

MATERIAIS DE APLICAÇÃO NA ENGENHARIA NUCLEAR



Materiais dos Reatores Nucleares

Prof. Arnaldo Andrade e Raquel Lobo

*Ipen*

# Elementos da Ciência e Engenharia De Materiais Irrradiados

## Interação da Radiação com Sólidos

### Interação com Núcleos do Sólido

- \* Ocorre predominantemente com partículas com baixa energia
- \* A interação de espalhamento pode incluir elétrons ligados com baixa energia, ou então núcleos “sem” elétrons
- \* A interação pode produzir deslocamento atômico (dano)
- \* O dano causado pela irradiação é a razão básica para mudanças nas propriedades termo-mecânicas do sólido

## Interação da Radiação com Sólidos

### A radiação consiste basicamente de três tipos de partículas:

- Partículas elementares neutras: nêutrons (núcleos), raios gama
- Partículas elementares com carga: alfa, elétrons
- Átomos com energia elevada:
  - Íons
  - Produtos de fissão
  - Átomos de recuo produzidos em colisões primárias com átomos do sólido (cristal)

### Sólidos: átomos estacionários com núcleo (massa) e elétrons (eV – KeV)

- Os sólidos podem ser tratados como estacionários porque a energia das partículas  $\gg$ KT
- A interação depende do estado de carga das partículas em movimento
- Dependendo também de suas velocidades

## Interação da Radiação com Sólidos

Interação de partículas com núcleos e elétrons (ambos) independentemente  
A interação é modelada com *seções de choque de espalhamento*

### Interação eletrônica

Conceito de frenagem (perda de energia por unidade de deslocamento na trajetória)  
Interação provável quando a partícula está com E elevada

Excitação de elétrons no meio, ionização  
Recaptação de elétrons energizados – a E de ionização é convertida em E térmica (calor)  
Elétrons podem ser armadilhados em sítios de imperfeição dos sólidos

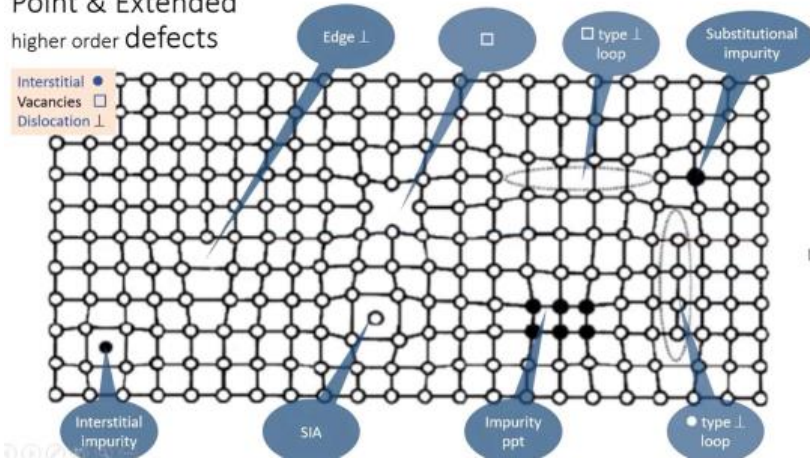
## Danos da Radiação nos Materiais

- \* O **ambiente do reator nuclear** é caracterizado pela presença de radiação intensa e temperaturas elevadas no núcleo
- \* O bombardeamento com partículas energéticas altera (**danifica**) tanto as propriedades gerais como as específicas de um modo complexo
- \* As **mudanças nestas propriedades** são atribuídas a:
  - Defeitos puntiformes (vacâncias e intersticiais)
  - Discordâncias
  - Alterações físico-químicas nos contornos de grão

Os **defeitos cristalinos produzidos pela radiação** dependem:

- do fluxo de nêutrons, do seu espectro de energia, do tempo e da temperatura de irradiação, da estrutura cristalina, dos átomos de impureza e elementos de liga do material

## Point & Extended higher order defects



## Self Interstitial Atoms – Vacancy

	SIA	Vacancy
Formation energy	Higher (>2 eV)	Lower (<2 eV)
Relaxation volume	$\sim +1\Omega$ to $+2\Omega$	$-0.1\Omega$ to $-0.5\Omega$
Migration energy	Lower (<0.2 eV)	Higher (>0.5 eV)

**Relaxation Volume RV**

$\Omega$ , atomic volume

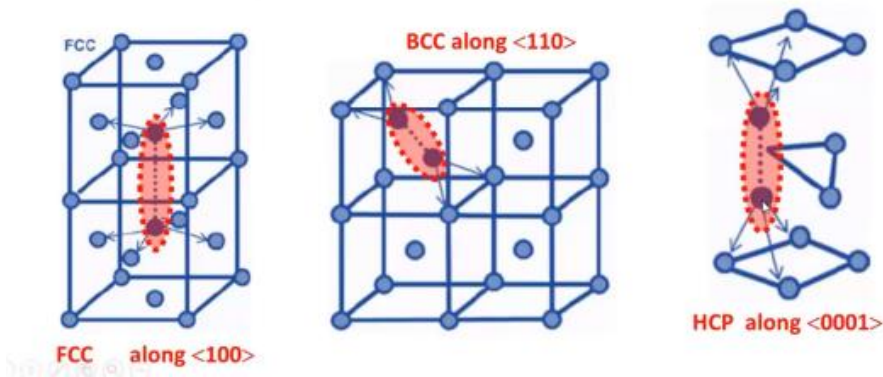
distortion induced in lattice  
due to **Interstitial/ vacancy**

