

PMT3540 - Aula 3 - A cascata de dano

Cláudio Geraldo Schön

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

26 de agosto de 2019

Colisão primária

Primeiro evento de colisão de uma partícula e um átomo em repouso no material (em ordem cronológica):

- Interação da partícula incidente com o átomo-alvo
- Transferência de energia cinética para o átomo, gerando o primeiro átomo deslocado (PKA, *primary knock-on atom*)
- Deslocamento do PKA no reticulado
- Trajeto do PKA no reticulado, gerando átomos adicionais deslocados
- Criação da cascata de dano (coleção de defeitos puntiformes criados pelo PKA)
- Repouso do PKA criando um auto-intersticial (SIA, *self-interstitial atom*)

Caminho livre médio de deslocamento

Por definição:

$$\lambda_D = \frac{1}{N \Sigma_D(E_i)}$$

com

$$\Sigma_D(E_i) = \int_{E_D}^{E_i} \bar{\sigma}_D(E_i, T) dT$$

Para o modelo de esferas rígidas:

$$\bar{\sigma}_D(E_i, T) = \frac{\Sigma(E_i)}{\gamma T}$$

como $\gamma = 1$, temos, integrando:

$$\bar{\sigma}_D(E_i) = \Sigma(E_i) \left(1 - \frac{E_D}{E_i} \right)$$

Caminho livre médio de deslocamento

Por definição:

$$\lambda_D = \frac{1}{N \Sigma_D(E_i)}$$

com

$$\Sigma_D(E_i) = \int_{E_D}^{E_i} \bar{\sigma}_D(E_i, T) dT$$

Para o modelo de esferas rígidas:

$$\bar{\sigma}_D(E_i, T) = \frac{\Sigma(E_i)}{\gamma T}$$

Usando o modelo de esferas rígidas, em que $\bar{\sigma} = 4\pi r^2$:

$$\bar{\sigma}_D(E_i) = 4\pi r^2(E_i) \left(1 - \frac{E_D}{E_i}\right)$$

Caminho livre médio de deslocamento

Por definição:

$$\lambda_D = \frac{1}{N\Sigma_D(E_i)}$$

com

$$\Sigma_D(E_i) = \int_{E_D}^{E_i} \bar{\sigma}_D(E_i, T) dT$$

Para o modelo de esferas rígidas:

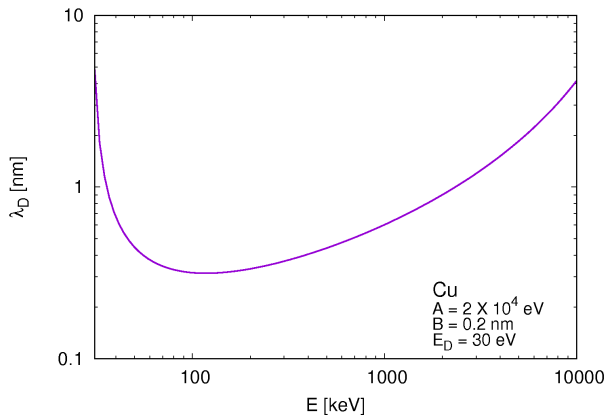
$$\bar{\sigma}_D(E_i, T) = \frac{\Sigma(E_i)}{\gamma T}$$

com r (Born - Meyer):

$$\bar{\sigma}_D(E_i) = 4\pi B^2 \left[\ln \left(\frac{2A}{E_i} \right) \right]^2 \left(1 - \frac{E_D}{E_i} \right)$$

