# PMT3540 - Aula 3 - A cascata de dano

### Cláudio Geraldo Schön

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

7 de setembro de 2020

# 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)

### Definições

# Caminho livre médio de deslocamento

Por definição:

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

com

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

Para o modelo de esferas rígidas:

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

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

$$\bar{\sigma}_{D}\left(E_{i}\right)=\Sigma\left(E_{i}\right)\left(1-\frac{E_{D}}{E_{i}}\right)$$

C. G. Schön (PMT - EPUSP)

### Definições

# Caminho livre médio de deslocamento

Por definição:

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

com

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

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  $\bar{\sigma} = 4\pi r^2$ :

$$\bar{\sigma}_{D}\left(E_{i}\right)=4\pi r^{2}\left(E_{i}\right)\left(1-\frac{E_{D}}{E_{i}}\right)$$

### Definições

# Caminho livre médio de deslocamento

Por definição:

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

com

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

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)



C. G. Schön (PMT - EPUSP)

3 > 4 3

# Aglomerado de deslocamentos

displacement spike

### Modelo de Seeger (1958)



#### Modelos de cascatas

# Distribuição de energia na profundidade

1

$$F_D(x)\,\mathrm{d}x=\mathrm{d}E=NS_nE(x)\,\mathrm{d}x$$

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**,  $\eta$  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)

$$E_{T} = \frac{T}{\left[1 + k_{N}g\left(\varepsilon_{N}\right)\right]}$$

onde

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

com

$$k_{N} = 0.1337 Z_{1}^{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{Z_{1}}{A_{1}}}$$
$$\varepsilon_{N} = \left[\frac{A_{2}T}{(A_{1} + A_{2})}\right] \left(\frac{a}{Z_{1}Z_{2}q_{e}^{2}}\right)$$

 $Z_1, A_1$  = 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.

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

е

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

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

1975, 50 - 54.

C. G. Schön (PMT - EPUSP)

### Modelos de cascatas

# 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:

$$dpa pprox rac{0.4 \phi E_T}{NRE_D}$$

# Densidade de ricochete

recoil density

A probabilidade de ricochete é dada por:

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

 $\bar{\sigma}_r$  é a seção de choque de uma partícula incidente com energia  $E_i$ , produzing 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

$$E_{T}\left(E_{i}\right) = \int_{E_{D}}^{\gamma E_{i}} \bar{\sigma}\left(E_{i}, T'\right) E_{T}\left(T'\right) \mathrm{d}T'$$

C. G. Schön (PMT - EPUSP)

7 de setembro de 2020 11/39

Casos limites

Sem perda por excitação eletrônica

Prótons (interação coulombiana):

$$\bar{\sigma}_{C}\left(E_{i},T\right)=\frac{\pi M_{1}\left(Z_{1}Z_{2}q_{e}^{2}\right)^{2}}{E_{i}T^{2}}$$

Nêutrons (esferas rígidas):

$$\bar{\sigma}_{ER}\left(E_{i},T\right)=\frac{A}{E_{i}}$$

C. G. Schön (PMT - EPUSP)

# 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):

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

# Fração de energia no ricochete

Exemplo: cobre



C. G. Schön (PMT - EPUSP)

э

a

# Typical damage 1 MeV particles in Ni



C. G. Schön (PMT - EPUSP)

PMT3540 - Aula 3

7 de setembro de 2020 14/39

# 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  $\Delta X$  e Y são as extensões médias da cascata na direção longitudinal e transversal, respectivamente, e  $\delta$  é um redutor que corrige a estimativa de  $\Delta X$  e Y usando a teoria simples de transporte.

C. G. Schön (PMT - EPUSP)

. . . . . . .

# 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:

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

Onde  $D \approx 10^{12}$  nm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> é a difusividade térmica e  $\tau$  é a meia-vida da cascata.

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

onde  $\kappa_T$  é a condutividade térmica e  $C_P$  a capacidade térmica, ambos do alvo.

C. G. Schön (PMT - EPUSP)

PMT3540 - Aula 3

7 de setembro de 2020 16/39

# Propriedades da cascata

Escrevendo:

$$E_T=rac{4\pi}{3}\,(R_{TK})^3\,U_aN$$

onde  $U_a \approx 0.3$  eV é a energia por átomo. Resolvendo para  $\tau$ :

$$au = rac{1}{4D} \left( rac{3E_T}{4\pi N U_a} 
ight) pprox 10^{-12} \mathrm{s}$$

**A b** 

# Necessidade do modelo matemático

Experimental:

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

Limitados às configurações finais da cascata  $\to$  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)

< ロ > < 同 > < 回 > < 回 >

## 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

イロト イポト イラト イラ

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 mobvimento na parte inferior da linha grossa. A cascata é principalmente caracterizada pelos PKAs secundários em movimentos quase canalizados ao longo de direções <110>. J. R. Beeler Jr. "Displacement spikes in cubic metals. I. α-Fe, copper, and tungsten" *Phys. Rev.* **150**, 1966, 470 – 487.