For **SIA** is +ve  
**vacancy** - ve

SAI: Átomos auto-intersticiais

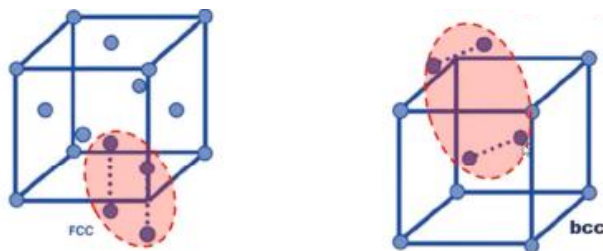
Grandes distorções devido a SIA, resultam em forte interação com outra SIA e defeitos de rede

Single SIA is stable in **dumbbell / split interstitial** configuration



Configurações Di-intersticial

Multiplo cluster intersticial - Criado pela mobilidade das SIAs em altas temperaturas  
Possui alta E de ligação  $\sim 1$  eV



átomos de impureza - armadilhas para SIAs complexas

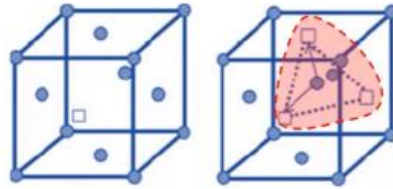
Átomos de impurezas menores que hospedeiro - ligação é estável abaixo de um intervalo de temperatura

Átomos de impureza superdimensionados - ligação é mais fraca

Vacâncias também se arranjam em padrão - E de ligação  $< 0,1$ eV

## Com Vacâncias

Átomos de **soluto superdimensionado / impurezas**  
agem como armadilha para vacâncias – menor E livre do sistema  
E de ligação: 0,0 – 1 eV



Ligações tetravalentes

- \* migra após dissociação
- \* age como núcleos para futuro agrupamento

## DANOS DA RADIAÇÃO NOS MATERIAIS

Origens:

Deslocamento de átomos (**frenagem nuclear**)  
Processo de dano

**dominante** para os **metais**

**Significativo** para as **cerâmicas e os semicondutores**

**Pode ser significativo** para os **polímeros**

(geralmente desprezado)

Unidade de dose: Deslocamento por Átomo - **dpa**

Um **dpa**

**é a dose na qual, em média, cada átomo no material foi deslocado energeticamente uma vez**

## DANOS DA RADIAÇÃO NOS MATERIAIS

dpa  $\longrightarrow$  Traduz a estória do dano?

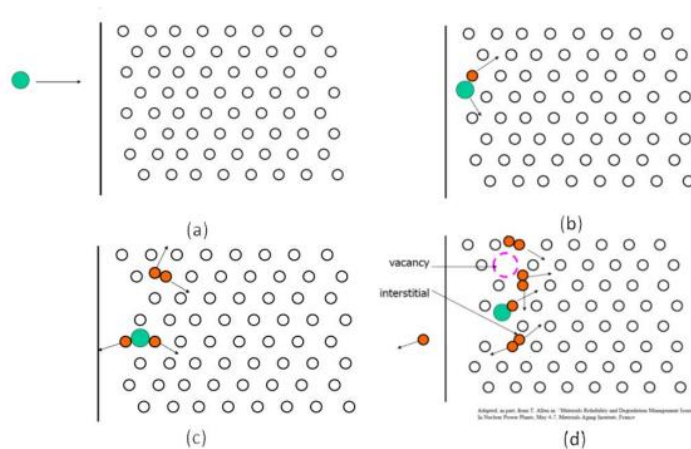
Ionização e Excitação (frenagem eletrônica)

Geralmente **desprezada** pelos **metais**

**Importante** para **polímeros, cerâmicas e semicondutores**

**Unidade de dose – Gray (Gy) : dose para a absorção de 1 J / Kg**

Dano da  
Radiação:  
Mecanismo  
Simples



## Terminology

- Primary knock-on atom
- Secondary/higher order knock-on atoms
- Vacancy-interstitial
- Replacement collision
- Displacement cascade

Átomo deslocado por choque primário  
Átomos deslocados por choque secundário ou de > ordem

Vacância- Intersticial  
Colisão de substituição

Cascata de deslocamento

Fração de defeitos em cascatas são ~20 – 40% dos valores preditos devido a recombinação **entre cascatas** (**entre diferentes cascatas**)

## Efeitos Básicos produzidos pela Radiação Neutrônica

- **Vacâncias:** pelo deslocamento de átomos de suas posições regulares na rede cristalina
- **Intersticiais:** átomos deslocados para posições intersticiais ou irregulares
- **Átomos de impurezas ou elementos de liga:** pela transmutação nuclear (p.ex.: produtos de fissão como o Mo, Zr e Ru)
- **Ionização e excitação eletrônica**
- **Spike térmico** (aumento da vibração de um pequeno número de átomos)
- **Spike de deslocamento** (deslocamento concentrado de vários átomos por colisões ou aumento da energia vibracional)
- **Colisões de reposição:** átomos deslocados colidem com outros átomos (estacionários ou em movimento e passam a ocupar uma vacância)



## Primary Knock-on Atom PKA - Átomo Deslocado por Choque Primário

Energia de ligação dos átomos 10-60 eV

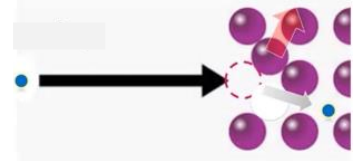
Energia de entrada do nêutron é pequena, mas suficiente para tirar os átomos de sua posição.

