PMT3540 - Aula 6 - Cavidades e bolhas

Cláudio Geraldo Schön

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

10 de outubro de 2018

Cavidades e bolhas na irradiação

- Cavidades e bolhas $\rightarrow$ inchamento
- Cavidades surgem do dano por irradiação propriamente dito
- Bolhas surgem da interação com produtos de fissão (gases nobres) ou fusão (hélio, ou ainda, part'ículas α, provenientes da reação de fusão)

Força motriz

Supersaturação de lacunas:

$$S_I = \frac{C_I}{C_I^0}$$

onde C_I^0 é a concentração de equilíbrio de lacunas na temperatura de irradiação.
Clusters de lacunas $\rightarrow$ cavidades (a evolução depende do balanço da absorção de lacunas, que aumentam a cavidade, e de intersticiais, que diminuem a cavidade: $\rho^0(n)$, distribuição de equilíbrio de tamanho de cavidades).

Distribuição de equilíbrio do tamanho de cavidades

$$G = {}^{0}G + \sum_{n} G_{(n)} \rho^{0}(n) - k_B T \sum_{n} \ln \omega_{(n)}$$

- $G_{(n)}$: trabalho reversível para criar uma cavidade com n lacunas
- $\omega_{(n)}$: multiplicidade das configurações de bolhas com tamanho n

Distribuição de equilíbrio do tamanho de cavidades

$$G = {}^0G + \sum_n G_{(n)}\rho^0(n) - k_B T \sum_n \ln \omega_{(n)}$$

- $G_{(n)}$: trabalho reversível para criar uma cavidade com n lacunas
- $\omega_{(n)}$: multiplicidade das configurações de bolhas com tamanho n

$$G_{(n)} = H_{(n)} - TS_{(n)} = U_{(n)} + pV_{(n)} - TS_{(n)}$$

- $U_{(n)}$: variação de energia do sistema com a criação de uma cavidade de tamanho n
- p: pressão isostática
- $V_{(n)}$: variação de volume do sistema com a criação da cavidade de tamanho n ($\approx n\Omega$, onde Ω é o volume molar)

Solução

Aproximação

Assumindo que as cavidades são pequenas e diluidas:

$$G_{(n)} \approx U_{(n)}$$

mas, para n grande (sendo γ_S a tensão superficial do sólido)

$$U_{(n)} = 4\pi \left(r_{(n)}\right)^2 \gamma_S$$

além disso

$$n = \frac{4\pi \left(r_{(n)}\right)^3}{3\Omega}$$

Solução

Energia e entropia

$$U_{(n)} = \left(36\pi\Omega^2\right)^{\frac{1}{3}} \gamma_S n^{\frac{2}{3}}$$

e

$$\omega_{(n)} = \frac{n^{\rho^0(n)} \left(\frac{N_0}{n}\right)!}{\left[\left(\frac{N_0}{n}\right) - \rho^0(n)\right]! \left[\rho^0(n)\right]!}$$

Solução

Potencial químico

Definição:

$$\mu_n = \left.\frac{\partial G}{\partial \rho_n^0}\right|_{T,p,n}$$

Substituindo, aplicando Stirling e lembrando que $\mathrm{d}G = \mathrm{d}\left(\Delta G\right) = \mathrm{d}\left(G - {}^0G\right)$:

$$\mu_n = U_n - k_B T \ln\left(\frac{\rho_n^0}{N}\right)$$

Solução

Monolacunas

Para $n = 1$, $\rho_n^0 \approx c_l$:

$$\mu_l = U_n - k_B T \ln\left(\frac{c_l}{N}\right)$$

mas

$$c_l^0 = N \exp\left(-\frac{{}^f H_l}{k_B T}\right)$$

logo

$$\mu_l = k_B T \ln S_l$$

Solução

Cavidades

Em equilíbrio:

$$\mu_n = n\mu_l$$

logo

$$\rho_n^0 = N \exp\left(-\frac{\Delta^0 G_n}{k_B T}\right) = N \exp\left(n \ln S_l - \xi n^{\frac{2}{3}}\right)$$

