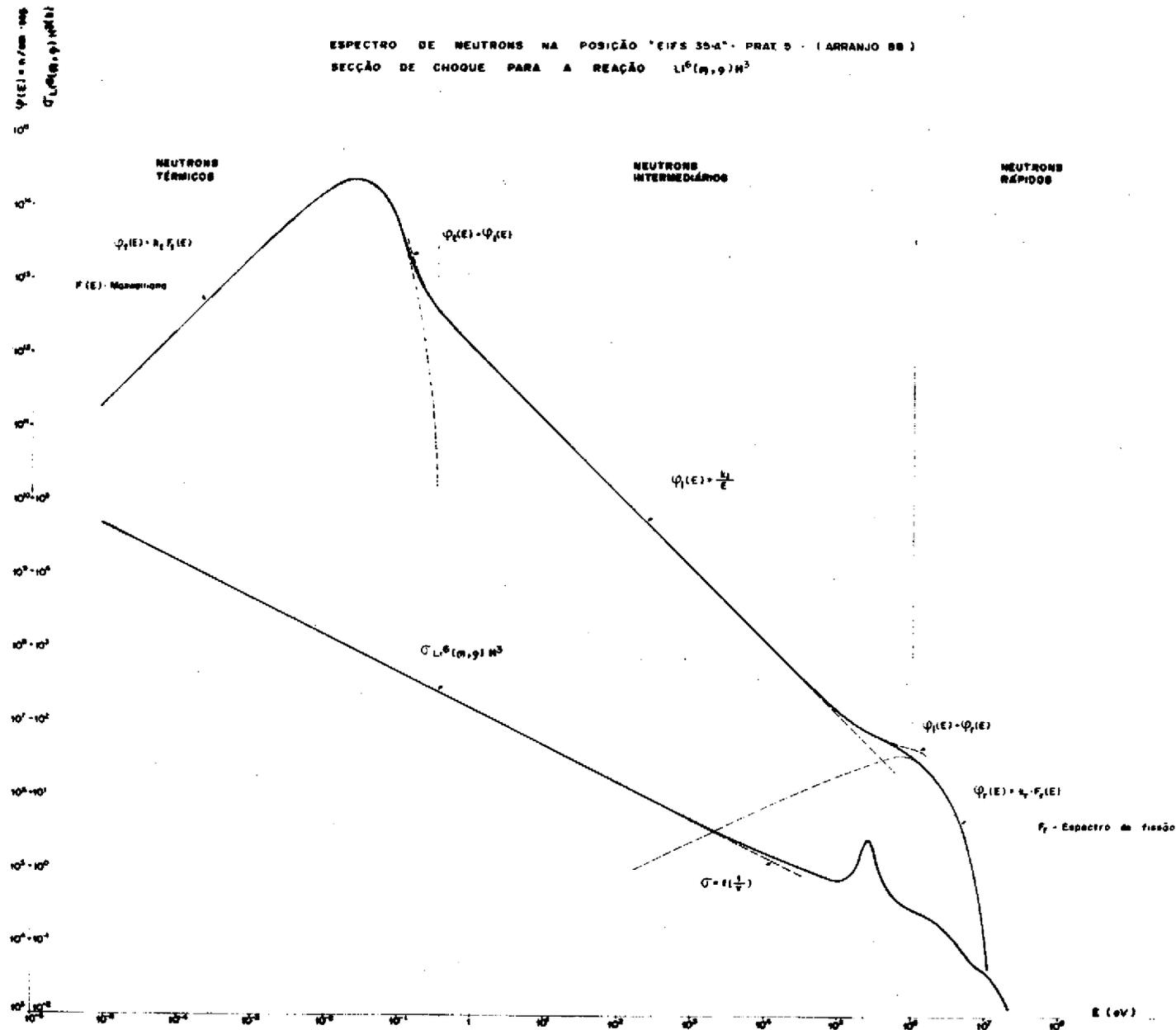


Fig. 1 - Espectro real de neutrons $\phi(E)$ na posição EIFS-35A - prateleira 5 (arranjo 88). Seção de choque $\sigma(E)$ para a reação $Li^6(n,\alpha)H^3$.

Dada a complexidade das funções $\sigma(E)$, na região de energias maiores que 1 keV, e as distorções do espectro de neutrons, a convolução foi feita numericamente, segundo a expressão (1). Na tabela 1 encontram-se os valores obtidos para as seções de choque médias e as contribuições percentuais de neutrons com diferentes intervalos de energia na produção de defeitos em LiF a partir da reação $Li(n,\alpha)H$.

Tabela 1 - Seções de choque efetivas do Li para a reação $Li(n,\alpha)H$ e a contribuição percentual de diferentes espectros de neutrons para esta reação.

Neutrons	Intervalo de energia AE	Seção de choque efetiva	Contribuição percentual para reação (n, α)
Térmicos	$10^{-5} \text{ eV} < E < 0,45 \text{ eV}$	1570,0	93,48
Intermediários	$0,45 \text{ eV} < E < 1 \text{ MeV}$	109,0	6,49
Rápidos	$1 \text{ MeV} < E < 10 \text{ MeV}$	0,368	0,03
Intermediários + rápidos	$0,45 \text{ eV} < E < 10 \text{ MeV}$	109,0	6,49
Espectro total	$10^{-5} \text{ eV} < E < 10 \text{ MeV}$	1569,7	100,00

II.5 - DANOS OU DEFEITOS POR IRRADIAÇÃO

II.5.1 - Considerações Gerais

O objetivo deste item é dar uma idéia geral sobre o que se entende por "danos ou defeitos por irradiação", com particular interesse aos defeitos produzidos no LiF, após a interação com neutrons e raios gama. A abordagem do assunto será feita de uma maneira mais qualitativa (Para a elaboração deste item, diversos livros e artigos foram consultados, os quais se encontram relacionados na Bibliografia)

O tratamento teórico, na interpretação das diversas experiências sobre danos por irradiação, é complexo e os modelos nem sempre retratam as evidências experimentais. Como exemplo, cita-se a teoria de colisão, considerada inadequada para partículas lentas ou a adoção arbitrária de energias limites em certos fenômenos.

Por danos ou defeitos por irradiação em sólido, entende-se:

- o resultado de deslocamentos de átomos do sólido por partícula que o atravessa;
- partículas que permanecem dentro do sólido na qualidade de impurezas;
- centros de cores.

Observação: de acordo com o já exposto anteriormente no item II.2.5 deste capítulo, entende-se a interação (n,n), com neutrons de alta energia, como choque inelástico entre o neutron e a partícula do sólido; a transferência de energia do neutron para esta partícula permite a ela que se desloque de sua posição.

O processo de deslocamento de átomos do sólido por neutron pode ser direto ou indireto. No primeiro caso, trata-se de deslocamentos produzidos diretamente por neutrons ($E > 10$ e V) ao se chocarem com as partículas do sólido. Processos indiretos correspondem a deslocamentos decorrentes de reações nucleares, mais especificamente, provocados por choque entre as partículas resultantes da reação nuclear e os átomos do sólido.

As reações nucleares são as principais responsáveis por danos com neutrons de baixa energia ($E < 10$ e V), enquanto que choques, com neutrons de alta energia são importantes na produção de defeitos com neutrons rápidos.

Um átomo é deslocado por uma partícula de sua posição de equilíbrio, se a ele é fornecida uma energia mínima. Caso contrário, o átomo permanece na sua posição na rede, vibrando termicamente. Os deslocamentos produzidos podem ser transitórios - com espontânea recombinação - ou permanentes.

Se a energia transferida para o átomo deslocado é $E < 10 e V$, este permanece em sua nova posição, produzindo uma lacuna e um átomo intersticial, í o chamado efeito Wigner.

No caso de transferências de altas energias (colisão inelástica de neutrons rápidos) o átomo, chamado de "partícula primária", recua com grande energia podendo mesmo perder alguns elétrons. A dissipação desta energia é feita através de ionizações até atingir um valor mínimo, quando então o átomo "primário" passa a colidir com outros átomos do sólido. Novos deslocamentos são produzidos (partículas "secundárias", "terciárias", etc.) e a dissipação da energia dessas partículas se faz por colisões com outros átomos. Ocorre o processo de múltiplos deslocamentos ou deslocamentos em cascata com a produção preferencial dos chamados defeitos pontuais ("unidimensional").

II.5.2 - Tipos de Defeitos

LACUNA (defeito pontual): pequena cavidade com volume igual ao ocupado por um átomo do sólido. São criadas com a remoção do átomo por choque ou por sua fragmentação. O processo de colisões em cascata favorece a formação de um número muito grande de lacunas.

ÁTOMO INTERSTICIAL (defeito pontual): átomo da rede deslocado de sua posição de equilíbrio para posição intersticial. O átomo pode migrar através da rede e a sua recombinação com uma lacuna próxima pode ser ou não imediata.

PAR DE FRENKEL: é o resultado do efeito Wigner: consiste numa lacuna e um átomo intersticial de mesma espécie iônica.

"LINHA" TÉRMICA ("SPIKE"): grande quantidade de calor pode ser rapidamente gerada, a partir de uma sequência de deslocamentos atômicos, numa região localizada do sólido. O fenômeno da elevação da temperatura até alguns 1.000K, durante aproximadamente 10^{-6} seg, provoca fusão e solidificação (cristalina ou amorfa) muito rápida de pequena região do sólido que é, então, chamada de "linha" térmica.

ÁTOMO IMPURO: diferentes espécies de átomos, resultantes do processos de fis - são, podem permanecer dentro do sólido, como átomos estranhos, em posições intersticiais.

EFEITOS DE IONIZAÇÃO: partículas carregadas atravessando a rede cristalina , podem causar ionização ou excitação. O fenômeno de ionização não contribui para danos por irradiação, exceção feita aos chamados "centros de cores".

CENTRO DE COR: elétron apanhado por determinada irregularidade da rede, conhecida como centro F (lacuna de íon negativo), na qual permanece longo período. Ocorre em materiais isolantes, onde o elétron, preso na lacuna, leva muito tempo para ser neutralizado por condução. O material se escurece, tornando-se colorido ou opaco. Nestas condições, efeitos de ionização contribuem para a produção de defeitos por irradiação.

Em sólidos iônicos, um foton pode ionizar um íon negativo , dando a ele uma carga positiva e induzindo-o, conseqüentemente, a ocupar posição intersticial - mais estável eletrostaticamente. Esse efeito é conhecido como efeito Varley. A captura de um elétron pela lacuna deixada produz, da mesma forma, um centro de cor.

AGLOMERADOS DE DEFEITOS PONTUAIS (defeitos volumétricos): lacunas, capazes de migrar, podem se aglomerar formando "ocos" ("voids") dentro do sólido; essa formação pode provocar alteração no volume do sólido. Átomos intersticiais, constituindo aglomerados, são observados experimentalmente. Formam "cachos" ("clusters") de átomos.

DISCORDÂNCIA ("DISLOCATION") (Defeito estendido): Um cristal perfeito contém um número relativamente grande de discordâncias ($\sim 10^5/\text{cm}^2$). As discordâncias podem se iniciar com deslocamentos atômicos, propagando-se através do cristal. Conseqüentemente , o aumento de danos favorece o aumento de discordâncias, que chega a atingir um estágio de saturação - o cristal está próximo a se partir.

A presença de discordâncias num cristal alteram propriedades: como dureza, resistência térmica, resistência elétrica, etc. Em materiais irradiados deve-se esperar os efeitos provenientes do aumento de discordâncias. Entretanto, recozimentos a temperaturas elevadas eliminam tais efeitos.

Efeito de aniquilamento

Uma rede distorcida, geralmente instável termodinamicamente, tende a estabilidade, na medida em que os átomos livres, por migração, vão ocupando posições estáveis.

A probabilidade de alguma migração conduzir ao aniquilamento é bastante grande na presença de ativação térmica. Entretanto, como em geral, os defeitos produzidos não são estáveis, alguns aniquilamentos podem ocorrer mesmo na ausência desse tipo de ativação. Verifica-se grande dependência entre a natureza e quantidade de defeitos e temperatura.

Defeitos pontuais, produzidos pelo efeito Wigner, podem desaparecer por mútua recombinação ou por processos de aglomeração, cuja formação é favorecida com o aumento da migração dos defeitos pontuais. Por outro lado, aglomerados de lacunas e aglomerados de átomos tendem a se aniquilar, principalmente em regiões de discordâncias da rede.

II.5.3 - Defeitos Produzidos no LiF por Neutrons e Raios Gama

A produção de defeitos no LiF, a partir da reação:



6 —

produz diretamente três tipos de defeitos: lacuna deixada pelo Li, átomos

4 3 -

impuros de He e H e átomo intersticial de F. Entretanto, os maiores responsáveis pela produção dos danos são os produtos de fissão, ou seja, a partícula alfa e o trítium ao dissiparem aproximadamente 4,8 MeV da energia cinética em processos de ionização e deslocamentos atômicos. Essas partículas agem como verdadeiras fontes internas na produção de defeitos.

No processo de deslocamento das partículas do cristal, pelos produtos de fissão, a transferência de energia é baixa e os átomos deslocados preferencialmente formam pares de Frenkel.

Grande ionização é provocada pelo He^4 e H^3 até atingirem a energia mínima capaz de provocar deslocamentos atômicos na rede do LiF.

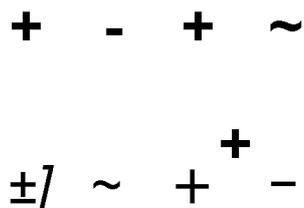
A presença de um número muito grande de elétrons livres no cristal, e de lacunas, produzidas com os deslocamentos dos átomos, favorecem a produção de centros de cor.

Quanto aos neutrons de alta energia, interagem com o LiF produzindo diretamente defeitos pontuais, a partir dos deslocamentos de átomos, produzidos pelo choque inelástico.

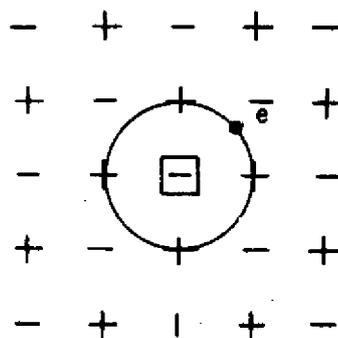
Radiações gama concorrem para a produção dos defeitos denominados centros de cor através do efeito Varley.

Sob condições adequadas de temperatura, os átomos intersticiais e impuros podem migrar no cristal, provocando aniquilamento de defeitos pontuais, por recombinação ou constituindo aglomerados, que também poderão vir a se aniquilar.

Essa consideração é essencial no estudo de defeitos produzidos por irradiação em cristais de LiF. A temperatura do cristal durante a irradiação representa, portanto, fator importante na definição dos tipos e quantidades de defeitos produzidos.



a)



b)

Defeitos produzidos no LiF: a) par de Frenkel; b) centro F

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - MATERIAL

Monocristais de LiF de alta qualidade são encontrados comercialmente. Em particular o cristal em estudo foi adquirido da Harshaw Chemical Company.

São cristais facilmente cliváveis, produzindo excelente superfícies cristalográficas. Apesar do LiF ser levemente plástico à temperatura ambiente, pode ser clivado sem a introdução nem alteração das discordâncias existentes no cristal. Exceptuam-se as bordas do cristal que normalmente sofrem pequenos danos pela clivagem (Micrografia óptica M.0.1). Não higroscópico, o que facilita o procedimento experimental, principalmente durante a produção de defeitos.

Experiências anteriores (Ives 1967b; Ramachandran 1967) mostraram que monocristal de LiF pode ser mais facilmente clivado se irradiado com raios X. Após esta constatação, um bloco monocristalino de LiF foi submetido durante 30 minutos aos raios X (anticatodo de tungstênio) sob potência de 1,5 kW ($V = 50 \text{ kV}$ $I = 30 \text{ mA}$). Os cristais foram clivados ao ar, na forma de placas, com dimensões aproximadas de 12 x 8 x 1 mm. A seguir, foram submetidos a processo adequado de recozimento durante 30 minutos à temperatura de 520°C,

á fim de eliminar os centros de cores introduzidos pelos raios X (Mayer 1955).

Os cristais escolhidos para a pesquisa foram obtidos de um mesmo bloco e submetidos ao mesmo processo de clivagem.

Após uma selação Óptica dos cristais, examinou-se no difratómetro, sob mesmas condições, os perfis de linha das reflexões 200, determinando-se para cada cristal a largura do perfil a meia altura. Foram selecionados os cristais que apresentaram os menores valores desse parâmetro, isto é, os mais perfeitos. Salienta-se, entretanto, que as discrepâncias encontradas foram pequenas; na naqueles escolhidos, a discrepância foi da ordem de %.

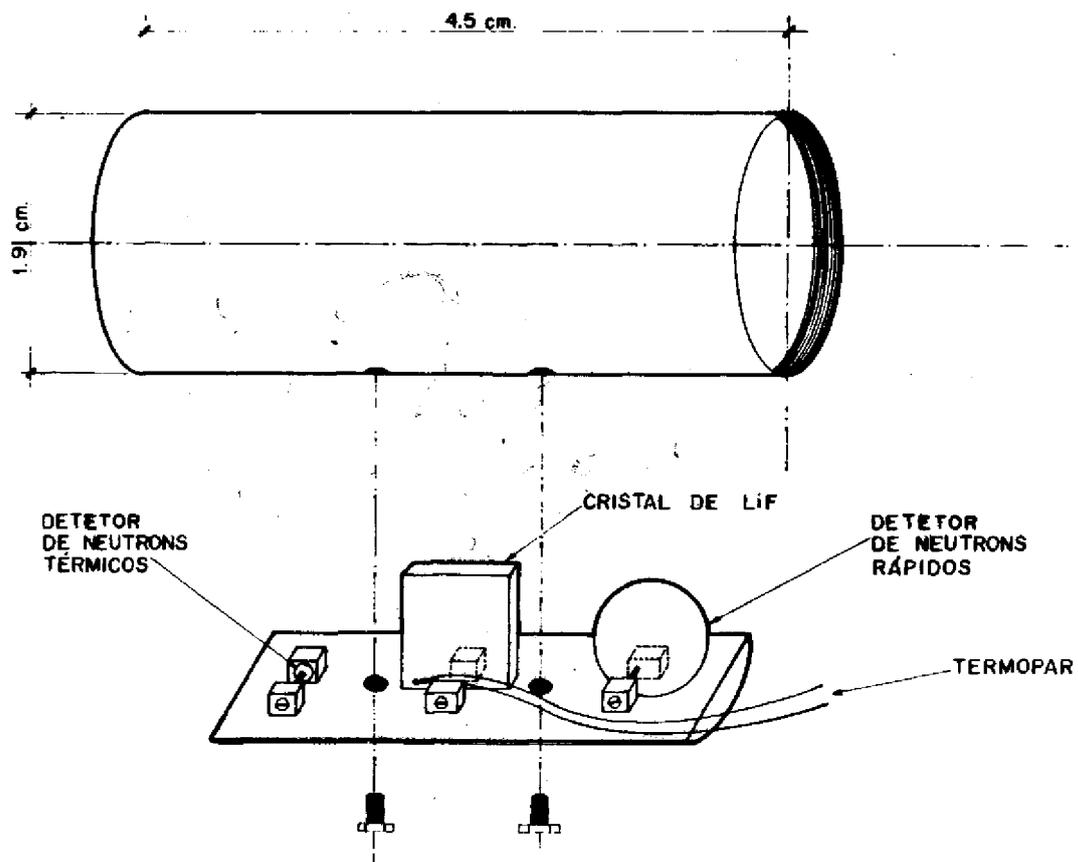
III.2 - PRODUÇÃO DE DANOS POR IRRADIAÇÃO

As experiências de bombardeamento com neutrons foram realizadas no Reator I.E.A.-R1, do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, operando com potência de 2MW.

Foi construído especialmente para **este** fim, recipientes cilíndricos de alumínio ("coelhos"), com suporte interno removível, capaz de reter numa posição bem determinada o cristal e monitores de ativação para neutrons térmicos e rápidos. Um sulco na tampa do cilindro caracterizava a posição interna do suporte. Desta forma, foi possível controlar a posição dos cristais e monitores frente ao fluxo de neutrons (Fig. 2).

Os cristais foram colocados sistematicamente na mesma posição em relação ao caroço do reator a fim de minimizar as diferenças, as vezes incontrolláveis, que ocorrem entre as diversas irradiações. A face maior do cristal foi mantida paralela ao caroço ou núcleo do reator, situação mais conveniente para se diminuir os efeitos de absorção de neutrons. Experimentalmente foi verificada a não influência deste efeito no perfil de linha de reflexão de Bragg.

COELHO DE IRRADIAÇÃO



- 2 - Coelho de irradiação e o suporte interno onde são fixados o cristal e o termopar e os monitores de ativação.

ELEMENTO DE IRRADIAÇÃO

10 "MO"AR tal - Hi-Cf

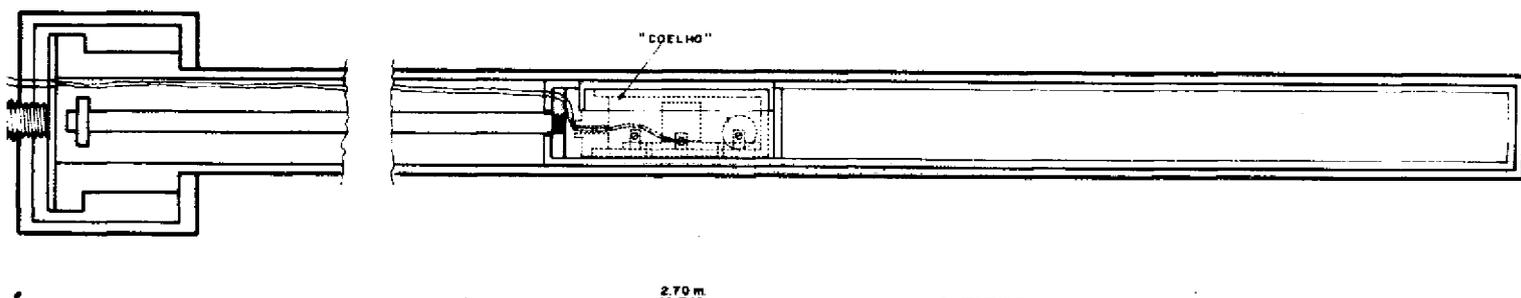
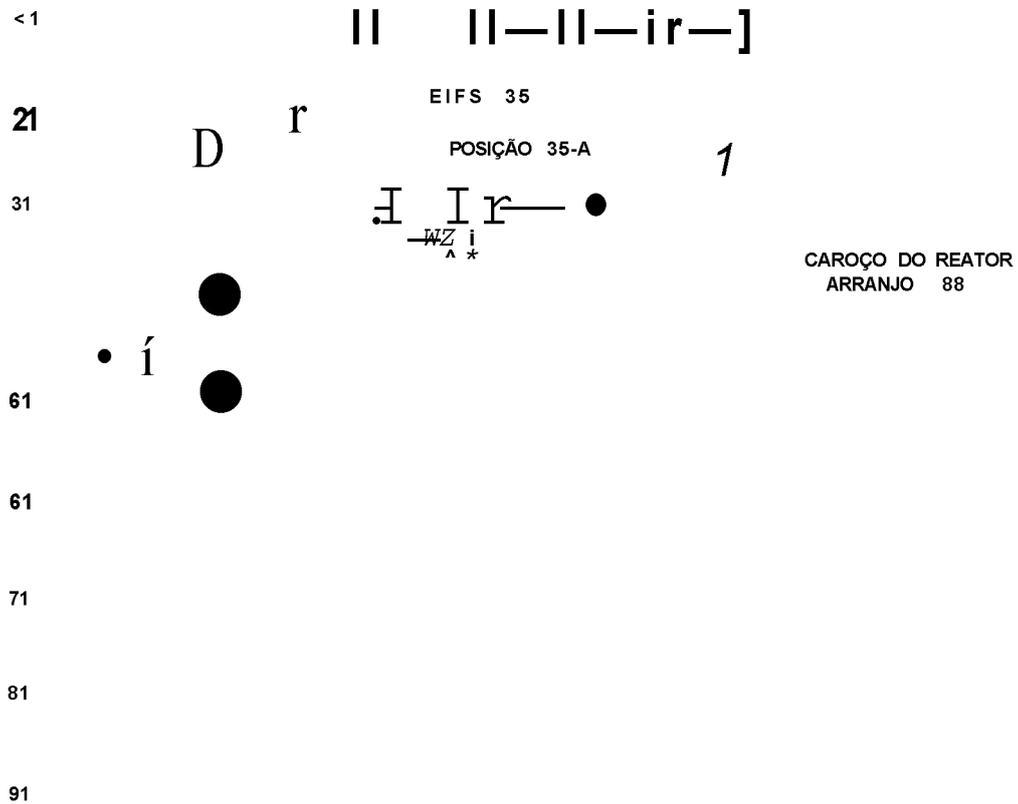


Fig. 3 - Elemento de irradiação mostrando a localização interna do coelho.

REATOR IEAR1

PISCINA



- 4 - Carço do reator IEA-R1 com os elementos de irradiação dispostos segundo o "arranjo 88" e onde é mostrada a posição EIFS-35A empregada para as irradiações.

Quanto aos monitores de ativação de neutrons, foram dispostos de forma a evitar efeitos de sombra.

Para a determinação da temperatura do cristal durante a irradiação, foi colocado em contacto com uma das extremidades do cristal, termopar de Ni - Ni-Cr. Externamente registrou-se, durante todo o processo de irradiação, o valor da força eletromotriz do termopar, permitindo determinar a temperatura média do cristal durante a irradiação. Desprezou-se qualquer efeito na força eletromotriz do termopar devido a irradiação (Billington 1961b). Informações sobre o conjunto empregado nessa medição são encontradas em Imakuma (1972).

O coelho, com a montagem descrita, foi adaptado a um suporte especialmente construído, que penetra no elemento de irradiação, totalmente vedado a água (Fig. 3). A localização do coelho neste suporte é equivalente à prateleira nº 5 do elemento convencionalmente empregado. A posição usada para as irradiações é a denominada EIFS - 35A e sua localização em relação ao caroço do reator pode ser vista na Fig. 4. A disposição dos elementos combustíveis do reator, durante todas as experiências, corresponde ao "arranjo 88" (Fig. 4).

Foram feitas diversas irradiações e as características de cada uma delas estão na tabela 2.

Tabela 2 - Informacoes gerais que caracterizam as diversas irradiacoes.

Cristal	Tempo de irradiacao (h)	NEUTRONS								RADIOQES GAMA		Temperatura de irradiacao (°C)
		Σ (n/cm ² .seg)				(n/cm ² .)				Fluxo ₂ Fotons/cm ² .seg	Fluencias ₂ Fotons/cm ² .seg	
		Térmico (x10 ¹³)	Intermediario (x10 ¹³)	Rápido ₁₂ (x10 ¹²)	Total x10 ¹³	Térmica ₁₇ (x10 ¹⁷)	Intermediaria ₁₇ (x10 ¹⁷)	Rápida (x10 ¹⁷)	Total x10 ¹⁸			
PIE	8,22	1,58	1,9	6,3	4,3	4,68	5,6	1,9	1,2	(x10 ¹³)	(x10 ¹⁸)	113 ± 3
P1D	8,55	1,42	1,9	6	4	4,37	5,8	2	1	3	1	148 ± 4
P1C	8,35	1,57	1,9	7,2	4,2	4,71	5,7	2,2	1,2	3	^ 1	173 ± 6
P3B	8,50	-	1,9	6,5	2,5	-	5,8	2,0	0,78	3	^ 1	121 ± 3
P4	13,95	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	^ 0,1	ambiente

Irradiações em posições do tipo EIFS não permitem a imposição de um determinado tempo de irradiação, pois o elemento de irradiação deve entrar e sair da referida posição com o reator desligado (Penteado 1972). O tempo de irradiação para cada cristal foi precisamente determinado pelo Controle do Reator em cada caso, sendo geralmente da ordem de 8 horas e 40 minutos. Cuidados foram tomados para que o cristal recebesse radiação gama de fundo, apenas durante a irradiação com neutrons.