Primary knock-on atom PKA

Átomos deslocados, subsequentemente batem em outros átomos (um grande número) e os deslocam bem antes de ficar em repouso em uma **posição intersticial** → criando um par **vacância-intersticial** ou par de Frankel



Átomo é considerado **deslocado**



Se um átomo está nas proximidades de uma vacância e a ocupa



Colisão de substituição

**Picos Térmicos (Thermal Spikes)**: regiões com átomos em estado de alta energia – energia de vibração dos átomos aumenta

Modelo do Pico Térmico - região em que uma partícula em movimento aquece o material na vizinhanças de sua trilha  $\sim 10^{-12}$  s produz efeito similar ao aquecimento e rápida tempera resultando em defeitos de Frankel. Não é longo o suficiente para permitir um recozimento dos defeitos de Frankel.

**Picos de Deslocamentos (Displacement Spikes)**: regiões com átomos deslocados e vacâncias, produzidos pelos átomos deslocados por choque primário e secundário

Aquecido em temperatura  $T > T_m$  - volume inteiro é considerado “fundido” por um pequeno espaço de tempo “fundido” / “líquido” são usados vagamente (não está claro o quão alto seja T) – Há flutuação de densidade!

Vizinhança “fria” não permite relaxar - troca interatômica

## evento composto de vários PROCESSOS DISTINTOS

Interação de uma partícula incidente energética com *um átomo da rede*

Transferência de energia cinética para o átomo da rede dando início ao átomo deslocado por choque primário *PKA*

Átomo é deslocado de sua posição na rede

Passagem de átomo deslocado através da rede e acompanhando criação de átomos deslocados adicionais

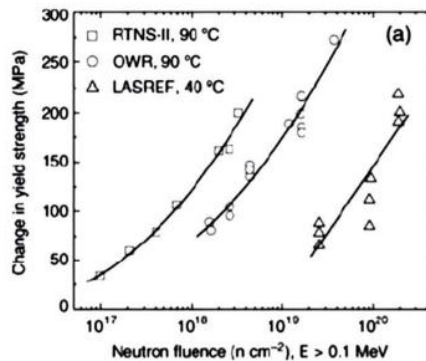
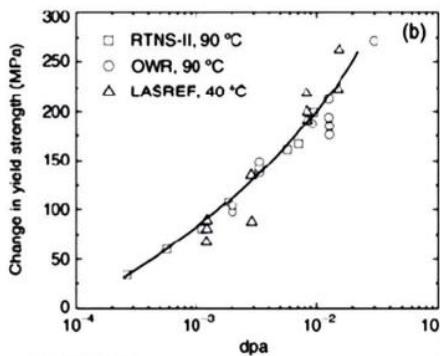
Produção de uma *cascata de deslocamento* – coleção de defeitos pontuais criados por *PKA*

Clusters de defeitos contendo vacâncias, intersticiais e átomos de impureza – produzidos pela transmutação

Término do *PKA* como um intersticial

*Evento de dano de radiação: se energia dada a um átomo da rede estiver acima do limiar da energia de deslocamento*  
*Coleção de defeitos pontuais – vacâncias e intersticiais são criados para formar aglomerado de defeitos no cristal*

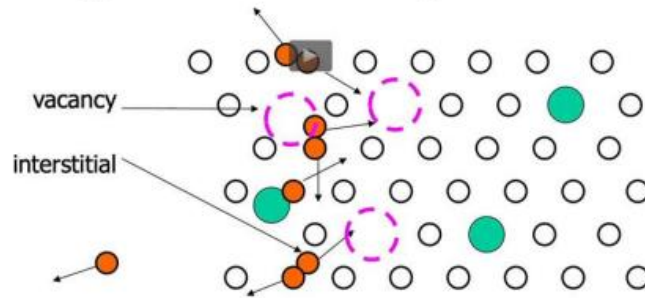
### Extent of damage in SS316 related to macroscopic changes



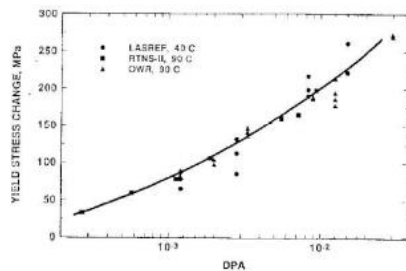
Displacements per atom is a **better** measure of radiation damage

## What Is a DPA?

- Measures *displacements*, not residual damage
- What happens to defects when they are created?