Caminho livre médio

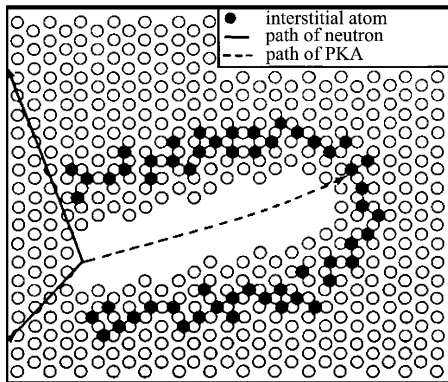
Exemplo: Cobre em Cobre



Aglomerado de deslocamentos

displacement spike

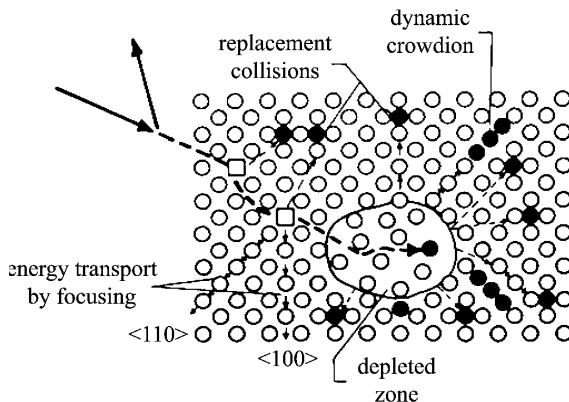
Modelo de Brinkman (1956)



Aglomerado de deslocamentos

displacement spike

Modelo de Seeger (1958)



Distribuição de energia na profundidade

$$F_D(x) dx = dE = NS_n E(x) dx$$

Onde S_n é o poder de frenagem elástico. Usando o potencial de lei de potência ($V = r^{-s}$):

$$F_D(x) = \frac{T}{2mR} \left(1 - \frac{x}{R}\right)^{\left(\frac{1}{2m}-1\right)}$$

Onde T é a energia do PKA, $m = s^{-1}$ e R é o alcance do PKA, que corresponde à distância média percorrida pelo PKA antes de repousar no sólido.

Energia de dano

Modelo de Norgett, Robinson, Torrens (1975)

Número de deslocamentos:

$$N_d = \frac{\kappa E_T}{2E_d} = \frac{\kappa (T - \eta)}{2E_d}$$

onde E_T é a energia total disponível para gerar deslocamentos na cascata, também conhecida como **energia de dano**, η é a fração de energia dissipada com a colisão do PKA com elétrons e $\kappa = 0,8$ é a eficiência de deslocamento.

M. J. Norgett, M. T. Robinson, I. M. Torrens "A proposed method of calculating displacement dose rates" *Nucl. Eng. Des.* **33**, 1975, 50 – 54.

Energia de dano

Modelo de Norgett, Robinson, Torrens (1975)

$$E_T = \frac{T}{[1 + k_{Ng}(\varepsilon_N)]}$$

onde

$$g(\varepsilon_N) = 3.4008\varepsilon_N^6 + 0.40224\varepsilon_N^{\frac{3}{4}} + \varepsilon_N$$

com

$$k_N = 0.1337 Z_1^{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{Z_1}{A_1}}$$

$$\varepsilon_N = \left[\frac{A_2 T}{(A_1 + A_2)} \right] \left(\frac{a}{Z_1 Z_2 q_e^2} \right)$$

e

$$a = \left(\frac{9\pi^2}{128} \right)^{\frac{1}{3}} a_0 \left(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

Z_1, A_1 = número atômico do PKA e massa atômica do PKA.

Z_2, A_2 = número atômico e massa atômica do átomo espalhado, q_e é a carga elementar do elétron.

$a_0 = 5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}$ = raio de Bohr

M. J. Norgett, M. T. Robinson, I. M. Torrens "A proposed method of calculating displacement dose rates" *Nucl. Eng. Des.* **33**, 1975, 50 – 54.

Distribuição de dano

Usando o modelo de Kinchin - Pease modificado, ou o NRT (onde a eficiência de deslocamento, $\kappa = 0.8$) temos:

$$\frac{N_d}{\phi} = \frac{0.8F_D(x)}{2E_D}$$

ou

$$dpa(x) = \frac{N_d}{N} = \frac{0.4F_D(x)}{NE_D}\phi$$

O dano total é:

$$dpa \approx \frac{0.4\phi E_T}{NRE_D}$$

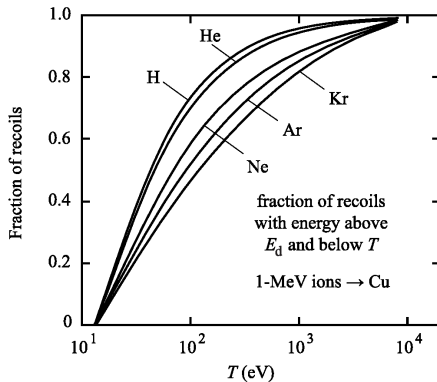
Densidade de ricochete

recoil density

A probabilidade de ricochete é dada por:

$$P_r(E_i, T) = \frac{1}{N} \int_{E_D}^T \bar{\sigma}_r(E_i, T') dT'$$

$\bar{\sigma}_r$ é a seção de choque de uma partícula incidente com energia E_i , produzindo um ricochete com energia T , e N é o número total de ricochetes.