Os cristais PIC, P1D e PIE ficaram sujeitos a todo espectro de energia de neutrons, mais a radiação gama de fundo.

Na irradiação do cristal P3C envolveu-se o coelho externamente com folha de cadmium, para se verificar a influência de neutrons com energia acima de 0,45 eV na produção de defeitos. Nesta experiência, não foram colocados monitores de ativação e os fluxos adotados correspondem a valores médios de outras determinações.

O cuidado da colocação externa do cãdmium tem o objetivo de evitar grandes elevações na temperatura do cristal durante a irradiação por efeitos "gama heating" no cadmium; estando o Cd diretamente em contacto com as paredes dos tubos do elemento mergulhado na agua, a transmissão do calor se faz mais facilmente neste sentido do que para dentro do coelho. É que a camada de ar, que separa o cristal das paredes do coelho, funciona como isolanta

O cristal P4 foi colocado na posição usual de irradiação após ser desligado o reator permaneceu durante cerca de 16 horas sob radiação gama de fundo, sem as componentes de fissão do reator e de demais processos que não ocorrem nessa situação.

Os cristais, após a exposição aos neutrons, apresentaram-se negros devido a formação de grande quantidade de centros de cor durante a irradiação. O cristal P4, irradiado com gama, apresentou-se amarelado.

III.3 - TEMPERATURA DE IRRADIAÇÃO

Considerou-se de grande importancia a determinação experimental da temperatura do cristal durante a irradiação. Gilman (1958b) apreciando uma série de trabalhos sobre expansões na rede cristalina de LiF, verificou considerável desacordo entre os vários autores; segundo Tucker (Gilman 1958b) essas discrepancias provavelmente são devidas a diferentes temperaturas de irradiação. A variação desta temperatura pode ocorrer devido: a) diferentes temperaturas ambientes no reator; b) diferentes condições de transferência de calor e c) principalmente ao calor gerado pela radiação gama nos materiais estruturais, elementos de irradiação, alvos de pesquisa e na própria amostra. Particularmente, a avaliação da temperatura de irradiação deve ser feita em materiais, como o Li, que produzam reações, de alto rendimento com neutrons térmicos, do tipo (n,α) (Penteado 1972).

A avaliação da temperatura, considerando apenas a reação nuclear (n,α) do neutrón com Li, pode conduzir a valores de temperatura bastante distante do real, como se pôde concluir neste trabalho.

A primeira determinação de temperatura do cristal mostrou um valor bastante alto ($T = 173^{\circ}\text{C}$). Esta situação de temperatura é desfavorável para o estudo em questão, pois favorece o aniquilamento dos defeitos introduzidos (Senio 1957). Já para minimizar o efeito de aquecimento, devido a radiação gama no material do coelho, este foi feito com as paredes mais finas possíveis, procurando envolver a menor quantidade de material.

Tentou-se diminuir o valor dessa temperatura, eliminando-se contrapeso interno dentro do elemento de irradiação, assim como selecionando o material envolvido. Como consequência, obteve-se cristais irradiados com fluencias próximas sob diversas temperaturas, sendo ambas grandezas determinadas de forma muito precisa. Wilson e Berggren (Billington 1961c) engenhosamente usaram o aquecimento, devido a radiação gama ("gamma heating"), para obter irradiações a uma série de temperaturas; Coltman, Blewitt e Noggle

(Billington 1961c) empregaram o "aquecimento de gama", para obter taxas de aquecimento homogêneas e uniformes na determinação de calor específico de metais, após irradiação com neutrons.

O objetivo preliminar da parte experimental de irradiação com neutrón consistia na irradiação do cristal sob espectro total de neutrons e sob espectro de neutrons intermediarios e rápidos com temperatura, tão próxima do ambiente quanto possível. Entretanto, a obtenção dos cristais irradiados, nas mesmas condições, a temperaturas diferentes, permitiu interessante estudo sobre a influência da temperatura de irradiação no aniquilamento de defeitos.

III.4 - EQUIPAMENTO EMPREGADO PARA AS MEDICÕES

No estudo dos cristais, empregou-se difratômetro GG8 (Rigaku Denki) e goniostato de três eixos para monocristal, com monocromador plano de feixe direto construído pelo grupo de Cristalografia; este monocromador foi especialmente construído a fim de refinar condições experimentais, indispensáveis à realização dos atuais trabalhos em difratometria de monocristal.

O cristal é fixado em suporte construído e adaptado numa cabeça goniométrica (Fig. 5); o manuseio do cristal foi feito delicadamente, de modo a não introduzir tensões ou deformações.

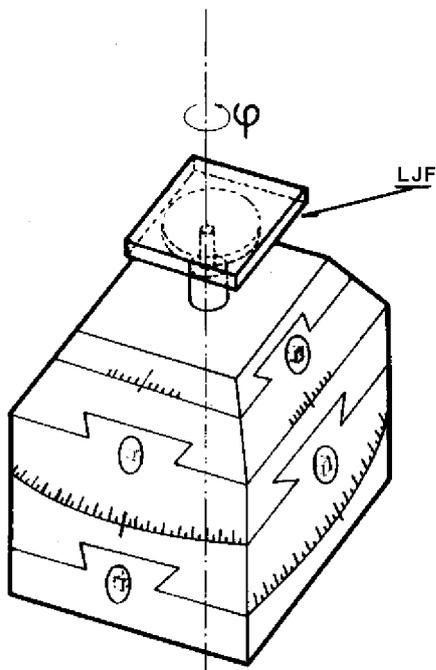


Fig. 5 - Cristal fixado no suporte preso na cabeça goniométrica.

O conjunto difratômetro-goniostato permite ajustar as quatro variáveis angulares (Fig. 6):

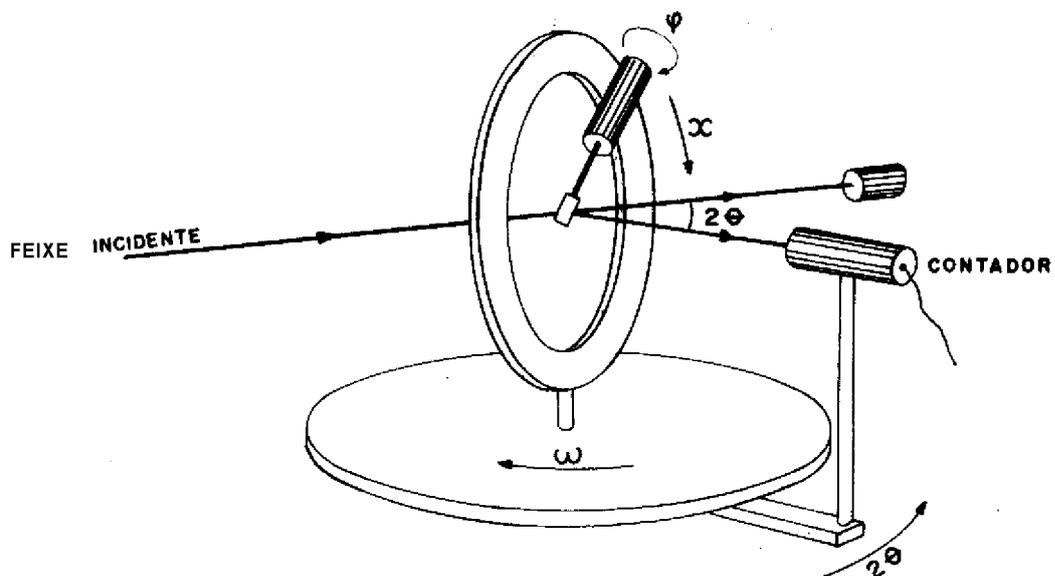


Fig. 6 - Variáveis angulares do conjunto difratômetro-goniostato.

4> - ângulo de giro da base da cabeça goniométrica;

X - ângulo de giro da cabeça goniométrica no arco do goniostato;

26 - ângulo que define a posição do detetor em relação ao feixe direto;

6(ou 01) - ângulo de giro do goniostato sobre a base do difratômetro.

O sistema que possibilita a variação dos dois primeiros ângulos, permite leitura direta até 2 centésimos de grau, com avaliação até 1 centésimo de grau. Quanto aos dois últimos ângulos, usando uma escala auxiliar, do próprio aparelho, a leitura pode ser feita até dois milésimos de grau, permitindo a avaliação até milésimo de grau; sem o emprego desta escala, a leitura direta pode ser feita até centésimo de grau.

Detetor proporcional e circuitos analisador e discriminador da Rigaku Denki foram utilizados na determinação das contagens.

A discriminação por altura de pulsos foi feita em situação de reflexão de Bragg com cristal de LiF, para a radiação $\text{CuK}\alpha$; levantou-se o gráfico da distribuição de pulsos em energia, em intervalos de 20V e a escolha da janela (360 V) corresponde a se tomar 90% da área sob a curva obtida (ou seja "transparência" de 90%). A linha de base (330 V) e ajustes fino e grosso foram acertados de modo a que o perfil dos pulsos estivessem na região intermediária do intervalo de energia. A discriminação foi verificada periodicamente durante as experiências.

Empregou-se tubo de Cu em condições de 40 kV e 22 mA, condição pouco abaixo da crítica e próxima da condição ideal.

Nas condições originais do conjunto, a radiação Cu era filtrada com Ni e o colimador mais fino possuía abertura da ordem de 1 mm. Em tal condição experimental, o perfil de linha da reflexão 200 de cristal perfeito de LiF apresentava largura, à meia altura, da ordem de 13 minutos, impossibilitando análises acuradas dos parâmetros do perfil.

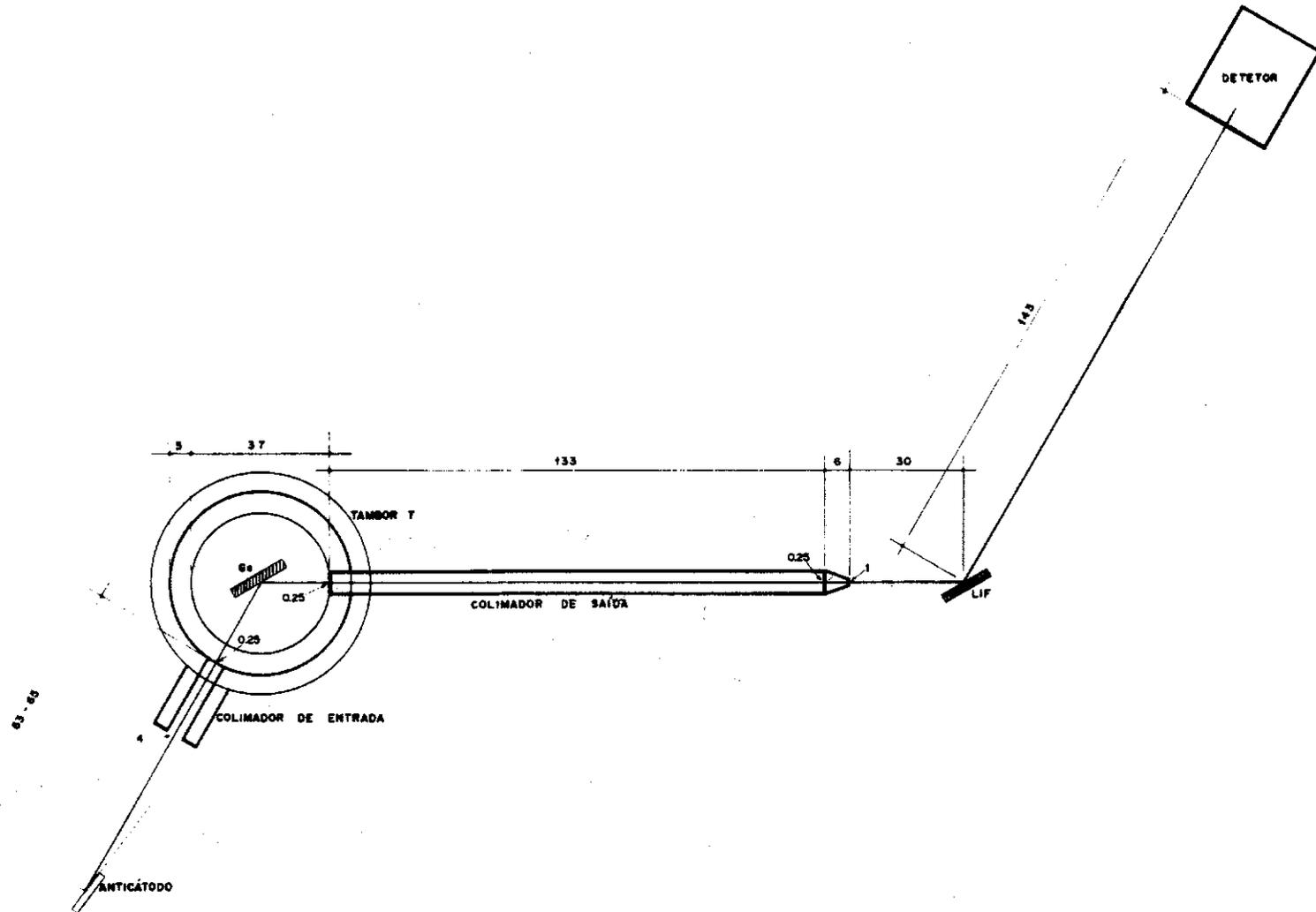


Fig. 7 - Esquema do conjunto monocromador + colimadores. (A unidade das medidas da figura é o milímetro).

A fim de melhorar esta situação, foi projetado e construído um monocromador de feixe incidente (Fotografia 1b), para cuja instalação, foi necessário deslocar, o difratômetro e o "tubo" de suas posições originais. Um esquema do monocromador pode ser visto na Fig. 7.

Características do monocromador:

- Colimador de entrada

Divergência intrínseca: 2°

Diâmetro da primeira fenda: 1 mm

Diâmetro da segunda fenda: 0,25 mm

- Colimador de saída

Divergência intrínseca: $11'$

Diâmetro da primeira fenda: 0,25 mm

Diâmetro da segunda fenda: 0,25 mm

- Cristal monocromador de Germânio

Dopado com B

O colimador de entrada, fixo no tambor girante T (Fig. 7), pode ser deslocado de modo a permitir escolha do ângulo de "take off" conveniente. Concêntrico a **esse** tambor, um cilindro oco constitui a carcaça do monocromador, em cuja base inferior foi adaptada uma cabeça goniométrica que sustenta um suporte, ao qual foi aderido o cristal monocromador (Fig. 8).

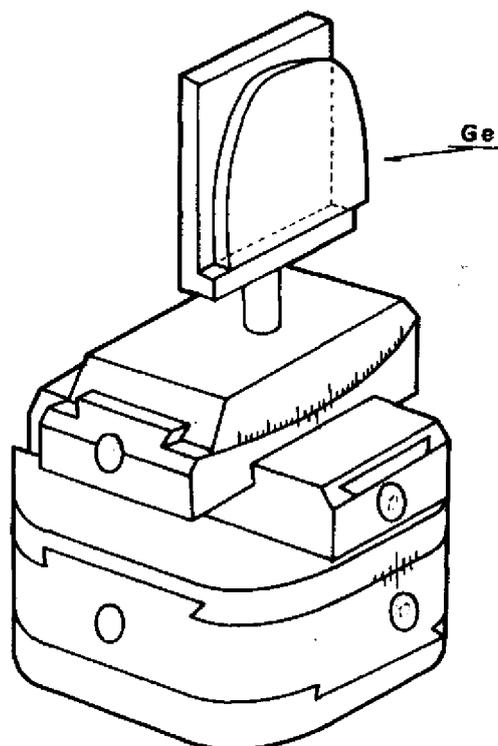


Fig. 8 - Cabeça goniométrica com suporte ao qual foi aderido o cristal monocromador de Ge, Externamente, pode-se controlar todos os movimentos de translação e rotação permitidos pela cabeça goniométrica, de modo a centrar convenientemente o cristal.

O colimador de saída foi projetado de forma a permitir movimentos translacionais independentes, para ambas as fendas que o constituem. A fenda maior, na saída do 2º colimador (após a 2ª fenda), tem por objetivo reduzir do máximo a difusão parasita (Guinier, 1956) provocada pelo bordo da 2ª fenda.

A divergência do feixe dependerá principalmente da largura do mosaico do cristal monocromador, isto é, dependerá da perfeição do cristal; o Ge é um dos cristais, adequados para funcionar como monocromador, que pode ser obtido com alto grau de perfeição (Arndt 1966). A consequência direta da pequena largura do mosaico foi a grande perda de intensidade, já esperada nestas condições (Arndt 1966a).

Considerando a separação experimental verificada para k , e

k_{α_2} e os valores obtidos para a largura a meia altura de perfis de linha de reflexões de Bragg, estima-se em menos de 30" a largura do mosaico do cristal de Ge.

III.5 - CENTRAGENS

III.5.1 - Centragem do monocromador

A centragem do monocromador foi feita de uma maneira iterativa:

- obtenção sumária de feixe direto com qualquer angulo de "take off";

- ajustes de modo a obrigar o feixe a passar pelo centro do goniostato, com o emprego de fenda original do goniostato para centragem do feixe (Fig. 9).

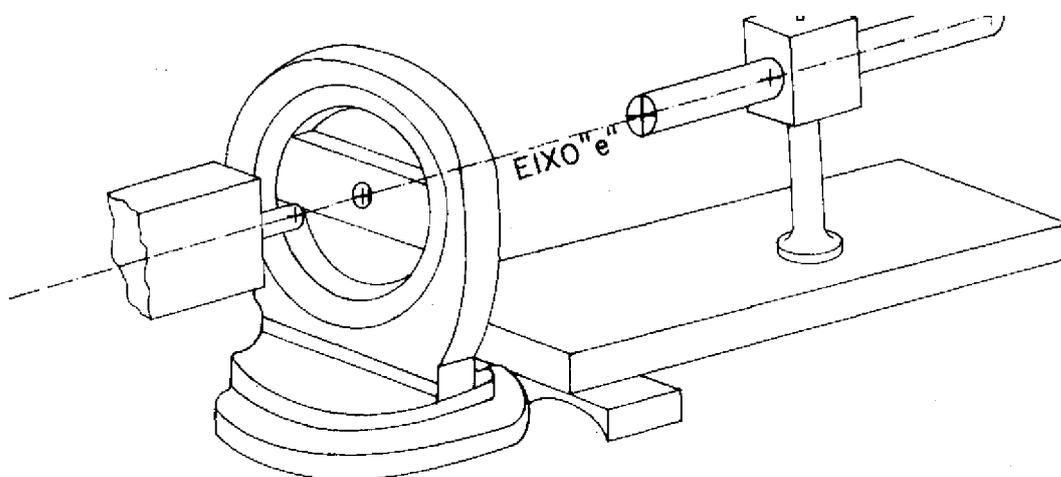


Fig. 9 - Esquema da centragem da luneta e do feixe direto.

- registro gráfico do perfil de reflexões de Bragg do cristal de LiF que, sistematicamente, nas primeiras centragens apresentava a componente k_{\parallel} ;

- aumento sistemático da relação k^{\perp}/k^{\parallel} , pela variação do ângulo de "take-off" e recentragens sucessivas da direção do feixe.

Nas atuais condições experimentais, a colimação do feixe monocromatizado foi dada pelo cristal monocromador e depende da largura de mosaico deste. Dessa forma, o colimador de saída serviu para centrar o feixe e eliminar pequenas distorções na região do perfil fora de $2\theta_0$, isto é, próximo ao background.

Num feixe não monocromatizado, a relação $k^{\perp}/k^{\parallel} \sim 2$; entretanto, num feixe monocromatizado esta relação pode assumir valores diversos (Gangulee 1970a). Para evitar a contribuição da radiação k^{\perp} , tratou-se de estabelecer situação experimental, na qual a intensidade de k_{\parallel} é praticamente zero dentro da área do colimador de saída.

Segundo Arndt (1966), para um dado plano refletor, a intensidade integrada não é alterada se o monocromador é colocado em arranjo paralelo (Fig. 10a) ou antiparalelo (Fig. 10b).

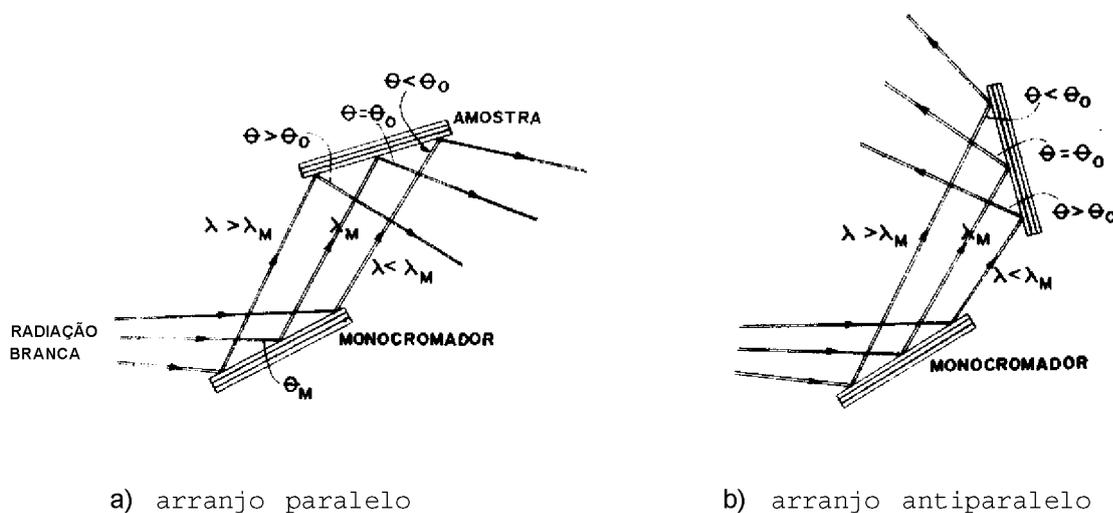


Fig. 10 - Situações possíveis de obtenção de feixe monocromatizado empregando-se um único cristal monocromador.

Entretanto, as larguras das curvas de intensidade são bastante diferentes nos dois casos. Assim, o arranjo $a_$ foi usado com preferência sobre $b_$, porque os comprimentos de onda X maiores tem os maiores ângulos de "glancing" enquanto que em $b_$ ocorre o contrário; essa diferença provoca alargamento das reflexões em $a^$ quando feita a chamada varredura em w do cristal.

III.5.2 - Centragem do Cristal

Após a adaptação do monocristal de LiF na cabeça goniométrica foram feitas duas centragens:

1ª centragem - centragem Óptica, com auxílio de luneta centrada de modo a que o cruzamento do seu retículo coincidisse com o centro do goniostato; o eixo $e_$ da luneta é perpendicular ao plano definido pelo arco do goniostato (Fig. 9).

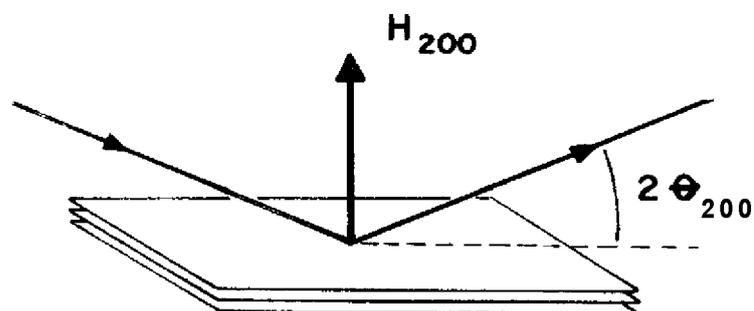
a) - ajuste do cristal na cabeça goniométrica: com o auxílio dos movimentos angulares da cabeça goniométrica, o cristal foi centrado de forma a que a superfície externa do cristal estivesse perpendicular ao eixo de giro da cabeça goniométrica (Fig. 5).

b) - ajuste da altura do cristal: a cabeça goniométrica foi transladada na direção de seu eixo de giro até que a superfície externa do cristal coincidissem com o centro do goniostato.

2ª centragem - a) A verificação da centragem da altura foi feita com o cristal na situação de reflexão de Bragg; se devidamente centrado, a intensidade da reflexão deve ser máxima. Pequenos movimentos translacionais da cabeça goniométrica na direção de seu eixo de giro permitem a verificação dessa condição; centragens Ópticas acuradas conduzem a esta situação de máxima intensidade.

b) Novo ajuste é feito na cabeça goniométrica, de modo que a intensidade da reflexão 200 não seja alterada durante giro

do cristal em torno do vetor de difusão \vec{H}_{200} (Fig. 11).



$\vec{Q} \parallel \text{EIXO } \langle p \rangle$

Fig. 11 - Situação ideal da centragem do cristal quando o vetor de difusão \vec{H}_{200} coincide com a direção do eixo $\langle p \rangle$.

III.6 - MEDIÇÕES

As centragens do cristal desempenham papel importante na manutenção de uma mesma condição experimental, como a centragem da altura, bastante crítica para o parâmetro "relação entre intensidades". Outro fator de grande importância para este parâmetro é o emprego de fendas antes do detector.

As posições dos ângulos para orientação do cristal são dadas por programas (Borgonovi 1971) a partir dos parâmetros da rede e de valores de $\langle j \rangle$, $x \cdot w$ (com x constante), de pelo menos três reflexões correspondentes a planos não paralelos.

Um primeiro programa determina os ângulos de Euler do cris -

tal e um programa traduz estes ângulos em termos de ϕ , x e w . São inúmeras as possibilidades de escolha de ϕ , x e w para uma reflexão genérica em $2\theta_s$ e o programa fixa 36 valores de ϕ (com $\Delta\phi = 10,00^\circ$) para valores de $2\theta_s$ positivos e para $2\theta_s$ negativo. Para cada reflexão escolheu-se três ângulos tais que w fosse o mais próximo de 6 e x o mais próximo de 90° .

Iterativamente, maximizou-se a intensidade com variações da posição do cristal em relação ao feixe incidente e ao detetor. O ajuste da altura do feixe difratado foi feito com fenda de meia lua anterior ao detetor.

A fim de não serem introduzidos erros grosseiros na relação entre intensidades, deve-se estar seguro de que na situação 29, a contagem de pico não é diminuída devido a limitação da área sensível do detetor, o que pode acontecer se o perfil de linha daquela reflexão for muito largo. Para tanto, após a maximização da intensidade de cada reflexão, verificou-se por sucessivas trocas de fendas que todos os perfis analisados não sofriam influência da limitação do detetor.

Para cada reflexão trabalhou-se com a menor fenda, que não provocava alteração na contagem de pico. A função dessa fenda é delimitar uniformemente cada parte do perfil.

Fixado $2\theta_s$ na situação de máximo, variações sistemáticas de w permitem levantamento do perfil da reflexão.

Parrish et al. (1965) e Parrish (1965 a,b) mostraram a influência da velocidade de varredura (V , $^\circ/\text{min}$) e da constante de tempo (x , seg) na forma do perfil, inclusive com a introdução de assimetrias; mais especificamente do produto $P = V \cdot T$. Experimentalmente, verificou-se a influência dessas grandezas no perfil e constatou-se que valores distintos de V ou de x podem conduzir a um mesmo perfil, desde que o produto P seja mantido. Quanto menor o valor de P , maior fidelidade na reprodução do perfil. O extremo valor mínimo de P é dado quando $V = 0$, o que corresponde à contagem ponto a ponto.