## Dano da Radiação: DPA e Propriedades



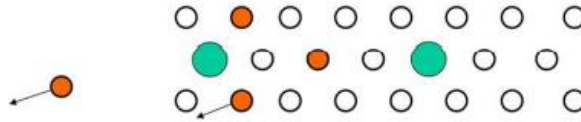
Adapted, in part, from T. Allen in: "Materials Reliability and Degradation Management Issues in Nuclear Power Plants, May 4-7, Materials Aging Institute, France"

- Mechanical properties change as a function of DPA, temperature
- Normally reduction in strength, higher Young's modulus, lower fracture toughness

## DPA vs. Damage

---

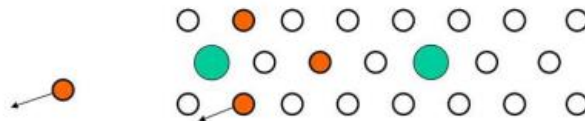
- DPA measures defect *production*
  - Time scale: fs-ps
- Damage also accounts for *migration*
  - Time scale: sec-yrs



## DPA vs. Damage

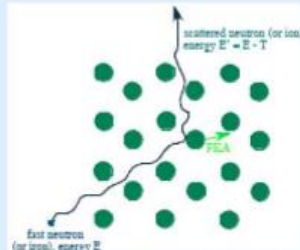
---

- What factors affect migration speeds?
  - Temperature (Arrhenius scaling, phase transformation)
  - Dose rate (time-dependent defect concentration)
  - Chemistry (solute atoms, secondary precipitates)
  - Microstructure (grain size, cold work, crystal structure)



## Atomic Displacements

Primary collision of  $n$  or ion creates Primary Knock-on Atoms (PKA) in solid:

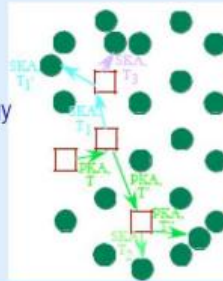


Displacement energy  $E_d$ : minimum energy transferred to lattice atom to produce permanent displacements

Frenkel Pair (FP):

couple of vacancy and interstitial  
 $E_b$  energy of formation of an FP

If  $T > E_c$  electronic energy loss no displacements  
When  $T < E_c$ : atomic displacements, vacancies and interstitials are produced



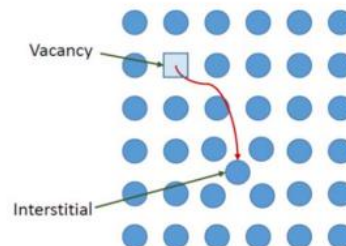
Bombarding particles:

- fission fragments (fuel)
- fast neutrons (cladding)
- $\alpha$ -particle, protons (fusion), first wall)
- photons (structures)

## Tudo tem início com Pares de Frenkel

Par de Frenkel – combinação perfeita entre  
Vacância / intersticial

Produzido muito bem  
pela radiação de elétrons



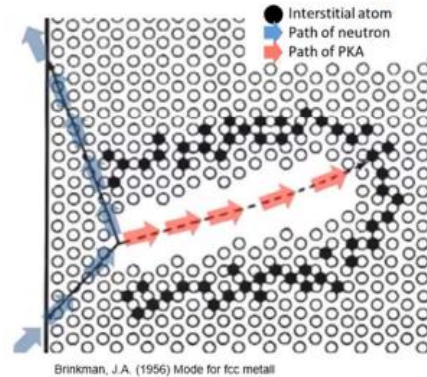
## Displacement Cascade (A Cascata de Dano)

PKA may displace a number of **higher order knock-on** atoms OR **secondary** /**tertiary**/... **knock-on** atoms

Process results a large number of vacant lattice sites in the vicinity

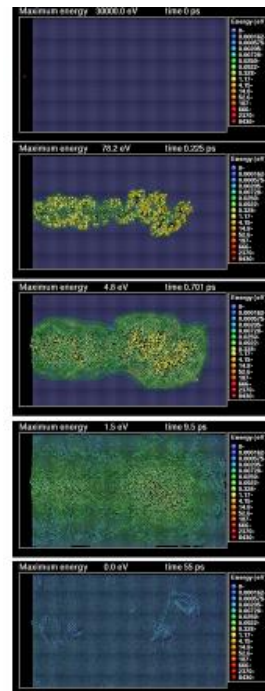
Conglomeration of defects is called **displacement cascade**

many diff / distinct items grouped together



da wikipedia:

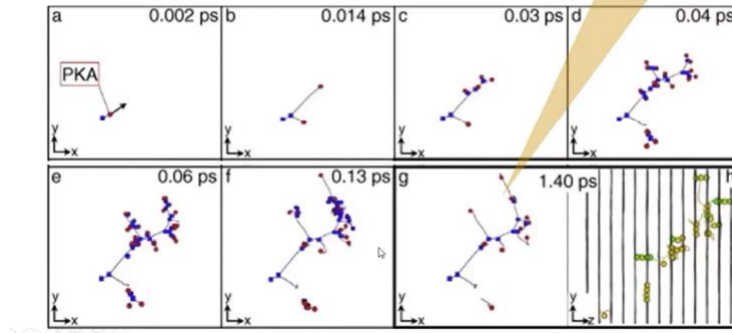
Sequência de imagens da evolução temporal de uma cascata de colisão no regime de pico de calor (thermal spike) produzido por um íon de Xe de 30 KeV impactando um alvo de Au. A imagem é produzida por uma simulação de dinâmica molecular clássica de uma cascata de colisão. A imagem mostra uma seção transversal de duas camadas atômicas no centro de uma célula de simulação tridimensional. Cada esfera ilustra a posição de um átomo e as cores mostram a energia cinética de cada átomo, conforme indicado pela escala à direita. No final, os defeitos puntiformes e os anéis de discordância permanecem.