Fração de energia no ricochete

Podemos também calcular a fração de dano produzida no ricochete por meio de uma média ponderada:

$$W(E_i, T) = \frac{1}{E_T(E_i)} \int_{E_D}^T \bar{\sigma}(E_i, T') E_T(T') dT'$$

com

$$E_T(E_i) = \int_{E_D}^{\gamma E_i} \bar{\sigma}(E_i, T') E_T(T') dT'$$

Casos limites

Sem perda por excitação eletrônica

Prótons (interação coulombiana):

$$\bar{\sigma}_C(E_i, T) = \frac{\pi M_1 (Z_1 Z_2 q_e^2)^2}{E_i T^2}$$

Nêutrons (esferas rígidas):

$$\bar{\sigma}_{ER}(E_i, T) = \frac{A}{E_i}$$

Casos limites

Sem perda por excitação eletrônica

Assumindo que $E_T(T) = T$
 Prótons (interação coulombiana):

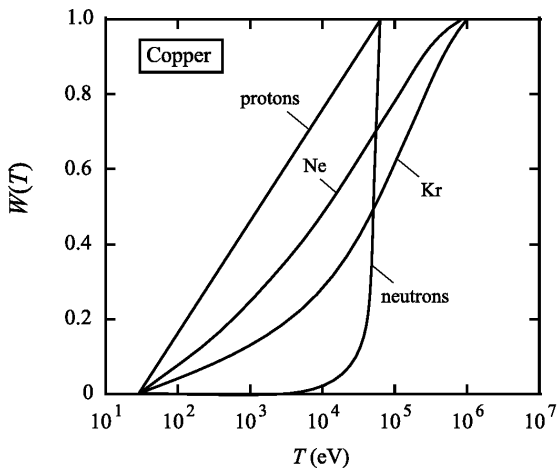
$$\frac{\ln T - \ln E_D}{\ln \gamma E_i - \ln E_D}$$

Nêutrons (esferas rígidas):

$$\frac{T^2 - E_D^2}{(\gamma E_i)^2}$$

Fração de energia no ricochete

Exemplo: cobre



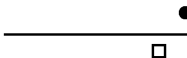
Typical damage

1 MeV particles in Ni

1 MeV electrons

$\bar{T} = 60 \text{ eV}$

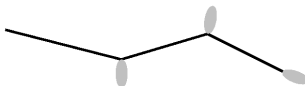
$\varepsilon = 50\text{--}100\%$



1 MeV protons

$\bar{T} = 200 \text{ eV}$

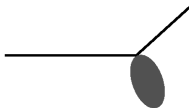
$\varepsilon = 25\%$



1 MeV heavy ions

$\bar{T} = 5 \text{ keV}$

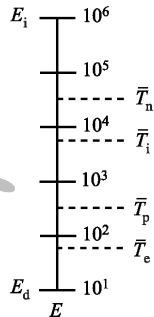
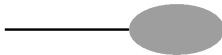
$\varepsilon = 4\%$



1 MeV neutrons

$\bar{T} = 35 \text{ keV}$

$\varepsilon = 2\%$



Densidade de energia na cascata

$$\rho_{E_T} \approx \frac{E_T}{NV_{cas}}$$

V_{cas} é o volume da cascata e N é a densidade atômica do alvo.

$$V_{cas} = \frac{4\pi}{3} \left[(\delta \Delta X)^2 + (\delta Y)^2 \right]^{\frac{3}{2}}$$

onde ΔX e Y são as extensões médias da cascata na direção longitudinal e transversal, respectivamente, e δ é um redutor que corrige a estimativa de ΔX e Y usando a teoria simples de transporte.

