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

11 de setembro de 2019

O Modelo de Naundorf

Eficiência da produção de defeitos de Frenkel

A distribuição de distâncias de espalhamento de átomos pelo íon incidente é dada por:

$$W_p(\lambda) = \frac{1}{\lambda_p} \exp\left(-\frac{\lambda}{\lambda_p}\right)$$

onde a distância média é definida como:

$$\lambda_p = \frac{\Omega}{\Sigma_p}$$

e, assumindo que r_{il} é a distância mínima para que os defeitos formados não recombinem imediatamente, determinamos um fator de redução.

$$\beta_p = \exp\left(-\frac{r_{il}}{\lambda_p}\right)$$

V. Naundorf "On the origin of freely migrating defects in ion and neutron irradiated metals" *J. Nucl. Mater.* **182**, 1991, 254 – 257.

O Modelo de Naundorf

Eficiência da produção de defeitos de Frenkel

Assumindo o modelo de deslocamento de NRT (Aula 2):

$$\nu(T) = \begin{cases} 0 & T < E_D \\ 1 & E_D \leq T \leq 2,5E_D \\ \frac{0,8(T - S_e)}{2E_D} & 2,5E_D \leq T \leq \gamma E_i \end{cases}$$

com

$$\bar{\sigma}_D = \int_{E_D}^{\gamma E_i} \sigma_p(T)\,\nu(T)\,\mathrm{d}T$$

Define-se, por analogia, as quantidades $\Sigma_A(T)$, $\bar{\sigma}_A(T, T')$, β_A, para o espalhamento secundário dos átomos deslocados (nesse caso $\gamma = 1$).

V. Naundorf “On the origin of freely migrating defects in ion and neutron irradiated metals” *J. Nucl. Mater.* **182**, 1991, 254 – 257.

O Modelo de Naundorf

Eficiência da produção de defeitos de Frenkel

Gerações de defeitos:

$$\eta = \sum_i \eta_i$$

$$\eta_1 = \frac{\beta_p}{\Sigma_D} \int_{E_D}^{\gamma E_i} \bar{\sigma}_D \left(E_i, T\right) \mathrm{d}T$$

Definindo $Z\left(T\right)$ = número de deslocamentos secundários com energia T produzidos pelo íon incidente.

$$\eta_2 = \frac{1}{\Sigma_D} \int_{E_D}^{\gamma E_i} \bar{\sigma}_D \left(E_i, T\right) \frac{Z\left(T\right) \beta_A\left(T\right)}{\Sigma_A\left(T\right)} \mathrm{d}T \int_{E_D}^{2E_D} \bar{\sigma}_A \left(T, T'\right) \mathrm{d}T'$$

V. Naundorf “On the origin of freely migrating defects in ion and neutron irradiated metals” *J. Nucl. Mater.* **182**, 1991, 254 – 257.

O Modelo de Naundorf

Eficiência da produção de defeitos de Frenkel

Eficiência de produção de defeitos em Ni (E_D = 40 eV, r_{il}= 0,7 nm).

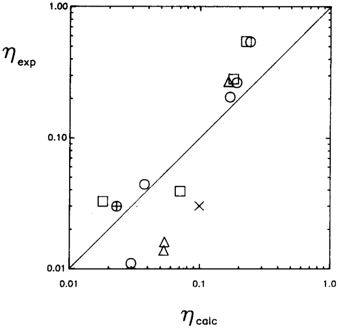
Íon	E_i	$\frac{\bar{\sigma}_p}{\bar{\sigma}_D}$ (%)	η_{calc} (%)
H^+	1 MeV	37,0	24,0
H^+	2 MeV	30,0	19,2
Li^+	2 MeV	27,0	16,9
Ne^+	1,8 MeV	16,0	8,7
Ni^+	300 keV	5,1	2,3
Ni^+	3 MeV	7,5	3,75
Kr^+	3,5 MeV	5,9	3,0
O^+	2,0 keV	42,0	9,8

V. Naundorf “On the origin of freely migrating defects in ion and neutron irradiated metals” *J. Nucl. Mater.* **182**, 1991, 254 – 257.

O Modelo de Naundorf

Eficiência da produção de defeitos de Frenkel

Defeitos de Frenkel estimados por estudos de difusão sob irradiação (η_{exp}) e calculados pelo modelo de Naundorf (η_{calc}): ◯ = Si em Ni, □ = Au em Cu, △ = Re em Mo, ⊕, × = Ni em Ni, ref. 1 MeV Si em Ni.

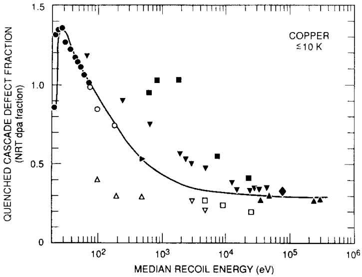


V. Naundorf "On the origin of freely migrating defects in ion and neutron irradiated metals" *J. Nucl. Mater.* **182**, 1991, 254 – 257.