### Radiation damage

atoms on lattice sites not shown ● Interstitial ■ Vacancy

Survival of defects ONLY ~ 1%  
Most anneal off *in situ* due to proximity of defects and sinks

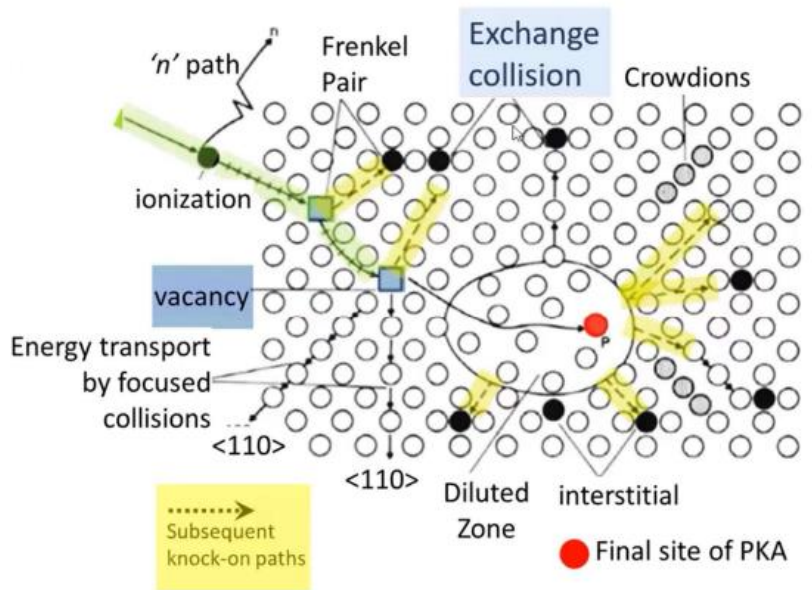


### Depleted zones

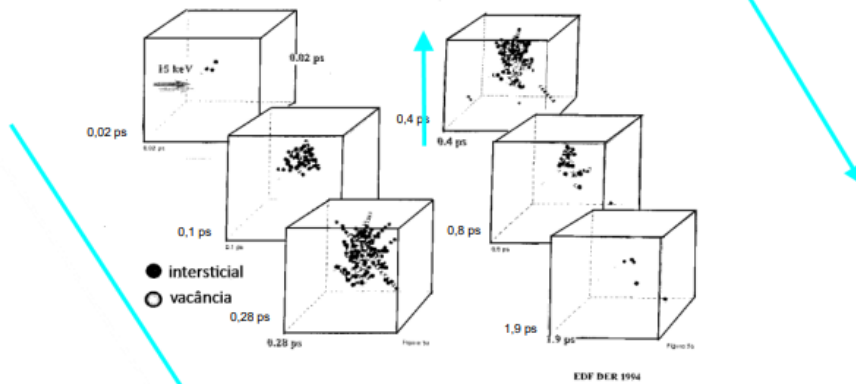
Seeger's Model, 1962

sítios vagos da rede levam a zonas desprovidas de átomos

Zonas esgotadas de átomos



## O dano de deslocamento ocorre em Cascata



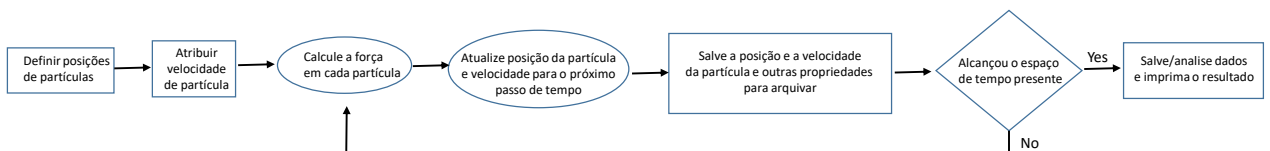
Evolução durante os primeiros picosegundos de uma cascata de deslocamento num cristal de ferro, por um átomo primário de energia inicial igual a 15 keV

Simulação pela Dinâmica Molecular (MD) do desenvolvimento de uma cascata resultante de um choque de 200 keV no ferro a 100K. Observe o desenvolvimento da cascata para o canto inferior direito da tela. Este formato tipo lóbulo resulta do "channeling" de choque atômico. Note também a diferença gritante na densidade de defeitos entre o pico do regime balístico ( $\sim 0.7$  ps) e aquela no final do processo ( $\sim 21.6$  ps). (R. Stoller, Oak Ridge National Laboratory)



### ***3.1 Molecular Dynamics (MD) simulation of the development of a cascade from a 200 keV recoil in iron at 100K.***

Note the extension of the cascade to the lower right hand corner of the screen. This lobe likely results from channeling of a knock-on atom. Also note the striking difference in defect density between the peak of the ballistic regime ( $\sim 0.7$  ps) and that at the end of the quench ( $\sim 21.6$  ps). (courtesy, R. Stoller, Oak Ridge National Laboratory)