com

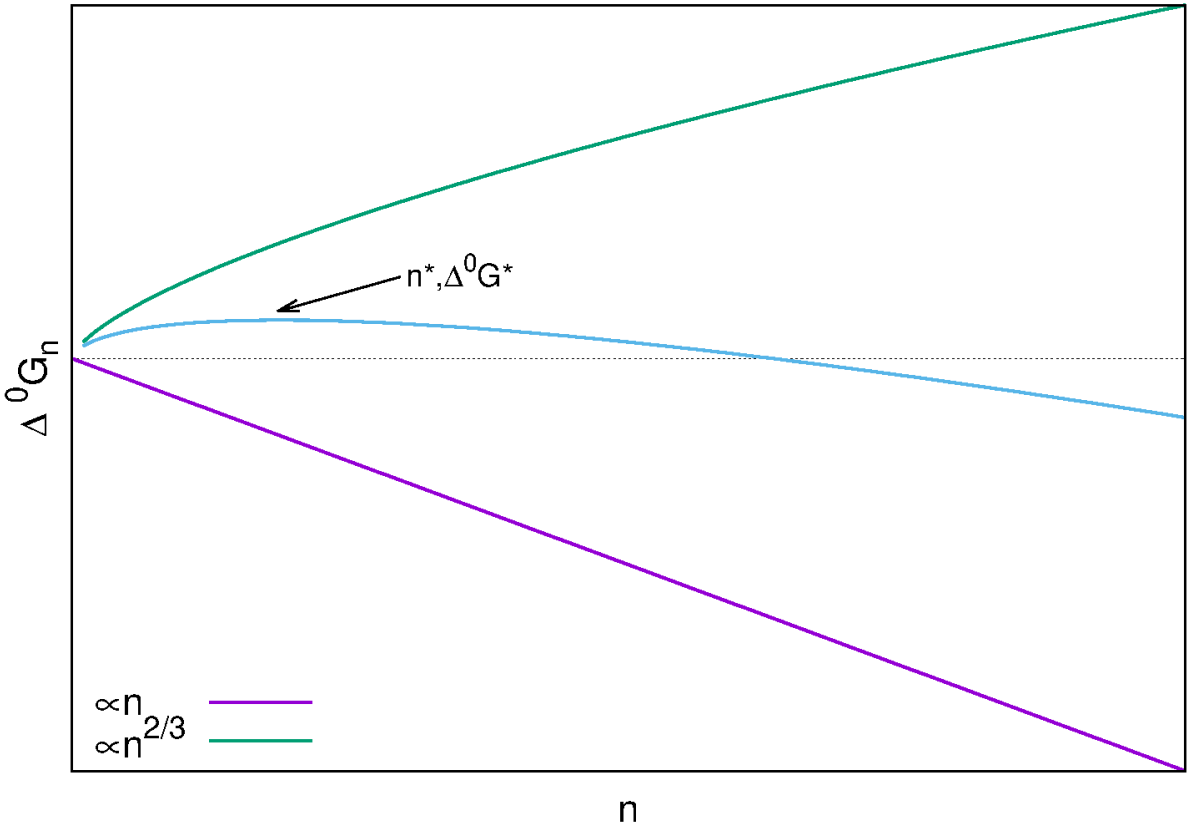
$$\xi = \left(36\pi\Omega^2\right)^{\frac{1}{3}} \frac{\gamma}{k_B T}$$

logo

$$\Delta^0 G_n = -n k_B T \ln S_l + (36\pi\Omega)^{\frac{1}{3}} \gamma n^{\frac{2}{3}}$$

Solução

Tamanho crítico



Fluxo de tamanho de cavidades

Considerando exclusivamente lacunas

Definimos:

$$J_n = \beta_l(n)\,\rho_l(n) - \alpha_l(n+1)\,\rho_l(n+1)$$

- $J_l(n)$ Taxa de crescimento de cavidades de tamanho n
- $\beta_l(n)$ probabilidade de absorção de uma lacuna por uma cavidade de tamanho n
- $\alpha_l(n+1)$ probabilidade de emissão de uma lacuna de uma cavidade com tamanho $n+1$

Fluxo de tamanho de cavidades

Lacunas

No estado estacionário ($J_l(n)$=0):

$$\alpha_l(n+1) = \beta_l(n)\frac{\rho^0(n)}{\rho^0(n+1)}$$

Substituindo:

$$\begin{aligned} J_l(n) &= \beta_l(n)\left[\rho_l(n) - \rho_l(n+1)\frac{\rho^0(n)}{\rho^0(n+1)}\right] \\ &= -\beta_l(n)\rho^0(n)\left[\frac{\rho(n+1)}{\rho^0(n+1)} - \frac{\rho(n)}{\rho^0(n)}\right] \end{aligned}$$