Para cada reflexão de Bragg, registrou-se o perfil graficamente com valores reduzidos de P . Para análise quantitativa levantou-se o perfil por contagem ponto a ponto.

Como já foi colocado anteriormente, o ângulo θ (ou φ) permite leitura até $(0,01 - 0,001^\circ)$ ou até $(0,002 - 0,0005^\circ)$ com auxílio de escala auxiliar; ressalta-se que, neste último caso, a incerteza na leitura é bem maior. Entretanto, diversos perfis possuem largura a meia altura tão reduzidas, da ordem de alguns centésimos de grau, de modo que as variações de $A_w = 0,01$ resultam muito grandes, permitindo às vezes obter apenas dois ou três pontos do perfil todo. Para a maior parte das reflexões, foi indispensável o emprego da escala auxiliar, apesar do erro introduzido nas grandezas, pela incerteza adotada na medida de θ .

O intervalo A_w não foi constante para um mesmo perfil e variou de $A_w = 0,01^\circ$ até $A_w = 0,001^\circ$ nas análises dos diversos cristais.

Critérios adotados no levantamento do perfil:

- As observações foram feitas em número ímpar $R = 2r + 1$ de posições igualmente espaçadas, numeradas de $-r$ a $+r$.
- A observação central corresponde a situação de máxima contagem. Estes dois critérios são importantes na análise de assimetrias do perfil.
- Os valores das primeiras e últimas contagens/seg são próximos ou coincidem com valores das contagens/seg do background. Este cuidado evita sérios erros devido ao problema de truncamento do perfil, extensivamente tratado por diversos pesquisadores como Ladell et al. (1959).
- A determinação do background é feita a partir de observações de igual número à esquerda e à direita do perfil a intervalos $\Delta\theta = 0,10^\circ$.
- Os valores das contagens foram obtidos com tempo fixo. Wilson (1967) considera a vantagem desse processo em relação a contagem fixa em

se tratando da análise de erros.

- A posição de 29g foi determinada por contagem ponto a ponto, após acoplagem dos movimentos angulares de 2 θ e ω , na situação correspondente a valores máximos de intensidade.

O cristal PIE ($T_c = 113^\circ\text{C}$) foi ormais danificado com o processo de irradiação, tendo sido escolhido para a análise mais completa; nos demais cristais foram observadas as 3 reflexões mais afetadas pelos defeitos.

Na tabela 3 são indicadas as reflexões estudadas de cada cristal.

Tabela 3 - Reflexões de Bragg analisadas.

Cristais	R E F L E X O E S							
	111	200	220	311	222	400	331	420
PO (perfeito)								
PIE	m.							
PID	in			-	-	-	-	-
P1C	m			-	-	-	-	-
P3B	m			-	-	-	-	-
P4	in			-	-	-	-	-

CAPÍTULO IV

PERFIL DE LINHA DE REFLEXÕES DE BRAGG

IV.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Quando um feixe homogêneo de raios-X incide num plano cristalográfico de um cristal, e refletido somente quando o ângulo, entre o feixe e o referido plano, satisfazer a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{nh, nk, nh}$$

onde: n = número inteiro

λ = comprimento de onda do raios-X

d = distância mínima entre planos paralelos ao plano refletor

hkl = índices de Miller

Para planos igualmente espaçados, a intensidade das reflexões em geral decresce com o aumento de n ; em arranjos mais complicados de planos a diminuição regular da intensidade é grandemente modificada. Se, por algum motivo, a sequência da rede cristalina é alterada, haverá variação na forma como o feixe de raios-X é difratado o que pode dar informações sobre essas deformações. Estas informações são obtidas a partir de modelos teóricos, sobre os quais já foi feita uma discussão no capítulo I deste trabalho.

Uma das maneiras de se investigar a distribuição de intensidade e através do que se chama "varredura em θ ". Isto é: mantando-se fixos o

feixe incidente de raios-X sobre o cristal e o detetor do feixe difratado , faz-se um movimento do cristal, segundo o angulo ω (Fig.6), nas vizinhanças da situação de máxima intensidade, que corresponde ao angulo 2θ de Bragg.Gra- ficamente pode-se registrar a distribuição de intensidades, ou fazer o levanta- mento do chamado perfil de linha, por contagem ponto a ponto (manual ou au- tomaticamente) .

Os parâmetros geométricos desse perfil estão relacionados com grandezas físicas do cristal. Num cristal real, as imperfeições da rede afe- tam diversamente os parâmetros do perfil. Neste trabalho, procura-se corre - lacionar os parâmetros medidos com os defeitos introduzidos no cristal. Para tanto é necessário fazer medidas muito acuradas do perfil de linha a fim de que as deduções baseadas nele tenham validade física. Em particular, se os perfis fossem obtidos com radiações θ e k^λ não resolvidas e não se levas- se em conta esse fato, os resultados não teriam sentido; mesmo no caso de se realizar correções - tipo Rachinger (1948), por exemplo - os erros, devidos as aproximações envolvidas, podem bastar para mascarar os resultados.

O emprego do perfil de linha de reflexões de Bragg na invés - tivação de defeitos em cristais tem sido extensivamente feito, em materiais policristalinos, mas pouco tem sido feito em monocristais. Wilson em uma sé- rie de trabalhos(1967) trata com muito detalhe dos parâmetros do cristal e dos respectivos cálculos de erros, no caso de materiais policristalinos-.

Apesar da análise do perfil ser técnica bastante empregada pa- ra θ (métodos fotográficos e difratometria), quando se trata de monocristais há necessidade de refinamentos experimentais .principalmente se se quer al- guma informação quantitativa sobre os parâmetros físicos do cristal.

A validade das análises de perfil de linha depende fortemente da grandeza e natureza dos erros propagados (Young 1967). Na interpretação de perfil de linha em difratometria, devem ser considerados todos os fatores que, para ele, contribuem: o espectro de raios-X, fatores instrumental egeo- métrico e o próprio espécime . Esses fatores introduzem distorsões no perfil

observado.

O correionamento quantitativo que, no momento, pode ser feito entre os parâmetros do perfil e os defeitos do cristal, é pobre. Esse fato decorre, principalmente da ausência de teorias de difração de raios-X para monocristais imperfeitos reais, denificados por irradiação com neutrons. Salienta-se que danos por irradiação são particularmente diferentes dos defeitos usualmente abordados nas teorias clássicas.

Seja, por exemplo, o caso de um monocristal de LiF irradiado com neutrons, contendo: ocos com varias dezenas de ângstrons, bolhas internas de gás com dimensões de vários microns e camadas internas de átomos intersticiais, epitaxialmente crescidas, com dimensões de centenas de ângstrons. Considera-se insatisfatório o tratamento de todos esses tipos de defeitos e os efeitos, decorrentes de sua própria existência dentro do cristal, em termos de uma "largura de mosaico"; isto implica na não especificação dos diferentes tipos de defeitos - bastante diferentes, diga-se de passagem - a favor da determinação de um desvio padrão de uma função gaussiana que representa o desarranjo dos "blocos" cristalinos.

Teoricamente o problema se apresenta mais simples uma vez que trata de todos os danos em termos de uma desorganização de blocos. Entretanto, reconhece-se que, como já colocado no capítulo I, a abordagem teórica de certas situações, como a que ocorre no LiF irradiado, é" extremamente difícil.

Devido a esses fatos, campos de pesquisa, como danos por irradiação exigem o emprego de mais de uma técnica na identificação dos defeitos.

Neste trabalho, para a interpretação dos danos, foi fundamental a realização do capítulo II.

IV.2 - FATORES QUE AFETAM O PERFIL DE LINHA

Espécime

A própria amostra, ou melhor, a difração intrínseca da amostra, por efeitos puramente cristalográficos, contribui para o perfil. Na verdade, o que se pretende é o conhecimento desse perfil intrínseco, já que somente ele, contém informações sobre os defeitos do cristal.

Os demais fatores que afetam a forma do perfil, introduzem perturbações que complicam a análise, razão pela qual, as boas técnicas experimentais tratam de reduzi-los a um mínimo. Estas outras contribuições indesejáveis são convolucionadas com o perfil de linha puro, como será mostrado mais abaixo.

Distribuição Espectral de Raios-X

O emprego de radiação não monocromatizada no levantamento do perfil introduz erros sistemáticos. Com o giro do cristal segundo o ângulo ω , diferentes partes do feixe entram em situação de difração.

Mackenzie (1968) em trabalho vasto sobre a reproducibilidade de medidas de intensidade em difração de raios-X, considerando sobre erros sistemáticos concluiu que para varredura em u é claramente necessário o uso de monocromador. Kheiker (1969) também considera erros sistemáticos devido a radiação não monocromática.

Outras considerações já foram feitas no capítulo III sobre o não emprego da radiação monocromatizada. Empregou-se, neste trabalho, monocromador plano de germanio que permitiu feixe com alta colimação (estimada em $< 30''$)

Fatores geométricos

Os efeitos da absorção dos raios-X e dispersão anômala, mais os fatores de Lorentz e de polarização contribuem para produzir distorções no

perfil de linha. (Ladell 1959, 1961; Pike 1961; Parrish 1959). Posteriormente serão feitas considerações sobre o tratamento dado a esses fatores.

Aberrações Instrumentais

O desalinhamento do aparelho, a calibração do zero, o deslocamento do espécime, as fendas e os colimadores são todos fatores que influenciam o perfil. Em particular, a montagem do espécime constitui um dos problemas mais sérios na medida de intensidades. Denne (1970) considerou sobre a instabilidade mecânica na montagem para cristais que pode acarretar erros, da ordem de 4%, para desorientações de $1'$ na cabeça goniométrica.

Determinação do Background

A influência do background é mais importante em difratometria de pó; neste trabalho, usando radiação monocromatizada k^α com total eliminação de k_β , a intensidade do background é extremamente baixa caindo, praticamente, para um mesmo valor para todos os cristais.

Difração Múltipla

Segundo Young (1969), a difração múltipla, apesar de discutida a muitos anos, só recentemente tem sido considerada como uma fonte de erros significantes em medidas de precisão. Esse efeito é principalmente importante no cálculo de intensidades integradas (Lawrence 1972); a intensidade do feixe fortemente difratado receberá contribuição (positiva ou negativa) de um feixe fracamente difratado. No presente trabalho, entretanto, esse efeito não foi levado em conta.

Espalhamento Térmico Difuso

É um dos maiores contribuintes a erros em intensidades de Bragg; provoca alargamento nos perfis. Tal efeito não afeta a experiência em questão, mas poderia afetar a determinação do background.

Extinções

Efeitos de extinções que decorrem da interação dos raios-X com o cristal, e que dependem fortemente da organização interna deste, afetam a intensidade integrada.

Truncamento

O estabelecimento do início e término de perfil de linha ou seja, o limite do truncamento, é problema dos mais sérios em difratometria de pó, quando ocorrem superposições de reflexões. No caso de monocristal, esse fator não constitui fonte de erro importante pois o perfil foi medido até atingir o background.

Presença do dublet k_{Cu} e k_{Ni}

Neste trabalho as medidas foram feitas com radiação $CuK_{\alpha 1}$, portanto, tendo sido eliminada a raia $k_{\alpha 2}$ pelo conjunto monocromador-colimador; portanto os problemas da contribuição $k_{\alpha 2}$ foram automaticamente eliminados.

IV.3 - ANALISE POR CONVOLUÇÃO

De acordo a tudo o que antecede, o perfil de linha observado é portanto o resultado da contribuição de diversas funções. Jones (1938) mostrou que o perfil pode ser representado por um processo de convoluções.

Define-se a convolução das funções f e g , pela expressão:

$$h(w) = f * g(w) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(w - y)dy \quad (1)$$

onde, no presente trabalho, w e y são variáveis que definem a posição angular em cada ponto do perfil.

Sejam:

$h(w)$ a distribuição do espectro de raios-X;

$i(\ddot{u})$) o resultado da convolução das funções de aberrações instrumentais $j(u)$ perfil intrínseco do cristal.

Dessa forma, o tratamento dos efeitos devidos aos diversos fatores que afetam o perfil, podem ser englobados em três funções, simplificando o tratamento do problema.

Após a irradiação do cristal, os defeitos introduzidos irão afetar apenas a função

Pode-se considerar a função:

$$k(w) = h * i(\ddot{u}) \quad (2)$$

ou mesmo

$$f(w) = j * (h * i(\alpha)) = j * k(w) \quad (3)$$

Para o cristal perfeito, não irradiado:

$$f_P(w) = j_P * (h_P * i_P(\alpha)) = j_P * k_P(w)$$

Para o cristal danificado, após a irradiação:

$$f_i(\alpha) = h * (h_i * i_i(\alpha)) = j_i * k_i$$

Assumindo:

$$\begin{aligned} h_P(w) &= h_P(\alpha) = h(\alpha) & k_P(\alpha) &= k_P(\alpha) \\ i_P(w) &= i_P(\alpha) = i(\alpha) \end{aligned} \quad (4)$$

Para que se possa considerar as funções $h(\alpha)$ e $i(\alpha)$ antes e após a irradiação como iguais, é necessário rigoroso controle da manutenção de $k(w)$.

A função $k(u)$, que caracteriza o instrumento numa determinada configuração, modifica o perfil de acordo com a equação (3). Dois caminhos oferecem-se para levar em conta essa modificação do perfil $f(w)$ medido.

O primeiro caminho seria de desconvolucionar $k(w)$ do perfil intrínseco $j(w)$. O ataque ao problema nessa direção, teoricamente interessante, oferece certas dificuldades pois a função $k(w)$ do aparelho não é conhecida. A tentativa da determinação direta de $k(w)$, através de uma experiência, pode ser feita com um cristal quase perfeito. Neste caso o perfil obtido coincidiria com $k(w)$, na medida em que o perfil intrínseco possa ser assimilado a uma função delta, já que, como é sabido, a convolução com uma função deste tipo não modifica a forma do perfil.

Um segundo caminho consiste em fazer, mediante modificações do aparelho, com que a função $k(w)$ seja ela própria muito estreita a ponto de poder ser assimilada a uma função delta.

Esta segunda possibilidade de ataque ao problema, que envolve teoria mais simples porém conduzindo a experimentação mais complexa, foi escolhida na realização deste trabalho.

Alguns comentários são pertinentes sobre o emprego desses métodos.

A aproximação envolvida no primeiro caso é pobremente verificada na prática; ademais, o método conduz a realização de uma experiência com um cristal "perfeito", seguida de outra com a amostra a ser estudada, nas mesmas condições experimentais. Em consequência, a função $k(w)$, determinada experimentalmente, tem uma largura da mesma ordem de grandeza que o perfil obtido com a amostra, o que significa em outros termos, que a correção, a aplicar teoricamente, é da mesma ordem que a magnitude medida. Esse fato, inevitavelmente, conduz a importantes erros nos resultados.

A abordagem do perfil, a partir de convoluções de funções, englobou na função $k(w)$ a maioria dos fatores que o afetam. O tratamento feito com relação aos fatores geométricos consistiu na manutenção do cristal na mesma situação para as medições dos cristais não irradiado e irradiado. Dessa forma a reflexão ($h. k. l.$) foi medida, nas duas vezes, sob os mesmos ângulos.

Os defeitos podem ocasionar a variação de um ou mais desses fatores entretanto, caso esse fato ocorra, sua contribuição será sentida através da função $j.(t_0)$.

IV.4 - PARÂMETROS DO PERFIL DE LINHA

A partir do conhecimento das relações entre os parâmetros geométricos e físicos de um perfil pode-se considerar sobre os tipos de defeitos e se apreciar sobre suas magnitudes. Há necessidade, portanto, da definição dos parâmetros geométricos, primeiramente.

IV.4.1 - Parâmetros Geométricos

Na caracterização do perfil de linha foram usados diversos parâmetros .

Sejam:

C_j - valores de contagens após subtração do background;

A_{to} - intervalo mínimo empregado nas medições;

T - tempo de contagem (segundos) fixo para cada determinação de C_j e constante nas medições de uma mesma reflexão;

$I_j = \frac{C_j}{T}$ - intensidade

$\sigma_T = - 0,01$ seg

$\Delta_{to} = - 0,0004$ graus (erro na leitura)

Estes erros foram admitidos como constantes em todas as medições .

Observação: empregou-se indistintamente o símbolo σ para indicar desvio padrão de uma série de medidas e incerteza adotada ou estimada para uma única medida ou grandeza.

Medidas de intensidade

a) - intensidade de pico:

$$I_P = \frac{C}{T}$$

com $a_i = i \left[\frac{\sim a^2 C}{e} E + 0 \pm L \right]^{1/2}$

Se $\frac{a^2 x}{T}$ for desprezível face ao primeiro termo:

$$a_i \ll \frac{i}{T}$$

b) intensidade integrada:

$$II = \sum_{i=1}^N i \cdot k_T = \sum_{i=1}^N i \cdot c.$$

com $g_{il} = II \cdot c.) \frac{a^2 A_{\text{Aço}}}{A_{\text{Aço}^2} T^2} \cdot \frac{g^2 T}{T^2} \cdot \frac{1}{2}$

II - Medidas de localização

c) - posição do pico: é o valor \hat{u} de $u >$ correspondente ao máximo de intensidade.

O erro mínimo, mais otimista, dessa grandeza é o erro na leitura de \hat{u} . Este erro pode ser admitido se o pico do perfil é bastante definido a ponto de se considerar desprezível uma incerteza na sua localização; caso contrário o erro será maior e será estimado em função da curvatura do perfil.

Um dos métodos empregados na localização do pico é através do ajuste de parábola pelos mínimos quadrados. No presente caso, dado o pequeno número de pontos que definem o ápice do perfil, considerou-se não adequado o emprego desse método.

d) - posição do centroide: é o valor $\langle x \rangle$ de to correspondente à posição do centro de massa ou centroide do perfil. E" dado por:

$$C = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{Y_i \cdot C_i \cdot W_i}{i}$$

para fins de erro:

$$\sigma_1 \quad \sigma_2 \quad \dots \quad \sigma_n$$

Δt_{0C} - incerteza na leitura de t_0

$$\Delta t_{0C} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\Delta t_{0C}}{t_{0C}} \right)^2 + 2 \cdot C_i \cdot \dots} \quad 1/2$$

III - Medidas de dispersão

e) - amplitude:

$$A = t_{0 \max} - t_{0 \min}^*$$

onde $t_{0 \max}$ e $t_{0 \min}^*$ são os valores de t_0 que correspondem ao término e início do perfil. O erro é:

$$\Delta A = \frac{1}{2} \Delta t_{0C}$$

onde Δt_{0C} deve conter a indecisão de se admitir um determinado t_0 como máximo ou mínimo; no caso de algumas reflexões é da ordem de centésimos de grau.

f) - largura integral:

$$B = \frac{II}{I} \cdot p$$

onde

$$\Delta B = B \cdot \left(\frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta t_{0C}}{t_{0C}} \right) \quad 1/2$$

Se os dois últimos termos forem desprezíveis face ao primeiro

$$aB = B \frac{aAw}{Au}$$

IV.4.2 - Correlação com Grandezas Físicas

Largura integral

Os fatores que afetam a largura integral do perfil são principalmente devidos ao tamanho dos cristalitos e a tensões.

a) - Tamanho de partícula:

A largura integral do perfil é dada por:

$$B = \frac{\int_{y_{\max}}^{y_{\min}} y(x) dx}{y_{\max} - y_{\min}}$$

onde $y(x)$ representa a forma da reflexão:

$$y(A) = \frac{1}{\max} \exp \left[- \left(\frac{ir}{X^2} \right) (D \cos \theta)^T \right]$$

A grandeza \bar{u} é a dimensão "média" dos cristalitos constituintes do cristal; $\$$ representa a largura a meia altura do perfil.

A largura integral $B_{\bar{u}}$ do perfil, devido ao tamanho da partícula, é dada por (Azaroff 1968a).

$$B = \frac{\Lambda}{D \cos \theta} \quad (k = 1)$$

O tamanho dos cristalitos afeta o perfil produzindo alargamentos inversamente proporcionais a D .

Se $D_{\bar{u}}$ e $X_{\bar{u}}$ são constantes,

$$B_{\bar{u}} \propto \frac{1}{D_{\bar{u}}}$$

o que mostra que a largura do perfil cresce com $e_{\bar{u}}$.

b) - Tensões

Tensões no cristalito causam uma variação no valor de d dos planos refletoras de um incremento Δd . A partir da equação de Bragg pode-se chegar ao valor (Azaroff 1968b):

Para um mesmo parâmetro d e uma mesma reflexão, isto é, mesmo θ_0 , maiores tensões implicam em maior valor para Δd e, conseqüentemente, maior alargamento no perfil.

Para um mesmo valor de tensão, ou seja,

$$B = k' \tan \theta$$

vê-se que o perfil alarga com o aumento de θ .

Esses dois efeitos (tamanho da partícula e tensão) frequentemente contribuem conjuntamente para o alargamento do perfil que, com maior razão, se alarga para valores maiores de θ .

O tratamento de tensões no cristal da forma como foi proposto, é bastante simplório. As tensões em geral nos cristais ocorrem em direções preferenciais como no caso de monocristais de LiF irradiados com neutrons. A determinação de tensões em monocristais por difratometria requer alterações no equipamento convencional e adaptações a teoria usual, como já foi discutido na Introdução deste trabalho.

A possibilidade de determinações quantitativas de tensões, a partir dos resultados obtidos, seria através dos deslocamentos dos perfis (Warren). Esses deslocamentos são bastante afetados por pequenos desalinhamentos do cristal além do erro cometido pelo violento alargamento das linhas no cristal irradiado. Keating (1955) havia chegado às mesmas conclusões, além de ter verificado o insignificante deslocamento das posições dos picos, face ao alargamento.

Alguns autores (Keating, 1955; Smallman, 1957 e Yashito 1972) determinaram em LiF irradiado, contribuições do tamanho da partícula e de tensões para o alargamento do perfil; concluíram ser inválida a interpretação desse alargamento em termos de tamanho de partícula.

Intensidade integrada

O poder refletor integrado de uma reflexão depende do volume total irradiado e da refletividade de cada pequena parte que constitui o monocristal.

Em um cristal altamente "perfeito" o arranjo dessas pequenas partes é de tal forma ordenado que permite a ocorrência de interferências destrutivas entre os feixes difratados de raios-X. Se por alguma razão essa organização for alterada, poderá ocorrer um aumento do poder refletor integrado.

Essa **desordem** deve ser pensada em termos de um aumento do número de **partículas**, ou pequenos blocos, que difratam dentro de um volume V do cristal banhado pelo feixe.

Por outro lado, um desarranjo das partículas provoca alteração na distribuição de intensidades; para um dado ângulo, nem todas as partículas do cristal continuam cumprindo a condição de difração. Entretanto, pequena variação angular pode ser suficiente para que as partículas desarranjadas difratem. Este fato contribui para o alargamento do perfil.

Posição do Centróide

Em perfis perfeitamente simétricos, a posição do centróide coincide com a posição do pico. Apesar de não qualificar definitivamente condições de assimetria, a diferença entre os valores de w e u , aliada a observação do perfil, podem trazer informações sobre assimetrias.

Intensidade do pico

Diminuição na intensidade de pico pode indicar que menos blocos cristalinos, constituintes do cristal, estão contribuindo para o feixe difratado. Pode indicar, também, que ocorreu um aumento no efeito de extinção.

Amplitude

Em decorrência ao aumento da largura verifica-se um aumento da amplitude ($w_{\max} - u_{\min}$). Entretanto, esse aumento pode ocorrer devido a outros fatores.

Segundo Huang (1947) e Cochran (1955, 1956), centros de pressão, como defeitos pontuais, distribuídos ao acaso num meio elástico isotrópico, produzem distorções resultantes da concentração uniforme desses defeitos. Essas distorções alteram os diagramas de raios-X no sentido de:

- a) - deslocar a posição de pico, ou seja, da reflexão de Bragg, devido a mudanças no parâmetro médio da rede;
- b) - modificar a distribuição de intensidade de forma a que um background difuso apareça sem, todavia, alterar a intensidade de pico.

IV.4.3 - Programas para Computador IBM/360

19 Programa: Cálculo de parâmetros do perfil de linha.

Função: O programa tem três funções principais:

- a) cálculo do background com o ajuste de reta pelo método dos mínimos quadrados (1ª subrotina)
- b) subtração do background (2ª subrotina)
- c) cálculo dos parâmetros do perfil (3ª subrotina)

Estratégia: Após a subtração da intensidade do background, foram calculados a intensidade integrada, largura in-

tegral e os parâmetros que dependem de momentos, por integração numérica como funções do intervalo de integração.

Entrada:

- a) valores do background e correspondentes u_{ij} ;
- b) valores das contagens em ordem crescente de ω ;
- c) w inicial;
- d) A_w correspondente ao passo mínimo, em grau, usado nas observações.

Saída:

Para cada reflexão são tabelados:

- a) parâmetros a e b da equação da reta pelos mínimos quadrados:

$$Y = ax + b;$$

- b) valores das contagens após subtração das contagens do background;
- c) contagem máxima, intensidade máxima, intensidade integrada, t_0 correspondente à intensidade máxima e ao centroide, amplitude total, largura integral, desvios médio, médio da moda e padrão, variância, coeficientes de dispersão e dos momentos de assimetria e curtose.

Os valores dos parâmetros saem também em cartões perfurados que diretamente entrarão no programa "Correiaçõamento dos Parâmetros do Perfil de Linha".

29 Programa: Correiaçõamento dos Parâmetros do perfil de linha

Função: correlacionar os parâmetros do perfil de linha de reflexões de cristal perfeito e danificado.

Estratégia: alguns parâmetros são correlacionados por diferenças; outros parâmetros são correlacionados pelo fator e pe-

la diferença percentual que os distingue.

Entrada: valores dos parâmetros do cristal não irradiado e dos cristais irradiados.

Saída: Para cada reflexão são tabelados:

- a) valores de entrada
- b) razão (e porcentagem) entre grandezas.

IV.5 - RESULTADOS

Os perfis de linhas das diversas reflexões são mostrados nos gráficos IV.1 a IV.6:

Gráficos IV.1 - Cristal perfeito (não irradiado)

Gráficos IV.2 - Cristal PIE (T - 113°C) - Espectro total

Gráficos IV.3 - Cristal P1D (T - 148°C) - Espectro total

Gráficos IV.4 - Cristal P1C (T - 173°C) - Espectro total

Gráficos IV.5 - Cristal P3B (T - 121°C) - Espectro intermediário + rápido

Gráficos IV.6 - Cristal P4 (T - ambiente) - radiação gama.

Estes perfis foram levantados, a partir dos valores das contagens, no computador IBM/1.200. A abscissa ($\theta - \theta_0$), em minutos, é dada em escala arbitrária de w .

Os valores das grandezas dos perfis se encontram nas tabelas IV.1 a IV.5, onde:

- I - intensidade de pico
- II - intensidade integrada
- B - largura integral
- 3 - largura a meia altura
- θ_p - θ_0 do pico
- θ_c - w do centroide
- A - amplitude de θ_0 .

Estes símbolos representam as grandezas do perfil do cristal perfeito (não irradiado); acrescidas da letra B, representam as grandezas do cristal bombardeado.

A interpretação dos resultados foi feita a partir do correacionamento das grandezas do cristal danificado com as correspondentes do cristal perfeito. Este tipo de comparação é usual na apreciação de parâmetros do perfil (cita-se, por exemplo, Keating 1955 e Baran 1971). Neste trabalho a correlação pode ser feita diretamente devido a contribuição reduzida da função instrumental $k(w)$.