PMT3540 - Aula 3

# 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  $\approx 100$  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.

| C. C. Schön (PMT_EDUSP) PMT2540 Auto 2 | 7 de estembre de 2020 21 /  | 20 |
|--|---|----|
| <b>524</b> , 2019, 9 – 20.             | <ul> <li>&lt; □ &gt; &lt; □</li></ul> | 20 |

# Monte Carlo cinético



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 atomos: 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.

C. G. Schön (PMT - EPUSP)

7 de setembro de 2020 22/39

# Configurações após incidência do PKA

Simulação por Dinâmica Molecular



2ps após a colisão.

### 18ps após a colisão.

C. G. Schön (PMT - EPUSP)

7 de setembro de 2020 23/39

# Função de correlação de pares



- Tel - N

a

# 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.

< ロ > < 同 > < 回 > < 回 >

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

3

イロト 不得 トイヨト イヨト

# Fim da primeira parte

# Intersticiais

Interstícios

FCC





æ

# Intersticiais

Interstícios

### BCC





æ

# Intersticiais

Interstícios

HCP





2

# Autointersticiais

Configurações metaestáveis



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

C. G. Schön (PMT - EPUSP)

PMT3540 - Aula 3

7 de setembro de 2020

29/39

# Quadro comparativo de defeitos puntiformes

|                             |    | Al                | Cu               | Pt               | Мо  | W                |
|-----------------------------|----|-------------------|------------------|------------------|-----|------------------|
| Intersticiais               |    |                   |                  |                  |     |                  |
| $V_{rx}^{i}$                | Ω  | 1,9               | 1,4              | 2,0              | 1,1 |                  |
| <sup>f</sup> E <sup>i</sup> | eV | 3,2               | 2,2              | 3,5              |     |                  |
| $c^{i}(T_{f})$              |    | 10 <sup>-18</sup> | $10^{-7}$        | 10 <sup>-6</sup> |     |                  |
| <sup>m</sup> E <sup>i</sup> | eV | 0,12              | 0,12             | 0,06             |     | 0,054            |
| Lacunas                     |    |                   |                  |                  |     |                  |
| $V'_{rx}$                   | Ω  | 0,05              | -0,2             | -0,4             |     |                  |
| <sup>f</sup> E <sup>l</sup> | eV | 0,66              | 1,27             | 1,51             | 3,2 | 3,8              |
| $c^{\prime}(T_{f})$         |    | 10 <sup>-5</sup>  | 10 <sup>-6</sup> |                  |     | 10 <sup>-5</sup> |
| <sup>m</sup> E <sup>i</sup> | eV | 0,62              | 0,8              | 1,43             | 1,3 | 1,8              |

Ω: volume atômico.

э

# Complexos de intersticiais



э

# Complexos intersticiais/soluto

## FCC



(a) soluto pequeno, (b) soluto grande

< 6 b

# Lacunas

Complexos de lacunas



### FCC

C. G. Schön (PMT - EPUSP)

PMT3540 - Aula 3

BCC

æ

# Lacunas e autointersticiais

Resumo

| Propriedade          | Autointersticial |                 | Lacuna |             |
|----------------------|------------------|-----------------|--------|-------------|
| Energia de formação  | alta             | > 2 eV          | baixa  | < 2 eV      |
| Volume de relaxação  | alto             | $pprox 2\Omega$ | baixo  | 0,1 a 0,5 Ω |
| Entalpia de migração | baixa            | pprox 0.15 eV   | alta   | > 0, 5 eV   |

Ω: volume atômico.

э

# Equilíbrio termodinâmico de defeitos

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

$$G = G_{min} = U - TS + \rho V + \mu N \tag{1}$$

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

< 6 b

# 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  $\rightarrow {}^{f}H_{v,i}$ .

$$G_{min} = n_{i,v} {}^{f} H_{i,v} - T \Delta^{f} S(n_{i,v})$$
<sup>(2)</sup>

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

4 D N 4 B N 4 B N 4 B N

# Entropia de formação

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

• configuracional (solução diluída  $\rightarrow$  ideal)

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

• vibracional (modelo de Einstein)

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

onde  $k_B = 8,3145 \text{ J mol}^{-1}$  é a constante de Boltzmann, *z* é o número de coordenação do reticulado,  $\nu_E$  e  $\nu_r$  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  $n_{i,v} \ll N$ :

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

O termo das frequências é denominado simplesmente de  ${}^{f}S_{i,v}$  e pode ser experimentalmente determinado a partir de gráficos de Arhenius 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)

A D A D A D A