O modelo de Zinkle e Singh

Defeitos que sobrevivem à têmpera

Na fase final da cascata de dano, após a têmpera, a maioria dos pares de Frenkel criados no deslocamento é aniquilada. Definimos a fração de defeitos após a têmpera (QDF) como uma fração dos deslocamentos calculados pelo método NRT.



Síbolos abertos: simulações de MD, símbolos cheios: experimentos (resistividade). ◯: elétrons, ▽ ☐: íons, losangos: fragmentos de fissão, ▷ △: nêutrons.

S. J. Zinkle, B. N. Singh "Analysis of displacement damage and defect production under cascade damage conditions" *J. Nucl. Mater.* **199**, 1993, 173 – 191.

O modelo de Zinkle e Singh

Variáveis

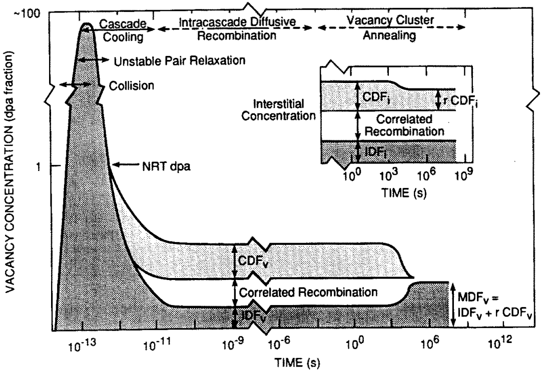
Summary of displacement damage and defect production parameters

Parameter	Typical values in Cu		Comments
	1 MeV electron	30 keV cascade	
DMF = displacement mixing factor	DMF = 1	DMF ~ 100	DMF = DMF(T)
QDF = quenched cascade defect fraction	QDF ≃ 1 (all temperatures)	QDF(4 K) ~ 0.3 QDF(300 K) ≥ 0.12	$QDF_i = QDF_v$
SDF = correlated recombination surviving defect fraction	SDF(4 K) = 1 SDF(300 K) ~ 0.5	SDF(4 K) ≃ 0.3 SDF(50 K) ~ 0.2 SDF(300 K) ~ 0.1	$SDF_i = SDF_v$ SDF = SDF(T)
$CDF_{i,v}$ = intracascade clustered defect fractions	CDF = 0	CDF_i(4 K) ~ 0.2 CDF_v(4 K) ~ 0.2	CDF = CDF(T)
$IDF_{i,v}$ = isolated point defect fractions	IDF_i(4 K) = IDF_v = 1 IDF_i(300 K) = IDF_v ≃ 0.5	IDF_i(4 K) ~ 0.1 IDF_v(4 K) ~ 0.1 IDF_i(300 K) ≤ 0.04 IDF_v (300 K) ~ 0.02	IDF = IDF(T)

S. J. Zinkle, B. N. Singh "Analysis of displacement damage and defect production under cascade damage conditions" *J. Nucl. Mater.* **199**, 1993, 173 – 191.

O modelo de Zinkle e Singh

Variáveis



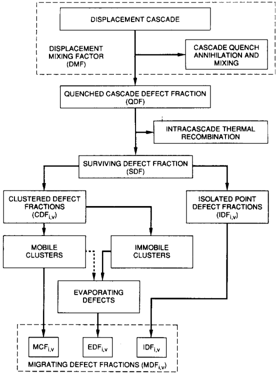
S. J. Zinkle, B. N. Singh “Analysis of displacement damage and defect production under cascade damage conditions” *J. Nucl. Mater.* **199**, 1993, 173 – 191.

Defeitos livres para migração

Freely migrating defects, FMD

- **DMF** *Displacement mixing factor* - número de reposições em relação aos deslocamentos NRT após as fases de colisão e têmpera.
- **QDF** *Quenched cascade defect fraction* - número de defeitos sobreviventes após a têmpera
- **SDF** *Correlated recombination surviving defect fraction* - fração dos deslocamentos NRT que sobreviveram à fase de recombinação correlacionada
- **CDG** *Clustered defect fraction* - frção de defeitos (intersticiais ou lacunas) que terminam a fase de têmpera na forma de *clusters*.
- **IDF** *isolated point defect fraction* - fração de deslocamentos NRT que sobrevivem à fase de têmpera na forma de defeitos isolados (intersticiais ou lacunas).

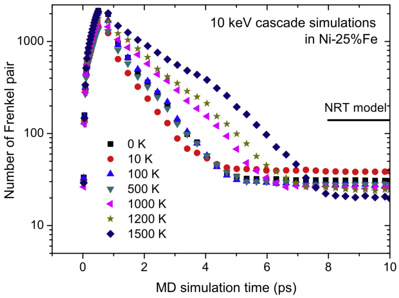
$$SDF = CDF_i + IDF_i = CDF_l + IDF_l$$



S. J. Zinkle, B. N. Singh "Analysis of displacement damage and defect production under cascade damage conditions" *J. Nucl. Mater.* **199**, 1993, 173 – 191.