Fluxo de tamanho de cavidades

Lacunas

No estado estacionário ($J_l(n)$=0):

$$\alpha_l(n+1) = \beta_l(n)\frac{\rho^0(n)}{\rho^0(n+1)}$$

Finalmente:

$$J_l(n) = -\beta_l(n)\rho^0(n)\frac{\partial\frac{\rho(n)}{\rho^0(n)}}{\partial n}$$

Fluxo na condição do núcleo crítico

Lacunas

Fluxo estacionário para n^*:

$$J^* = \rho^0 (n^*) \beta_l (n^*) Z$$

onde

$$Z = -\frac{1}{2\pi k_B T} \left(\frac{\partial^2 \Delta^0 G}{\partial n^2} \right)^{\frac{1}{2}}_{n^*}$$

é o parâmetro de Zeldovitch

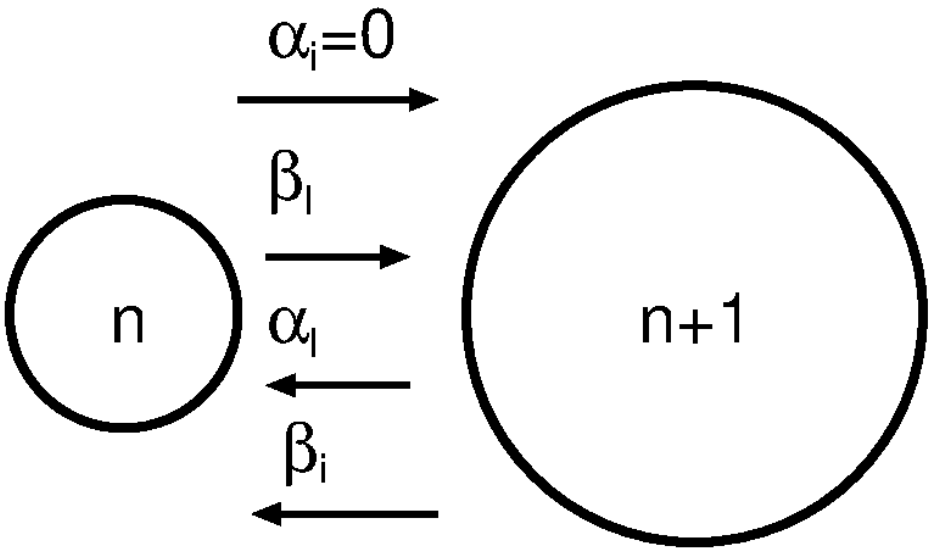
Fluxo incluindo o efeito de intersticiais

Hipóteses:

1. O reticulado encontra-se em equilíbrio térmico e dinâmico (picos de calor e formação de cascatas de dano são eventos raros no tempo e no espaço)
2. Lacunas e intersticiais são as únicas espécies móveis (complexos não tem mobilidade, complicado na presença de gases)
3. Os defeitos formam uma solução diluida, com o reticulado como solvente (rasoável, pois concentrações são inferiores a 10^{-4})
4. As concentrações de defeitos (lacunas e intersticiais) estão em estado estacionário (ou seja, não variam com o tempo, simplificação grosseira, pois a microestrutura evolui)

Equação do fluxo incluindo intersticiais

Definições



- α_i probabilidade de emissão de um intersticial (com a criação de uma lacuna (praticamente nula)
- β_l probabilidade de captura de uma lacuna
- α_l probabilidade de emissão de uma lacuna
- β_i probabilidade de captura de um intersticial

Equação do fluxo

Lacunas e intersticiais

$$J_n = \beta_l(n)\,\rho(n) - \alpha_l(n+1)\,\rho(n+1) - \beta_i(n+1)\,\rho(n+1)$$

ainda (usando o equilíbrio em estado estacionário)

$$J_n = \beta_l(n)\left\{\rho(n) - \rho(n+1)\left[\frac{\rho^0(n)}{\rho^0(n+1)} + \frac{\beta_i(n+1)}{\beta_l(n)}\right]\right\}$$