Propriedades da cascata

Temperatura média:

$$TK = \frac{\rho E_T}{3k_B}$$

onde $k_B = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann.

Variância do perfil de temperatura:

$$R_{TK} = 2\sqrt{D\tau}$$

Onde $D \approx 10^{12} \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$ é a difusividade térmica e τ é a meia-vida da cascata.

$$D = \frac{\kappa_T}{C_P}$$

onde κ_T é a condutividade térmica e C_P a capacidade térmica, ambos do alvo.

Propriedades da cascata

Escrevendo:

$$E_T = \frac{4\pi}{3} (R_{TK})^3 U_a N$$

onde $U_a \approx 0.3$ eV é a energia por átomo.

Resolvendo para τ :

$$\tau = \frac{1}{4D} \left(\frac{3E_T}{4\pi N U_a} \right) \approx 10^{-12} \text{s}$$

Necessidade do modelo matemático

Experimental:

- Microscopia de transmissão
- Espalhamento de raios X
- Espalhamento de nêutrons
- Aniquilação de pósitrons

Limitados às configurações finais da cascata → métodos matemáticos para tratar os estágios iniciais.

Métodos de modelamento

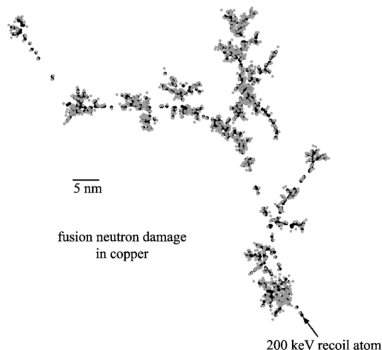
Problema de multi-escala:

- Aproximação da colisão binária (*binary collision approximation*, BCA)
- Dinâmica molecular (*Molecular dynamics*, MD)
- Simulação estocástica de recozimento (*stochastic annealing simulation*, SAS)
- Método de Monte Carlo Cinético (*kinetic Monte Carlo method*, KMC)

Aproximação de colisão binária

BCA

Trata apenas as trajetórias do projétil e do alvo (boa aproximação para altas energias comparadas com E_D). Para energias menores colisões com reposição ou canalização podem ser consideradas.



Exemplo de simulação multi-escala incorporando BCA, MD e SAS, no estágio de colisão. Cascata com 200 keV gerada por nêutron energético produzido em fusão nuclear no cobre. Símbolos cheios: átomos deslocados, símbolos abertos: lacunas produzidas.

H. L. Heinisch "Atomic-scale modeling of radiation damage by SAS" *JOM* **48**, 1996, 38 – 41.

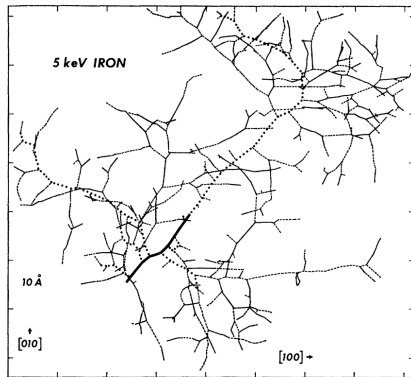
Aproximação de colisão binária

BCA

Trata apenas as trajetórias do projétil e do alvo (boa aproximação para altas energias comparadas com E_D). Para energias menores colisões com reposição ou canalização podem ser consideradas.

Projeção no plano (001) de uma cascata de 5 keV produzida no Fe a 0 K. O PKA original inicia seu movimento na parte inferior da linha grossa. A cascata é principalmente caracterizada pelos PKAs secundários em movimentos quase canalizados ao longo de direções $\langle 110 \rangle$.

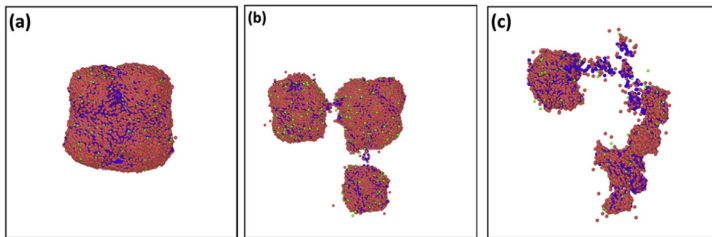
J. R. Beeler Jr. "Displacement spikes in cubic metals. I. α -Fe, copper, and tungsten" *Phys. Rev.* **150**, 1966, 470 – 487.