Resultados de Wang *et al*

Simulações de MD em Fe – Ni



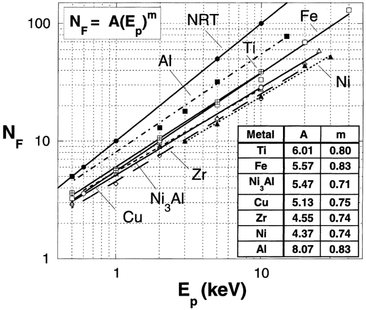
C. Wang *et al.* “The efect of temperature on primary defect formation in Ni – Fe alloys” *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* **321**, 2014, 49 – 53.

Efeito do *thermal spike*

Simulações de MD

Número de pares de Frenkel sobreviventes à cascata, N_F:

$$N_F = A(T)^n$$



Metal	A	m
Ti	6.01	0.80
Fe	5.57	0.83
Ni_3Al	5.47	0.71
Cu	5.13	0.75
Zr	4.55	0.74
Ni	4.37	0.74
Al	8.07	0.83

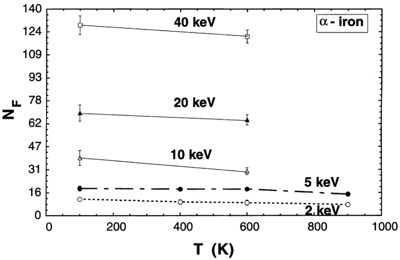
D. J. Bacon, F. Gao, Yu. N. Osetsky “The primary damage state in fcc, bcc and hcp metals as seen in molecular dynamics simulations” *J. Nucl. Mater.* **276**, 2000, 1 –12.

Efeito do *thermal spike*

Simulações de MD

Número de pares de Frenkel sobreviventes à cascata, N_F:

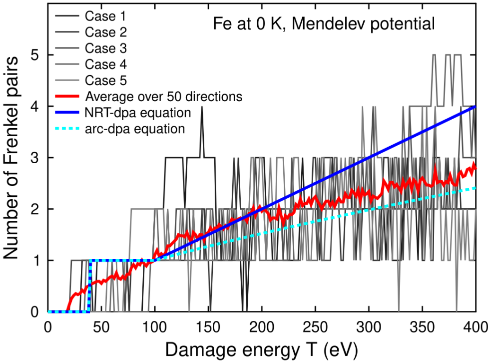
$$N_F = A\,(T)^n$$



D. J. Bacon, F. Gao, Yu. N. Osetsky “The primary damage state in fcc, bcc and hcp metals as seen in molecular dynamics simulations” *J. Nucl. Mater.* **276**, 2000, 1 –12.

Efeito do *thermal spike*

Simulações de MD

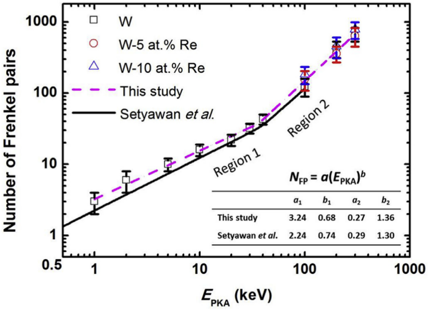


K. Nordlund *et al.* “Prinmary radiation damage: a review of current understanding and models” *J. Nucl. Mater.* **512**, 2018, 450 – 479.

Resultados recentes

Simulações de MD

Região 2: início da produção de aglomerados (*clusters*) de intersticiais.



	a_1	b_1	a_2	b_2
This study	3.24	0.68	0.27	1.36
Setyawan *et al.*	2.24	0.74	0.29	1.30

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.

Passeio aleatório de um defeito

Desvio médio quadrático da distância

Hipóteses: o átomo isolado se movimenta por saltos aleatórios de comprimento λ, sendo os saltos completamente não correlacionados $\rightarrow P(r)$: a probabilidade de encontrar o átomo a uma distância r da origem.

$$\left\langle r^2 \right\rangle \equiv \int_V \left(r'\right)^2 P\left(r'\right) \mathrm{d}^3 r' = 4\pi \int_0^\infty \left(r'\right)^4 P\left(r'\right) \mathrm{d}r'$$

Computando o desvio médio quadrático

Para um tempo t o átomo faz Γ saltos, de comprimento λ, por unidade de tempo:

$$n = \Gamma t$$

Cada salto, entretanto, corresponde a um vetor $\vec{\lambda}_i$, a posição do átomo após o tempo t será:

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^{n} \vec{\lambda}_i$$

Sendo assim:

$$\left\langle r^2 \right\rangle = \langle r \cdot r \rangle = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j \neq i}^{n} \vec{\lambda}_i \cdot \vec{\lambda}_j = n\lambda^2 + 2n\lambda^2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j \neq i}^{n} \cos \theta_{ij}$$

Computando o desvio médio quadrático

Para um tempo t o átomo faz Γ saltos, de comprimento λ, por unidade de tempo:

$$n = \Gamma t$$

Cada salto, entretanto, corresponde a um vetor $\vec{\lambda}_i$, a posição do átomo após o tempo t será:

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^{n} \vec{\lambda}_i$$

Sendo assim:

$$\left\langle r^2 \right\rangle = \langle r \cdot r \rangle = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j \neq i}^{n} \vec{\lambda}_i \cdot \vec{\lambda}_j = n\lambda^2 + 2n\lambda^2 \cancelto{0}{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j \neq i}^{n} \cos\theta_{ij}}$$

Computando o desvio médio quadrático

Para um tempo t o átomo faz Γ saltos, de comprimento λ, por unidade de tempo:

$$n = \Gamma t$$

Cada salto, entretanto, corresponde a um vetor $\vec{\lambda}_i$, a posição do átomo após o tempo t será:

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^{n} \vec{\lambda}_i$$

Sendo assim:

$$\left\langle r^2 \right\rangle = n\lambda^2 \Rightarrow \left\langle r^2 \right\rangle = \lambda^2 \Gamma t$$

O problema macroscópico

Segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial c}{\partial r}\right)$$

com a restrição:

$$N = 4\pi\int_0^{\infty} r^2 c\left(r,t\right)\mathrm{d}r$$

A solução:

$$c\left(r,t\right) = N\frac{\exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)}{\left(4\pi Dt\right)^{\frac{3}{2}}}$$

O problema macroscópico

A probabilidade de encontrar a partícula no intervalo $(r, r + \mathrm{d}r)$ é:

$$P(r) = \frac{c(r,t)}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)}{(4\pi Dt)^{\frac{3}{2}}}$$

O desvio médio quadrático será:

$$\left\langle r^2 \right\rangle = 4\pi \int_0^\infty r^4 P(r)\, \mathrm{d}r = \frac{4\pi}{(4\pi Dt)^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty r^4 \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \mathrm{d}r$$

resolvendo a integral:

$$\left\langle r^2 \right\rangle = 6Dt$$

Equação de Einstein

Comparando as duas deduções de $\langle r^2 \rangle$ temos:

$$D = \frac{1}{6}\Gamma\lambda^2$$

com:

$$\Gamma = z p_l \omega$$

- z : número de coordenação
- $p_l = N_l$: probabilidade de encontrar uma lacuna como primeiro vizinho do átomo
- ω: frequência de tentativa

$$\lambda = Aa \Rightarrow \frac{1}{6} z A^2 = \alpha \Rightarrow D = \alpha a^2 N_l \omega$$

- A, α: fatores de proporcionalidade que dependem do mecanismo e do reticulado
- a: parâmetro de rede

Difusão dos defeitos

- A dedução anterior, átomo trocando de lugar com lacuna (equivalentemente, com um intersticial) $\rightarrow$ probabilidade de encontrar uma lacuna (ou intersticial) na vizinhança é baixa.
- Os defeitos (lacuna ou intersticial) trocam de lugar com átomos nas posição regulares da rede $\rightarrow p_A \approx 1$

$$D = \alpha a^2 \omega$$

diversas ordens de grandeza maior que para os átomos.

Fator de correlação

A hipótese de não correlação entre os saltos é muito forte $\rightarrow$ fator de correlação, f.

$$D = f \alpha a^2 N_l \omega$$

com

$$f = \frac{z-1}{z+1}$$

Difusão pelo mecanismo de lacunas

Normalmente, somente lacunas isoladas são disponíveis para migração.

$$D_a^l = f_l D_l c_l$$

- f_l: fator de correlação (depende do mecanismo de migração)
- D_l: difusividade da lacuna
- c_l: concentração de lacunas

Difusividade total

Na cascata de dano outros defeitos são disponíveis:

$$D_a = f_l D_l c_l + f_i D_i c_i + f_{2l} D_{2l} c_{2l} + \cdots$$

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

Balanço na produção/aniquilação de defeitos

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

Equações de balanço

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}c_l}{\mathrm{d}t} = K_0 - K_{il}c_ic_l - K_{ls}c_lc_s + \nabla \cdot D_l \nabla c_l \\ \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} = K_0 - K_{il}c_ic_l - K_{is}c_ic_s + \nabla \cdot D_i \nabla c_i \end{cases}$$

- 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 examplo), 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_{il}, r_{is} e r_{ls} como os raios de interação dos defeitos, como $D_i \gg D_l$:

$$K_{il} = 4\pi r_{il}\left(D_l + D_i\right) \approx 4\pi r_{il} D_i$$

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

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

Assim, em geral, $K_0 \gg K_{il} > K_{is} \gg K_{ls}$. 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 $c_l = c_i = c$, portanto:

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = K_0 \Rightarrow c\,(t) = K_0\,t$$

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:

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = K_0 - K_{li} c^2$$

A solução analítica é:

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

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

$$\lim_{t \to \infty} c\,(t) = c_0^{ss} = \sqrt{\frac{K_0}{K_{il}}}$$

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, $\tau_{il} = \left(\sqrt{K_0 K_{il}}\right)^{-1}$, 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),

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}c_l}{\mathrm{d}t} = K_0 - K_{il} c_i c_l \\ \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} = K_0 - K_{il} c_i c_l - K_{is} c_i c_s \end{cases}$$