Os erros das grandezas foram calculados a partir das expressões mostradas no item IV.4.1. Entretanto foram reconsiderados separadamente, pois muitas vezes outros fatores, não computados, contribuem para incerteza do valor desejado. Assim é que σ_{ojp} para picos abaulados é maior que para picos ponteados. Nos perfis dos cristais P3B e P4y a largura foi determinada também a meia altura do valor da $I - \frac{H}{2}$. E a chamada largura σ_3 o erro σ_3 foi estimado como sendo da ordem de σ^*B .

Para o cristal perfeito as diferenças entre W_p e w_p são mostradas na tabela IV.1.

REFLEXÕES	$P - c$
100	0
200	0,002 - 0,01
220	0,002 - 0,01

Tabela IV.1 - Diferenças entre w_{ojp} e W_{oj} para o cristal PO (não irradiado).

Portanto, face ao erro admitido, as diferenças podem ser consideradas desprezíveis.

Para os demais cristais irradiados, os valores de $w_{\text{ojpB}} - w_{\text{ojB}}$ variaram, entretanto sempre dentro do erro admitido. Não possível detectar variação sensível dessa diferença.

Nos gráficos IV.7 a IV.10 sao mostrados diversos correlacionamentos entre as grandezas dos perfis dos cristais:

Gráficos IV.7 e IV.8 - Cristal PIE

Gráficos IV.9 e IV.10 - Cristais PIE, P1D e P1C.

REFLEXÕES	I		'P V	II		IIB II	B(graus)		BB ~B~
	PO	PIE		PO	PIE		PO	PIE	
111	115H20	299±12	3,8	8±3	88±4	11	0,4±0,2	17,7±0,7	42
200	1057±20	544±20	1,9	11±4	149±6	14	0,6±0,2	18 ±2	27
220	362±10	222±3	1,6	5±2	56±2	11	0,9±0,4	15,210,2	17
311	78± 4	38±0,y	2,0	1 ,6±0,6	10£±0,4	7	1,1±0,5	16,310,7	14
222	160± 6	97±2	1,6	4±2	28±1	7	1,5±0,6	17,910,7	12
400	82± 5	66±1	1,2	3±1	20,2±0,8	8	1,9±0,7	18,410,7	10
331	39± 3	17±0,5	2,2	1,5±0,6	6,3±0,3	4	2,3±0,9	22 ±1	9
420	67± 4	61 ±1	1,1	3±1	19,610,7	7	2,4±0,9	19,3±0,8	8

Tabela IV.2 - Grandezas dos perfis dos cristais perfeito e PIE (T - 113 C) e o correlacionamento entre elas.

REFLEXÕES	y			IIB			BB (grau)		
	PIE	P1D	P1C	PIE	P1D	P1C	PIE	P1D	PIE
111	299±12	511 ±15	587±K	88±4	106 + 4	79±6	17,710,7	12, ^0, 7	8, 1±0, 6
200	544±2C	792123	958±2C	149± 6	186± 7	155±12	18 ±2	14,0^0,6	9, 7±0, 8
220	222± 9	259±8	327± 9	56± 2	56± 2	54+ 4	15, 2i0, 2	13,1±0, 7	9, 9±0, 8

Tabela IV.3 - Grandezas dos perfis dos cristais PIE (T - 113°C), P1D (T - 148°C) e P1C (T - 173°C).

REFLEXÕES	$I_{p^I p^B}$			IIB/II			BB/B		
	PIE	PID	P1C	PIE	PID	P1C	PIE	PID	P1C
m	3,8	2,2	1,9	11	13	10	40	29	19
200	1,9	1,3	1,1	14	17	14	26	23	16
220	1,6	1,4	1,1	11	11	10	17	15	11

Tabela IV.4 - Correiaçono das grandezas do perfil dos cristais PIE (T - 113°C), PID (T - 148°C) e P1C (T - 173°C).

REFLEXÕES	I_{P^B}	I_{P^B}	IIB	IIB TF	BB (min)	BB TT	3B (min)	AB 3
		$\frac{I_{P^B}}{V}$						
111	1282±20	1	34±13	3,6	1,5 ± 0,6	3,6	0,8±0,2	2,0
200	137H22	^ 1	63±25	4,8	3 ± 1	4,5	1,1 ± 0,3	2,2
220	504±12	% 1	30±12	4,9	4 ± 1	3,9	1,1 ± 0,3	1,2

Tabela IV. - Grandezas dos perfis do cristal P3B (envolto em Cd) e correiaçono das mesmas.

REFLEXÕES	I_{P^B}	$\frac{V}{V}$	IIB	$\frac{IIB}{II}$	BB (min)	BB ~B~	3B (min)	AB 6
		1		II				
111	1147±10	1	20±8	2,4	1,0±0,4	2,5	0,4±0,1	2,2
200	1140±10	^ 1	15±6	1,3	0,8±0,3	1,2	0,6±0,2	1,3
220	393± 5	^ 1	8±3	1,5	1,2±0,5	1,4	0,8±0,2	1,3

Tabela IV. - Grandezas dos perfis do cristal P4 (irradiado com gama) e correiaçono das mesmas.

1 1 1

(F.T.R-F.T.R)

10 • If 14. IB 18 ?n-

CONT /SFG)

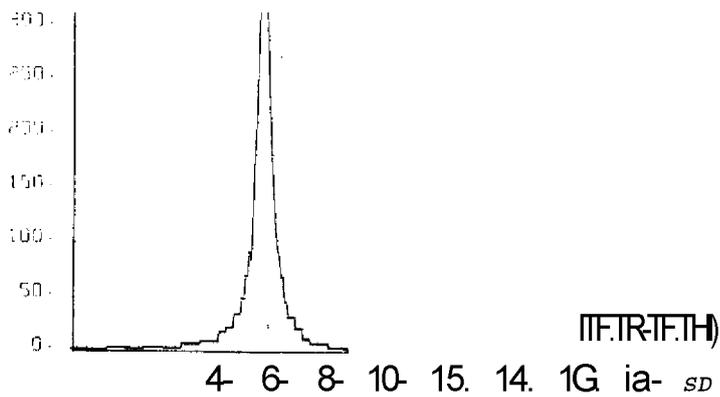
2 0 0

(F.T.R-F.T.R)

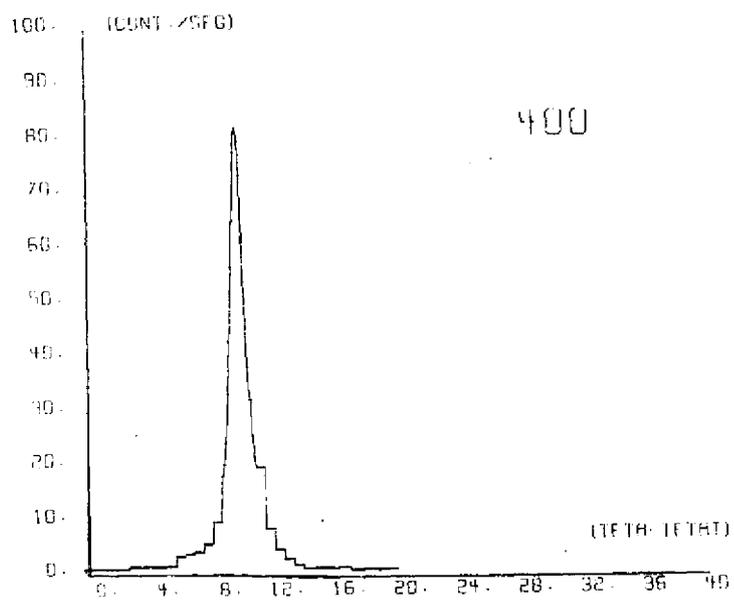
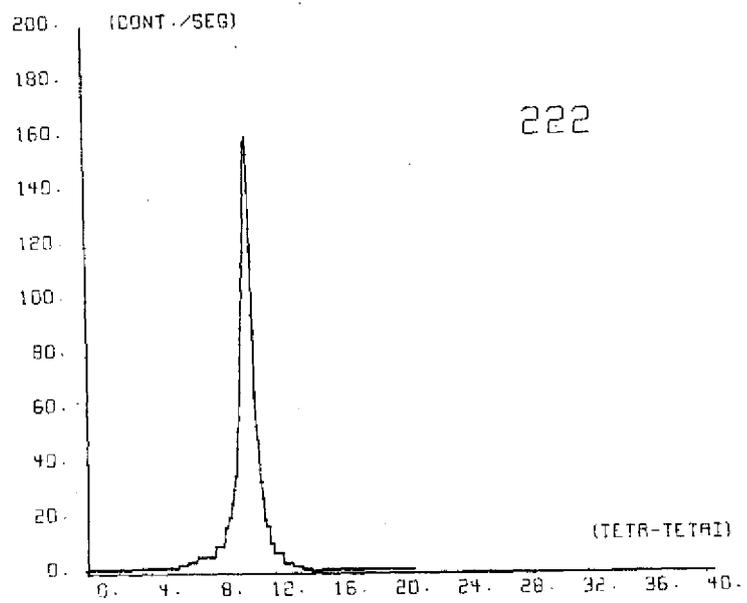
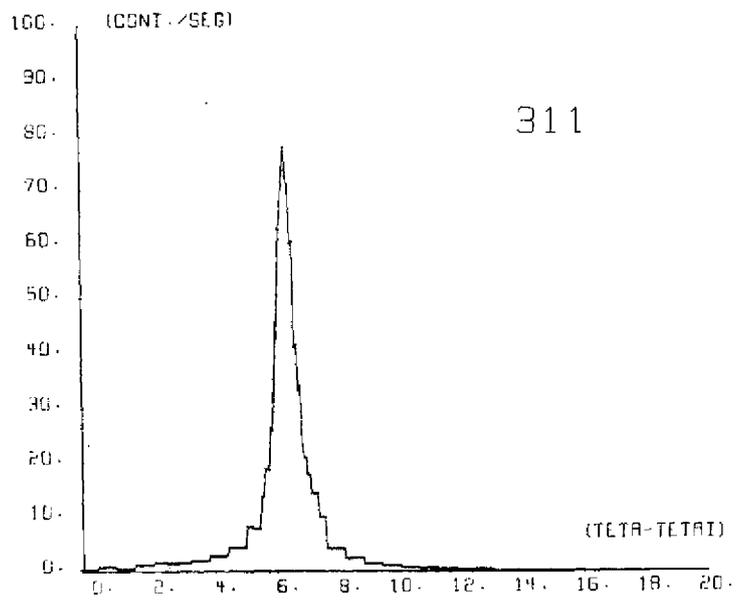
10- 12. 14. IB- 18- 20-

ICnUF /SIG1

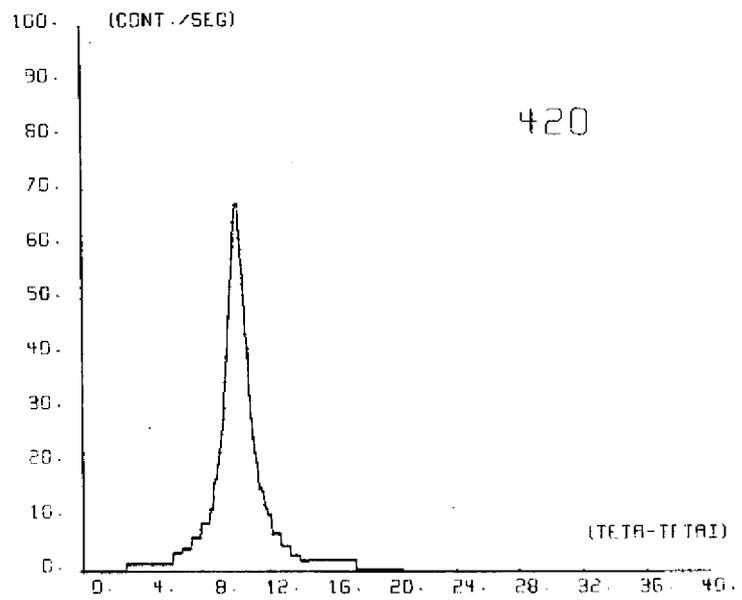
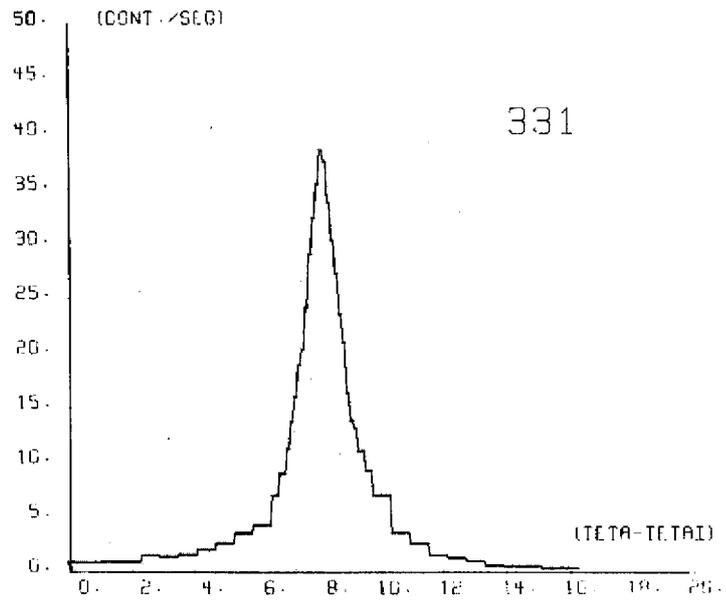
2 2 0



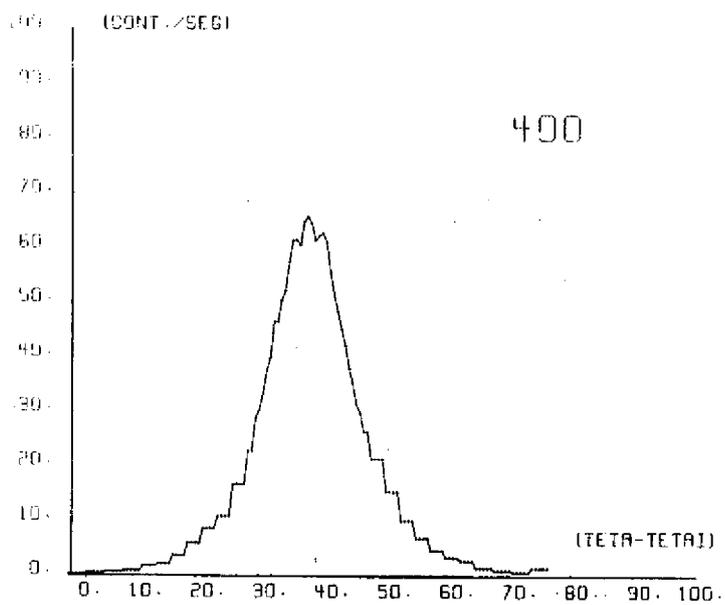
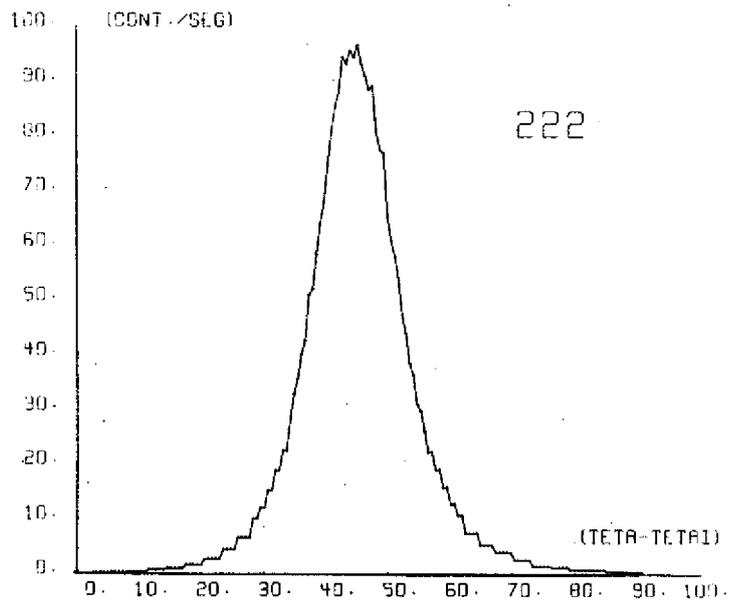
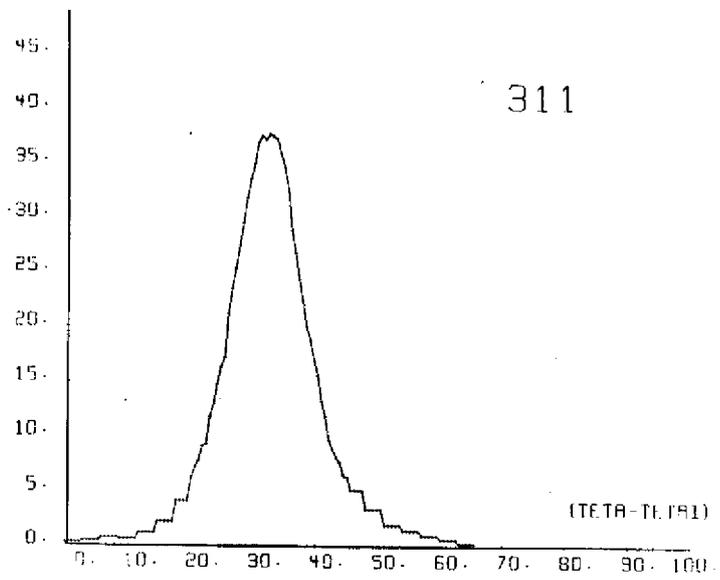
Perfis de linha de reflexões de Bragg do cristal PO Cnãõ irradiado] onde a abscissa (em minutos) é dada em escala arbitrária de u).



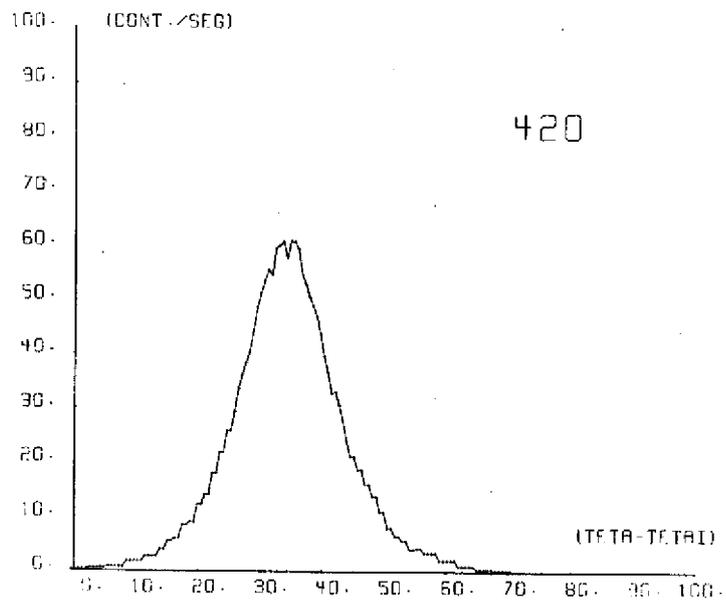
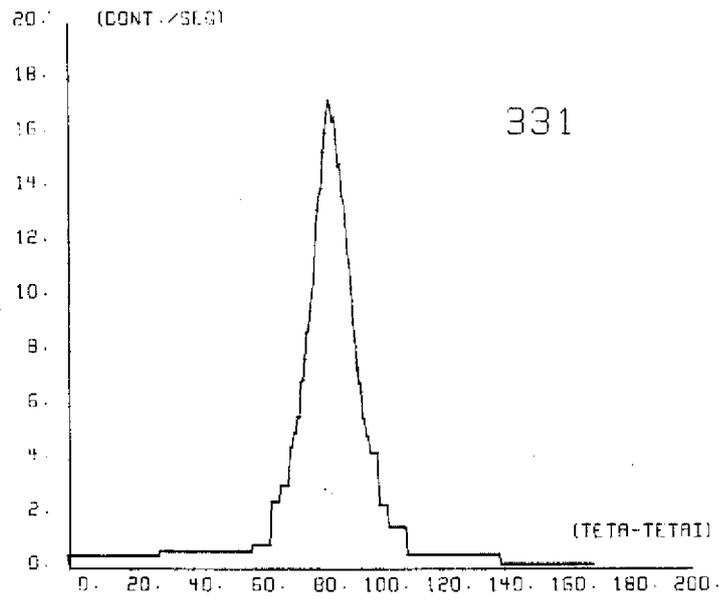
(cont. dos gráficos IV.1).



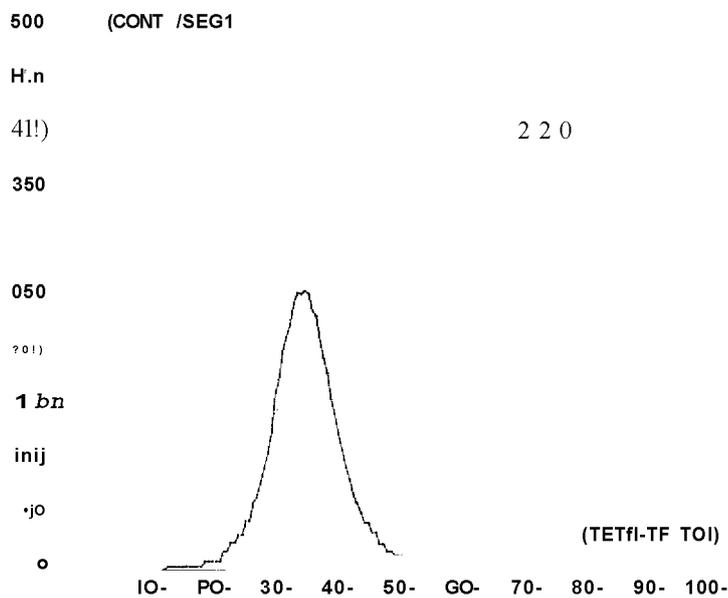
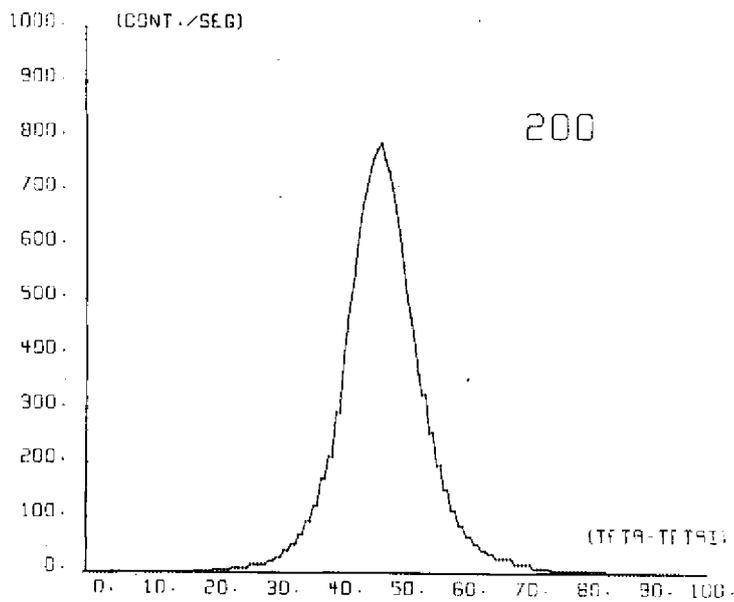
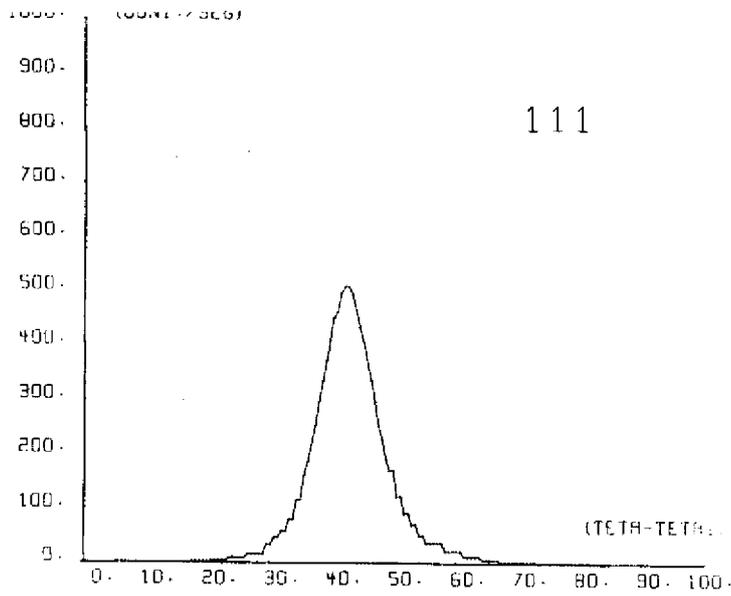
(cont. dos gráficos IV.1)



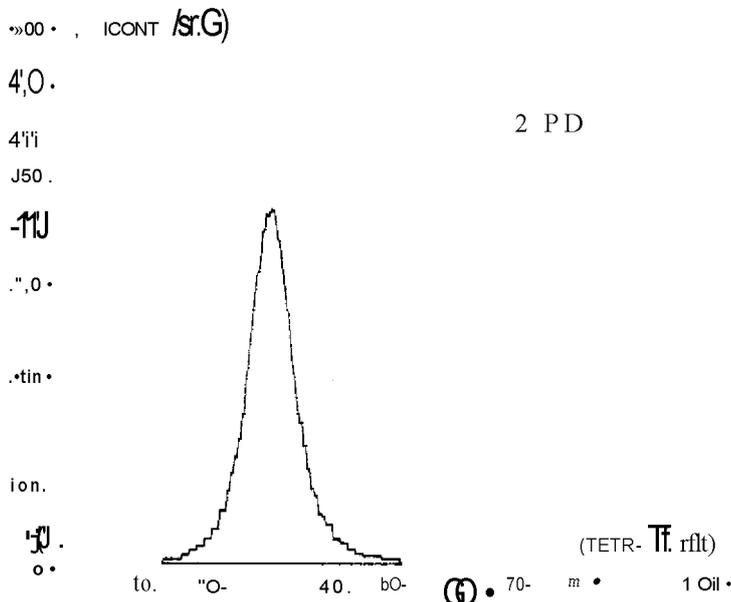
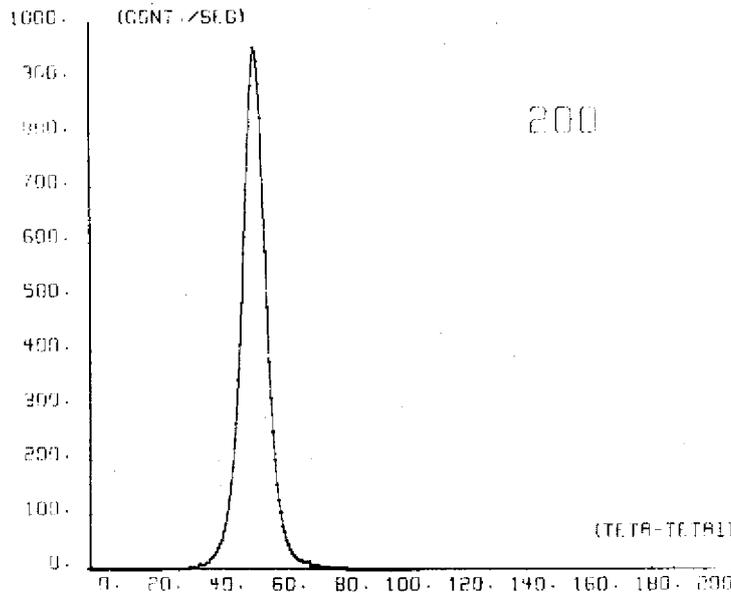
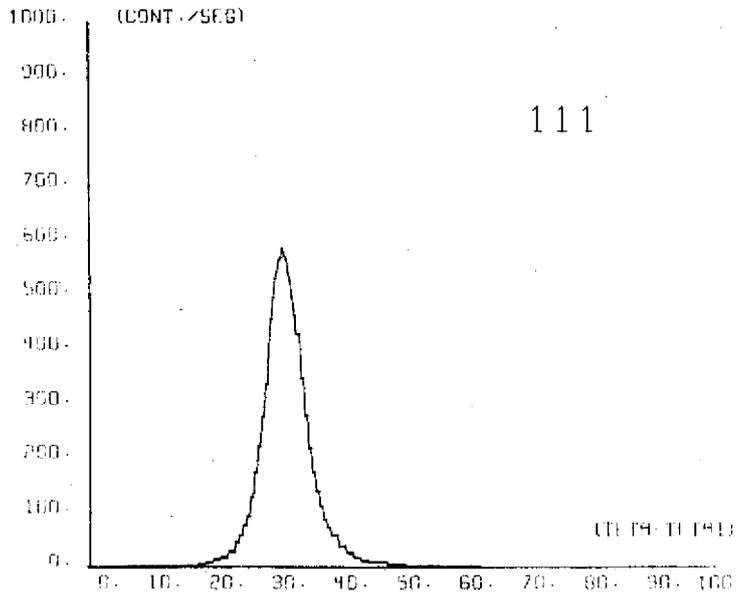
(cont. dos gráficos IV.2)



