

PMT3540 - Aula 7 - Estabilidade de fases sob irradiação

Cláudio Geraldo Schön

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

17 de outubro de 2018

RAD e RIS

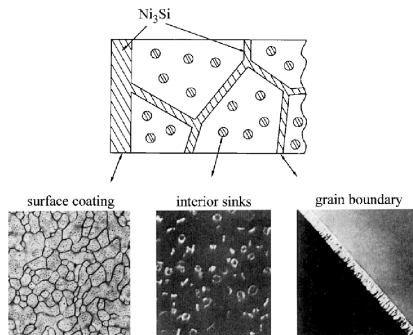
- RED incrementa a cinética das transformação
- RIS aumenta a concentração de soluto em algumas regiões
- Os dois fenômenos assistem na formação de precipitados que não seriam observados na liga em outras circunstâncias

Exemplo

Ni – Si

$$r_{Si} < r_{Ni} \Rightarrow x_{Si}^{CG} > x_{Si}^{Bulk}$$

Enriquecimento em silício nos contornos de grão e outros sumidouros.

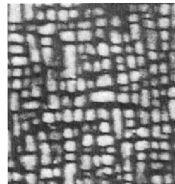
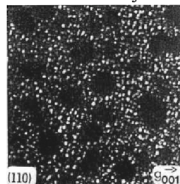
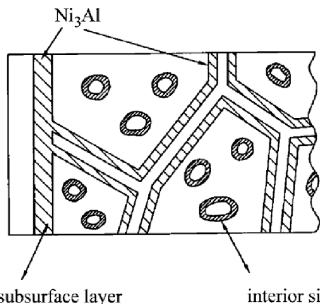


Exemplo

Ni – Al

$$r_{Al} < r_{Ni} \Rightarrow X_{Al}^{CG} < X_{Al}^{Bulk}$$

Empobrecimento em Al nos Contornos de Grão e outros sumidouros (a região adjacente pode ultrapassar o limite de solubilidade).



Modelo de Nelson, Hudson, Mazey

NHM

Supondo uma taxa de deslocamentos K_0 [dpa s⁻¹], escrevemos o fluxo de átomos que atravessa a interface precipitado/matriz como ζK_0 , considerando um precipitado esférico de raio r_p :

$$\frac{dV}{dt} = -4\pi r_p^2 \zeta K_0 \Omega$$

Balço de massa (c = concentraço de soluto na liga):

$$c = \frac{4\pi}{3} r_p^2 \rho_p c_p + c_s$$

onde ρ_p é a densidade (fraço em massa) de precipitados e c_s é a concentraço ao de soluto na matriz.

Taxa de crescimento do precipitado, devido à difusão de soluto:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{3Dc_s r_p}{c_p}$$

Modelo NHM

Solução

Combinando:

$$\frac{dV}{dt} = -4\pi r_p^2 \zeta K_0 \Omega + \frac{3Dc_s r_p}{c_p}$$

Usando a equação de balanço de massa:

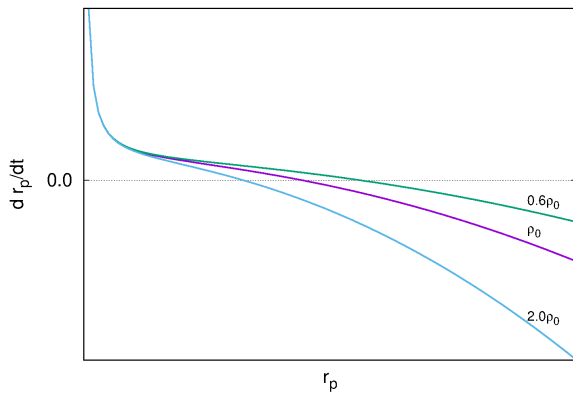
$$\frac{dV}{dt} = -4\pi r_p^2 \zeta K_0 \Omega + \frac{3Dc r_p}{c_p} - 4\pi r_p^4 D \rho_p$$

Resolvendo para o raio da partícula:

$$\frac{dr_p}{dt} = -\zeta K_0 \Omega + \frac{3Dc}{4\pi r_p c_p} - r_p^2 D \rho_p$$

Modelo NMH

Solução



Perfil de concentração

Modelo

- Partículas igualmente espaçadas, situadas no centro de células esféricas com raio L :

$$L = \left(\frac{3\pi}{4\rho_p} \right)^{\frac{1}{3}}$$

- O soluto é distribuído homogeneamente no interior da célula, funcionando como um termo de fonte na segunda lei de Fick:

$$\frac{dc_s}{dt} = D\nabla^2 c_s + \zeta K_0$$

Sujeita a condição de contorno:

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=L} = 0$$

e

$$c_s(r_p) = c_e$$

onde c_e é a concentração da matriz em equilíbrio com o proecipitado (hipótese do equilíbrio local).

