

PMT3540 - Aula 4 - Difusão assistida por irradiação e Segregação Induzida por Irradiação

Cláudio Geraldo Schön

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

19 de setembro de 2018

Difusão pelo mecanismo de lacunas

Normalmente, somente lacunas isoladas são disponíveis para migração.

$$D_a^I = f_I D_I c_I$$

- f_I : fator de correlação (depende do mecanismo de migração)
- D_I : difusividade da lacuna
- c_I : concentração de lacunas

Difusividade total

Na cascata de dano outros defeitos são disponíveis:

$$D_a = f_I D_I c_I + f_i D_i c_i + f_{2I} D_{2I} c_{2I} + \dots$$

- intersticiais: f_i, D_i, c_i
- pares de lacunas: f_{2I}, D_{2I}, c_{2I}

Balanço na produção/aniquilação de defeitos

- Produção de defeitos → cascata de dano
- Aniquilação
 - Direta ($I + i \rightarrow \emptyset$)
 - Indireta (com sumidouro: núcleos de discordâncias, contornos de grão, superfícies livres (e poros), ...)

Equações de balanço

$$\begin{cases} \frac{dc_l}{dt} = K_0 - K_{il}c_i c_l - K_{ls}c_l c_s + \nabla \cdot D_l \nabla c_l \\ \frac{dc_i}{dt} = K_0 - K_{il}c_i c_l - K_{is}c_i c_s + \nabla \cdot D_i \nabla c_i \end{cases}$$

- K_0 : taxa de produção de defeitos (deslocamentos)
- K_{il} : taxa de recombinação
- K_{ls} : taxa de combinação de lacunas e sumidouros
- K_{is} : taxa de combinação de intersticiais e sumidouros

o último termo se refere ao divergente dos defeitos, que é importante quando os sumidouros não são localizados.

Modelo simplificado

- 1 metais puros, não há correlação, $f = 1$.
- 2 concentração de sumidouros e sua ação, são constantes (não saturam)
- 3 outras reações entre defeitos (formação de pares de lacunas, por exemplo), são ignoradas
- 4 aniquilação de intersticiais e lacunas com sumidouros são equiprováveis
- 5 difusividades são constantes
- 6 equilíbrio térmico é ignorado

Modelo simplificado

Definições

Definimos r_{ij} , r_{is} e r_{ls} como $D_j \gg D_l$:

$$K_{ij} = 4\pi r_{ij} (D_l + D_j) \approx 4\pi r_{ij} D_j$$

$$K_{ls} = 4\pi r_{ls} D_l$$

$$K_{is} = 4\pi r_{is} D_i$$

Assim, em geral, $K_0 \gg K_{ij} > K_{is} \gg K_{ls}$. Assim, diferentes escalas de tempo para cada processo de criação/aniquilação.

Modelo simplificado

Solução

As equações diferenciais de balanço são não lineares, mas a diferença de escala de tempo permite que certos trechos da solução sejam conhecidos. Por exemplo, no início (tempos muito curtos) as concentrações estarão dominadas pelo termo K_0 , com $c_i = c_j = c$, portanto:

$$\frac{dc}{dt} = K_0 \Rightarrow c(t) = K_0 t$$

onde usamos a condição de contorno:

$$\lim_{t=0} c = 0$$

Solução

Segundo nível

Numa segunda etapa, nós introduzimos o termo de aniquilação dos pares de Frenkel:

$$\frac{dc}{dt} = K_0 - K_{ij}c^2$$

A solução analítica é:

$$c(t) = \sqrt{\frac{K_0}{K_{ij}}} \tanh\left(\sqrt{K_0 K_{ij}} t\right)$$

Como $\lim_{x \rightarrow \infty} \tanh(x) = 1$, podemos notar que há um estado estacionário estável para tempos longos:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} c(t) = c_0^{ss} = \sqrt{\frac{K_0}{K_{ij}}}$$

Este estado estacionário significa apenas que após um certo tempo a taxa de criação de defeitos é compensada pela taxa de aniquilação.