Dinâmica molecular

As equações de Newton são resolvidas para todos os átomos contidos em um bloco de computador, com incrementos de tempo da ordem de 10^{-15} s, a simulação total é limitada a ≈ 100 ps.

Exemplos de cascatas produzidas por MD em liga W – 10Re com PKA de 300 keV. Esferas azuis = lacunas, esferas vermelhas = intersticiais de W, esferas verdes = intersticiais de Re.



J. Fu., Y. Chen *et al.* "Molecular dynamics simulations of high-energy radiation damage in W and W – Re alloys" *J. Nucl. Mater.* **524**, 2019, 9 – 20.

Monte Carlo cinético

kMC



Exemplo de simulação por kMC de cascata de dano gerada por PKA de 20 keV em W a 600 K.

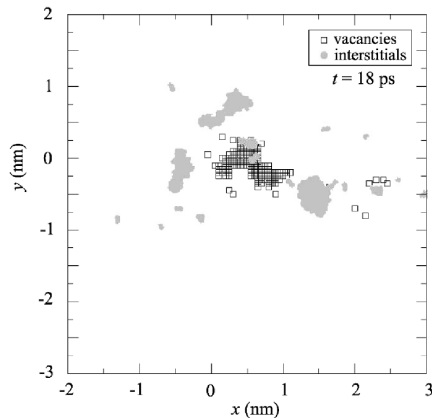
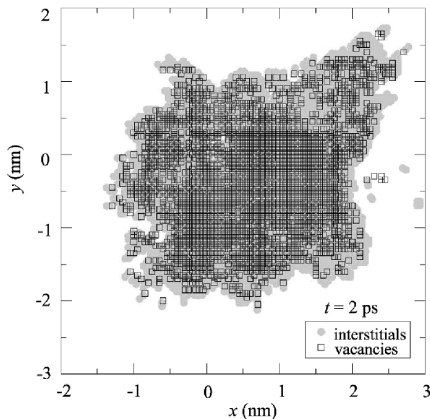
0 ps	10 ps
100 ps	113 ps
100 ns	1000 s

As cores representam as energias dos átomos: azul = 0,1 eV, vermelho = 1,5 eV.

D. R. Mason, A. E. Sand, S. L. Dudarev "Atomistic-object kinetic Monte Carlo simulations of radiation damage in W" *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **27**, 2019, 055003.

Configurações após incidência do PKA

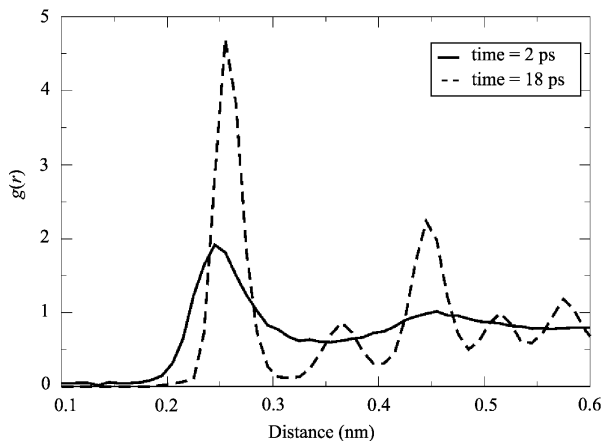
Simulação por Dinâmica Molecular



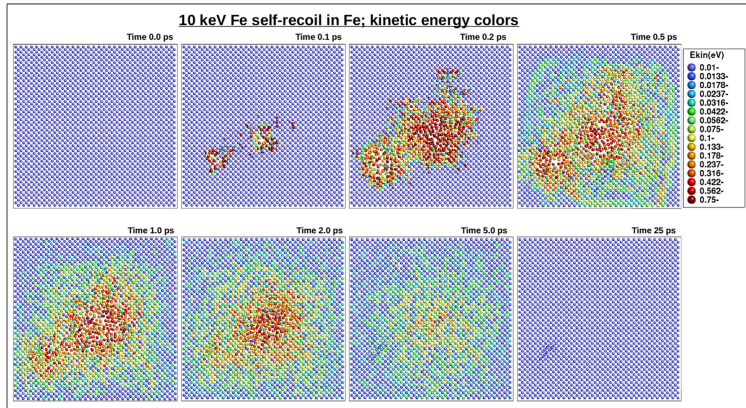
2ps após a colisão.