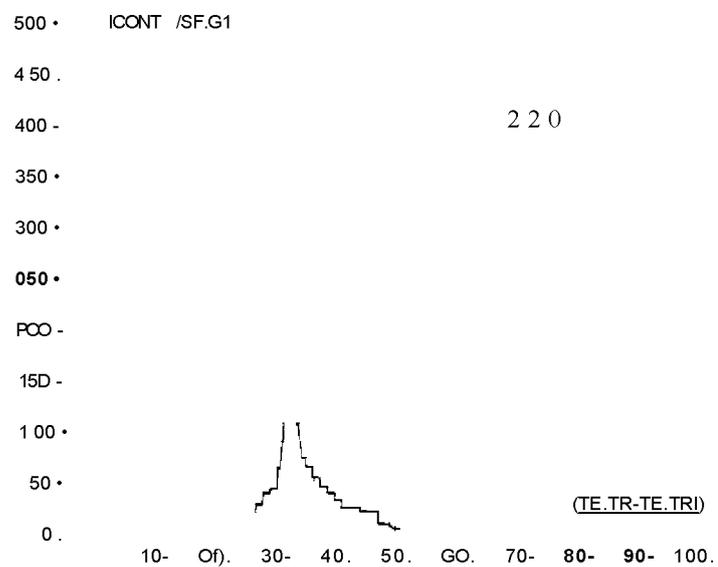
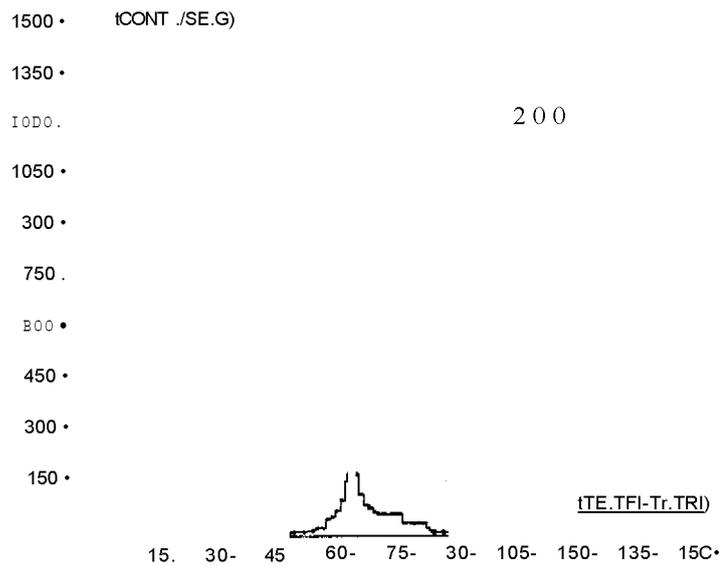
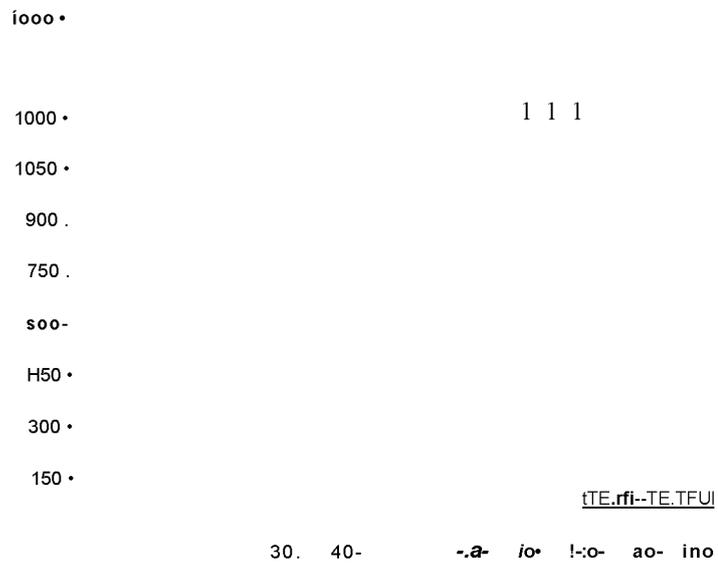
(cont. dos gráficos IV.2)



Perfis de linha de reflexões de Bragg do cristal P1DCT-148 C) irradiado com espectro total de neutrons $CF_n = 1 \times 10^{18}$ n/cm²; F_n \wedge 10^{18} ~fotons/cm). A abscissa θ (em minutos) é dada em escala arbitrária de w .



Perfis de linha de reflexões de Bragg do cristal P1CCT-173°C) irradiado com espectro tp,tal de neutrons ($F_n=1,2 \times 10^{-10}$ n/cm²; F_{γ} do ^{252}Cf fotons/cm). A abscissa Cem minutos) é dada em escala arbitrária de o).



Gráficos IV.5 - Perfis de linha de reflexões de Bragg do cristal P3B (T-121 C) irradiado com espectro intermediário + rápido de neutrons ($F_n=0,8 \times 10^{19}$ n/cm² { $F_{\gamma} \approx 10^{18}$ fotons/cm²). A abscissa, Cem minutos) é dada em escala arbitrária de o).

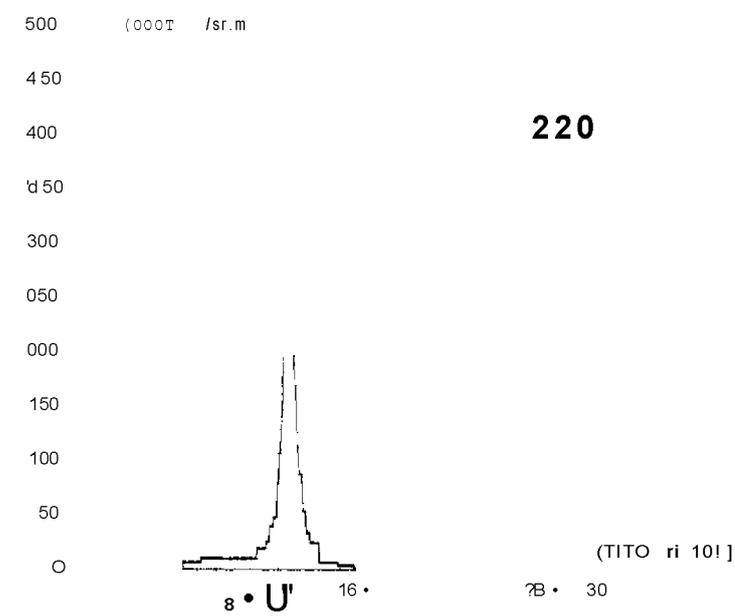
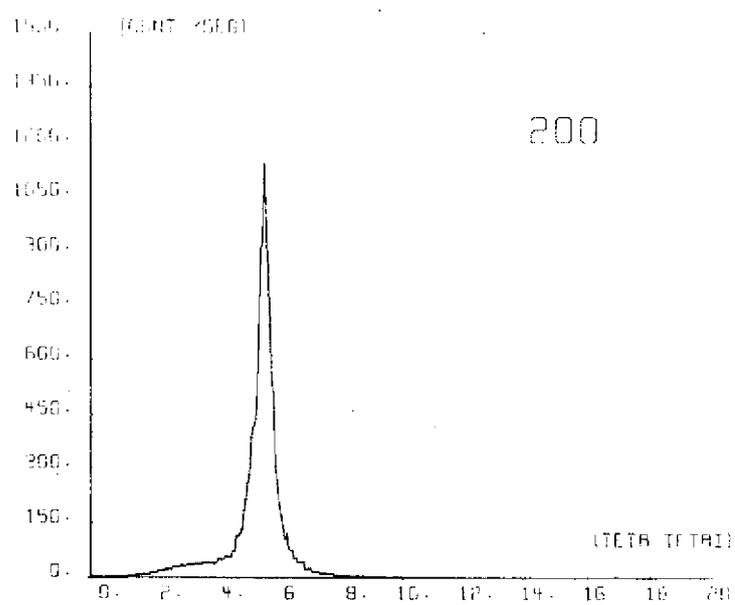
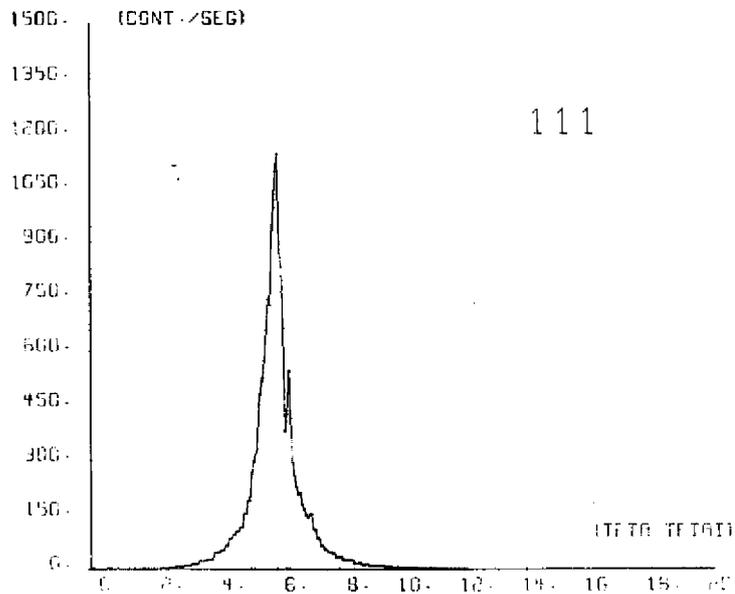


Gráfico IV.6 - Perfis de linha de reflexões de Bragg do cristal P4 ($T \hat{=} \text{ambiente}$) irradiado com radiação gama de fundo com o reator desligado ($F \hat{=} 10^{17}$ fotons/cm²).

13 H

a) - razão entre as intensidades de pico.

 $\frac{119}{II}$

200

rZ20

,222

,400

r331

15

20

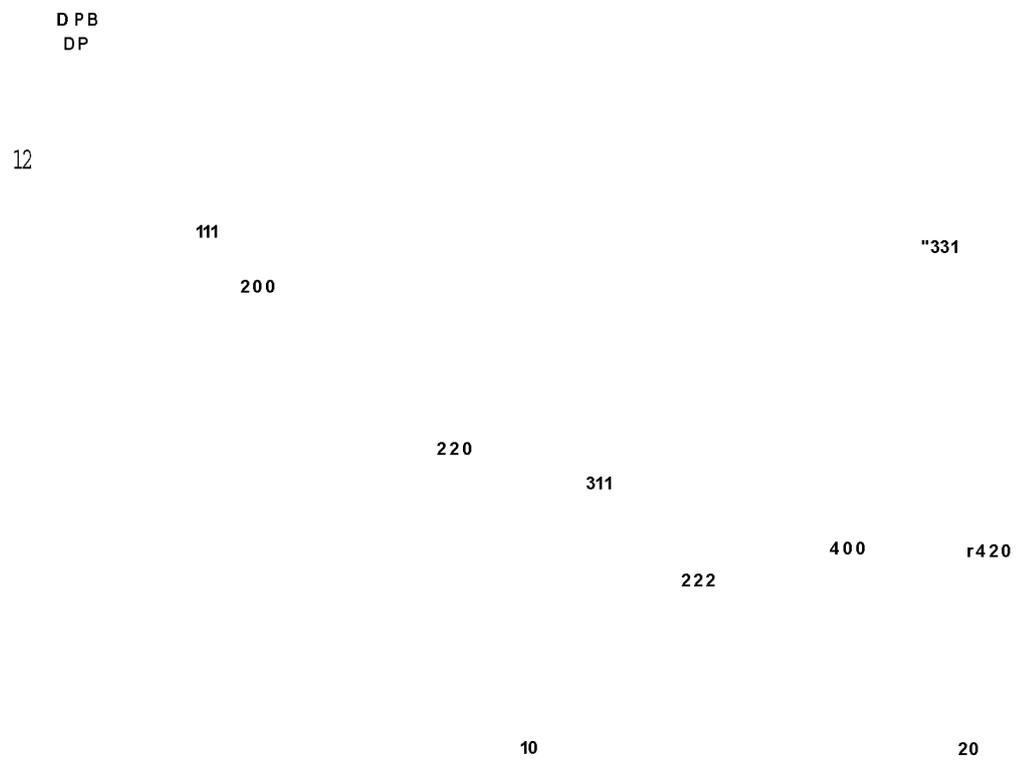
b) - razão entre as intensidades integradas,

Gráficos IV.7 - Representação esquemática do correlacionamento entre as grandezas dos perfis dos cristais perfeito (não irradiado) e PIE .

BB
B III

«00 331

C) - razão entre as larguras integrais



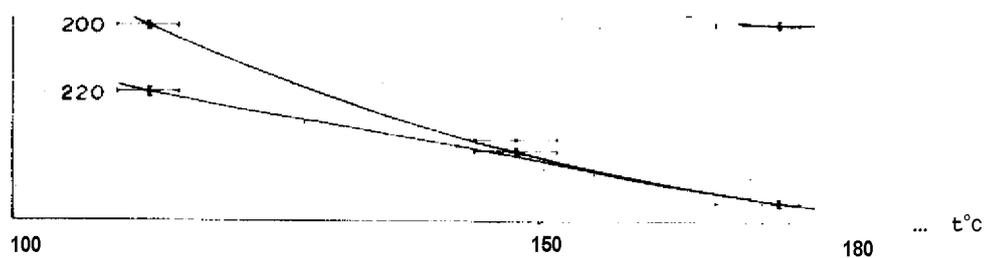
d) - razão entre os desvios::, padrões,

(cont. do grafico IV.7)

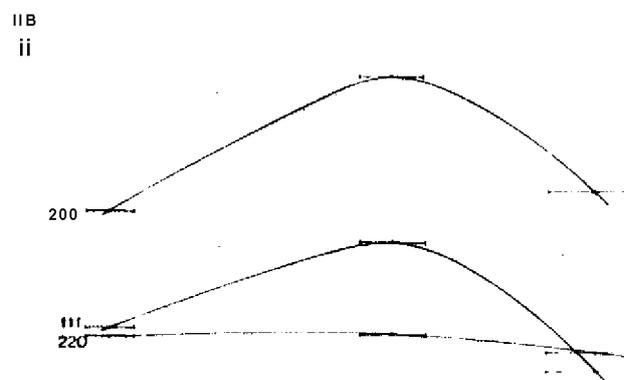
20 24 211

Gráfico IV.8 - Representação esquemática das amplitudes dos cristais perfeito PO (não irradiado) e PIE.

IP
IPB



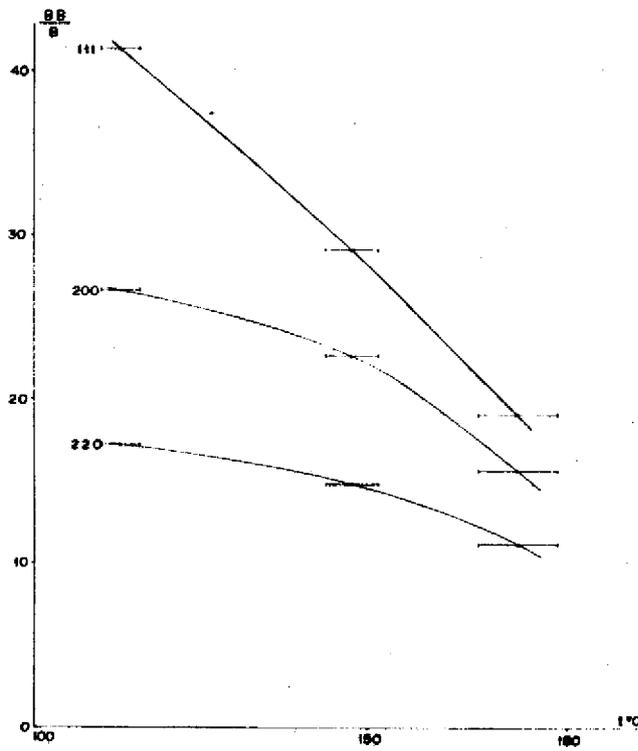
a) - razão entre as intensidades de pico



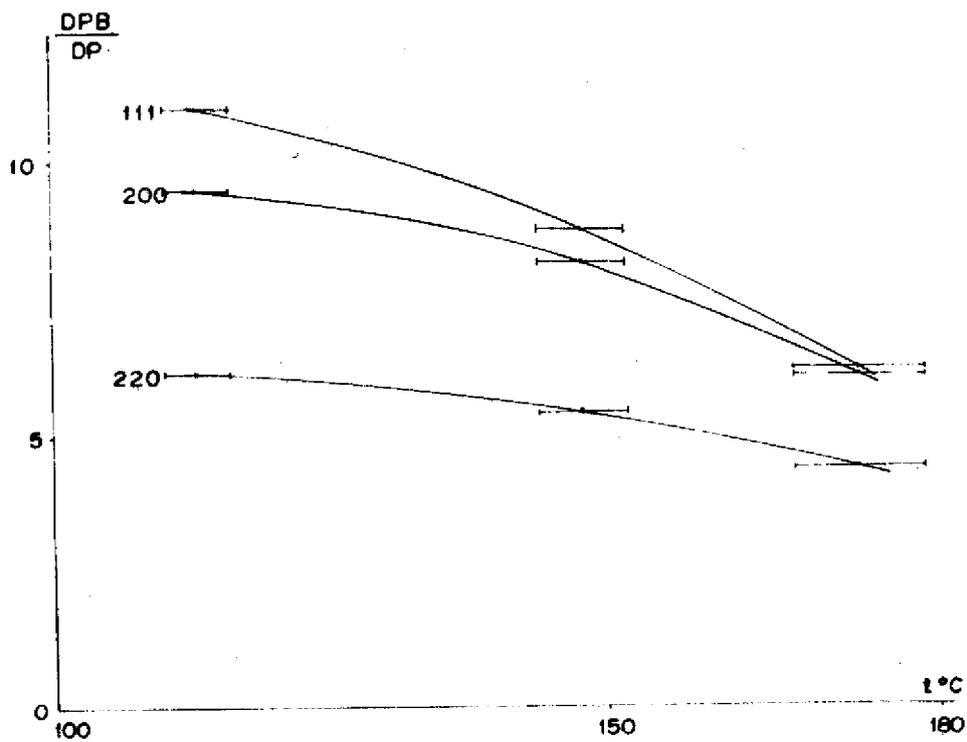
100

b) - razão entre as intensidades integradas,

Grafico IV.9 - Representação esquemática do correlacionamento entre as grandezas do cristal perfeito (não irradiado^Λ) e os cristais P1E(T - 113°C), P1DÍT - 148°C) e P1CCT - 173°C).



c) - razão entre as larguras integrais.



d) - razão entre os desvios padrões.

(cont. do gráfico IV.9).

n> P1E P1C P1M P4

Grafico IV.10 - Representação esquemática das amplitudes dos cristais POC(não irradiado), P1E, P1C, P3B e P4.

IV.6 - DISCUSSÃO

IV.6.1 - Distribuição Preferencial de Defeitos

A largura integral das reflexões dos cristais não irradiado e PIE ($T \wedge 113^\circ\text{C}$) cresce com a ordem de reflexão; assim é que:

$${}^B 111 < {}^B 222 \quad ; \quad {}^B 200 < {}^B 400$$

$${}^{BB} 111 < {}^{BB} 222 \quad ; \quad {}^{BB} 200 < {}^{BB} 400$$

alem disso verifica-se que B_{\perp} para ambos os cristais, cresce com

$\sqrt{h^2 + k^2} \times \bar{d}^2$ ou, em outros termos, cresce com o aumento do angulo 2θ , como era de se esperar.

Entretanto sistematicamente a razão BB/B diminui com N , indicando que as reflexões correspondentes aos planos com os índices de Miller (hkl) mais baixos são mais afetadas em suas larguras integrais.

O aumento sistemático de B com 6^\wedge já era esperado (capítulo IV.4.2) mas a correlacionando dessa grandeza entre o cristal perfeito e outro danificado, permitiu constatar que os planos são diferentemente afetados pelos defeitos.

A razão entre as intensidades de pico não mostrou correlação com N . A exceção da reflexão (111) (reduzida 4 vezes) as demais sofreram redução entre 1,3 e 2,3 vezes. A variação grande sofrida pela reflexão (111) é entendida pelo fato de ter sido a mais afetada na largura integral.

Da observação da intensidade integrada verifica-se um aumento em geral para todas as reflexões, preferencialmente para as reflexões mais intensas: (111), (200) e (222).Dentre estas, a reflexão mais afetada foi a (200).

O desvio padrão, representando a dispersão dos valores de contagens em torno do máximo, aumenta com N para ambos os cristais e a razão DPB/DP segue aproximadamente o decréscimo, com N , semelhante ao de BB/B . Excep-

tua-se a reflexão (331) que apresenta grande valor do desvio padrão no cristal irradiado. ^"

A reflexão (331) foi a menos afetada no aumento da intensidade integrada e uma das menos afetadas na largura integral. Esse aumento do desvio padrão só pode, portanto, ser entendido se o perfil alterou sua forma em relação aos demais. Esse fato é confirmado pela amplitude dessa reflexão que apresenta o maior valor. O perfil desta reflexão, apesar de pouco afetado na largura, apresenta uma modificação em ambos os lados na região próxima ao background, aumentando a base do perfil.

O alargamento dos perfis pode ser devido a tensões internas no cristal ou a diminuição do tamanho da partícula. A contribuição do tamanho da partícula para o aumento de B é considerada desprezível, para o caso do LiF, por diversos autores como Keating (1955), Smallman (1957), Yoshito (1972) .face a contribuição de tensões.

Conclui-se então que o cristal PIE se encontra tensionado e que esses esforços não estão distribuídos igualmente em todas as direções do cristal, como mostram as variações das diversas grandezas do perfil.

A complexidade das variações das grandezas dificulta enormemente a interpretação completa da distribuição de tensões.

O fato de que os parâmetros dos perfis dos planos com (hkl) baixos serem os mais afetados no processo de irradiação indica que a distribuição de tensões afeta principalmente esses planos.

Com a irradiação, os defeitos criados internamente no LiF tendem a tensionar o cristal. Dado o carácter plástico do LiF, notadamente a altas temperaturas, o cristal não se parte de início, mas ocorrem discordâncias internas que alteram o arranjo quase perfeito do cristal não irradiado.

A participação interna do cristal perfeito provoca diminuição do efeito de extinção (item IV.4.2) provocando aumento da intensidade de integrada.

O efeito da extinção \hat{e}^* principalmente sentido nas reflexões mais fortes, como era de se esperar. Entretanto observa-se particularmente diminuição desse efeito nas reflexões 200 e 400. Essas considerações são concordes com Keating (1955) que atribui o aumento na intensidade integrada de 200 a uma diminuição do efeito de extinção.

Efeito similar de diminuição da extinção com o aumento de tensões produzido por irradiação foi observado no quartzo (Caticha 1968).

O fato do plano 200 se encontrar tensionado é justificado pela formação de camadas de átomos de Li intersticiais que se depositam epitalmente segundo planos (001), provocando tensões no cristal. A formação de camadas de Li nos planos (001) já é bastante estabelecida (Lambert e Guinier 1957 e 1958).

O perfil 331 tem o aspecto típico de uma reflexão[^] para a qual contribuíram defeitos pontuais. Não se tem ainda explicação sobre a preferência por este plano na localização de defeitos pontuais e este fato não tem sido assinalado na literatura.

IV.6.2 - Influencia da Temperatura de Irradiação

Com o aumento da temperatura, verifica-se uma diminuição da largura integral e um aumento da intensidade de pico para todas as reflexões.

A variação, também uniforme, do desvio padrão indica que não ocorre, com o aumento da temperatura, uma variação qualitativa na forma do perfil como a que ocorreu com a reflexão 331 de PIE.

Com o aumento da temperatura as grandezas do perfil tendem para as correspondentes grandezas do perfil do cristal não irradiado, em forma evidente.

Das três reflexões estudadas (111, 200 e 220) a 200 foi a que experimentou, com a temperatura, maiores variações na intensidade integrada.

Entretanto o fato mais notável é que as três reflexões apresen,-

tam um máximo de aumento na intensidade integrada por volta de 150°C, Essa constatação indica que a extinção a essa temperatura foi consideravelmente diminuída ou, como já se sabe, as tensões foram aumentadas, produzindo distorções da rede cristalina.

Neste caso se encontra o cristal PID que deverá ter, em consequência, altas concentrações dos diferentes defeitos formados, já vistos no Capítulo II.5.

O aumento da intensidade integrada da reflexão 200 pode, em princípio, ser relacionada com a formação das plaquetas de Li sobre planos paralelos a essa direção. Também outras aglomerações de defeitos, favorecidas pelo aumento da temperatura, tais como bolhas de gases e ocos, introduzem tensões in4 fluindo sobre as intensidades integradas.

Deve se notar que os defeitos estendidos, inclusive os resultantes de aglomerações de defeitos pontuais, produzem, ao redor dos mesmos variações consideráveis da rede cristalina; este fato faz com que as intensidades

2

espalhadas por essas regiões sejam proporcionais ao quadrado F do fator de estrutura enquanto que, nas regiões não distorcidas, a intensidade espalhada é proporcional a F . Esse fato é bem conhecido, tendo sido extensamente usado na técnica da Topografia de raios-X.

Porem, os defeitos pontuais ou pequenos aglomerados, quando uniformemente distribuídos, produzem variações nos parâmetros da rede mas, comparativamente, pouca variação na intensidade integrada. O perfil, neste caso, é modificado como se pode ver no gráfico IV.5, que mostra fundamentalmente modificação no "pé" do perfil.

Entretanto a intensidade integrada quase não é modificada, o que pôde ser facilmente explicado (vide item IV.6.3).

IV.6.3 - Influencia do Espectro de Neutrons na Produção de Defeitos

Os perfis do cristal P3B, irradiado com espectro de neutrons

com energia $E > 0,45$ eV, caracterizam-se por apresentar pouca alteração na largura integral, intensidade de pico e intensidade integrada em relação ao cristal perfeito.

A diferença, pequena, no valor absoluto da fluência que ficaram submetidos os cristais PIE, P1D e P1C e a que ficou submetido o cristal P3B é da ordem de 10%.