Perfil de concentração

Solução

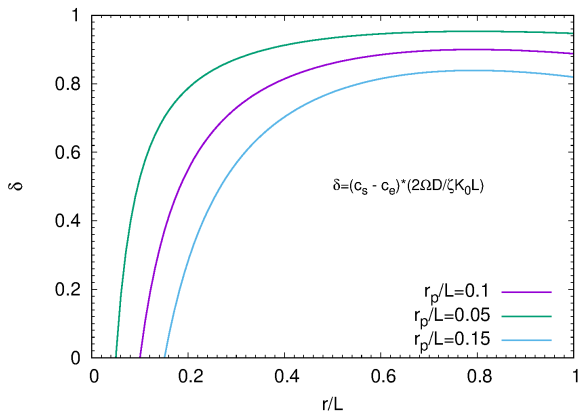
$$c_s = c_e + \frac{\zeta K_0 r_p^2}{2\Omega D (L^3 - r_p^3)} \left[\frac{2L^3 (r - r_p)}{rr_p} - r^2 + r_p^2 \right]$$

A concentração da borda da célula, em estado estacionário, é dada por:

$$c_s(L) - c_e = \frac{L\zeta K_0}{2D\Omega} \left[\frac{2\left(\frac{r_p}{L}\right) - 3\left(\frac{r_p}{L}\right)^2 + \left(\frac{r_p}{L}\right)^4}{1 - \left(\frac{r_p}{L}\right)^2} \right]$$

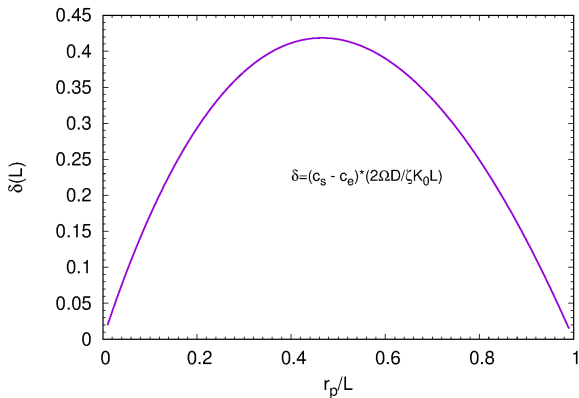
Modelo de Wilkes

Perfil de concentração:



Modelo de Wilkes

Concentração na borda da célula:



Ordenação

$$w_{AB} = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) < 0$$

Importância:

- Diversas ligas comerciais são endurecidas por precipitados que, na verdade, são reticulados ordenados (exemplo $L1_2$ -Ni₃Al em superligas de níquel, Ni₃Mo em aços *Maraging*, zonas de Guinier-Preston em ligas de alumínio)
- Compostos intermetálicos tem crescido em uso nas últimas décadas (aluminetos de níquel, aluminetos de titânio, aluminetos de ferro, silicetos de metais refratários)
- Reticulados ordenados são particularmente sensíveis ao dano por irradiação
- Entretanto, como a energia de formação é muito negativa, a ordem rapidamente se recompõe

Ordem de Longo Alcance (*Long-range Order*, LRO).

Aplicação do modelo

Define-se ℓ como a espessura da camada em que a desordenação acontece e f a fração de átomos de soluto que se dissolverão, introduzimos também:

$$\xi = \ell \times f$$

Definimos:

$$\frac{dV}{dt} = -4\pi r_p^2 \xi K_0$$

e

$$\frac{dr_p}{dt} = -\xi K_0 + \frac{3Dc_s}{4\pi r_p c_p} - r_p^2 D\rho\rho$$

A diferença é que $\xi \approx 10$ nm enquanto que $\zeta\Omega \approx 10^{-4}$ nm.

Evolução do parâmetro de ordem

Efeito da irradiação

$$\frac{d\eta_{LRO}}{dt} = \left(\frac{d\eta_{LRO}}{dt} \right)_i + \left(\frac{d\eta_{LRO}}{dt} \right)_T$$

onde

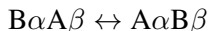
$$\left(\frac{d\eta_{LRO}}{dt} \right)_i = -\alpha K_0 \eta_{LRO}$$

onde α é a razão da produção de reposições em comparação com deslocamentos (10 a 100 para nêutrons).

Evolução do parâmetro de ordem

Efeito termodinâmico

O efeito termodinâmico é modelado pela reação:



que converte um par “errado” em um par “certo”. As constantes cinéticas dessas reações são:

$$K_C = \nu_C \exp\left(\frac{-\Delta H^*}{k_B T}\right)$$

$$K_W = \nu_W \exp\left(\frac{-\Delta H^* + \Delta H_{ord}}{k_B T}\right)$$

Evolução do parâmetro de ordem

Solução

$$\frac{1 - \eta_{LRO}}{1 - \eta_{LRO}^0} = \coth(k_0 t + A)$$

Com

$$k_0 = \left[\nu_l c_l \exp\left(\frac{-\Delta H_0^{m,l}}{k_B T}\right) (q^\alpha + q^\beta - 2) \right. \\ \left. + \nu_i \mu c_i \exp\left(\frac{-\Delta H_0^{m,i}}{k_B T}\right) \right] \left(\frac{x_A}{x_B}\right)^{\frac{1}{2}} \\ \times q^\beta \exp\left(\frac{-\Delta H_{ord}}{k_B T}\right)$$