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 analiticas 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):

$$c_l = \sqrt{\frac{K_0 K_{is} c_s t}{K_{il}}} = c_0^{ss} \sqrt{K_{is} c_s t}$$

$$c_i = \sqrt{\frac{K_0}{K_{il} K_{is} c_s t}} = c_0^{ss} \left(\sqrt{K_{is} c_s t}\right)^{-1}$$

Solução

Quarto nível

Introduzindo agora o termo de aniquilação de lacunas nos sumidouros:

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}c_l}{\mathrm{d}t} = K_0 - K_{il}c_ic_l - K_{ls}c_lc_s \\ \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} = K_0 - K_{il}c_ic_l - K_{is}c_ic_s \end{cases}$$

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

$$c_l^{ss} = -\frac{K_{is}c_s}{2K_{il}} + \left[\frac{K_0K_{is}}{K_{il}K_{ls}} + \frac{K_{is}^2c_s^2}{4K_{il}^2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$c_i^{ss} = -\frac{K_{ls}c_s}{2K_{il}} + \left[\frac{K_0K_{ls}}{K_{il}K_{is}} + \frac{K_{ls}^2c_s^2}{4K_{il}^2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

Solução

Quarto nível

Introduzindo agora o termo de aniquilação de lacunas nos sumidouros:

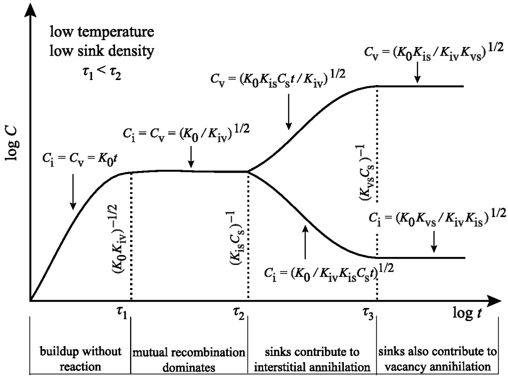
$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}c_l}{\mathrm{d}t} = K_0 - K_{il}c_ic_l - K_{ls}c_lc_s \\ \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} = K_0 - K_{il}c_ic_l - K_{is}c_ic_s \end{cases}$$

Para $c_s \approx 0$:

$$c_l^{ss} \approx \left(\frac{K_0K_{is}}{K_{il}K_{ls}}\right)^{\frac{1}{2}} = c_0^{ss}\left(\frac{K_{is}}{K_{il}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
$$c_i^{ss} \approx \left(\frac{K_0K_{ls}}{K_{il}K_{is}}\right)^{\frac{1}{2}} = c_0^{ss}\left(\frac{K_{il}}{K_{is}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

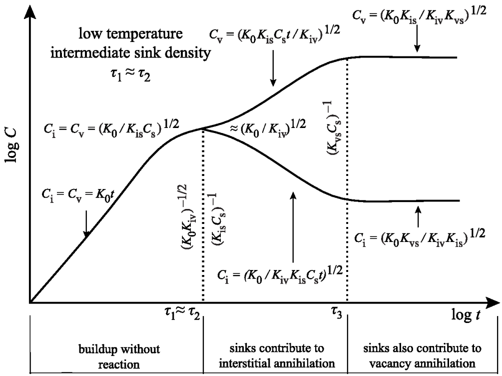
Casos especiais

Baixa densidade de sumidouros:



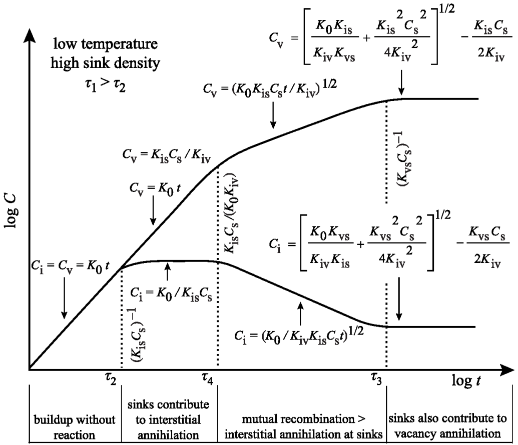
Casos especiais

Média densidade de sumidouros:



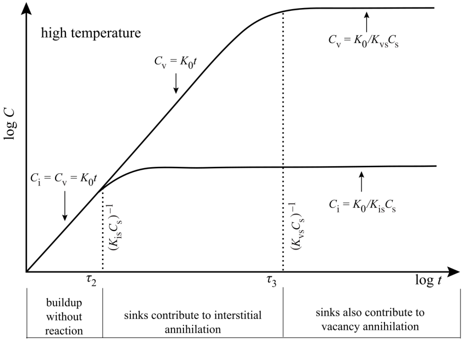
Casos especiais

Alta densidade de sumidouros:

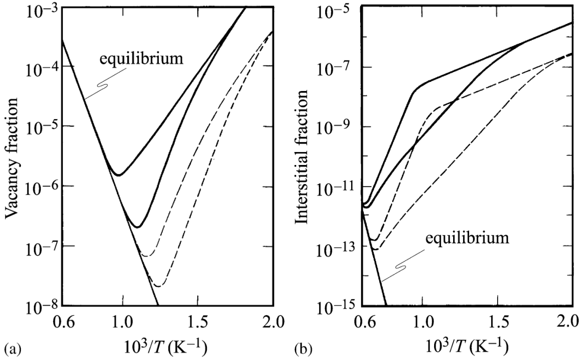


Casos especiais

Alta temperatura:



Evolução da concentração de defeitos



(a) - lacunas, (b) intersticiais, linha cheia: alta taxa de produção de defeitos, linha tracejada: baixa taxa de produção de defeitos.

Deficiências do modelo simplificado

- Ignora-se a evolução da eficiência dos sumidouros quando a irradiação procede.
- Ignora-se diferenças de eficiência (*sink bias*) dos diferentes tipos de sumidouros.
- Ignora-se efeitos de interação entre defeitos e entre defeitos e impurezas $\rightarrow$ complexos de defeitos (*clusters*)
- Ignora-se os termos de gradiente $\rightarrow$ segregaç ao induzida por irradiação.

Difusão assistida por irradiação

Lembrando:

$$D_a = c_l D_l + c_i D_i$$

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

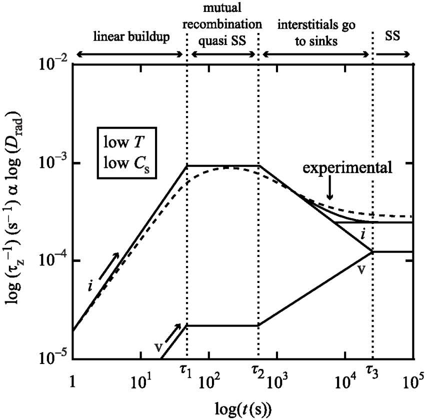
$$D_i c_i = D_l c_l$$

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

Exemplo

Atrito interno em Ag – 30% Zn

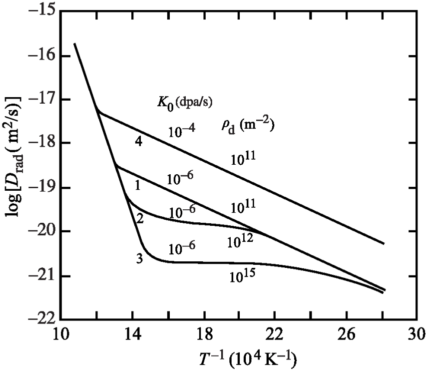
Irradiado a 40°C com elétrons (2.5 MeV e fluxo 3,7 $\times 10^{15}$ m^{-2} s^{-1}).
Medidas de atrito interno (proporcional à difusividade).



Exemplo

Cu (autodifusão), encruado

Autodifusão em cobre irradiado (calculado), em funcão da temperatura e da densidade de discordâncias (densidade de sumidouros) para dois níveis de dano (característicos de dano por nêutrons rápidos).



Cálculo da temperatura crítica

$$c_i K_{is} = c_l K_{ls} \Rightarrow c_i = \frac{c_l K_{ls}}{K_{is}}$$

No estado estacionário:

$$\begin{cases} c_l = \frac{K_{is} c_s}{2K_{il}} \left[\left(1 + \frac{4K_0 K_{il}}{K_{is} K_{ls} c_s^2} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \\ c_i = \frac{K_{ls} c_s}{2K_{il}} \left[\left(1 + \frac{4K_0 K_{il}}{K_{is} K_{ls} c_s^2} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \end{cases}$$

definindo:

$$\eta_{def} = \frac{4K_0 K_{il}}{K_{is} K_{ls} c_s^2}$$

Cálculo da temperatura crítica

$$c_l K_{ls} c_s = F(\eta_{def}) K_0$$

onde

$$F(\eta_{def}) = \frac{2}{\eta_{def}} \left[(1 + \eta_{def})^{\frac{1}{2}} - 1 \right]$$

essa função mede a razão de defeitos perdidos para sumidoutora/perdidos por recombinação. Procuramos:

$$F(\eta_{def}) = \frac{1}{2} \Rightarrow \eta_{def} = 8$$

Cálculo da temperatura crítica

$$2 = \frac{K_0 K_{il} D_i^0 \exp\left(-\frac{H_i^m}{k_B T}\right)}{K_{ls} D_l^0 \exp\left(-\frac{H_l^m}{k_B T}\right) K_{is} D_i^0 \exp\left(-\frac{H_i^m}{k_B T}\right)}$$