Se fosse admitido que o dano do cristal sã dependesse da fluência, poderíamos usar a curva do gráfico IV.9 onde, para a reflexão 111, a temperatura de 121°C , encontraríamos que o aumento de largura esperado seria 38 vezes maior que o do cristal não irradiado. Entretanto o aumento medido experimentalmente foi somente de 3 vezes maior, o que representa 7% do esperado. Conclui-se que o efeito do espectro usado na irradiação é fundamental e que a maior parte dos danos foram causados por aquela parte do espectro que foi suprimida pelo cádmio na irradiação do cristal P3B. Este resultado experimental está concorde com os cálculos feitos no capítulo II para a contribuição percentual de neutrons com diferentes espectros de energia.

Naquele capítulo concluiu-se que cristais irradiados com espectro intermediário + rápido de neutrons seriam danificados em 6% em relação ao 100% do espectro total, a partir da reação (n,α) cuja contribuição, na produção de defeitos, é predominante nas duas situações.

Os perfis do cristal P3B apresentam-se, em relação aos perfis do cristal não irradiado, com pequenas alterações na largura e na intensidade de pico. Entretanto a base do perfil foi muito alargada como mostra o gráfico IV.5 o que, de acordo com Huang (1947) significa que há, neste cristal, predomínio dos defeitos pontuais.

Com efeito, como já foi colocado na Introdução deste trabalho, Huang estudou e interpretou o aparecimento do espalhamento difuso perto dos máximos como devido a existência de pequenos centros pontuais de tensão distribuídos ao acaso dentro do cristal.

Por outro lado verificou-se, para o cristal P3B, um aumento comparativamente pequeno da intensidade integrada, o que corrobora a conclusão anterior de que, neste caso, predominam os defeitos pontuais. Com efeito, um cristal com defeitos pontuais ou aglomerados de alguns átomos ou lacunas, uniformemente distribuídos, estará evidentemente submetido a um estado tensional de extensão uniforme. Ou seja, que as dilatações experimentadas pela rede serão isotrópicas e uniformes. Pode então prever-se que os parâmetros do cristal variarão de modo que:

$$\frac{Aa}{a} = \frac{Ab}{b} = \frac{Ac}{c}$$

As distâncias interatômicas também serão modificadas na mesma forma. Em particular, a distância a origem da cela e portanto, também as coordenadas dos átomos, de modo a se ter:

$$\frac{AX}{a} = \frac{AY}{b} = \frac{AZ}{c} = \frac{Aa}{a}$$

Resultará então que:

$$\frac{X}{a} = \frac{AX}{Aa}$$

ou seja:

$$\frac{X + AX}{a + Aa} = \frac{X}{a}$$

Nesta relação o primeiro membro corresponde ao cristal danificado, o segundo, $\frac{Y}{a}$, ao cristal não irradiado, o que mostra que as coordenadas fracionárias $x = -p$, $Y = JJ$, $z = \sim \mathcal{L}$ não mudam. Para o cristal com defeitos pontuais uniformemente distribuídos. Em consequência, as intensidades integradas, que dependem do fator de estrutura, não serão modificadas já que, sendo:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp(2\pi i (hx + ky + lz))$$

o fator de estrutura não será alterado na medida em que a hipótese da dis-

tribuição uniforme seja válida.

Com base no exposto no capítulo II, o que se espera que tenha ocorrido com o cristal P3B é que, predominantemente, o cristal tenha sido danificado pela reação $Li(n,\alpha)H$, que concorre com $\sim 90\%$, enquanto que choques inelásticos dos neutrons rápidos contribui com 10%.

O número de defeitos estendidos produzidos foi suficientemente pequeno para que não ocorressem aumentos de tensão (excluída a tensão uniforme) no cristal, como é verificado pelas grandezas do perfil.

No cristal P3B, a reação (n,α) produz pares de Frenkel que permanecem isolados pois a quantidade ainda não é suficiente para que se verifique um início de coalescimento, o que aumentaria a largura do perfil.

Os efeitos de ionização provocados pelos produtos de fissão (He e H) e pela radiação gama produzem centros de cores. Raios gama contribuem através do efeito de Varley para a produção de átomos intersticiais. Além desses defeitos, o choque inelástico de neutrons de alta energia também contribuem na produção de deslocamentos. O cristal P3B apresenta predominantemente defeitos pontuais, particularmente pares de Frenkel.

O alargamento do perfil, verificado para as 3 reflexões, pode ser entendido como um início do coalescimento dos defeitos.

Outra explicação alternativa é que, em se tratando de pares de Frenkel, para os quais a teoria de Cochran (1956) não se aplica exatamente como ele próprio admite, o perfil seria alargado pela contribuição da intensidade ao redor do nó da rede recíproca.

IV.0.4 - Efeitos da Radiação Gama no Perfil de Linha

Trabalhos anteriores (Spalt 1971) com espalhamento de raios-X com baixo ângulo, próximos a picos de Bragg, em monocristais de LiF irradiados com gama, evidenciaram centros de distorsão de defeitos. Estes são admitidos como tendo a formação de "cacho" ("cluster") de defeitos intersticiais.

Por outro lado, como já foi visto no capítulo 11.5, durante a irradiação com gama são criados defeitos de Frenkel, constatados por Wohofsky (1971), que, a partir de medidas de absorção óptica, encontraram que as lacunas persistem como defeitos isolados. As regiões de densidade eletrônica alteradas formam centros de espalhamento que são interpretados como aglomerados de átomos intersticiais.

- 8

Estes autores verificaram que somente após 2×10^8 rad podiam ser observadas linhas de absorção de fraca intensidade.

Empregando técnicas de ataque Ives et al. (1967) evidenciaram defeitos introduzidos em monocristais de LiF irradiados com gama.

A criação de pares de Frenkel por radiação com gama, já descrita como possível nos cristais iônicos no capítulo 11.5, é constatada experimentalmente.

Os perfis das reflexões do cristal P4 (irradiado com gama, no reator) apresentam, além do espalhamento difuso na região próxima ao background, um alargamento da linha. Esse fato indica que, nesta situação, ou seja, com 10^{17} fotons/cm², há formação de aglomerados de átomos intersticiais e lacunas. Este valor de fluência está acima da admitida por Wohofsky (1971) para a formação de aglomerados pois corresponde a 10^{11} rad, portanto 10 vezes a mais do limiar para o início de aglomerados.

CAPITULO V

MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA

V.1 - INTRODUCTO

Pelas considerações feitas no capítulo 11-5, os cristais de LiF irradiados com neutrons, neste trabalho, deverão apresentar preferencialmente defeitos estendidos (discordâncias) e volumétricos (cavidades, aglomerados de átomos).

O estudo de defeitos estendidos em monocristal de LiF tem sido intensiva e extensivamente feito notadamente por Gilman e Johnston, quer seja em cristais irradiados com neutrons (Gilman 1958b) quer seja em cristais submetidos a processos de tensão diversos, (Gilman 1956a) ou a processos de recozimentos (Gilman 1956b). Para a observação das discordâncias em cristais macroscópicos é, principalmente, empregada a chamada técnica de ataque (Gilman 1958b) que evidencia, por meio de figuras de ataque ("etch pits"), as linhas de discordâncias (Gilman 1956a). Os aumentos Ópticos empregados situam-se em geral na faixa de 500X e 1000X.

Esta técnica de ataque permitiu estudos diversos sobre defeitos lineares em LiF, como a influência de pressões sobre mobilidade de discordância (Haworth 1968; Hanafee 1967), uniformidade nos degraus de clivagem (Ramachandran 1967).

Outra técnica empregada, de uma maneira geral a observação de discordâncias em cristais, é a chamada topografia de raios X (Lang 1964a).

Estudos sobre discordâncias em monocristal de LiF irradiado, com gama, foram feitos por Ives et Al. (1967b) empregando também técnicas de ataques.

A literatura sobre defeitos lineares superficiais em monocristais LiF é bastante vasta em comparação as informações sobre defeitos superficiais volumétricos observados diretamente (Senio 1957, Smallman 1957).

Considerou-se, portanto, de interesse, dentro do programa de estudo de defeitos em monocristal de LiF, a análise por microscopia eletrônica das superfícies dos cristais irradiados. Duas maneiras possíveis para a realização dessa análise seriam:

- a) microscopia eletrônica de transmissão - observação indireta da superfície empregando-se técnicas de réplicas;
- b) microscopia eletrônica de varredura - observação direta da superfície.

Dependendo, principalmente, da qualidade da preparação de ambas as amostras, os dois métodos podem conduzir a igual resolução.

A microscopia eletrônica de varredura apresenta algumas vantagens para este particular trabalho, quais sejam, a possibilidade de exame de maior área do cristal em uma mesma amostra e a maior facilidade e rapidez na preparação desta. Técnicas de réplicas, por si sôz, são mais elaboradas e, apesar de extensivamente desenvolvidas, podem requerer adaptação para o particular material em estudo.

Trabalho recente de Elliott (1971) mostra a topografia de superfícies, ao microscópio eletrônico de varredura, de NaCl e KI após irradiação com elétrons e luz ultra-violeta.

V.2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os cristais estudados no capítulo IV foram observados no microscópio Óptico e no microscópio eletrônico de varredura (Cambridge Stereoscan-4) totalizando 6 cristais:

- não irradiado : cristal perfeito
- irradiação com gama : cristal P4 - T. \wedge ambiente, $F_{\gamma} \wedge 10^{17}$ fotons/cm².
 - espectro intermediário + rápido \bar{f}
 cristal P3B-T. «121 $\bar{3}$ °C
 (F = 7,8 x 10¹⁷ n/cm²)
- irradiação com neutrons
 (+ $F_{\gamma} * 10^{18}$ fotons/cm²)
 - espectro total
 cristal P1E-T =113 $\bar{3}$ °C
 cristal PID-iy-HsVc
 cristal PIC-T_i=173Vc

Os cristais foram delicadamente limpos com álcool absoluto (100%), para eliminar vestígios de gorduras e outras impurezas.

No microscópio óptico, cada cristal foi examinado diretamente, permitindo informações sobre as suas duas maiores faces, totalizando cerca de 2 cm². Por outro lado, no microscópio eletrônico de varredura, apenas cerca de 0,16 cm² do cristal foi analisado. Dependendo do número e da distribuição das irregularidades na superfície, esta pequena amostra pode ser suficiente para permitir observações representativas. No presente trabalho, entretanto, não se tinha informações sobre distribuição ou número de figuras que por ventura estivessem presentes.

Por essas considerações, tornou-se indispensável a microscopia óptica dos cristais.

Para a análise ao microscópio eletrônico de varredura foram destacados, por clivagem, dois blocos pequenos (área aproximada: 8 mm²) de cada cristal irradiado. Verificou-se a impossibilidade de observação direta do cristal de LiF, dada sua baixa condutividade elétrica; o acúmulo de car-

ga elétrica na superfície do cristal, com a incidência do feixe eletrônico , impediu totalmente a obtenção de imagem do cristal.

Esse fato pôde ser contornado com a cobertura da aniostra por material condutor na forma de filme fino. Empregou-se para tanto evaporador Hitachi, com suporte giratório para amostra; a pressão durante a evaporação

-5

foi da ordem de 10 Torr. Recobrimento do cristal com ouro mostrou-se inadequado, mascarando detalhes do relevo. A deposição de filme fino de carbono resultou satisfatória; foi controlada a espessura mínima de carbono, a partir da qual efeitos de carga se faziam presentes. Uma comparação entre as duas preparações pode ser vista na M.E.2.

As condições de operação no microscópio eletrônico foram:

V = 30 kV

brilho: 2,35

contraste: 1,55

posicionamento: variável de zero a 45°.

Para a observação de certos detalhes, principalmente no cristal PIE, foi necessária a inversão do sinal bem como o emprego do "colector voltagem".

V.3 - RESULTADOS

Observações:

- As micrografias Ópticas e eletrônicas apresentadas são designadas respectivamente por "M.O." e "M.E.".
- Por topografia do cristal subentende-se o aspecto ou as figuras da superfície externa tais como saliências, reentrâncias, fraturas etc.

V.3.1 - Cristal Perfeito PO (não irradiado)

Superfícies(001) de monocristais perfeitos de LiF apresentam, ao microscópio Óptico, sob condições adequadas de iluminação, malha constituída por linhas perpendiculares (M.0.3a), cruzadas numa única direção, por linhas diagonais (M.0.3b). Verificou-se que situações adequadas de iluminação para a observação de linhas perpendiculares não o eram para linhas diagonais.

Alem dessas linhas ou bandas são observadas as chamadas figuras típicas de clivagem (Lang 1964), tanto no microscópio Óptico, como no eletrônico (M.E.2).

As linhas brancas, quase perpendiculares ao bordo do cristal na M.0.1, e a linha mais intensa na M.0.3a. são degraus ou desníveis de clivagem.

V.3.2 - Cristal P4(T[^] ambiente; radiação gama)

O cristal P4 foi irradiado com raios gama de fundo provenientes de processos de ativação (gamas de ativação).

Não são observadas alterações na topografia deste cristal em relação ao cristal não irradiado.

V.3.3 - Cristal P3B - (T. = 121 - 3°C; 0,45 eV < E_n < 10 MeV)

Este cristal foi envolvido em cadmium, ficando sujeito ao espectro de neutrons intermediarios e rápidos, mais a radiação gama de fundo.

Observações Ópticas e eletrônicas não mostram diferenças na topografia deste cristal em relação ao cristal perfeito.

V.3.4 - Cristal PIE (T_{s,i} = 113 - 3°C; E_n < 10 MeV)

Micrografias Ópticas, em pequeno aumento, mostram a existência de grande quantidade de pontos e alguns anéis, distribuidos com relativa

uniformidade na superfície do cristal (M.0.4a). São observados acúmulos dessas figuras junto a desníveis de clivagem (M.0.4b).

Aumentos maiores mostraram que os anéis são concentrações de "pontos", dispostos de modo razoavelmente concêntrico (M.0.5a). Aglomerados mais irregulares, constituídos por outras concentrações, como a acima descrita, são vistos na superfície deste cristal (M.0.5b). Notar que ambas as irregularidades mostradas na M.0.5. se encontram sobre degraus de clivagem.

Por meio das micrografias eletrônicas pôde-se ter observação mais acurada dessas figuras; os "pontos" observados opticamente, provavelmente correspondem a fragmentos do cristal deslocados parcialmente por clivagem (M.E.6a e 6b) e a pequenos orifícios (M.E.6b). O relevo do cristal na M.E.6b é típico de superfície de clivagem; degraus de clivagem podem apresentar formas curvelíneas (Lang 1964b).

Dois outros tipos de figuras foram encontrados, com a observação eletrônica, não constituindo característica deste cristal, mas figuras esporádicas:

- a) uma única estrutura de superfície, do tipo mostrado na M.E.7a, foi observada nessa amostra. É uma saliência esférica, com a parte superior levemente rompida (diâmetro médio ≈ 4 microns);
- b) a M.E.7b mostra orifícios grandes (diâmetros da ordem de 1 micron), os únicos observados nesta amostra, circundados por pequenos fragmentos do cristal; observa-se, nesta micrografia, o rompimento de parte do degrau de clivagem nas proximidades de uma das cavidades.

V.3.5 - Cristal PID - CT. = 148 - 4°C; $E_p < 10$ MeV

Micrografias Ópticas deste cristal mostram regiões caracterizadas por saliências, em geral esféricas, às vezes parcialmente coalescidas (M.0.8b). Aumentos maiores evidenciam pequenas irregularidades na parte superior das saliências esféricas (M.0.8a).

A M.E.9 mostra o aspecto dessas saliências ao microscópio eletrônico. Na M.E.9a os pontos brancos correspondem às irregularidades superiores das saliências, já observadas opticamente; notar o alinhamento das saliências junto a degraus de clivagem. A forma esférica e a existência da pequena irregularidade são evidenciadas na M.E.9b.

Na M.E.10 é evidenciado um processo de evolução dessa saliência no sentido da ruptura; o **estagio b** é o mais frequentemente encontrado.

As saliências possuem diâmetro médio da ordem de 4 microns.

Figuras esporádicas:

- a) raramente são encontrados aglomerados de pontos característicos do cristal PIE, como o mostrado na micrografia Óptica M.0.11a.
- b) um único aglomerado de irregularidades circulares foi encontrado nesta amostra, (M.E.11b) constituído, principalmente, por cavidades, sendo que saliências esféricas, parcialmente rompidas, são também observadas.

V.3.6 - Cristal PIC - ($T_c = 173 - 6^\circ\text{C}$; $E_c < 10 \text{ MeV}$)

Observa-se grande quantidade de irregularidades na superfície deste cristal, como mostram as micrografias ópticas M.0.12. A microscopia eletrônica da amostra confirmou superfície uniformemente tomada por irregularidades (M.E.13).

Maiores aumentos permitiram afirmar que estas figuras correspondem preferencialmente a cavidades esféricas como as mostradas na M.E.14.

No aglomerado da M.E.15 pode-se observar saliências em rompimento ou parcialmente rompidas (rp), cavidades com parte do material rompido, aderido ou próximo a borda do orifício (cm), e cavidades completamente formadas (c).

A M.E.16 mostra, em aumentos crescentes, uma mesma região. O aspecto circular da borda da cavidade está parcialmente alterado, observando-se um levantamento da superfície do cristal na região não circular. A pro-

ximidade entre as cavidades pode ter impedido o seu desenvolvimento uniformemente circular. Observa-se que as paredes internas da cavidade tem aspecto de degraus. Uma das cavidades está quase que completamente fechada por película pertencente a superfície do cristal.

V.4 - DISCUSSÃO

V.4.1 - Cristal Perfeito (não irradiado)

As linhas ou bandas observadas no monocristal perfeito de LiF são características típicas de deslizamento.

O plano de deslizamento no LiF é (110) e a direção de deslizamento é (110); discordâncias de cunha ("edge") e de hélice ("screw"), que apresentam as linhas de deslizamentos sobre as faces (100), podem ser observadas e distinguidas (Gilman 1956b); linhas verticais e horizontais correspondem a deslizamento em cunha; linhas diagonais, a deslizamento helicoidais

Gilman (1956a) determinou o número aproximado de discordâncias existentes em um monocristal de LiF procedente da Harshall Chemical Company :

$$4 \quad - \quad 2$$

5×10^4 discordancias/cm . Este numero tem sido confirmado, por diversos pesquisadores, em sua ordem de grandeza.

V.4.2 - Cristal P4 (radiação gama)

Radiação gama, ($F \approx 10^{17}$ fotons/cm²) com energia predominantemente menor que 3 MeV, não introduz alteração na superfície de monocristais de LiF, dentro da resolução permitida pelo microscópio eletrônico de varredura.

V.4.3 - Cristal P3B

A temperatura de irradiação deste cristal é intermediária às

temperaturas de irradiação dos cristais PIE e P1D. Mais particularmente, difere de $\sim 8^\circ\text{C}$ de PIE, diferença que, apesar de pequena, pode ocasionar grandes variações na produção de defeitos, dependendo de como se processa o aniquilamento dos danos naquele intervalo.

Entretanto, a ausência total de qualquer figura de superfície ou do tipo encontrada em PIE ou as características saliências esféricas de P1D (já observadas em PIE), impede de se considerar a temperatura de irradiação, sumariamente como a responsável pela não alteração da topografia do cristal P3B.

A fluência de neutrons a qual ficou submetido este cristal é cerca de 1,5 vez menor que as fluências empregadas nos cristais PIE, PID e P1C; essa diferença não justifica grandes alterações nas propriedades do cristal.

Como já foi colocado anteriormente, os cristais ficam totalmente negros após a irradiação com neutrons. No microscópio Óptico, em condições de iluminação intensa, observa-se diferença na coloração de P3B e dos demais cristais P1C, PID e PIE; estes últimos continuam apresentando coloração negra enquanto que P3B se apresenta vermelho escuro. Todos os cristais ficaram igualmente submetidos ao espectro de radiação gama de fundo, logo a diferença verificada na coloração deve-se, principalmente, a diferentes efeitos de ionização decorrentes da interação do LiF com neutrons. Pode-se concluir que estes processos de interação, que ocasionam ionização, foram menos frequentes em P3B que nos demais cristais.

A diferença marcante, entre este cristal (P3B) e os demais irradiados com neutrons (PIE, PID e P1C), consiste nos distintos espectros de neutrons empregados na produção de danos. O cristal P3B, envolto em cádmium, ficou sujeito ao espectro de neutrons intermediários + rápidos ($0,45 \text{ eV} < E < 10 \text{ MeV}$) enquanto que os demais foram submetidos a todo espectro de energia de neutrons.

No capítulo II.4 estimou-se a probabilidade porcentual com que neutrons, com diferentes intervalos de energia, contribuem na produção de defeitos em LiF, a partir da reação (n,a) no Li. O espectro térmico de neutrons contribui com % 94% enquanto que o espectro intermediário + rápido com ^ 6%. É pertinente lembrar que na região de neutrons intermediários + rápidos a contribuição da reação (n,ct) no Li, para a produção de defeitos, continua predominante sobre as demais interações (capítulo II.2).

O número de defeitos introduzidos no cristal P3B a partir da reação (n,a) foi portanto muito menor que nos demais cristais, onde a componente de neutrons térmicos estava presente na irradiação.

V.4.4 - Influência da Temperatura

As fluências de neutrons nos cristais PIE, P1D e P1C são da mesma ordem; a diferença entre eles está na temperatura de irradiação. A apreciação das características topográficas dos cristais será feita no sentido da verificação da influência da temperatura de irradiação nos defeitos do cristal.

Um resumo das figuras de superfície encontradas nos diversos cristais pode ser visto na tabela n9 v.I

TABELA N9 V.I

Cristal	Temp.	Figuras Típicas	Figuras Esporádicas
PIE	VL13°C	- fragmentos parcialmente deslocados - pequenos orifícios	- saliências esféricas - cavidades esféricas
P1D	^148°C	- saliências esféricas no início do rompimento	- fragmentos parcialmente deslocados - cavidades esféricas
P1C	M.73°C	- cavidades esféricas	- saliências esféricas em rompimento

Fragmentos parcialmente deslocados que ocorrem no cristal PIE, e, em frequência menor, em P1D são admitidos como bastante prováveis por Senio et al. (1957) que consideraram a necessidade de aumentos maiores de 1.000X (ou seja, o emprego de microscopia eletrônica), para sua observação.

Este autor verificou que microclivagens dependem fortemente da fluência de neutrons para uma dada T , ou seja, dependem do número de defeitos induzidos por neutrons, cuja retenção, na rede cristalina, diminui com o aumento da temperatura de irradiação. Estas considerações justificam a diminuição do número de microclivagens com o aumento de T .

Sobre a distribuição de microclivagens, ou fragmentos parcialmente deslocados, ao redor de uma área, cabe considerar que esta provavelmente corresponde a uma região de concentração de tensão, ou seja, de maior fragilidade.

A frequência de defeitos, como microclivagens, saliências e cavidades junto a degraus de clivagem, é entendida pelo fato de degraus constituírem zona de fragilidade no cristal. Lang (1964b) associa diretamente a formação de um degrau de clivagem, ao encontro da "quebra de clivagem", com discordâncias do cristal. A localização preferencial de defeitos em regiões de discordância foi verificada por outros autores como Attardo et al. (1967), Brimtiell et al. (1967), Beere et al. (1972).

São raras as saliências esféricas no cristal a $T = 113^{\circ}\text{C}$, muito frequentes a $T = 148^{\circ}\text{C}$ - quando apresentam início de rompimento - pouco frequentes a $T = 173^{\circ}\text{C}$ já que, a esta temperatura, as saliências se rompem mostrando cavidades. É evidente um processo de evolução com a temperatura, desde o aparecimento das saliências esféricas, seu rompimento, até a formação de cavidades.

A forma semi-esférica da cavidade, após o rompimento da saliência, indica que esta ou é vazia ou contém matéria na forma não sólida, caso contrário, é plausível admitir que a figura de superfície dificilmente teria a formação uniforme apresentada. Quanto à saliência, seu aspecto esfé-

rico pode ser entendido se, internamente, suas paredes estiverem sujeitas à pressão uniformemente distribuída. Cavidades microscópicas (ocas) foram observadas por Lambert e Guinier (1957a) em LiF, irradiado com neutrons, correspondendo a aglomerados de lacunas formados por difusão. Estes autores supõem forma esférica para essas cavidades. A formação de ocos provenientes de coalescimento de lacunas é bastante estabelecida (Lidiard 1971, Beerê 1972). Estas cavidades têm sido observadas ao microscópio eletrônico de transmissão em diversos materiais e apresentam dimensões da ordem de dezenas a centenas de ångstrons. Por outro lado, aglomerados de lacunas tendem a se colapsar no sentido de reunir as superfícies expostas (Thompson 1969). Este processo de aniquilamento de um oco de lacunas por colapso é totalmente contrario ao processo de rompimento por explosão observado nas micrografias eletrônicas.

A existência de bolhas líquidas dentro do LiF não pode ser explicada a partir das interações havidas com o cristal e neutrons. Despreza-se, portanto, esta possibilidade.

A conclusão a que se chegou é que bolhas de gás são formadas internamente no cristal e que sua formação depende da quantidade de defeitos induzidos por neutrons. A ausência dessas saliências ou cavidades no cristal P3B confirma que as suas formações dependem dos danos produzidos no cristal.

A observação de uma saliência esférica no cristal a $T_j=113^\circ\text{C}$, com mesmas características e com dimensões da mesma ordem que das saliências do cristal a $T. = 148^\circ\text{C}$, permite considerar possível a existência de bolhas de gás internas nesse cristal; entretanto, a pressão interna não seria suficiente nem mesmo para elevar as camadas superficiais do cristal. Constituído fontes internas de tensão, essas bolhas poderiam dar origem aos aglomerados concêntricos de fragmentos deslocados da superfície do cristal.

K temperaturas de irradiação mais elevadas (cristal PID $T_j = 148^\circ\text{C}$), a pressão interna do gas, que forma a bolha, é suficiente para elevar as primeiras camadas da superfície do cristal e iniciar pequenos rompimentos. Neste mesmo cristal, algumas bolhas atingem pressão suficiente pa-

ra provocar rompimento parcial e mesmo total da superfície.

A" temperatura $T = 173^{\circ}\text{C}$, a pressão interna do gás é tal que rompe totalmente a superfície do cristal. Certamente, nesta situação, ha escape de gas. Temperaturas mais elevadas permitem maior móbilidade dos átomos do gás no sentido de se coalescerem; por outro lado, o aumento da temperatura e consequente aumento da energia cinética do gás elevam a pressão interna da bolha.

Algumas bolhas tiveram rompimento irregular, não formando cavidades perfeitamente esféricas. Entretanto, no cristal a $T = 148^{\circ}$, foram observadas várias saliências muito próximas, algumas mesmo em coalescimento; o rompimento dessas saliências certamente deixara cavidades não perfeitamente esféricas, com bordas parcialmente circulares.

A formação da saliência esférica na superfície do cristal de LiF é facilitada pela característica de plasticidade que este cristal apresenta, notadamente, a temperaturas maiores que a ambiente (Slater 1951).

V.4.5 - Considerações Sobre a Formação de Bolhas de Gás Internamente no LiF

Os possíveis gases a serem formados internamente no LiF, decorrente de processos de interação com neutron, são:

- a) - ${}^4_2\text{He}$ e ${}^3_1\text{H}$ - decorrentes diretamente do processo de fissão.
- b) - gF - liberado da rede cristalina com a interação do neutron com o Li.

a) - Estudo sobre a formação de gases de hélio e hidrogênio em LiF irradiado foi feito extensivamente por Senio et al. (1957), para cristais irradiados a 30°C ; concluíram estes, sobre a existência de bolhas de gases, que se formam a temperaturas maiores que 600°C , e consideraram provável que, a baixas temperaturas, ambos os gases existam presos dentro do cristal irradiado.