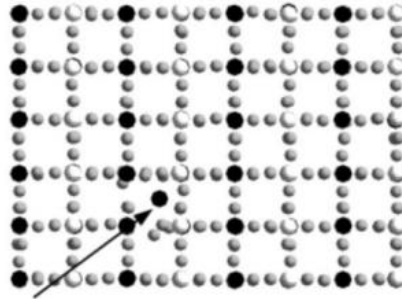


## Fluxograma de Simulação DM

Dinâmica Molecular

## Estágios da Cascata - Balística

Resumindo:  
 Os átomos são atingidos  
 sem tempo para relaxar!  
 Neutrons de  $\sim 10$  MeV se movem  
 com que rapidez?  
 Quanto tempo para percorrer  
 um parâmetro da rede?

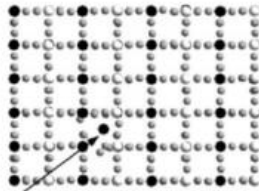


$t=0.008$  ps

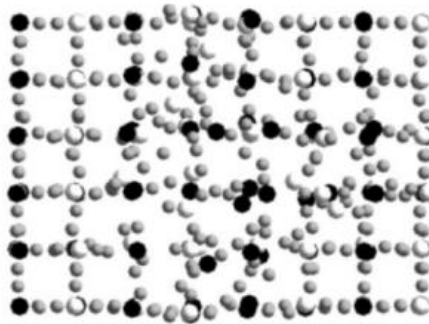
$1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$

## Estágios da Cascata – Spike Térmico

A Temperatura sobe  
 localmente por um  
 período muito curto



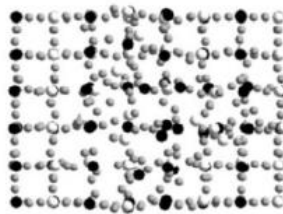
$t=0.008$  ps



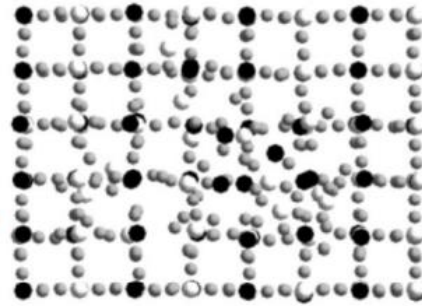
$t=0.08$  ps

## Estágios da Casca - Têmpera

O calor é dissipado  
EXTREMAMENTE rapido



$t = 0.08 \text{ ps}$

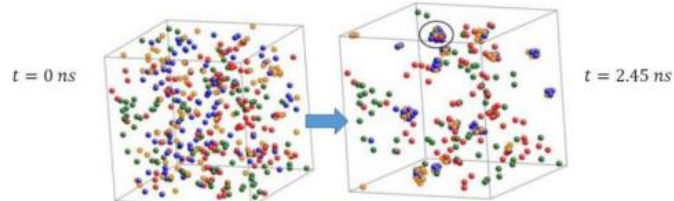


$t = 8 \text{ ps}$

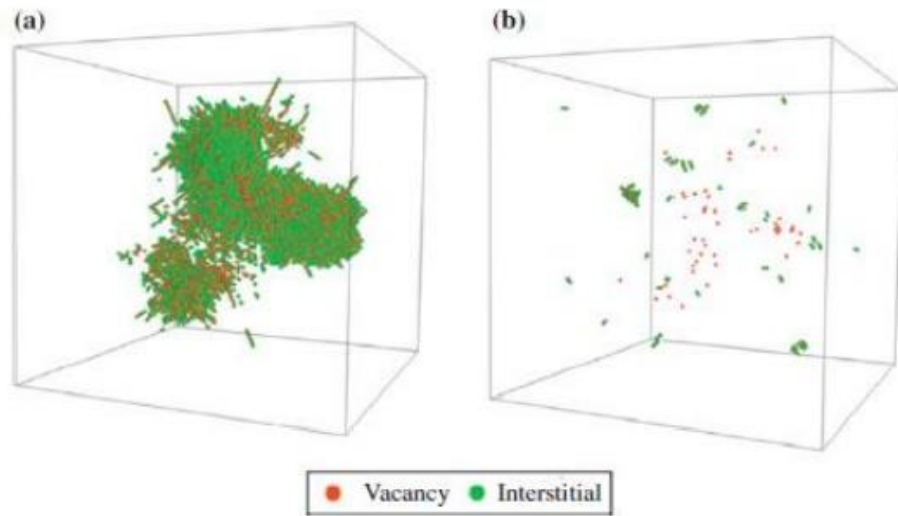
## Estágios da Cascata - Recozimento

A maioria dos danos "é recozida" ou se recombina / aniquila

Para neutrons e ions, quase todo o dano é recozido!