O argumento da tangente hiperbólica também define um tempo característico, $\tau_{ij} = \left(\sqrt{K_0 K_{ij}}\right)^{-1}$, que gera uma escala de tempo para o processo de recombinação. Tempos dessa ordem são necessários para que o estado estacionário se estabeleça.

Solução

terceiro nível

Numa próxima etapa consideramos a aniquilação dos intersticiais em seus sumidouros (intersticiais iniciam antes, pois sua mobilidade é maior que a das lacunas),

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dc_I}{dt} = K_0 - K_{II}c_Ic_I \\ \frac{dc_i}{dt} = K_0 - K_{II}c_Ic_I - K_{IS}c_Ic_S \end{array} \right.$$

Como o termo de sumidouro afeta apenas os intersticiais, a sua concentração agora irá se diferenciar da concentração de lacunas (que irá aumentar, pois agora o número de intersticiais disponíveis para aniquilação diminui). Soluções analíticas agora se tornam muito difíceis, mas podemos encontrar soluções aproximadas para estados estacionários e tempos característicos.

Para tempos próximos a $\tau_{IS} = (K_{IS}c_S)^{-1}$ (início da diferenciação das concentrações):

$$c_I = \sqrt{\frac{K_0 K_{IS} c_S t}{K_{II}}} = c_0^{SS} \sqrt{K_{IS} c_S t}$$

$$c_i = \sqrt{\frac{K_0}{K_{II} K_{IS} c_S t}} = c_0^{SS} \left(\sqrt{K_{IS} c_S t} \right)^{-1}$$

Solução

Quarto nível

Introduzindo agora o termo de aniquilação de lacunas nos sumidouros:

$$\begin{cases} \frac{dc_I}{dt} = K_0 - K_{II}c_Ic_I - K_{IS}c_Ic_S \\ \frac{dc_i}{dt} = K_0 - K_{II}c_i c_i - K_{IS}c_i c_S \end{cases}$$

Temos agora o estabelecimento de um novo estado estacionário (no tempo característico $\tau_{IS} = (K_{IS}c_S)^{-1}$):

$$c_I^{SS} = -\frac{K_{IS}c_S}{2K_{II}} + \left[\frac{K_0 K_{IS}}{K_{II} K_{IS}} + \frac{K_{IS}^2 c_S^2}{4K_{II}^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$c_i^{SS} = -\frac{K_{IS}c_S}{2K_{II}} + \left[\frac{K_0 K_{IS}}{K_{II} K_{IS}} + \frac{K_{IS}^2 c_S^2}{4K_{II}^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Solução

Quarto nível

Introduzindo agora o termo de aniquilação de lacunas nos sumidouros:

$$\begin{cases} \frac{dc_l}{dt} = K_0 - K_{il}c_i c_l - K_{ls}c_l c_s \\ \frac{dc_i}{dt} = K_0 - K_{il}c_i c_l - K_{is}c_i c_s \end{cases}$$

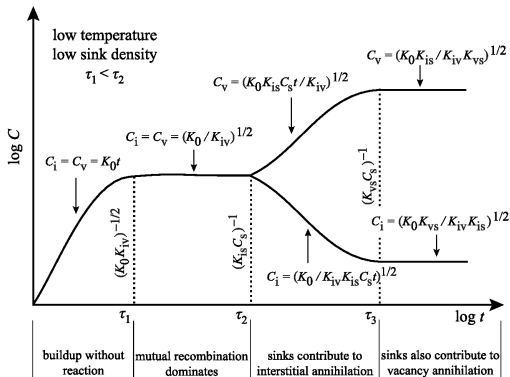
Para $c_s \approx 0$:

$$c_l^{ss} \approx \left(\frac{K_0 K_{js}}{K_{il} K_{ls}} \right)^{\frac{1}{2}} = c_0^{ss} \left(\frac{K_{js}}{K_{il}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$c_i^{ss} \approx \left(\frac{K_0 K_{js}}{K_{il} K_{is}} \right)^{\frac{1}{2}} = c_0^{ss} \left(\frac{K_{il}}{K_{is}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