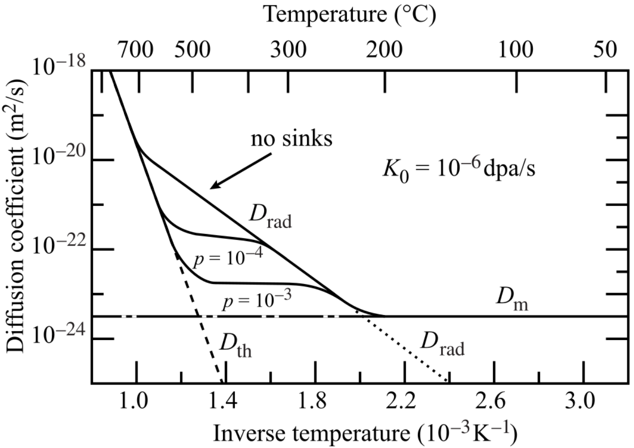
simplificando

$$T_c = \frac{H_l^m}{k_B \ln\left(\frac{2 D_l^0 c_s^2 K_{is} K_{ls}}{K_0 K_{il}}\right)}$$

para temperaturas maiores a difusão é dominada pelas lacunas de equilíbrio.

Efeito na difusividade

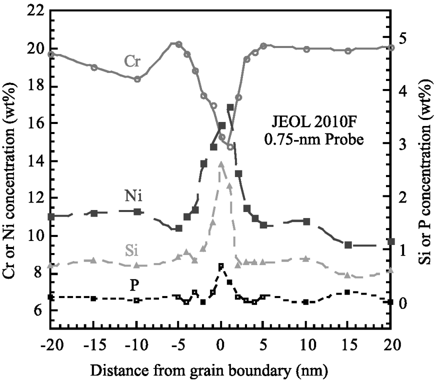
Ni, $K_0 = 10^{-6}$ dpa s^{-1}



Fim da primeira parte

Segregação induzida por irradiação

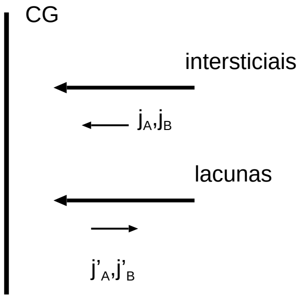
Irradiado em reator LWR, "vários" dpa.



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 Wiedersich, Okamoto e Lam

Ligas binárias concentradas

Fluxo de defeitos:

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = -\nabla \cdot j_l + K_0 - R$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot j_i + K_0 - R$$

com

$$R = K_{il} c_i c_l$$

Conservação dos elementos de liga:

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

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

H. Wiedersich, P. R. Okamoto, N. Q. Lam, "A theory of radiation-induced segragation in concentrated alloys" *J. Nucl. Mater.* **83**, 1979, 98 – 108.

Acoplamento dos fluxos

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

$$j_I = -\left(j_A^I + j_B^I\right)$$

H. Wiedersich, P. R. Okamoto, N. Q. Lam, "A theory of radiation-induced segragation in concentrated alloys" *J. Nucl. Mater.* **83**, 1979, 98 – 108.

Difusividades

Difusividade de A por meio de lacunas:

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

- 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 átom ode A por uma lacuna
- f_A^l: fator de correlação

H. Wiedersich, P. R. Okamoto, N. Q. Lam, “A theory of radiation-induced segragation in concentrated alloys” *J. Nucl. Mater.* **83**, 1979, 98 – 108.

Difusividades

Difusividade de A por meio de lacunas:

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

- 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 átom ode A por uma lacuna
- f_A^l: fator de correlação ($\approx$ 1, por simplicidade)

H. Wiedersich, P. R. Okamoto, N. Q. Lam, "A theory of radiation-induced segragation in concentrated alloys" *J. Nucl. Mater.* **83**, 1979, 98 – 108.

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.

H. Wiedersich, P. R. Okamoto, N. Q. Lam, “A theory of radiation-induced segragation in concentrated alloys” *J. Nucl. Mater.* **83**, 1979, 98 – 108.

Difusividades

Difusividades totais

Definimos:

$$D_I = d_{A:I} N_A + d_{B:I} N_B$$

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

$$D_A = d_{A:I} N_I + d_{A:i} N_i$$

$$D_B = d_{B:I} N_I + d_{B:i} N_i$$

H. Wiedersich, P. R. Okamoto, N. Q. Lam, “A theory of radiation-induced segragation in concentrated alloys” *J. Nucl. Mater.* **83**, 1979, 98 – 108.

Primeira lei de Fick

Referencial fixo no reticulado:

$$j_A = -D_A \Phi \nabla c_A + d_{A:I} \nabla c_I - d_{A:i} \nabla c_i$$
$$j_B = -D_B \Phi \nabla c_B + d_{B:I} \nabla c_I - d_{B:i} \nabla c_i$$
$$j_I = (d_{A:I} - d_{B:I})\, \Phi \nabla c_A - D_I \nabla c_I$$
$$j_i = -\,(d_{A:i} - d_{B:i})\, \Phi \nabla c_A - D_i \nabla c_i$$

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 diluida (vale a lei de Raoult para esses componentes).

H. Wiedersich, P. R. Okamoto, N. Q. Lam, "A theory of radiation-induced segragation in concentrated alloys" *J. Nucl. Mater.* **83**, 1979, 98 – 108.