onde

- q^α, q^β são os números de coordenação dos sítios α e β
- $2\nu_l = (\nu_c \nu_w)_l^{\frac{1}{2}}$ e $3\nu_i = (\nu_c \nu_w)_i^{\frac{1}{2}}$ são as frequência de saltos de lacunas e intersticiais
- μ é a multiplicidade dos caminhos de migração para intersticiais e
- $\Delta H_0^{m,l}$ e $\Delta H_0^{m,i}$ são as energias de ativação para migração de lacunas e intersticiais, respectivamente

Evolução do parâmetro de ordem

Solução

Derivando e substituindo:

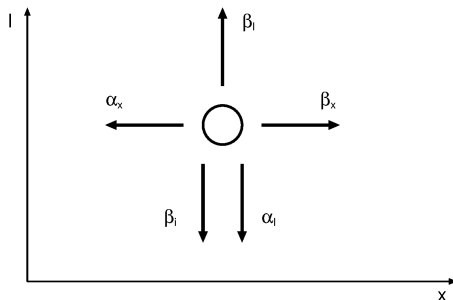
$$\eta_{LRO} = 1 + \alpha K_0 - \frac{(1 - \eta_{LRO}^e)}{2k_0} \left(\alpha^2 K_0^2 + 4k_0^2 + \frac{4k_0 \alpha K_0}{1 - \eta_{LRO}^e} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Nucleação de precipitados incoerentes

O excesso de lacunas pode fornecer a força motriz para precipitação de uma fase que não seria encontrada em equilíbrio.

Modelo de precipitação de Maydet e Russel

Variáveis



$$\dot{x} = \beta_x(n, x) - \alpha_x(n, x)$$

$$\dot{n} = \beta_I(n, x) - \alpha_I(n, x) - \beta_i(n, x)$$

Modelo de precipitação de Maydet e Russel

Desenvolvimento

No estado estacionário:

$$\rho_p^0(n, x) = \frac{1}{\Omega_m} \exp\left(-\frac{\Delta G_p^0(n, x)}{k_B T}\right)$$

onde Ω_m é o volume molar da matriz.

Balanco de massa:

$$\beta_l(n-1, x) \rho_p^0(n-1, x) = \alpha_l(n, x) \rho_p^0(n, x)$$

$$\beta_x(n, x-1) \rho_p^0(n, x-1) = \alpha_x(n, x) \rho_p^0(n, x)$$

Modelo de precipitação de Maydet e Russel

Desenvolvimento

No estado estacionário:

$$\rho_p^0(n, x) = \frac{1}{\Omega_m} \exp\left(-\frac{\Delta G_p^0(n, x)}{k_B T}\right)$$

onde Ω_m é o volume molar da matriz.

Substituindo e expressando as diferenças como derivadas:

$$\alpha_l(n, x) \approx \beta_l(n, x) \exp\left[\frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Delta G_p^0(n, x)}{\partial n}\right]$$

$$\alpha_x(n, x) \approx \beta_x(n, x) \exp\left[\frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Delta G_p^0(n, x)}{\partial x}\right]$$

Modelo de precipitação de Maydet e Russel

Energia livre do precipitado

$$\Delta G_p^0 = -nk_B T \ln S_l + \left(36\pi\Omega_p^2\right)^{\frac{1}{3}} \gamma x - xk_B T \ln S_x + \frac{\Omega_p E x \left(\varepsilon - \frac{n}{x}\right)}{9(1-\nu)}$$

onde:

- S_l e S_x são as supersaturações em lacunas e em soluto na matriz
- Ω_p é o volume molar no precipitado
- E e ν são o módulo de Young e o coeficiente de Poisson da matriz
- ε é o desajuste volumétrico entre precipitado e matrix, definido por

$$\varepsilon = \frac{\Omega_p - \Omega_m}{\Omega_m}$$

Modelo de precipitação de Maydet e Russel

Solução de estado estacionário

$$\dot{n} = 0 \Rightarrow n = x \left\{ \varepsilon + \frac{1}{2C_2} \ln \left[S_l \left(1 - \frac{\beta_l}{\beta_i} \right) \right] \right\}$$

e

$$\dot{x} = 0 \Rightarrow n = x\varepsilon \left(1 + \frac{2C_1}{3C_2\varepsilon^2 x^{\frac{1}{3}}} + \frac{S_x}{\varepsilon^2 C_2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Com

$$C_1 = \frac{(36\pi\Omega_p^2)^{\frac{1}{3}} \gamma}{k_B T}$$

e

$$C_2 = \frac{\Omega_p E}{9(1-\nu) k_B T}$$