18ps após a colisão.

Função de correlação de pares

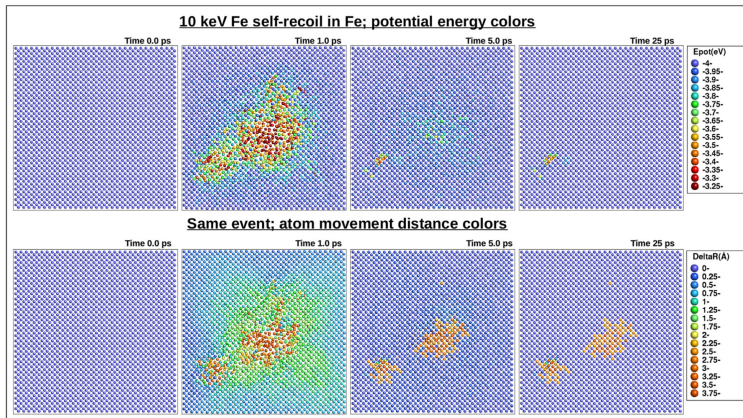


Simulações de Nordlund *et al.*



K. Nordlund *et al.* "Primary radiation damage: a review of current understanding and modeling" *J. Nucl. Mater.* **512**, 2018, 450 – 479.

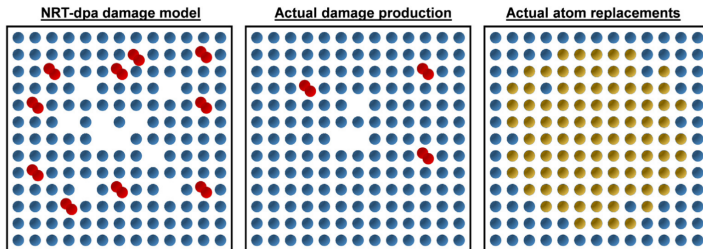
Simulações de Nordlund *et al.*



K. Nordlund *et al.* "Primary radiation damage: a review of current understanding and modeling" *J. Nucl. Mater.* **512**, 2018, 450 – 479.

Simulações de Nordlund *et al.*

Método arc-dpa (*athermal recombination corrected dpa*).



K. Nordlund *et al.* "Primary radiation damage: a review of current understanding and modeling" *J. Nucl. Mater.* **512**, 2018, 450 – 479.

Etapas do desenvolvimento da cascata

Colisão - Fase que se segue à incidência do PKA e continua até que nenhum outro átomo tenha energia para sofrer deslocamento (tipicamente < 1 ps) $\rightarrow$ BCA.

Superaquecimento - Nessa fase a energia introduzida pelo PKA e pelos átomos de ricochete é compartilhada com o reticulado na forma de calor, a temperatura aumenta consideravelmente e o material se assemelha a um estado fundido (cerca de 0,1 ps) $\rightarrow$ MD.

Têmpera - O restante do material, muito mais maciço, rapidamente restabelece o equilíbrio térmico, o material da região da cascata retorna ao estado condensado e a maioria dos defeitos produzidos é aniquilada (≈ 10 ps) $\rightarrow$ MD.

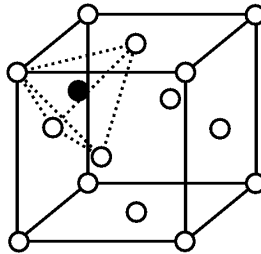
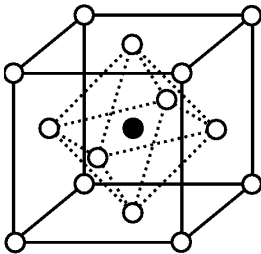
Recozimento - Os defeitos produzidos ou formam configurações estáveis, ou migram para fora da região da cascata, essa fase pode durar indefinidamente ou ser interrompida caso outra cascata seja produzida na mesma região $\rightarrow$ kMC, SAS.