Conservação de partículas

$$j_A + j_B = -j_I + j_i$$

Apenas três fluxos são independentes.
Assumindo estado estacionário:

$$j_A = j_B$$

e

$$j_i = j_I$$

H. Wiedersich, P. R. Okamoto, N. Q. Lam, "A theory of radiation-induced segragation in concentrated alloys" *J. Nucl. Mater.* **83**, 1979, 98 – 108.

Solução

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

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

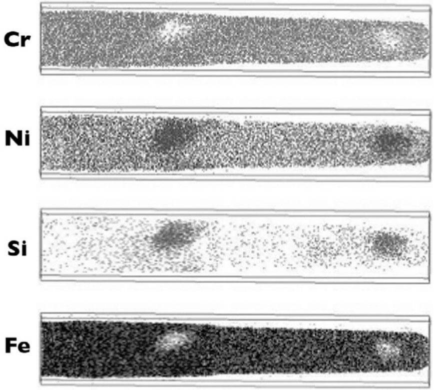
$$\omega_{X:j} = \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m^{X:j}}{k_B}\right)\exp\left(\frac{\Delta U^{X:j}}{k_B T}\right)$$

temos

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

H. Wiedersich, P. R. Okamoto, N. Q. Lam, "A theory of radiation-induced segragation in concentrated alloys" *J. Nucl. Mater.* **83**, 1979, 98 – 108.

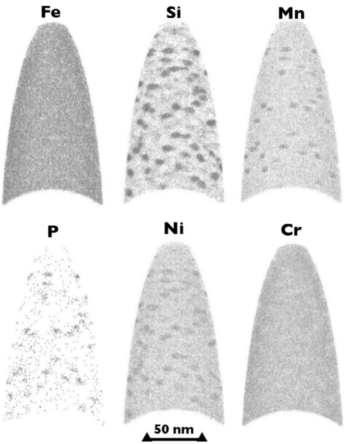
Exemplos de RIS



AISI 316, n, 663 K, 12 dpa, $\approx$ 66 nm

A. J. Ardell, P. Bellon "Radiation-induced solute segregation in metallic alloys" *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.* **20**, 2016, 115 – 139.

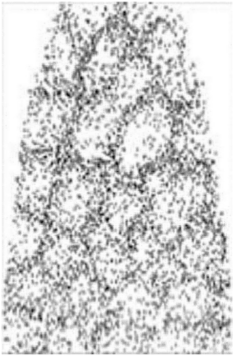
Exemplos de RIS

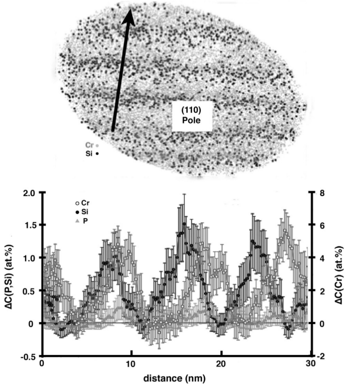


AISI 304, n, 300 K, 24 dpa

A. J. Ardell, P. Bellon "Radiation-induced solute segregation in metallic alloys" *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.* **20**, 2016, 115 –

Exemplos de RIS

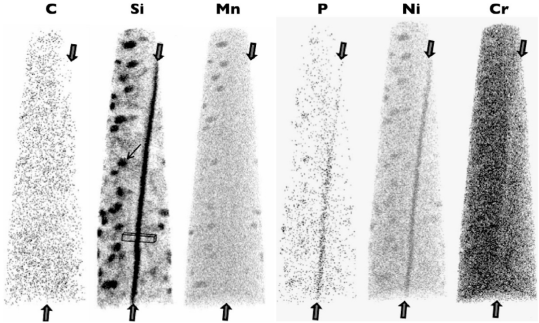




Fe-12Cr, n, 300 K, 0,6 dpa

A. J. Ardell, P. Bellon “Radiation-induced solute segregation in metallic alloys” *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.* **20**, 2016, 115 – 139.

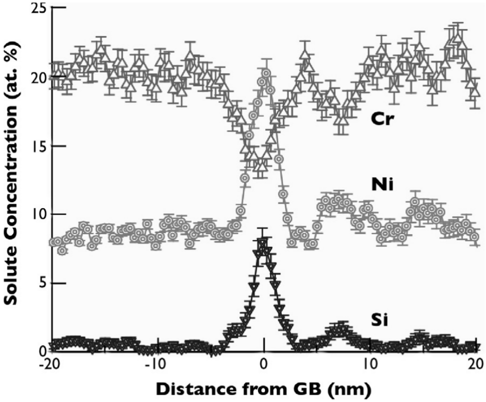
Exemplos de RIS



AISI 304, n, 300 K, 24 dpa

A. J. Ardell, P. Bellon "Radiation-induced solute segregation in metallic alloys" *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.* **20**, 2016, 115 – 139.

Exemplos de RIS



AISI 304, n, 300 K, 24 dpa

A. J. Ardell, P. Bellon “Radiation-induced solute segregation in metallic alloys” *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.* **20**, 2016, 115 – 139.