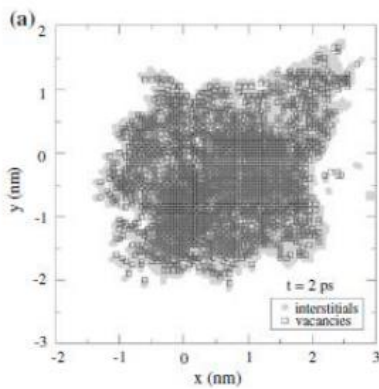
Source: Aldhy, D. S. "Kinetically Driven Point-Defect Clustering in Irradiated MgO by Molecular-Dynamics Simulation." Scripta Materialia 60, no. 8 (2009): 691-4.  
Simulated annealing of Frenkel pairs in MgO at 1000K



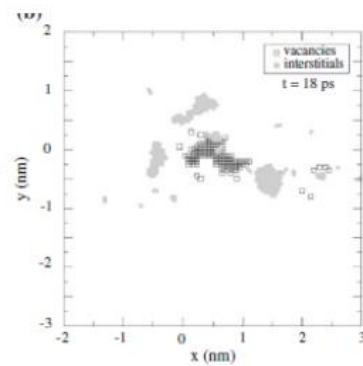
Estrutura típica de cascata de 20 keV no ferro a 100K:

a) Pico dos danos (0,48 ps)

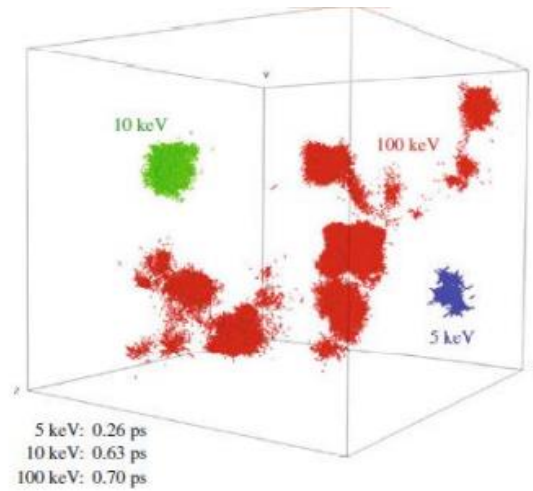
b) Configuração final de defeitos (15 ps)



**Fig. 3.14** MD simulation of a 30 keV displacement cascade in Cu at 300 K at (a) 2 ps and (b) 18 ps into the collision (calculations performed at the Barcelona Supercomputer Center, courtesy of M. Catula and Tomas Diaz de la Rubia)

