

PMT3540 - Aula 6 - Cavidades e bolhas

Cláudio Geraldo Schön

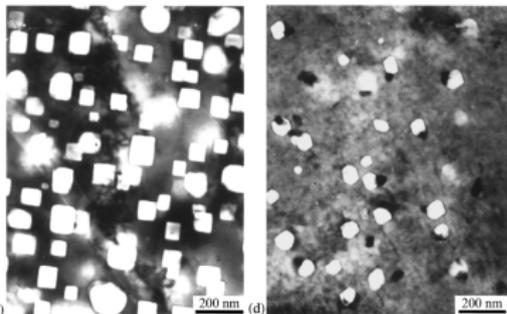
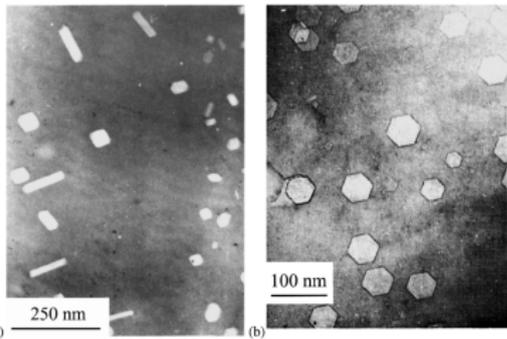
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

09 de outubro de 2019

Cavidades e bolhas na irradiação

- Cavidades e bolhas → inchamento
- Cavidades surgem do dano por irradiação propriamente dito
- Bolhas surgem da interação com produtos de fissão (gases nobres) ou fusão (hélio, ou ainda, partículas α , provenientes da reação de fusão)

Exemplos de cavidades induzidas por irradiação



- a. Aço inoxidável
- b. Alumínio
- c. Magnésio
- d. Magnésio

Força motriz

Supersaturação de lacunas:

$$S_l = \frac{C_l}{C_l^0}$$

onde C_l^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

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

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

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 diluídas:

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

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

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

além disso

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

Solução

Energia e entropia

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

e

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

Solução

Potencial químico

Definição:

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

Substituindo, aplicando Stirling e lembrando que

$$dG = d(\Delta G) = d(G - {}^0G):$$

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

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

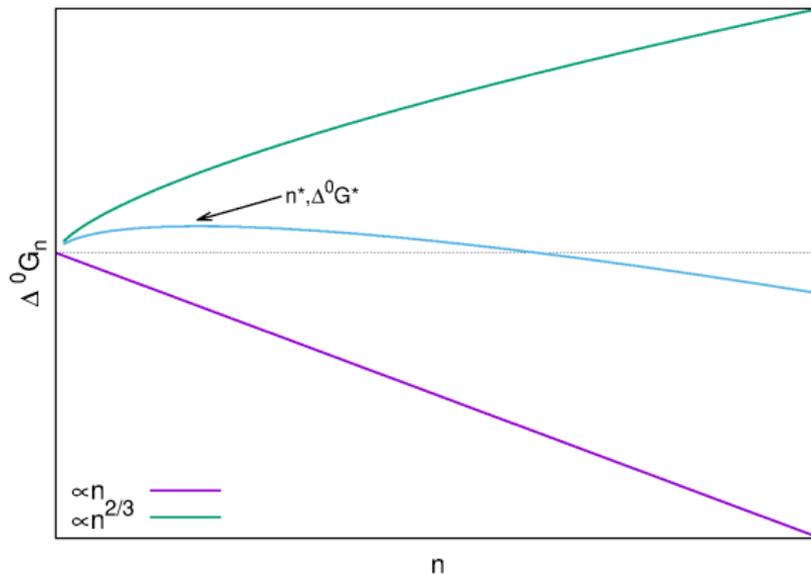
$$\xi = \left(36\pi\Omega^2\right)^{\frac{1}{3}} \frac{\gamma}{k_B T}$$

logo

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

Solução

Tamanho crítico



Fluxo de tamanho de cavidades

Considerando exclusivamente lacunas

Definimos:

$$J_n = \beta_I(n) \rho_I(n) - \alpha_I(n+1) \rho_I(n+1)$$

- $J_I(n)$ Taxa de crescimento de cavidades de tamanho n
- $\beta_I(n)$ probabilidade de absorção de uma lacuna por uma cavidade de tamanho n
- $\alpha_I(n+1)$ probabilidade de emissão de uma lacuna de uma cavidade com tamanho $n+1$