Em situações semelhantes ($T = 55 - 15^{\circ}\text{C}$) Smallman et al. (1957) determinaram o tamanho dessas bolhas por microscopia eletrônica de transmis-

são

608 - após aquecimento a 600°C

6 u - após aquecimento por 24h a 700°C

Ambas as experiências descritas na literatura foram realizadas em condições de temperatura diferentes das empregadas nas irradiações. Constatou-se neste trabalho, -o que já era evidente na literatura,- a grande influência que a temperatura de irradiação exerce nos danos introduzidos no cristal, como a variação na mobilidade dos defeitos, expansão da rede cristalina (Senio 1957).

Em outros materiais, bolhas de He, decorrentes de processos de irradiação, têm sido estudadas ao microscópio eletrônico de transmissão como função de temperaturas de recozimento. Assim, Smith e Russell (1970) encontraram bolhas com diâmetros de 40 a 110 μ em ligas de Al-Li; fluências elevadas ($1,2 \times 10^{19}$ n/cm²) e temperatura de irradiação de 75°C produziram bolhas com diâmetros de 1.130 μ . Woodford et al (1969), estudando ligas austeníticas, ao microscópio eletrônico, determinaram diâmetros para as bolhas de gás He formadas a altas temperaturas:

$d = 75 \mu$ a 760°C

$d = 315 \mu$ a 955°C

A ausência de informações sobre a possibilidade de aglomeração de gases de hélio ou hidrogênio com dimensões de microns a temperaturas baixas (a 200°C), não permite que se considere provável que estes gases sejam os responsáveis pelas cavidades observadas.

b) - Segundo Senio et al. (1957) é evidente a evolução de flúor livre no LiF

irradiado; consideram eles que o flúor, preso em trincas ("cracks" Microscópicas da amostra, pode reagir, durante a exposição aos neutrons, com explosiva violência com a atmosfera, provocando inclusive alargamento nas cavidades microscópicas; a quebra dos cristais em processos de recozimento, sugere aumento da pressão do flúor no interior do cristal, inclusive em se tratam-

do de temperaturas de recozimento baixas.

Lambert e Guinier (1958) observaram a liberação do flúor durante a irradiação de LiF com neutrons. Segundo Lambert (1957b), o flúor se aglomera em cavidades submicroscópicas resultantes do coalescimento de lacunas.

Smith e Russel (1970, 1971) estudaram o comportamento de gases produzidos na irradiação de ligas de Al-Li com neutrons. Estes autores não fizeram referencias sobre a liberação de gas (no caso, He) durante a irradiação.

É importante ressaltar a possibilidade do flúor ser liberado a temperaturas relativamente baixas como 185°C, bem como as evidencias experimentais da liberação deste gás durante a irradiação de LiF com neutrons. Salienta-se que o aumento da pressão interna da bolha a partir do processo de reação violenta com a atmosfera, conduzindo conseqüentemente rompimentos da superfície, são compatíveis com o aspecto das cavidades encontradas nas micrografias eletrônicas.

No estágio atual deste trabalho, não se tem evidências experimentais sobre a natureza do gás que causou as cavidades, observadas nas micrografias eletrônicas. As conclusões foram baseadas nas informações encontradas na literatura.

Face as considerações feitas, o flúor é tido como responsável pela formação das bolhas observadas e sua liberação, durante a irradiação, deu origem as cavidades encontradas na superfície do cristal.

O aumento da temperatura de irradiação de 148°C a 178°C praticamente não alterou o tamanho da bolha; houve o que se poderia chamar de saturação ou esgotamento dos átomos de flúor intersticiais na rede. O aumento da temperatura contribuiu para a elevação da pressão interna do gás e conseqüente rompimento da bolha.

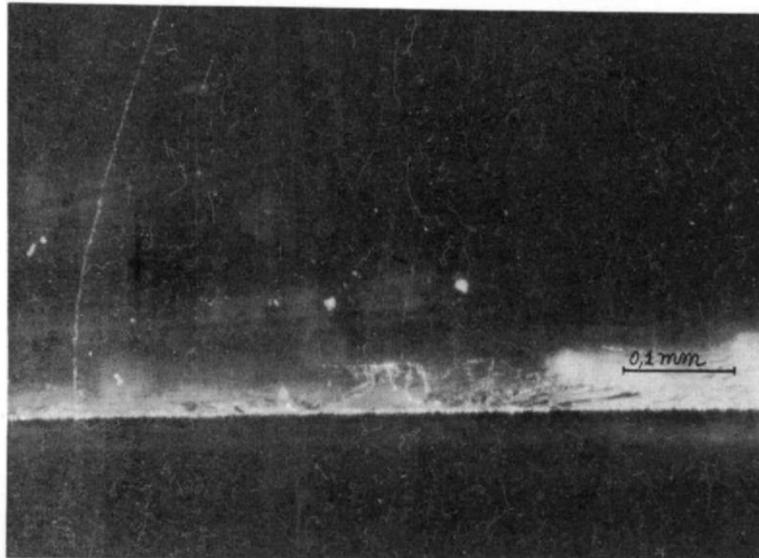
As bolhas de fludr localizam-se preferencialmente em regiões de fragilidade do cristal, concordando com observações feitas por Smith e Russel (1970, 1971) e Woodford (1969), para outros tipos de gases.

O coalescimento de bolhas de gás, visto nas micrografias eletrônicas, confirma o mecanismo de crescimento da bolha por migração, discutido por Smith e Russel (1970).

(a)

(b)

FOTOGRAFIA 1 - Difratorômetro de Raios X. a) Posição do cristal durante a medição da reflexão 200. b) Aspecto do monocromador.

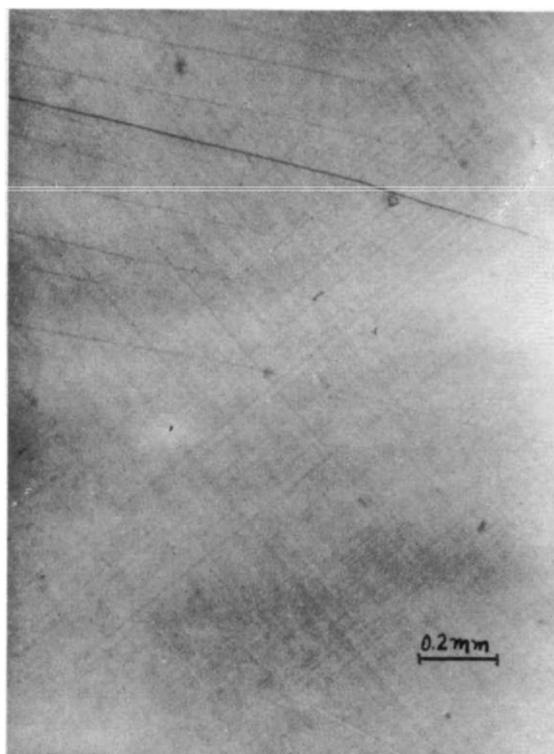


M.0.1 - Borda de monocristal perfeito (não irradiado) de LiF danificada por processo de clivagem.

(a)

(b)

2 - Aspectos de degrau ou desníveis de clivagem de monocristais de LiF recobertos com a) filme fino de ouro; b) filme fino de carbono.



(a)

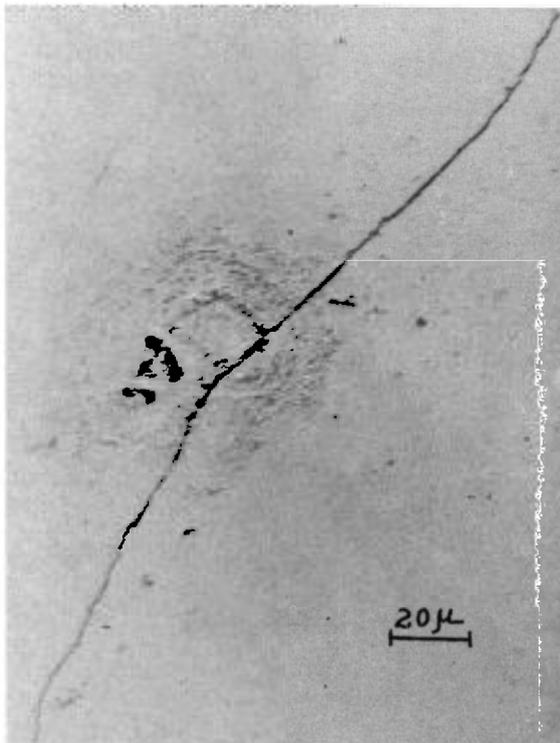
(b)

Superfície 001 de monocristal de LiF com linhas típicas de deslizamentos a) em cunha ("edge") - linhas verticais e horizontais; b) em hélice ("screw") - linhas diagonais.

(ft)

(b)

M.0.4 - Figuras típicas da superfície deste cristal; a) anéis com diâmetro médio da ordem de 20u e "pontos" menores; em b observa-se a distribuição preferencial dos "pontos" próxima a um degrau de clivagem.



(a)

(b)

M.0.5 - Anéis típicos desta superfície constituídos por aglomerados concêntricos de "pontos". As linhas observadas são degraus de clivagem.

Cristal PIE (T_i 113 C; $F_i = 1,2 \times 10$ n/cm)

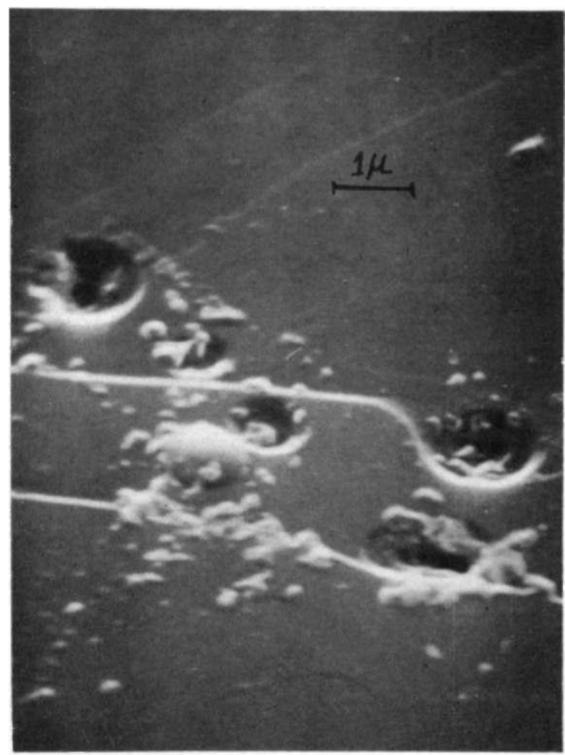
(a)

(b)

M.E.6 - Fragmentos do cristal parcialmente deslocados por clivagem ($\sim 50 \mu$), constituindo figura típica desta superfície. Em b é vista uma cavidade de C% 0,2 y) em superfície de clivagem.



(a)



(b)

M.E.7 - Figuras esporádicas desta superfície. Em a vê-se saliência esférica (5 y) com pequeno rompimento na parte superior; em b_ observa-se cavidades, com dimensões não frequentes neste cristal (0,8 y) em degraus de clivagem.

rrlotal P1F fT

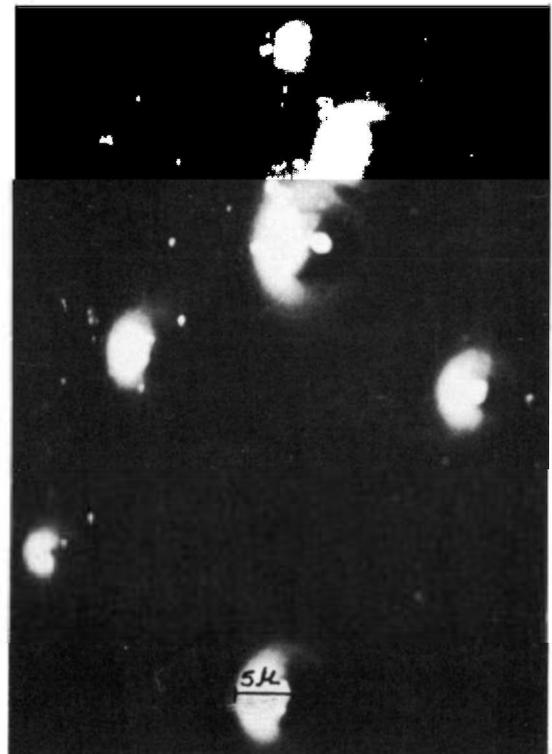
(a)

(b)

M.0.8 - a) Saliências típicas desta superfície, geralmente esféricas, com pequena irregularidade na parte superior; b) observa-se saliências esféricas excepcionalmente grandes, quase sempre coalescidas.



ia;



(b)

M.E.9 - Saliências esféricas características da superfície deste cristal. Em a observa-se a distribuição preferencial das saliências em degrau de clivagem; em b é evidenciada sua forma esférica.

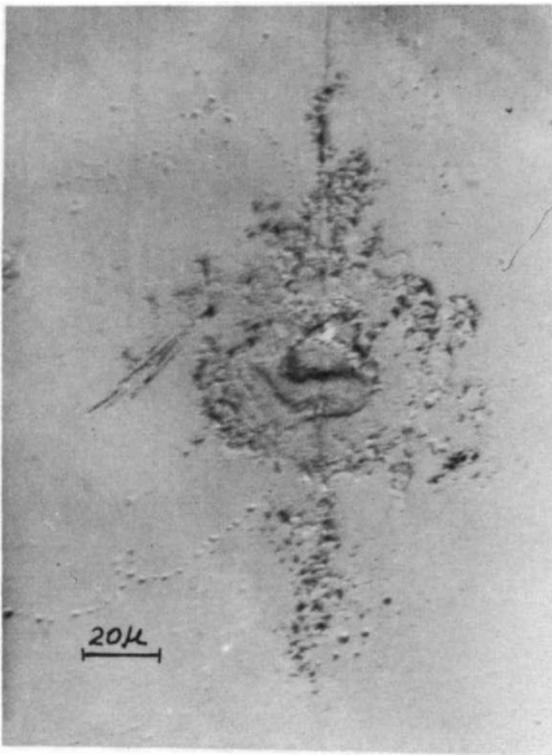
Cristal P1D (T. 148 C; $F_s = 1,2 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$)

(a)

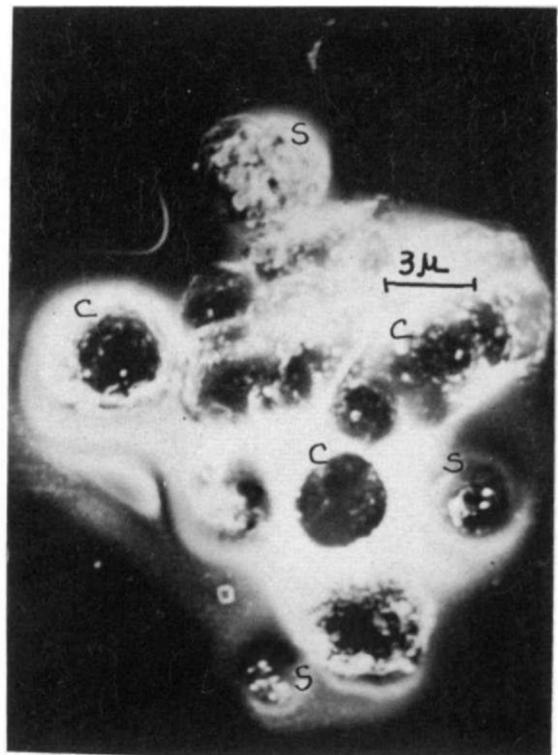
(b)

(c)

M.E.10 - Processo evolutivo da ruptura das saliências esféricas $\mathbb{N} S \mathbb{U}!$ a) início do processo; b) rompimento na região superior; c) rompimento parcial da saliência.



(a)



(b)

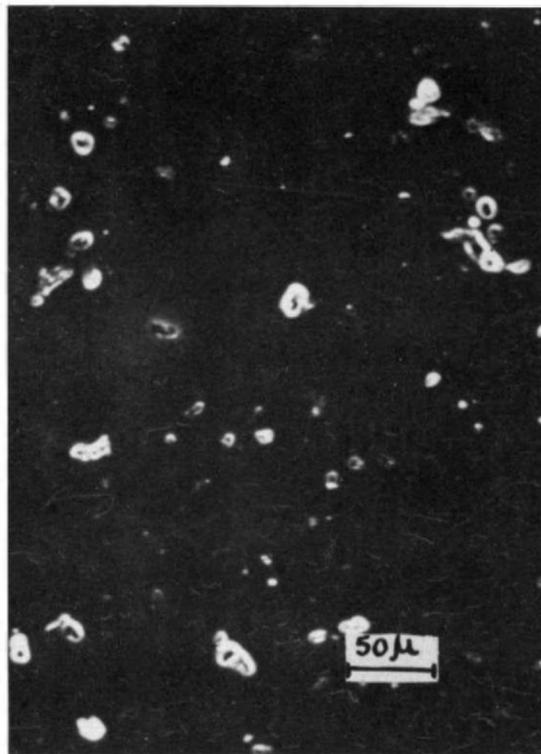
M.O.11 - Figuras esporádicas observadas neste cristal, a) aglomerados de "pontões" típicos do cristal PIE; b) aglomerado de irregularidades esféricas, principalmente cavidades (c); observa-se saliências parcialmente rompidas Cs). (übs. : b_ é M.E.)

Cristal PIO [T, = 148°C; F = 1,2 x 10¹⁸ n/cm²)

(a)

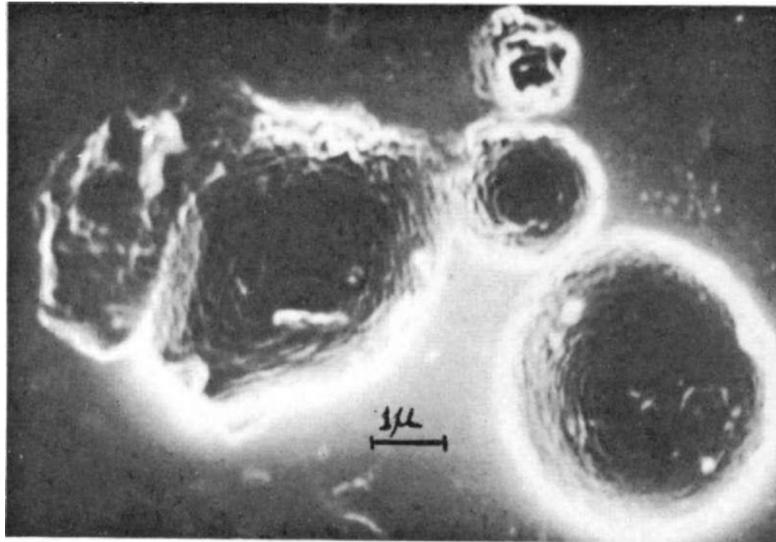
(b)

0.12 - a) Irregularidades circulares de dimensões uniformes **com** particular preferência pela localização em degraus de clivagem; b) irregularidade volteada de figuras pontuais semelhantes às observadas no cristal PIE.

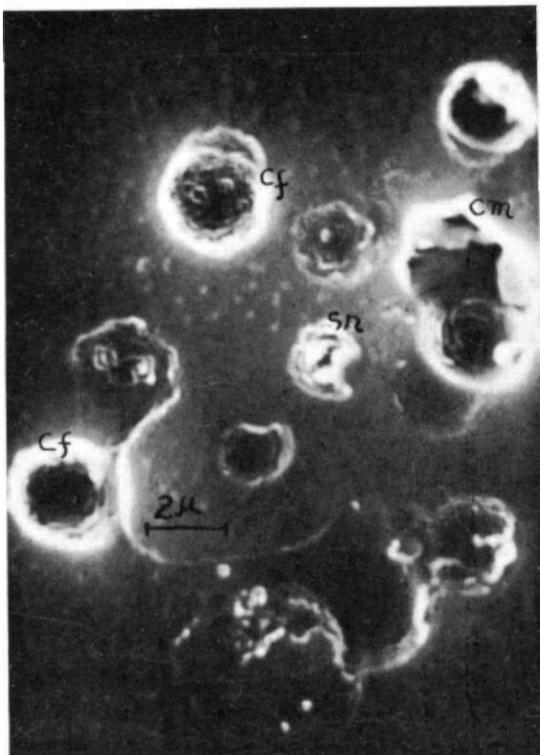


E.13 - Figuras circulares típicas deste cristal, com características de anelares.

Cristal P1C ($T_i = 173^\circ\text{C}$; $F_i = 1,2 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$)



M.E.14 - Cavidades esféricas com bordo circular típica da superfície deste cristal [V 4 u), As paredes internas das cavidades são formadas por degraus. A menor cavidade (2 u) encontra-se semiobstruída.



(a)

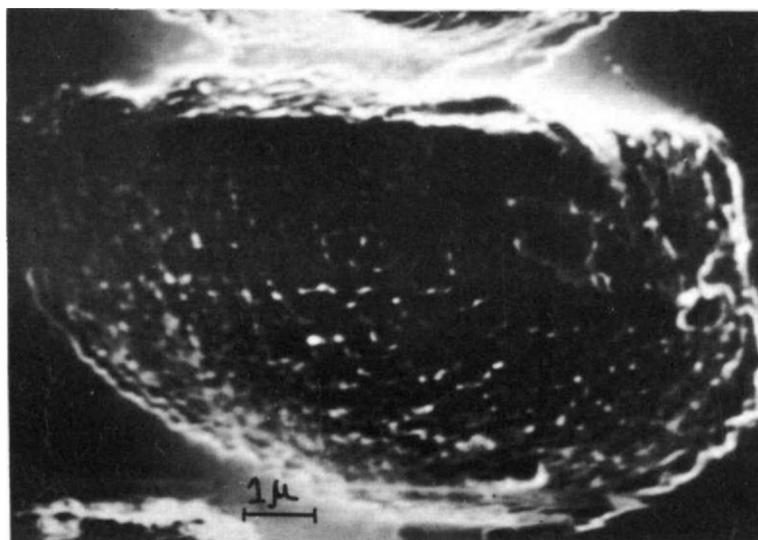


(b)

M.E.15 - a) Aglomerado de cavidades [2u a 3u) que evidencia um processo de evolução: saliências parcialmente rompidas (sr)j cavidades com o material removido da superfície ainda aderente às bordas (cm); cavidades formadas (cf); b) aumento maior mostrando o aspecto de degrau característico das paredes internas das cavidades.

Ca;

(b)



(c)

M.E.16 - Aumentos crescentes de uma mesma região da amostra onde é vista uma série de cavidades [A/ 1G u) parcialmente circulares, com paredes internas constituídas por degraus.

Cristal P1C (T = 173 Cj F[^]. 1,2 x 10 n/cm²)

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Neste trabalho pretende-se dar uma contribuição ao estudo de defeitos em monocristais de LiF irradiados com neutrons e raios gama.

As principais conclusões extraídas são:

a) - Com relação ao estudo de defeitos produzidos por irradiação com neutrons:

1 - Os cristais de LiF são preferencialmente danificados a partir da reação $\text{Li} (n,\alpha)\text{H}$ se irradiados com espectro de neutrons térmicos, intermediários, intermediários + rápidos e espectro total. Cristais de LiF irradiados com neutrons rápidos são danificados predominantemente por espalhamentos do tipo (n,n) do Li^7 . Os defeitos produzidos são diferentes em ambos os casos.

2 - Cristais de LiF, irradiados com fluências da mesma ordem, a mesma temperatura de irradiação e espectros diferentes de energia de neutrons, apresentam diferenças quanto á quantidade e tipo de defeitos. Assim Ó que irradiações sob espectro total (ou espectro térmico) a $T.^{113^{\circ}\text{C}}$

18 2

e $\Phi_n = 1,2 \times 10^2 \text{ n/cm}$ produzem defeitos estendidos (discordâncias ou "dislocations") e defeitos volumétricos (ocos, bolhas e camadas epitaxiais de Li) enquanto que irradiações com espectro intermediário + rápido, nas mesmas condições produzem defeitos pontuais. Esta última irradiação contribui com 7% para danificar o cristal enquanto que a

primeira, concorre com 93%. Essa contribuição foi calculada teoricamente e verificada experimentalmente.

Verificação da distribuição preferencial de defeitos:

O cristal PIE, irradiado com espectro total de neutrons ($T. = 113^{\circ}\text{C}$;

$$18 \quad 2 \quad 18 \quad 2$$

$F_n = 1,2 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ e $10^{18} \text{ fotons/cm}^2$) evidenciou possuir defeitos estendidos, em particular defeitos volumétricos. Os defeitos volumétricos correspondem a aglomerados de lacunas nas quais, provavelmente, os átomos livres de flúor tendem a se aglomerar. Preferencialmente esses aglomerados, na forma de ocos ou "cachos" de intersticiais, se localizam nas discordâncias, como foi verificado neste trabalho, por microscopia eletrônica de varredura.

A técnica usada de perfil de linha mostrou que os planos cristalinos são diferentemente afetados pelos defeitos. Essas modificações são devidas a tensionamento direcional do cristal. Portanto, nas conduções em que foi irradiado o cristal PIE, os defeitos não estão distribuídos uniformemente no cristal.

Nas condições de irradiação empregadas no intervalo de temperatura $T. \approx 115^{\circ}\text{C}$ a 18°C , o cristal apresenta um contínuo aniquilamento de defeitos, passando por uma situação ($T. \approx 150^{\circ}\text{C}$) de alto tensionamento interno. Como foi visto no capítulo V, os cristais irradiados a esta temperatura mostram a presença de grande número de bolhas das quais apenas algumas explodidas; o que significa que neste ponto o cristal começa a eliminar as tensões internas que sobrepõem os valores de ruptura. Entretanto, a $T. \approx 180^{\circ}\text{C}$, o cristal, no seu interior, se aproxima estruturalmente ao cristal perfeito, porém sua superfície é extremamente danificada, repleta de ocos esféricos distribuídos com preferência ao longo das discordâncias. Esses ocos são o resultado de rompimento de bolhas de flúor que ocorre entre 150° a 180°C . Constata-se portanto que, a esta temperatura, a maior parte dos defeitos formados migraram para a superfície do cristal.

5 - A técnica de perfil de linha de monocristais, pela possibilidade da análise acurada de cada reflexão individual, é promissora no estudo quantitativo de defeitos produzidos por irradiação.

- b) - Com relação ao estudo de defeitos produzidos por irradiação com gama: a técnica de perfil de linha pode detetar defeitos em LiF produzidos pelo efeito Varley.

Por outro lado, neste caso, em se tratando de defeitos pontuais, as teorias de Huang e de Cochran permitem prever as modificações que esses defeitos produzem nos perfis, o que foi perfeitamente verificado para o cristal P4. Podemos então afirmar que as predições de ambas teorias citadas são verificadas neste ponto, pelo menos qualitativamente. Uma verificação quantitativa precisaria de uma estimativa do efeito da concentração dos defeitos pontuais no perfil.

PROJETOS FUTUROS

- 1) - Técnica de Perfil de linha:
 - a) Continuação do estudo de perfil de linha como técnica promissora na determinação quantitativa de defeitos em monocristais.
 - b) Estabelecimento desta técnica para análises quantitativas de defeitos produzidos no LiF a partir do efeito Varley.
 - c) Desenvolvimento de método estatístico no sentido de determinar quantitativamente, parâmetros de assimetria do perfil.

- 2) - Microscopia eletrônica de transmissão:

Observação das plaquetas de Li formadas sobre os planos (001) do LiF, após irradiação com neutrons.

- 3) - Microscopia eletrônica de varredura:

Observação de figuras, resultantes do movimento de discordâncias no LiF irradiado com neutrons e recozido a altas temperaturas.