Equação de fluxo (renormalizado)

Lacunas e intersticiais

Lembrando que:

$$\frac{\rho^0(n)}{\rho^0(n+1)} = \exp\left[\frac{\delta^0 G(n)}{k_B T}\right]$$

com

$$\delta^0 G(n) \equiv \Delta^0 G(n+1) - \Delta^0 G(n+1)$$

Redefinimos:

$$\frac{\rho'(n)}{\rho'(n+1)} = \frac{\rho^0(n)}{\rho^0(n+1)} + \frac{\beta_i(n+1)}{\beta_l(n)} = exp\left[\frac{\delta G'(n)}{k_B T}\right]$$

com

$$\delta G'(n) = \Delta G'(n+1) - \Delta G'(n)$$

Equação de fluxo (renormalizado)

Lacunas e intersticiais

$$J_n = \beta_I(n)\left[\rho(n) - \rho(n+1)\frac{\rho'(n)}{\rho'(n+1)}\right]$$

rearranjando:

$$J_n = \beta_I(n)\rho'(n)\left[\frac{\rho(n)}{\rho'(n)} - \frac{\rho(n+1)}{\rho'(n+1)}\right] = -\beta_I(n)\rho'(n)\left[\frac{\partial\frac{\rho(n)}{\rho'(n)}}{\partial n}\right]$$

Mais truques

Lacunas e intersticiais

Escrevemos:

$$-\sum_{j=0}^{n-1} \ln\left[\frac{\rho'(j)}{\rho'(j+1)}\right] = \ln\left[\frac{\rho'(n)}{\rho'(0)}\right] =$$

$$\sum_{j=0}^{n-1}\left\{-\ln\left\{\frac{\beta_i(j+1)}{\beta_l(j)} + \exp\left[\frac{\delta^0 G(j)}{k_B T}\right]\right\}\right\} =$$

$$\exp\left(\frac{\Delta G'(n)}{k_B T}\right)$$

A última igualdade foi obtida considerando-se que:

$$\lim_{\frac{\beta_i(n)}{\beta_l(n)}\to 0} \rho'(0) = \rho^0(0) = N_0$$

Fluxo crítico e tamanho crítico de cavidades

Lacunas e intersticiais

$$\Delta G'(n) > \Delta^0 G(n) \rightarrow n'^* > n^*$$

$$J^* = \rho'\left(n'^*\right)\beta_l\left(n'^*\right)Z'$$

considerando cavidades esféricas de raio $r_l(n)$:

$$\beta_l\left(n'^*\right) = \frac{4\pi r_l\left(n'^*\right)D_l c_l}{1 + \frac{a}{r_l(n'^*)}}$$

e

$$Z' = \left[-\frac{1}{2\pi k_B T}\left.\frac{\partial^2 G'(n)}{\partial n^2}\right|_{n'^*}\right]^{\frac{1}{2}}$$

Tamanho crítico de cavidade

Lacunas e intersticiais

$$n'^{*} = \frac{36\pi\gamma^3\Omega^2}{3\left(k_B T\right)^3 \left\{\ln\left[\frac{\beta_l(n)-\beta_i(n+1)}{\beta_l^0(n)}\right]\right\}^3}$$

e

$$r'^{*} = \frac{2\gamma\Omega}{k_B T \left\{\ln\left[\frac{\beta_l(n)-\beta_i(n+1)}{\beta_l^0(n)}\right]\right\}}$$

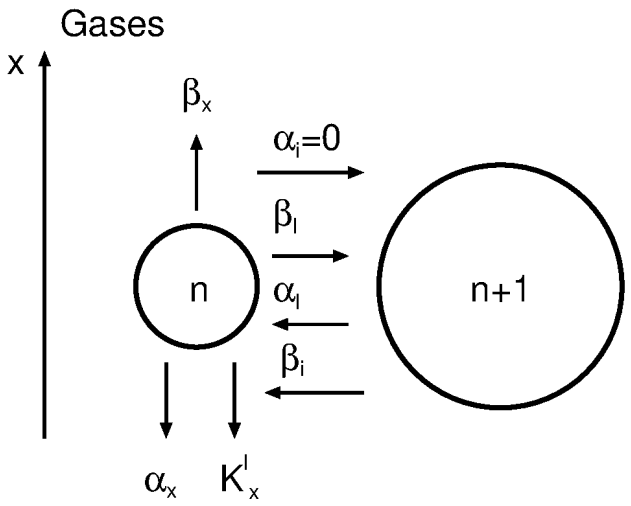
com

$$\frac{\beta_l\left(n\right)}{\beta_l^0\left(n\right)} = \frac{c_l}{c_l^0} = S_l$$