Fluxo de tamanho de cavidades

Lacunas

No estado estacionário ($J_I(n)=0$):

$$\alpha_I(n+1) = \beta_I(n) \frac{\rho^0(n)}{\rho^0(n+1)}$$

Substituindo:

$$\begin{aligned} J_I(n) &= \beta_I(n) \left[\rho_I(n) - \rho_I(n+1) \frac{\rho^0(n)}{\rho^0(n+1)} \right] \\ &= -\beta_I(n) \rho^0(n) \left[\frac{\rho(n+1)}{\rho^0(n+1)} - \frac{\rho(n)}{\rho^0(n)} \right] \end{aligned}$$

Fluxo de tamanho de cavidades

Lacunas

No estado estacionário ($J_I(n)=0$):

$$\alpha_I(n+1) = \beta_I(n) \frac{\rho^0(n)}{\rho^0(n+1)}$$

Finalmente:

$$J_I(n) = -\beta_I(n) \rho^0(n) \frac{\partial \rho(n)}{\partial n}$$

Fluxo na condição do núcleo crítico

Lacunas

Fluxo estacionário para n^* :

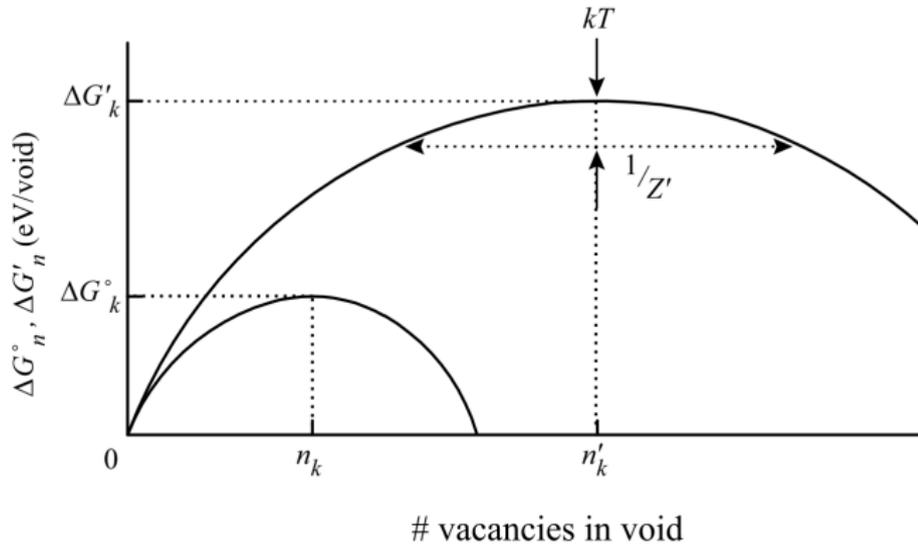
$$J^* = \rho^0 (n^*) \beta_I (n^*) Z$$

onde

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

é o parâmetro de Zeldovitch

Fluxo incluindo o efeito de intersticiais



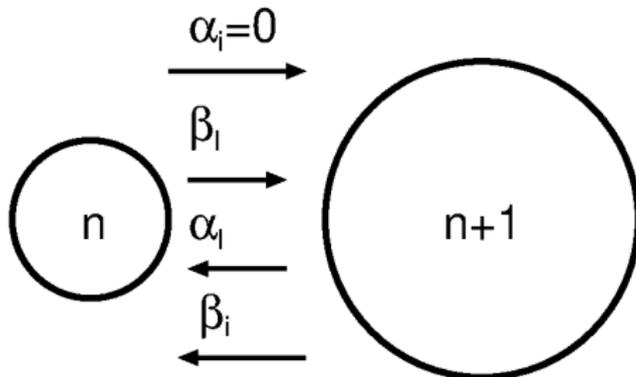
Fluxo incluindo o efeito de intersticiais