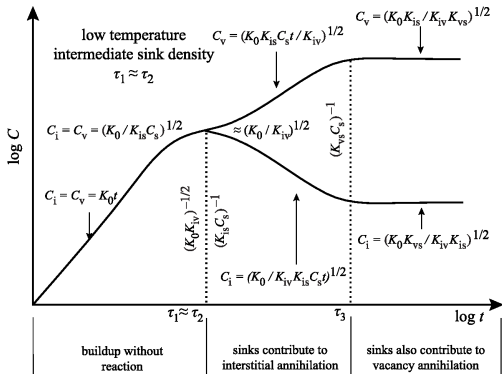
Casos especiais

Baixa densidade de sumidouros:



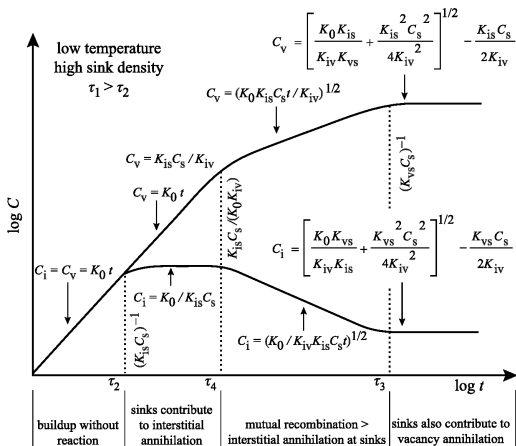
Casos especiais

Média densidade de sumidouros:



Casos especiais

Alta densidade de sumidouros:



Difusão assistida por irradiação

Lembrando:

$$D_a = c_I D_I + c_i D_i$$

e, como Was ressalta, no estado estacionário (de produção de defeitos) o mesmo número de lacunas e intersticiais é criado e aniquilado globalmente, assim:

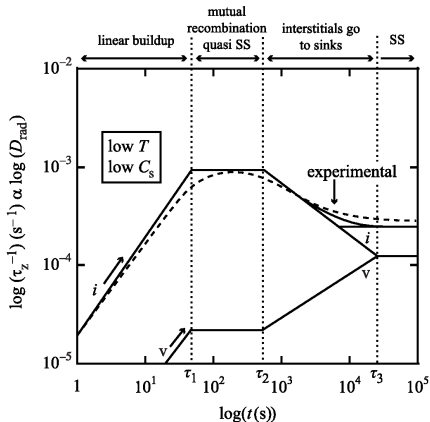
$$D_i c_i = D_I c_I$$

Assim, lacunas e intersticiais contribuem igualmente para o aumento de difusividade.

Exemplo

Atrito interno em Ag – 30% Zn

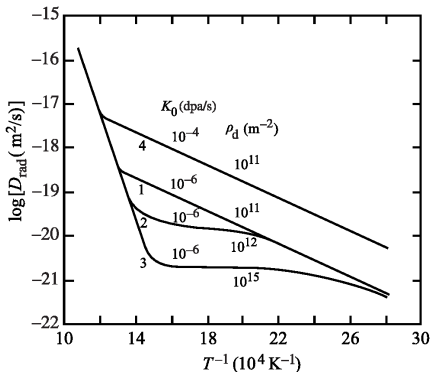
Irradiado a 40°C com elétron (2.5 MeV e fluxo $3,7 \times 10^{15} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Medidas de atrito interno (proporcional à difusividade).



Exemplo

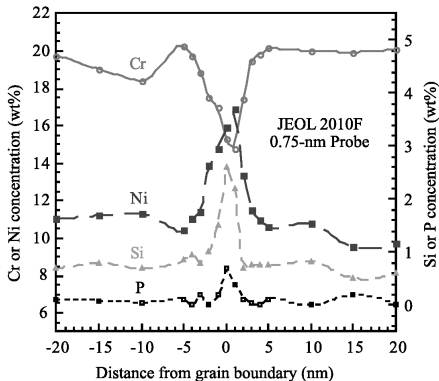
Cu (autodifusão), encruado

Autodifusão em cobre irradiado (calculado), em função do nado e da densidade de discordâncias (densidade de sumidouros).