APÉNDICE

DETERMINAÇÃO DE FLUENCIAS

1 - Determinação de Fluencias de Neutrons

Por fluência F de neutrons entende-se o fluxo integrado no tempo, em unidade neutron/cm^2 . Por dose D de neutrons entende-se a fluência integrada na área, em unidade neutrón .

O princípio da determinação de fluencias de neutrons é simples. Entretanto, experimentalmente, surgem diversas dificuldades que acabam por tornar uma determinação de fluxo em trabalho elaborado e, em se tratando de determinações com erro abaixo de 3%, podem constituir um verdadeiro trabalho de pesquisa.

Neste trabalho o erro estimado está dentro de 5%. Mesmo para atingir esta situação são necessários cuidados como a colocação adequada dos monitores no coelho (a fim de evitar efeitos de "sombra"), como o equipamento empregado nas medições, a precisão no cálculo das exponenciais, a qualidade do monitor, e as correções diversas que se apresentam para a determinação da atividade, e outros fatores.

As determinações foram feitas a partir da atividade de monitores especiais de ativação que se relaciona com o fluxo efetivo ϕ através da expressão:

$$A_0 = \frac{A}{e^{-\lambda t}}$$

onde: $A_0 = A e^{-\lambda t}$ — atividade absoluta do nuclideo resultante na data em que terminou a irradiação.

λ = constante de desintegração

t = tempo decorrente entre o término da irradiação e a data em que se realizou a medição da atividade

σ = seção de choque para a reação que gera o radionuclideo

N_0 = numero de radionuclideos da amostra (monitor) que irão decair,

t_0 = tempo de irradiação

Os métodos para a determinação de atividade absoluta, e mesmo de fluxos, são bastante conhecidos e se encontram em livros de técnicas experimentais de física nuclear como Price (1958) e em tratados específicos como I.A.E.A. (1970). Portanto, neste anexo são apresentados os monitores empregados e as técnicas utilizadas, sem a preocupação de detalhes de como foram realizadas as medições e os princípios envolvidos.

São diversos os monitores empregados na determinação de fluxos, sendo que a dificuldade maior se concentra, justamente, na sua escolha adequada para a particular situação de fluxo.

Uma imposição que se apresentou logo de início na determinação de fluxos foi a de ter um valor de $\langle \sigma \rangle (E)$ integrado para todo o tempo t_0 de irradiação. Além do mais, não seria mesmo possível irradiações curtas na posição EIFS-35. Em consequência, reações com alta seção de choque não podem ser empregadas pois tornam o monitor extremamente ativo, impossibilitando as medições. Este problema pode ser, as vezes, contornado empregando-se amostras com N pequeno.

Outra dificuldade, de caráter experimental, é o manuseio do coelho com os monitores após a irradiação; devido a alta atividade do elemento e do coelho não é permitido o manuseio imediato desse material. O emprego.

$${}^m\text{Cd} = 10.8 - 0.4$$

A determinação do fluxo térmico, empregando-se disco de Co puro irradiado, com o reator operando a potência de 20 kW, apresentou um erro de cerca de 100% em relação ao valor médio dos fluxos determinados.

Atribuiu-se essa discrepância a incerteza na potência do reator, principalmente, e no tempo de irradiação.

b) - Determinação do fluxo de neutrons intermediários.

A densidade de fluxo intermediário é dada por:

$$\langle j \rangle(E) = K \text{ n/cm}^2 \cdot \text{seg. e V}$$

Para a determinação do fluxo ϕ^0 intermediário é necessária a determinação de K que é dada por (Price 1958c):

$$A_o \cdot \left(\frac{A_o \text{Cd}}{N \text{Cd}} \right) \cdot \left(\frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda} \right) \cdot \left(\frac{R_{\text{Cd}}}{0.45} \right) \cdot \int_{0.45}^{4^1} dE$$

onde A_o_n e N_n se referem à atividade e número de radionuclídeos da amostra envolta em cadmium.

A integral de ressonância é tabelada para o Co^{60} (Price 1958c):

$$\int_{0.45}^{4^1} dE = 49,3b$$

$$0,45 \text{ eV}$$

$$K = 1,23 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \text{ seg}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \langle \phi_r \rangle(E) dE = K \int_{\text{Cd}}^{\text{Cd}} dE$$

Adotou-se para E_{Cd} o valor 0.45 eV (Cap.II.4) e para o limite superior $E = 1 \text{ MeV}$ já que, para valores acima de 1 MeV, a contribuição desta função $\langle \phi_r \rangle(E)$ é desprezível face a função $\langle \phi_r \rangle(E)$ do espectro de fissão (Cap.II.4).

o valor determinado para ϕ foi:

$$\phi_j = 1,9 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ seg.}$$

É importante ressaltar que só foi possível a utilização do valor de ϕ para todas as determinações de atividade porque no período de aproximadamente 10 meses, verificou-se a estabilidade do valor do fluxo, através das inúmeras determinações de atividades que foram feitas.

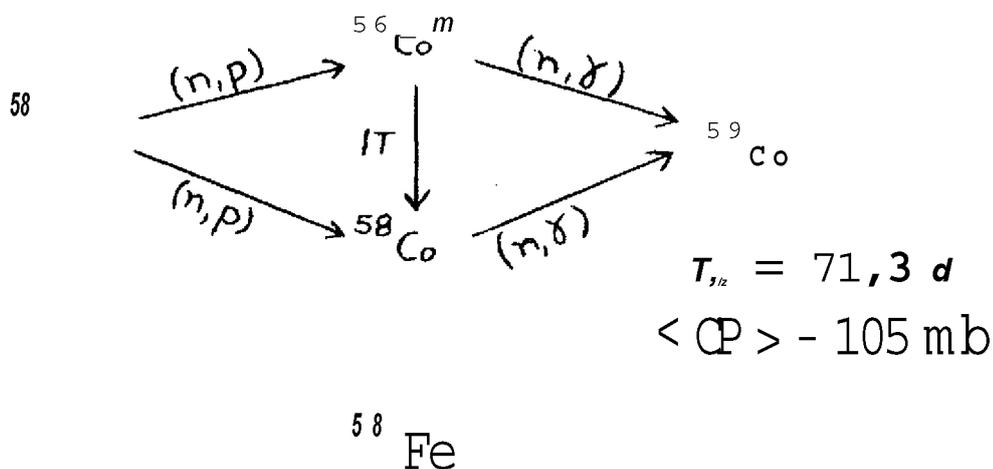
c) - Determinação do fluxo de neutrons rápidos.

Essa determinação é feita a partir da atividade de monitores limiares de ativação, ou seja, a partir da atividade decorrente de reações que ocorrem somente acima de um determinado valor de energia de neutrons.

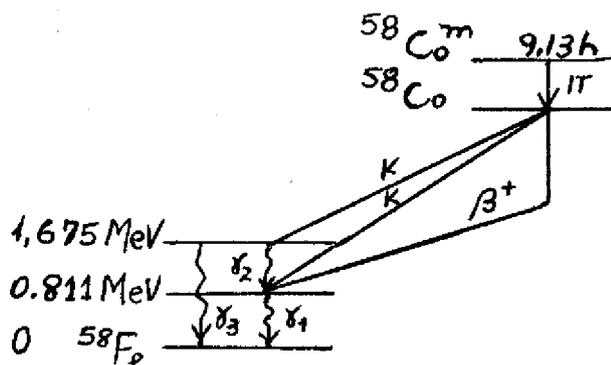
Empregou-se, indistintamente, dois monitores, ambos da Agência Internacional de Energia Atômica e as medidas da atividade foram feitas relativamente a fontes calibradas Juntamente fornecidas com os monitores.

As medições foram feitas no sistema 47r3>tomando-se o particular cuidado na manutenção da geometria.

Monitor de Mi - A reação de interesse é:



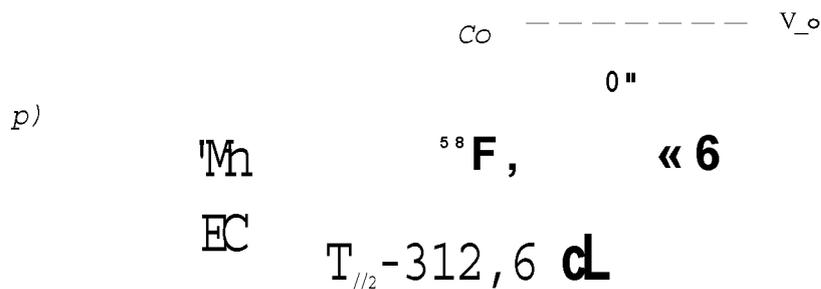
é o esquema de desintegração:



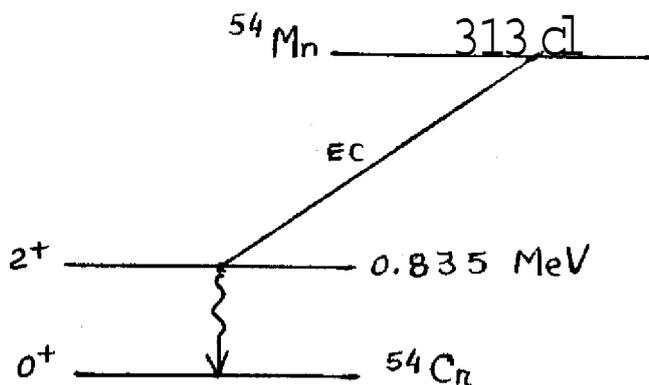
O nTquel (puro) se encontra na forma de disco ($\phi = 10$ mm, de espessura $e = 0,05$ mm) e na forma de fio ($\phi = 0,125$ mm e comprimento $i = 10$ mm)

O nTquel se mostrou um Ótimo monitor devido a meia vida longa, devido a atividade que apresenta após a irradiação com 8h e a facilidade na determinação da atividade relativa. A correção para "queima" ("burn up") de ^{58}Co e $^{58}\text{Co}^m$ foi feita e resultou desprezível.

Monitor de Fe:As reações de interesse são:



e o esquema de desintegração:



O ferro (puro) se encontra na forma de disco idêntico ao de nTquel.

A atividade após a irradiação apresenta um valor razoável para as medições e a meia vida do ^{54}Mn é bastante grande. Entretanto este monitor apresenta a desvantagem de que, na amostra de ferro, são produzidos simultaneamente o ^{59}Fe pelos neutrons térmicos, através da reação $^{58}\text{Fe} (n,p) ^{59}\text{Fe}$, e a seguir, através de uma segunda reação, o ^{60}Co .

A utilização deste monitor requer elaboradas medidas na determinação da atividade. Empregou-se o analisador multicanal para obter a atividade do ^{54}Mn (Kohler 1971).

Ha a necessidade da calibração dos canais em energia pois a discriminação é feita em termos de energia. É necessária a determinação da atividade de fonte padrão de ^{59}Fe para eliminar o pico indesejável do ^{60}Co que se sobrepõe ao do ^{54}Mn .

2 - Estimativa de fluências de raios gama

O objetivo deste item é a determinação da ordem de grandeza da fluência de gama (fluxo integrado no tempo) ao qual ficaram submetidos os cristais de LiF.

A estimativa de fluências de raios gama está baseada em trabalhos anteriores (Penteado 1972) onde foi feito um levantamento do fluxo de gama no caroço do reator IEA-RI. Esse levantamento foi feito através do emprego de um calorímetro, em núcleo de grafite, capaz de se aquecer sob a influência da radiação.

O fluxo de gama é dado por:

$$\dot{\phi} = 4,25 \times 10^8 \text{ u, rep/h}$$

onde ϕ (watt/gr) é um fator que depende da particular posição no caroço do reator.

Durante as medições de Penteadó(1972) a configuração do caroço do reator correspondia ao arranjo 66, um pouco diferente da situação em que se irradiou os cristais.

Como o objetivo era a determinação da ordem de grandeza da fluência de gama, considerou-se satisfatória a opção de um valor de ϕ^{γ} que correspondesse a posição mais semelhante à EIFS-35A no arranjo 88. O valor escolhido para ϕ_{γ} :

$$\phi_{\gamma} = 0,22 \text{ watt/gr}$$

logo: $\phi_{\gamma} = 0,935 \times 10^8 \text{ rep/h}$

como: $1 \text{ rep/h} = 0,93 \text{ rad/h}$

$$\phi_{\gamma} = 87 \times 10^6 \text{ rad/h}$$

O tempo de irradiação médio é de $306 \times 10 \text{ seg.}$ logo:

$$F_{\gamma} = 10^{12} \text{ rad}$$

2 _

A mudança da unidade de "rad" para "fotons/cm²" e feita através de "R" e ambos os correicionamentos são feitos em termos de espectro de energia. Como este não é conhecido, baseou-se nas conclusões do capítulo II.3 sobre o provável espectro de radiação gama no caroço do reator, e admitiu-se o intervalo 1-2 MeV como o correspondente aos valores mais prováveis de energia, inclusive na situação do reator desligado.

Para a liga Ni-Ni-Cr constituinte do termopar do calorímetro e para o intervalo de energia de 1 a 2 MeV:

$$D(\text{rad}) = 0,877 \frac{P_{\text{m}}^{(H)}}{V_{\text{a}}^{(-)} r} \quad (\text{xR}) \quad (\text{Morgan 1968})$$

onde $(-)_m$ - $5 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ (Rockwell 1956)

portanto: $D(\text{rad}) = 0,877 \cdot 1 \cdot (xR)$

$$xR = \frac{D \cdot 3600}{Q} = 99 \times 10^3 \text{ mR/h}$$

Para o intervalo de energia de 1 a 2 MeV (Hehl 1961)

$$\Phi_Y = \frac{99 \times 10^3 \text{ f/h}}{3 \times 10^{12}} = 3 \times 10^{12} \text{ fotons/cm}^2 \cdot \text{seg}$$

$$F_Y \sim 10^{18} \text{ fotons/cm}^2$$

Camargo (1972) fez um levantamento do decaimento do fluxo de gama, em função de Φ_Y e do tempo, após o reator ser desligado. A partir desse gráfico foi possível estimar a fluência de raios gama a qual ficou sujeito o cristal P4.

Dado o longo tempo de irradiação (16 horas) a parte inicial da curva de decaimento praticamente não influenciou no cálculo da área total.

$$\omega_Y = 0,01$$

logo $\Phi_Y = 4,25 \times 10^8 \text{ rep/h} = 3,95 \times 10^8 \text{ rad/h}$

e $F_Y \sim 10^{11} \text{ rad}$

ou $\Phi_Y = 1,5 \times 10^{12} \text{ fotons/cm}^2 \cdot \text{seg}$

$$F_Y \sim 10^{17} \text{ fotons/cm}^2$$

BIBLIOGRAFIA

1. AFANAS'EV, A.M. e KOHN, V.G. - Acta Cryst. A27, 1971 , 421.
2. ARNDT, U.W. e WILLIS, B.T.M. - "Single Crystal Diffractometry". Cambridge At the University Press, 1966a, p.184.
3. ARNDT, U.W. e WILLIS, B.T.M. - "Single Crystal Diffractometry". Cambridge At the University Press, 1966b, p.190.
4. ATTARDO, M.J. e GALLIGAN, J.M. - J.Appl.Phys.38, 1967, 418.
5. AZIROFF, L.V. - "Elements of X-ray Crystallography". McGraw-Hill Book Company, 1968a, p.552.
6. AZAROFF, L.V. - "Elements of X-ray Crystallography". McGraw-Hill Book Company, 1968b, p.557.
7. BAME, S.J. e CUBITT, R.L. - Phys.Rev, VK. 1959, 1580.
8. BARAN, Z., BAZIN, J. BLOCH, J. e ACCARY, A. - J.Nucl.Mat. 38, 1971 , 67.
9. BEERE, W e REYNOLDS, G.L. - Acta Cryst. 20, 1972, 845.
10. BERGMAN, A.A. e SHOPIRO, F.L. - Sov.Phys.Jetp 1961 , 895.
11. BILLINGTON, D.S. e CRAWFORD Jr., J.H. - "Radiation Damage in Solids" - Princeton University Press 1_6, 1961a,p.77.
12. BILLINGTON,D.S. e CRAWFORD Jr., J.H. - "Radiation Damage in Solids" - Princeton University Press 16, 1961b, p.97.

13. BILLINGTON, D.S. e CRAWFORD Jr., J.H. - "Radiation Damage in Solids" - Princeton University Press - 16, 1961c, p.80.
14. BINDER, D. e STURM, W.J. - Phys.Rev. 96, 1954, 1519. }
15. BINDER, D. e STURM, W.J. - Phys.Rev.-99, 1955, 603. }
16. BORGONOVI, G. e VINHAS,L. - Em vias de publicação nos "Informes" do I.E.,".
17. BRAGG, W.L. - Proc. Phys. Soe. 52, 1940, 54.
18. BRIMTIALL, J.L. e MASTEL - J.Appl.Phys. 38, 1967, 3027.
19. BROGREN, G. - Acta Cryst., A25, 1969, 111.
20. BURGES, J.M. - Proc.Phys.Soe. 52, 1940, 23.
21. CATICHA.S.-Trabalho não publicado (1968).
22. CESAR, M.T.F. - Tese de mestrado - Escola Politécnica -USP- 1970.
23. CHRISTY, R.W. , JOHNSON, N.M. e WILBARY, R.R. - J.Appl.Phys., 38 1967,2099.
24. DARWIN, CG. - Phil.Mag. 27, 1914a, 315.
25. DARWIN, CG. Phil.Mag. 27, 1914b, 675.
26. DARWIN, CG. - Phil.Mag. 43, 1922, 800.
27. DAYTON, D.I.E., PETTUS, W.G. - Nucleonics, 55, 1957, 86.
28. DENNE, W.A. - Acta Cryst. A26, 1970, 456.
29. DIENES, G.I. e VINEYARD, G.H. - "Radiation Effects in Solids" - Interscience Publishers, Inc., N.Y., 1957, p. 15.
30. ELLIOTT, D.J. e TOWNSEND, P.D. -Phil.Mag., 23, 1971, 249.
31. FISHER, J.C, JOHNSTON, W.G., THOMSON, R e VREELAND, Jr., T. - "Dislocations and Mechanical Properties of Crystals" - John Weley & Son, Inc. N.Y. - Cap.I
32. FRIEDEL, J. - "Dislocations" - Addison - Wesley Publishing Company, Inc. 1964.

33. GANGULEE, A. - J.Appl.Cryst. 3 1970,, 272.
34. GANGULEE, A. - Acta Cryst., A27, 1970b, 578
35. GAY, P., HIRSCH, P.B. e KELLY, A. - Act. Met.,j_, 1953, 315.
36. GILMAN, J.J. e JOHNSTON, W.G. e SEARS, G.W. - J.Appl.Phys. 29, 1958a, 747.
37. GILMAN, J.J. e JOHNSTON, W.G. e SEARS, G.W. - J.Appl.Phys. 29, 1958b, 877.
38. GILMAN, J.J. e JOHNSTON, W.G. - J.Appl.Phys. 27, 1956a, 1018.
39. GILMAN, J.J. e JOHNSTON, W.G. - "Dislocations and Mechanical Properties of Crystals" - John Wiley & Son, Inc., N.Y. 1956b, p. 116.
40. GUINIER, A. - "X-ray Diffraction" - W.J.Freeman and Company - 1963.
41. GUINIER, A. - "Theorie et Techniques de la Radiocristallographie" - Dunod, Paris, 1956, p. 164.
42. GUINIER, A. e DEXTER, D.L. - "X-Ray Studies of Materials" - Interscience Publishers - John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963
43. GRUBER, B. - "Theory of Crystal Defects - Proceedings of the Summer School held in Hrazang in September 1964 - Academic Press, N.York.
44. HANAFEE, J.E. e RADCHIFFE, V. - J.Appl. Phys. 38, 1967, 4284.
45. HAWORTH, W.L., DAVIS, L.A. e GORDON, R.B. - J.Appl. Phys., 39, 1967, 3818.
46. HEHL, W.S.C. - CNEN-Z-EN, 1961, 156.
47. HUANG, K. - Proc.Roy. Soc. - A190, 1947, 102.
48. HUGHES, D.J. - "Pile Neutron Research" - Addison Wesley - Publishing Company, Inc., - 1953a, p. 104.
49. HUGHES, D.J. - "Pile Neutron Research" - Addison Wesley - Publishing Company, Inc., 1953b, p.6.
50. HUGHES, D.J. - "Pile Neutron Research" - Addison Wesley - Publishing Company, Inc., 1953c, p. 58.
51. I.A.E.A - "Neutron Fluence Measurements" - Technical Reports Series n9

- 107 - International Atomic Energy Agency, Vienna, 1970.
52. I.A.E.A. - "Theory of Imperfect Crystalline Solids: Trieste Lectures 1970".
International Atomic Energy Agency, Vienna, 1971.
53. IMAKUMA, K. - Tese de doutoramento a ser apresentada no Instituto de Física da USP. 1972.
54. IVES, M.B. e RAMACHANDRAM, T.R. - J.Appl.Phys. 38, 1967, 2121.
55. OONAS,
56. KEATING, D.T. - Phys.Rev.-1955, 832.
57. KHEIKEV, D.M. - Acta Cryst.-A25, 1969, 82.
58. KOHLER, W. - IAEA/RL/10, 1971.
59. LAOELL, J. PARRISH, W. e TAYLOR, J. - Acta Cryst. A1_2, 1959, 561.
60. LADELL, J. - Acta Cryst. A14, 1961, 47.
61. LAMBERT, M. e GUINIER, M.A. - Comptes rendus - 244. 1957a, 2791.
62. LAMBERT, M. e GUINIER, M.A. - Comptes rendus - 245, 1957b, 526.
63. LAMBERT, M. e GUINIER, M.A. - Comptes rendus - 24_, 1958, 1678.
64. LANG, S. - "Dislocations" - Pergamon Press, N.Y., 1964a, p. 15.
65. LANG, S. - "Dislocations". - Pergamon Press, N.Y., 1964b, p. 321.
66. LANG, S. - "Dislocations". - Pergamon Press, N.Y., 1964c, p. 101.
67. LAORITSEN, T. e AJZEMBERG-SELOVE, F. - Nucí.Phys. 78, 1966, 1.
68. LIDIYD, A.B. - "Theory of Imperfect Crystalline Solids: Trieste Lectures 1970" - International Atomic Energy Agency, Vienna, 1971, 339.
69. MacKENZIE, J.K. e MASLEN, V.M. - Acta Cryst. A24, 1968, 628.
70. MAFRA, Y.O. - Tese de Mestrado - Escola Politécnica da USP. - 1969.
71. MAHAUX, C. e ROBAYE, G. - Nucí.Phys., 74, 1965, 161.

72. MAYER, G., PERIO, P., GIGON, J. e TOURNAIRE, M. - "Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy". 7, 1955, 647.
73. MORGAN, K.Z. - "Principles of Radiation Protection" - John Wiley & Sons, Inc., 1968, p. 133.
74. MOURA, L.P. - Tese de doutoramento apresentada a Universidade de Campinas, 1969.
75. MURRAY, R.B. e SCHMITT, H.W. - Phys.Rev. VL5, 1959, 1707.
76. NEWTON - Acta Cryst. A27, 1964, 578.
77. PAN, S'K e WEIL, R. - Acta Cryst. A27, 1971, 578.
78. PARRISH, W. e WILSON, A.J.C. - "International Tables for X-ray Crystallography" - Vol.II, Section 4.7. 1959.
79. PATHAK, P.D. e VASAVADA, W.G. - Acta Cryst. A28, 1972, 30.
80. PIKE, E.R. e LADELL, J. - Acta Cryst., 14, 1961, 53.
81. PRICE, W.J. - "Nuclear Radiation Detection" - McGraw-Hill Book Company, Inc. N.Y., 1958a, p.39.
82. PRICE, W.J. - "Nuclear Radiation Detection" - McGraw-Hill Book Company, 1958b, p. 38.
83. PRICE, W.J. - "Nuclear Radiation Detection" - McGraw-Hill Book Company, 1958c, p. 283.
84. PENTEADO F9, A.C. - "Irradiações no Reator e Cálculos de Ativação" - enviado para publicação nos "Informes" do IEA-SP. 1972.
85. RACHINGER, W.A. - J.Sci.Inst. 25, 1948, 254.
86. RAMACHANDRAN, T.R. e IVES, M.B. - J.Appl.Phys., 38, 1967, 3675.
87. ROCKWELL, T. - "Reactor Shielding Design Manual" - D.Van Nostrand Company, Inc. - 1956, p. 462 e 463.
88. SABINE, T.M. - Acta Cryst., 21, 1966, 882.

89. SCHWARZ, S., STRÖMBERG, L.G. e BERGSTRÖM, A. - Nucl. Phys., 63, 1965, 593.
90. SEEGER, A. - "Theory of Crystal Defects - Proceeding of the Simmer School held in Hrazany in September" - Academic Press, N.Y., 1964 - p.343.
91. SEGRE, E. - "Experimental Nuclear Physics" - Vol.11., John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1961, p. 507.
92. SENIO, P. e TUCKER Jr., C.W. - KAPL-1727,1957.
93. SLATER, J.C. - J.Appl.Phys. 22, 1951. 237.
94. SMALLMAN, R.E. e WILLIS, B.T.M. - Phil.Mag. 2, 1957, 1018.
95. SMITH, J.O. e RÜSSEL, B. - a.Nucl.Mat. 35 1970, 137.
96. SMITH, J.O. e RÜSSEL, B. - J.Nucl.Mat. 38, 1971, 1.
97. SPALT, H. e PEISL, H.I. - J.Appl. Cryst. 4, 1971, 423.
98. STEHN, J.R., GOLDBERG, M.D., MAGUONO, B.A. e WIENER-CHASMAN, R. - BNL-325, 1964.
99. THOMPSON, M.W. - "Defects and Ratiation Damage Metals" - Cambridge at the University Press, 1969, 48.
100. TROUBETZKOY, E. e GOLDSTEIN, H. - ORNL-2904, 1961.
101. WARREN, B.E. - "X-Ray Diffraction" - Addison Wesley Publishing Company, 1969.
102. WILSON, A.J.C. - Acta Cryst. 23, 1967, 888.
103. WOHOFISKY, O. e WAIDELICH, W. - J.Appl.Crys. 4, 1971, 423.
104. WOODFORD, D.A., SMITH, J.P. e MOTEFF, J. - J.Nucl.Mat.29, 1969, 103.
105. YOSHITO, A. e YONEDA, Y. - Jap.J.Appl.Phys. VI» 1972, 1090.
106. YOUNG, R.A., GERDES, R.J. e WILSON, A.J.C. - Acta Cryst.A22, 1967, 155.
107. YOUNG, R.A. - Acta Cryst.A25, 1969, 55.
108. ZACHARIASEN, W.H. - "Theory of X-Ray Diffraction in Crystals. - Dover Publications, Inc., New York, 1945.

E R R A T A

BIBLIOGRAFIA

- 23a. COCHRAN, W. - Acta Cryst., 9, 1956a, 259.
- 23b. COCHRAN, W. - Acta Cryst., 9, 1956b, 941.
- 23c. COCHRAN, W. - Acta Cryst., 9, 1956c, 944.
- 32a. FRIEDEL, J. - "Dislocations" - Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1964a, p.15.
- 32b. FRIEDEL, J. - "Dislocations" - Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1964b, p.320.
- 57a. KILLEAN, R.C.G., LAWRENCE, J.L. e SHARMA, V.C. - Acta Cryst A28, 1972, 405.
- 67a. LAWRENCE, J.L. - Acta Cryst. A28, 1972, 400.
- 77a. PARRISH, W., TAYLOR, J. e MACK, M. - "X-Ray Analysis Papers Centrex Publishing Company - Eindhoven - 1965, p.161.
105. YOSHITO, A. e YOSSEDA Y. - 1er: AKASHI, Y. e YOSSEDA, Y.