Fim da primeira parte

Intersticiais

Interstícios

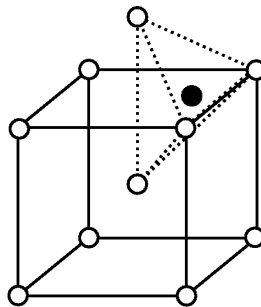
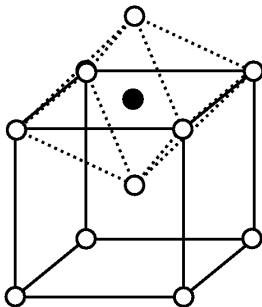
FCC



Intersticiais

Interstícios

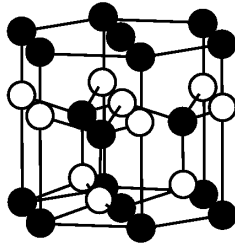
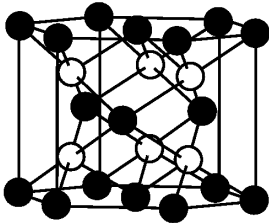
BCC



Intersticiais

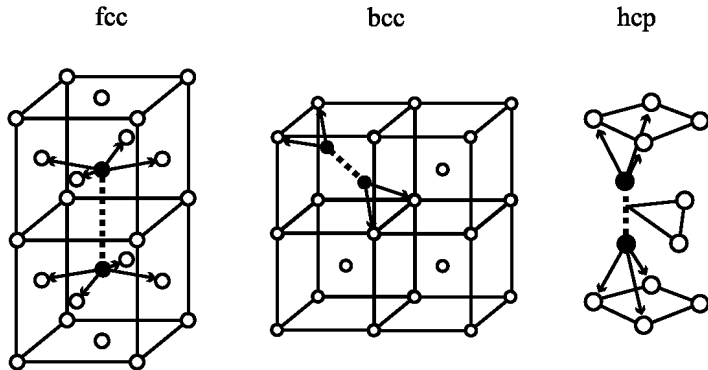
Interstícios

HCP



Autointersticiais

Configurações metaestáveis



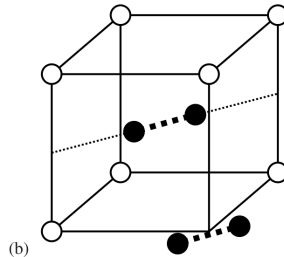
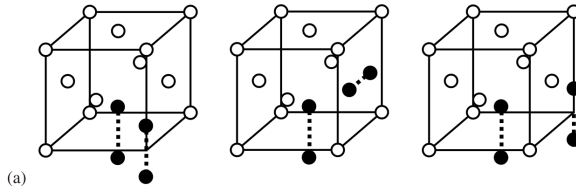
Autointersticiais são móveis tendem a se combinar em defeitos múltiplos, formando clusters de defeitos altamente estáveis.

Quadro comparativo de defeitos puntiformes

		Al	Cu	Pt	Mo	W
Intersticiais						
V_{rx}^i	Ω	1,9	1,4	2,0	1,1	
E^i	eV	3,2	2,2	3,5		
$c^i(T_f)$		10^{-18}	10^{-7}	10^{-6}		
E^i	eV	0,12	0,12	0,06		0,054
Lacunas						
V_{rx}^l	Ω	0,05	-0,2	-0,4		
E^l	eV	0,66	1,27	1,51	3,2	3,8
$c^l(T_f)$		10^{-5}	10^{-6}			10^{-5}
E^l	eV	0,62	0,8	1,43	1,3	1,8

Ω : volume atômico.