Segregação induzida por irradiação

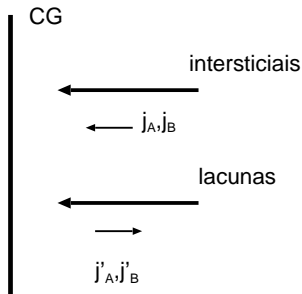
Irradiado em reator LWR, “vários” dpa.



Origem do fenômeno

- Radiação produz defeitos (lacunas e intersticiais)
- Esses defeitos migram para sumidouros
- A maioria desses sumidouros são localizados espacialmente (discordâncias, contornos de grão)
- Isso leva a um fluxo de defeitos em direção a esses sumidouros
- Se houver preferência por uma determinada espécie atômica, isso resultará em transporte macroscópico de matéria

Fluxos



O gradiente de composição gerado causa, ele mesmo, um fluxo contrário de átomos. No estado estacionário um gradiente permanecerá.

Modelo de RIS

Ligas binárias concentradas

Fluxo de defeitos:

$$\frac{\partial c_I}{\partial t} = -\nabla \cdot j_I + K_0 - R$$

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = -\nabla \cdot j_j + K_0 - R$$

com

$$R = K_{ij} c_i c_j$$

Conservação dos elementos de liga:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\nabla \cdot j_A$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\nabla \cdot j_B$$

Acoplamento dos fluxos

$$j_i = j_A^i + j_B^i$$

$$j_I = - (j_A^I + j_B^I)$$

Difusividades

Difusividade de A por meio de lacunas:

$$D_A^I = \frac{1}{6} \lambda_I^2 z_I N_I \omega_A^I f_A^I$$

- λ_A : distância de salto da lacuna
- z_I : número de coordenação para a lacuna
- N_I : número de lacunas
- ω_A^I : frequência de saltos da substituição de um átomo de A por uma lacuna
- f_A^I : fator de correlação

Difusividades

Difusividade de A por meio de lacunas:

$$D_A^l = \frac{1}{6} \lambda_A^2 z_l N_l \omega_A^l$$

- λ_A : distância de salto da lacuna
- z_l : número de coordenação para a lacuna
- N_l : número de lacunas
- ω_A^l : frequência de saltos da substituição de um átomo de A por uma lacuna
- f_A^l : fator de correlação (≈ 1 , por simplicidade)

Difusividades

Difusividades parciais

Difusividade de lacunas por meio de A:

$$D_I^A = \frac{1}{6} \lambda_I^2 z_I N_A \omega_I^A$$

mas, como $\omega_A^I = \omega_I^A = \omega_{A:I}$

$$D_I^A = d_{A:I} N_A$$

com

$$d_{A:I} = \frac{1}{6} \lambda_I^2 z_I \omega_{A:I}$$

Os outros três termos (para B por lacunas e para A e B por intersticiais) são definidos por analogia.

Difusividades

Difusividades totais

Definimos:

$$D_l = d_{A:l}N_A + d_{B:l}N_B$$

$$D_i = d_{A:i}N_A + d_{B:i}N_B$$

$$D_A = d_{A:l}N_l + d_{A:i}N_i$$

$$D_B = d_{B:l}N_l + d_{B:i}N_i$$

Primeira lei de Fick

Referencial fixo no reticulado:

$$j_A = -D_A \Phi \nabla c_A + d_{A:l} \nabla c_l - d_{A:i} \nabla c_i$$

$$j_B = -D_B \Phi \nabla c_B + d_{B:l} \nabla c_l - d_{B:i} \nabla c_i$$

$$j_l = (d_{A:l} - d_{B:l}) \Phi \nabla c_A - D_l \nabla c_l$$

$$j_i = - (d_{A:i} - d_{B:i}) \Phi \nabla c_A - D_i \nabla c_i$$

Onde Φ é o fator termodinâmico para difusão, que transforma o gradiente de concentração em um gradiente de potencial químico (por meio dos coeficientes de atividade γ_A e γ_B):

$$\Phi = \left(1 + \frac{\partial \gamma_A}{\partial c_A} \right) = \left(1 + \frac{\partial \gamma_B}{\partial c_B} \right)$$