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 diluída, 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

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

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

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

rearranjando:

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

Mais truques

Lacunas e intersticiais

Escrevemos:

$$\begin{aligned}
 - \sum_{j=0}^{n-1} \ln \left[\frac{\rho'(j)}{\rho'(j+1)} \right] &= \ln \left[\frac{\rho'(n)}{\rho'(0)} \right] = \\
 \sum_{j=0}^{n-1} \left\{ - \ln \left\{ \frac{\beta_i(j+1)}{\beta_l(j)} + \exp \left[\frac{\delta^0 G(j)}{k_B T} \right] \right\} \right\} &= \\
 \exp \left(\frac{\Delta G'(n)}{k_B T} \right) &
 \end{aligned}$$

A última igualdade foi obtida considerando-se que:

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

Fluxo crítico e tamanho crítico de cavidades

Lacunas e intersticiais

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

$$J^* = \rho' (n'^*) \beta_I (n'^*) Z'$$

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

$$\beta_I (n'^*) = \frac{4\pi r_I (n'^*) D_I c_I}{1 + \frac{a}{r_I (n'^*)}}$$

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

$$n^{*} = \frac{36\pi\gamma^3\Omega^2}{3(k_B T)^3 \left\{ \ln \left[\frac{\beta_I(n) - \beta_I(n+1)}{\beta_I^0(n)} \right] \right\}^3}$$

e

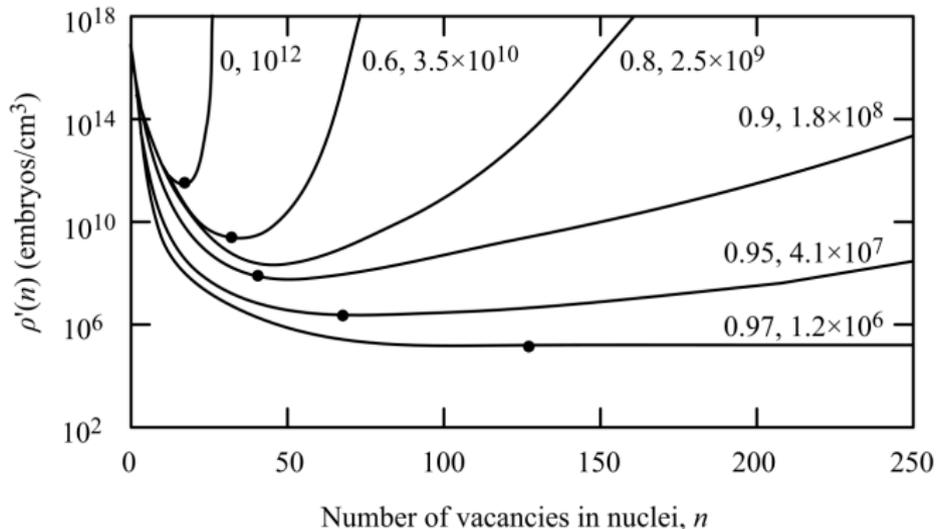
$$r^{*} = \frac{2\gamma\Omega}{k_B T \left\{ \ln \left[\frac{\beta_I(n) - \beta_I(n+1)}{\beta_I^0(n)} \right] \right\}}$$