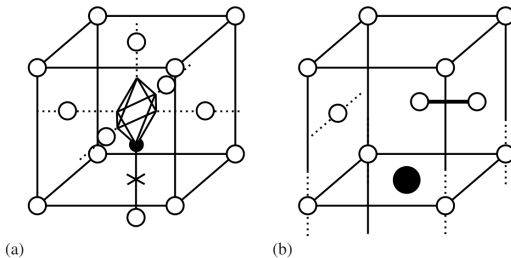
Complexos de intersticiais



(a) FCC, (b) BCC

Complexos intersticiais/soluto

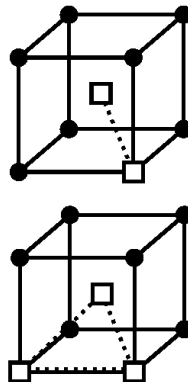
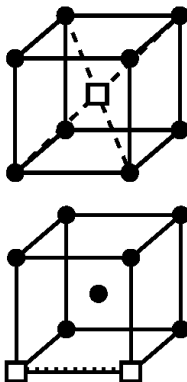
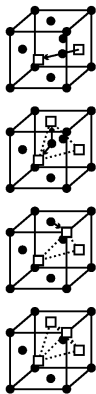
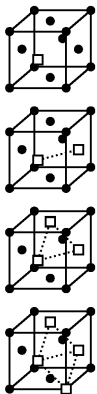
FCC



(a) soluto pequeno, (b) soluto grande

Lacunas

Complexos de lacunas



FCC

BCC

Lacunas e autointersticiais

Resumo

Propriedade	Autointersticial		Lacuna	
Energia de formação	alta	$> 2 \text{ eV}$	baixa	$< 2 \text{ eV}$
Volume de relaxação	alto	$\approx 2\Omega$	baixo	$0,1 \text{ a } 0,5 \Omega$
Entalpia de migração	baixa	$\approx 0.15 \text{ eV}$	alta	$> 0,5 \text{ eV}$

Ω : volume atômico.

Equilíbrio termodinâmico de defeitos

O equilíbrio de um cristal em contato com seu vapor é ditado por:

$$G = G_{min} = U - TS + pV + \mu N \quad (1)$$

onde μ corresponde ao trabalho realizado sobre o sistema para remover um átomo do cristal e transferi-lo para a fase vapor (ou seja, curar uma lacuna).

Entalpia de formação

É comum ignorar o termo pV em sólidos, assumindo que ele é muito pequeno em comparação, mas isso não pode ser feito para lacunas e intersticiais $\rightarrow {}^fH_{v,i}$.

$$G_{min} = n_{i,v} {}^fH_{i,v} - T\Delta^fS(n_{i,v}) \quad (2)$$

onde $n_{i,v}$ é o número de lacunas ou intersticiais na fase cristal.

Entropia de formação

A entropia de formação, $\Delta^f S$, contém duas contribuições:

- configuracional (solução diluída $\rightarrow$ ideal)

$$S^{conf} = k_B [N \ln N - n_{i,v} \ln n_{i,v} - (N - n_{i,v}) \ln (N - n_{i,v})] \quad (3)$$

- vibracional (modelo de Einstein)

$$S^{vibr} = 3zk_B n_{i,v} \ln \frac{\nu_E}{\nu_r} \quad (4)$$

onde $k_B = 8,3145 \text{ J mol}^{-1}$ é a constante de Boltzmann, z é o número de coordenação do reticulado, ν_E e ν_r são as frequências naturais de vibração dos átomos no interior do cristal e na vizinhança do defeito.

Concentração de equilíbrio

Definindo $c_{i,v} = \frac{n_{i,v}}{N}$ e desenvolvendo para $n_{i,v} \ll N$:

$$c_{i,v} = \left(\frac{\nu_E}{\nu_r} \right)^{3z} \exp \left(\frac{{}^f H_{i,v}}{k_B T} \right) \quad (5)$$

O termo das frequências é denominado simplesmente de ${}^f S_{i,v}$ e pode ser experimentalmente determinado a partir de gráficos de Arrhenius da concentração de defeitos.

Mecanismos de difusão

Em cristais compactos:

- Mecanismo de lacunas
- Mecanismos envolvendo intersticiais
 - intersticialização: intersticial preexistente troca de posição com átomo em posição normal
 - *dumbbell*: pares de intersticiais em configurações *dumbbell* trocam de posição com átomos em posição regular na rede
 - *crowdion*: movimentos coordenados de planos inteiros de átomos (focalização com reposição)