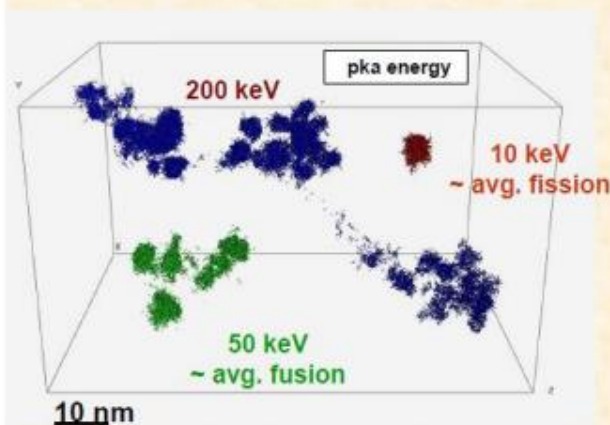


## Simulação de cascata no ferro a 100K: pico de dano



dependência energética da formação de subcascatas

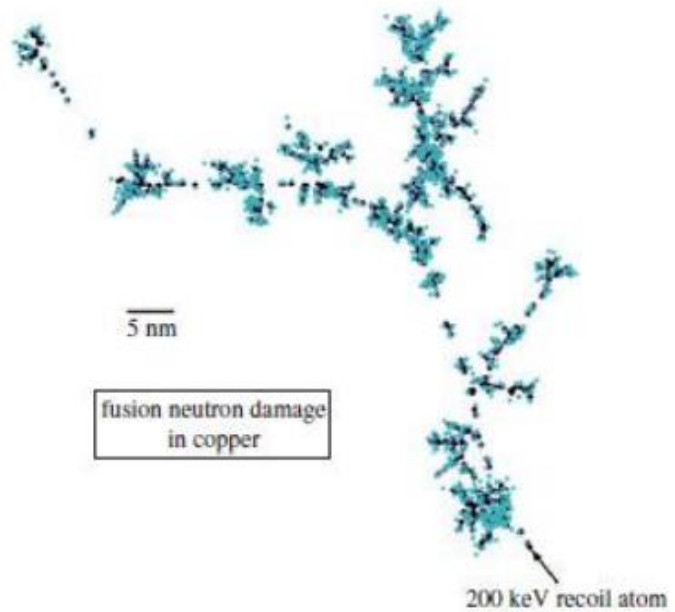
## Cascatas de Deslocamento



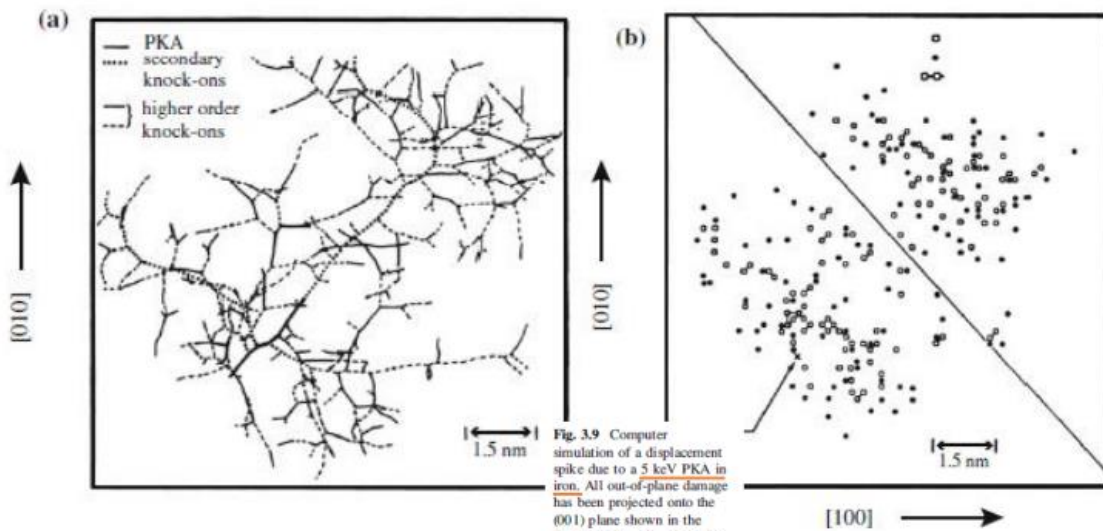
- Partículas (prótons, neutrons, ...) transferem suas energias para o primeiro átomo da colisão (pka)
- Partículas de energias elevadas (prótons GeV ou neutrons de fusão) podem produzir recuos atômicos em energias muito mais elevadas que os neutrons de fissão
- Simulação atômica em grande escala demonstra que a formação de subcascatas leva a uma produção de defeitos similares

Molecular Dynamics Simulations of peak damage state in iron cascades at 100 K  
R. E. Stoller, ORNL

**Fig. 3.8** Collisional stage of a 200 keV cascade in copper simulated using the binary collision approximation in MARLOWE (after [8])

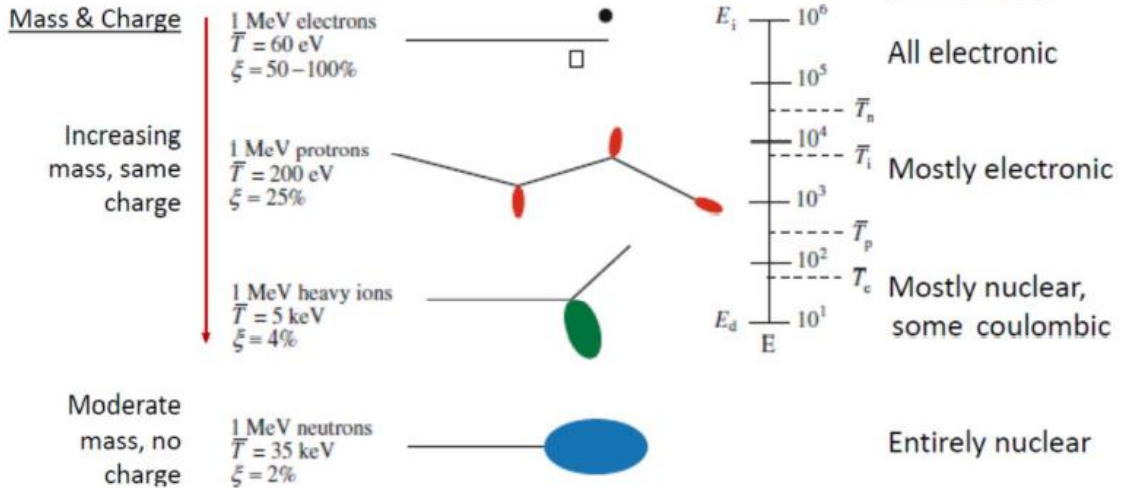


Ballistic Stage



**Fig. 3.9** Computer simulation of a displacement spike due to a 5 keV PKA in iron. All out-of-plane damage has been projected onto the (001) plane shown in the figure. (a) Recoil trajectories and (b) vacancies and interstitial atoms at the end of the collision cascade (0 K). The diagonal line in (b) shows the effect of channeling of a secondary knock-on atom (after [11])

## Diferentes radiações produzem diferentes cascatas



Diferença na morfologia do dano, eficiência de deslocamento e energia média de recuo para partículas 1MeV de diferentes tipos incidindo em níquel

## Displacement Threshold

$E_{\text{avg}}$  average of energies along diff crystal orientations and min.  $E_{\text{min}}$  to be transferred to lattice atom to dislodge it from lattice site  $\sim 25 \text{ eV}$

**oxide** Threshold displacement energy (eV)

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$E_d^{\text{Al}} \sim 20, E_d^{\text{O}} = 50$
$\text{MgO}$	$E_d^{\text{Mg}} = 55, E_d^{\text{O}} = 55$
$\text{ZnO}$	$E_d^{\text{Zn}} \sim 50, E_d^{\text{O}} = 55$
$\text{UO}_2$	$E_d^{\text{U}} = 40, E_d^{\text{O}} = 20$