Nota: não há efeito das lacunas e dos intersticiais sobre o potencial químico pois sua concentração é sempre muito pequena, caracterizando solução diluída (vale a lei de Raoult para esses componentes).

Conservação de partículas

$$j_A + j_B = -j_l + j_i$$

Apenas três fluxos são independentes.
Assumindo estado estacionário:

$$j_A = j_B$$

e

$$j_i = j_l$$

Solução

$$\nabla c_A = \frac{N_A N_B d_{B:i} d_{A:i}}{\Phi (d_{B:i} N_B D_A + d_{A:i} N_A D_B)} \left(\frac{d_{A:l}}{d_{B:l}} - \frac{d_{A:i}}{d_{B:i}} \right) \nabla c_l$$

usando as definições de $d_{X:j}$ e considerando que:

$$\omega_{X:j} = \nu \exp \left(\frac{\Delta S_m^{X:j}}{k_B} \right) \exp \left(\frac{\Delta U_m^{X:j}}{k_B T} \right)$$

temos

$$\frac{d_{A:l}}{d_{B:l}} \approx \exp \left(\frac{\Delta U_m^{A:l} - \Delta U_m^{B:l}}{k_B T} \right)$$

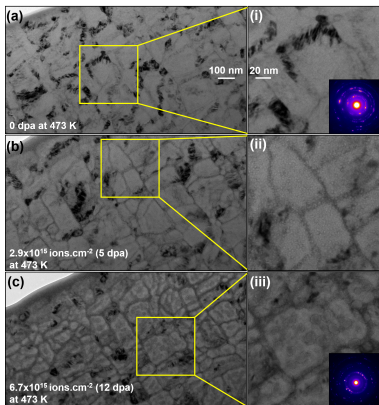
$$\frac{d_{A:i}}{d_{B:i}} \approx \exp \left(\frac{\Delta U_m^{A:i} - \Delta U_m^{B:i}}{k_B T} \right)$$

Efeitos especiais

Was, páginas 240 – 246.

RIS em TiN

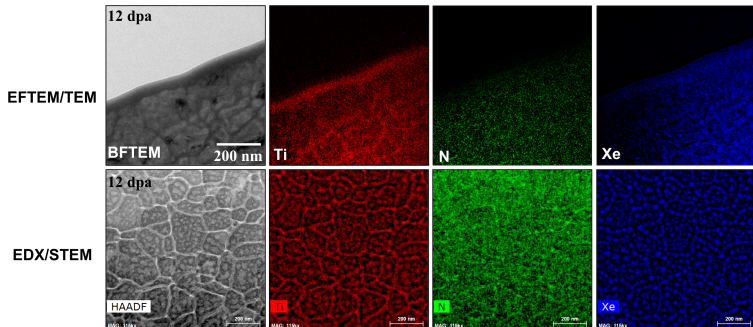
Irradiado com Xe^+ a 134 keV



Fonte: M. A. Tunes, F. C. Silva, *et al.*, Energetic particle irradiation study of TiN coatings: are these films appropriate for accident tolerant fuels?, **J. Nuclear Mater**, 2018. submitted.

RIS em TiN

Irradiado com Xe^+ a 134 keV



Fonte: M. A. Tunes, F. C. Silva, *et al.*, Energetic particle irradiation study of TiN coatings: are these films appropriate for accident tolerant fuels?, **J. Nuclear Mater**, 2018. submitted.