com

$$\frac{\beta_I(n)}{\beta_I^0(n)} = \frac{c_I}{c_I^0} = S_I$$

Frequência de nucleação em estado estacionário

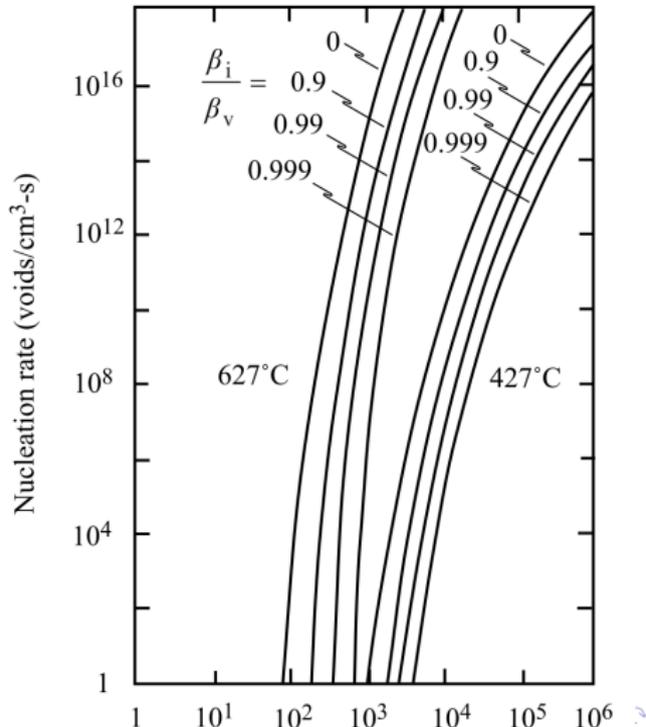
Níquel, em condições de irradiação por nêutrons em reator rápido. Os parâmetros das curvas são $\frac{\beta_i}{\beta_l}$ e a taxa de nucleação do sistema não restrito. $S_l = 430$, $T = 627$ °C (900 K), os pontos indicam a posição do mínimo.



Efeito da supersaturação

Ni em reator rápido

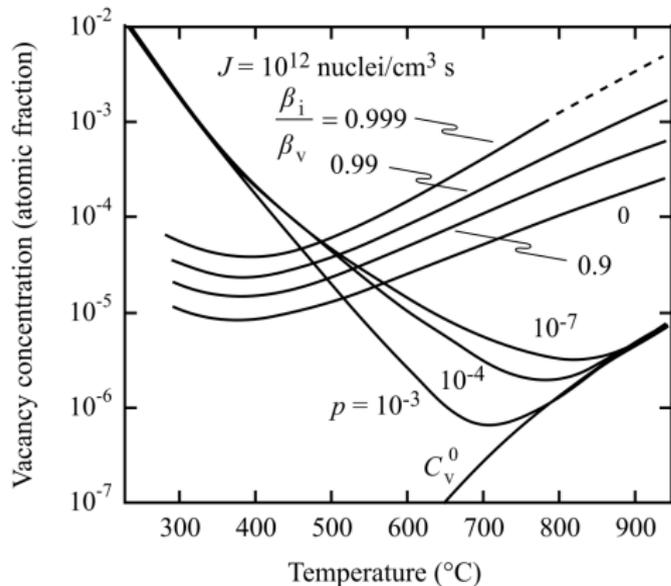
Os fatores que afetam a taxa de nucleação são temperatura, supersaturação de lacunas (=taxa de dano) e incidência de intersticiais. O fator mais relevante é a supersaturação.



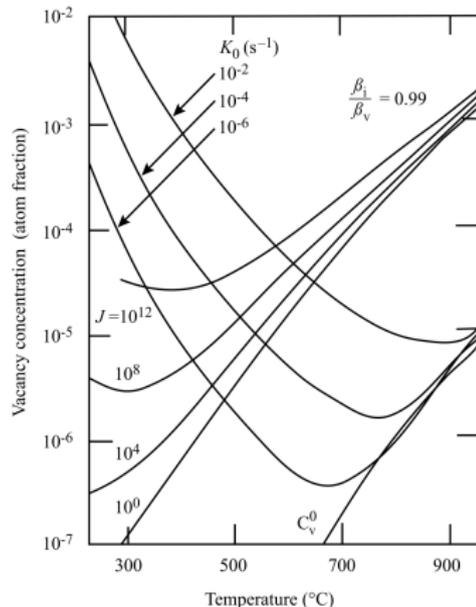
Efeito da temperatura

Ni em reator rápido

$K_0 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $p =$ probabilidade do par ser aniquilado por eventonde criação.