Gases inertes

- Produtos da reação nuclear (Kr na fissão do Urânio, He na fusão do hidrogênio)
- Produtos de transmutação (exemplo, desintegração de nitrogênio por neutrons rápidos)
- São razoavelmente imóveis comparados com lacunas e intersticiais (sítios de nucleação heterogênea)

Definições



Definições:

- α_x: taxa de emissão de gas (por exemplo, por colisão elástica com radiação)
- β_x: taxa de captura de gases
- K^l_x: taxa de redissolução na matriz

Modelo

$$\dot{n} = \beta_l^0 n^{\frac{1}{3}} - \alpha_l - \beta_i^0 n^{\frac{1}{3}}$$

$$\dot{x} = \beta_x^0 n^{\frac{1}{3}} - \alpha_x - x K_x^l$$

em equilíbrio

$$\rho^0 (n, x) = N \exp\left(-\frac{\Delta^0 G(n, x)}{k_B T}\right)$$

Balanço de massa

$$\rho^0(n-1,x)\left[\beta_l^0(n-1)\right]^{\frac{1}{3}} = \rho^0(n,x)\,\alpha_l(n,x)$$

$$\rho^0(n,x-1)\left[\beta_x^0(x-1)\right]^{\frac{1}{3}} = \rho^0(n,x)\,\alpha_x(n,x)$$

substituindo e eliminando os α:

$$\dot{n} = \beta_l^0 n^{\frac{1}{3}}\left\{1 - \frac{\beta_i^0}{\beta_l^0} - \exp\left[\frac{1}{k_B T}\frac{\partial \Delta^0 G(n,x)}{\partial n}\right]\right\}$$

$$\dot{x} = \beta_x^0 n^{\frac{1}{3}}\left\{1 - \frac{xK_x^l}{\beta_x^0 n^{\frac{1}{3}}} - \exp\left[\frac{1}{k_B T}\frac{\partial \Delta^0 G(n,x)}{\partial x}\right]\right\}$$

Clusters de gás

Assumimos que o gás se encontra na forma de uma distribuição de clusters M_x contendo x átomos de gás. Essa distribuição é estática, a concentração total de gás (dada, por exemplo, pela taxa de transmutação) é definida como:

$$c_g = \sum_{x=1} x M_x$$

O fluxo de nucleação de bolhas é dado por:

$$J = J_h + \sum_{x=1} J_x$$

onde J_h é a taxa de nucleação (homogênea) de cavidades, já discutida, e J_x é o fluxo devido à nucleação (heterogênea) de uma cavidade num sítio de um cluster de gás contendo x átomos.

Equilíbrio

O equilíbrio (como o gás é imóvel) será dado por:

$$n\mu_l = \mu_{lx}$$

onde

$$\mu_{nx} = \frac{\partial G}{\partial \rho^0 (n, x)}$$

ou seja,

$$\mu_{lx} = G_{lx} + k_B T \ln \left(\frac{\rho^0 (n, x)}{M_x} \right)$$

com

$$G_{lx} = \left(36\pi\Omega^2\right)^{\frac{1}{3}} \gamma n^{\frac{2}{3}} - k_B T \ln \left(\frac{c_g H n \Omega}{x k_B T} \right)$$

onde H é o coeficiente de atividade Henriana do gás em solução no metal (não usamos γ para não confundir com a tensão superfícial).

Solução

$$\rho^0(n,x) = M_x \exp\left[n \ln S_l - \xi n^{\frac{2}{3}} + x \ln\left(\frac{c_g H n \Omega}{x k_B T}\right)\right]$$

com

$$\Delta^0 G(n,x) = -n k_B T \ln S_l + \left(36\pi\Omega^2\right)^{\frac{1}{3}} \gamma n^{\frac{2}{3}} - x k_B T \ln\left(\frac{c_g H n \Omega}{x k_B T}\right)$$

Os fluxos de nucleação e a frequência de nucleaçao são calculadas como anteriormente.