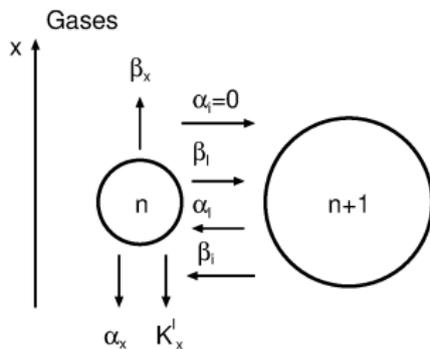
$p = 10^{-7}$, concentração de lacunas em estado estacionário.



Papel de gases dissolvidos na nucleação

Gases, principalmente gases inertes, são comuns na irradiação seja pela implantação direta a partir da fonte de irradiação (por exemplo, Kr produzido na fissão do Urânio) ou por fontes internas (transmutação de Ni, produzindo He) → efeito na nucleação de cavidades (\neq bolhas, que serão vistas posteriormente).

Definições



Definições:

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

Modelo

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

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

em equilíbrio

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

Balço de massa

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

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

substituindo e eliminando os α :

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

$$\dot{x} = \beta_x^0 n^{\frac{1}{3}} \left\{ 1 - \frac{x K_x'}{\beta_x^0 n^{\frac{1}{3}}} - \exp \left[\frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Delta^0 G(n, x)}{\partial x} \right] \right\}$$

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 superficial).

Solução

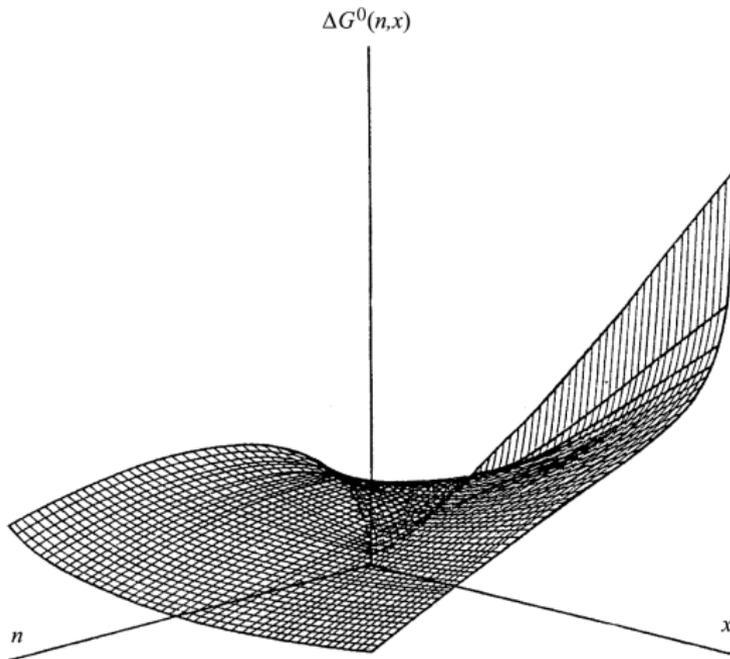
$$\rho^0(n, x) = M_x \exp \left[n \ln S_l - \xi n^{\frac{2}{3}} + x \ln \left(\frac{c_g H n \Omega}{x k_B T} \right) \right]$$

com

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

Energia livre na presença de gases dissolvidos

$$S_l = 600, p_0 = 507 \text{ MPa}, T = 500 \text{ }^\circ, \gamma = 1 \text{ J m}^{-2}.$$



Taxa de nucleação

$$J_{k,x} = Z'_x \beta_{k,x} \rho'_k(n, x)$$

com

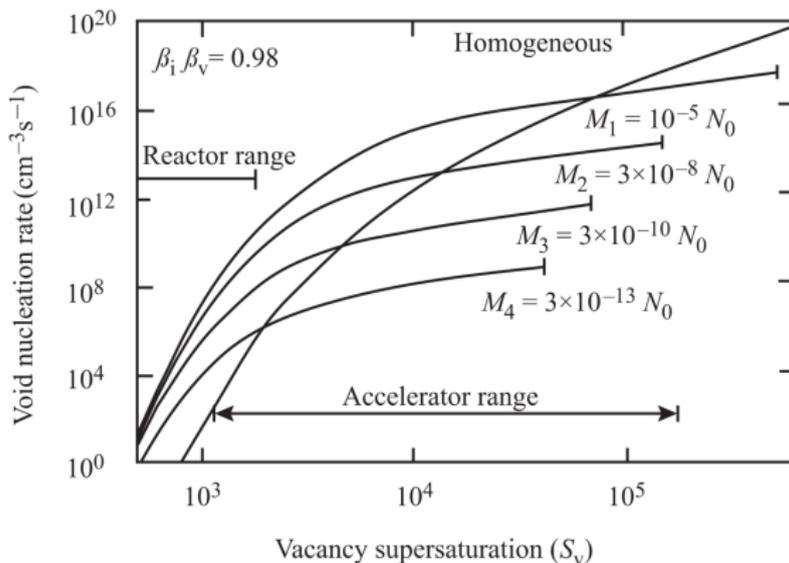
$$\begin{cases} Z'_x = \left[-\frac{1}{2\pi k_B T} \frac{\partial^2 \Delta G'(n, x)}{\partial n^2} \Big|_{n=n_k} \right]^{\frac{1}{2}} \\ \rho'_k(n, x) = M_x \exp\left(-\frac{\Delta G'(n, x)}{k_B T}\right) \end{cases}$$

e

$$\Delta G'(n, x) = k_B T \sum_{x=0}^n \left\{ \ln \frac{\beta_i^0}{\beta_l^0} + \exp \left[\frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Delta G^0(n, x)}{\partial n} \right] \right\}$$

Nucleação de cavidades em *clusters* de helio

He total = 10 ppm, $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$



Bias de produção

Woo e Singh discutem a formação de aglomerados de defeitos em cascatas de dano, mostrando a inadequação do modelo BEK. Então eles desenvolvem um modelo que leva em conta o efeito da formação de *clusters* de intersticiais na cascata sobre a taxa de formação de cavidades, denominando isso de **bias de produção**.

C. H. Woo, B. N. Singh "The concept of production bias and its possible role in defect accumulation under cascade damage conditions" *phys. status solidi (b)* **159**, 1990, 609 – 616 e C. H. Woo, B.N. Singh "Production bias due to clustering of point defects in irradiation-induced cascades" *Phil. Mag. A* **65**, 1992, 889 – 912.

Modelo

Seja K a taxa de produção de defeitos (em dpa s^{-1}) pelo modelo NRT:

$$K = \begin{cases} \alpha K + \lambda_j K + \mu_j K \\ \alpha K + \lambda_l K + \mu_l K \end{cases}$$

- α : taxa de aniquilação mútua de lacunas e intersticiais
- λ_j : fração de defeitos que são aniquilados em anéis de discordâncias
- μ_j : fração de defeitos móveis

Definimos:

$$G = K(1 - \alpha)$$

Taxa total de defeitos que sobrevivem à aniquilação.

Defeitos em *clusters* e defeitos móveis

Definindo:

$$\varepsilon_j = \frac{\lambda_j}{(1 - \alpha)} \quad j = i, l$$

temos

$$\begin{cases} \lambda_j K = \varepsilon_j G \\ \mu_j K = (1 - \varepsilon_j) G \end{cases} \quad j = i, l$$

Definições

Assumindo estado estacionário estabelecido com uma distribuição de discordâncias com densidade ρ_N :

- densidade de anéis de lacunas: N_{lA}
- conteúdo de lacunas nos anéis: q_{lA}
- densidade de anéis intersticiais: N_{iA}
- conteúdo de intersticiais nos anéis: q_{iA}
- potências dos sorvedouros do tipo discordância: k_D^2
- potência dos sorvedouros do tipo cavidade: k_C^2
- tempo para aniquilação de um anel de lacuna ($j = l$) ou de intersticial ($j = i$) no processo de colisão n : τ_j^n

$$\epsilon_j G = \sum_n \frac{q_j}{\tau_j^n}$$

Nucleação de cavidades com *bias* de produção

Hipóteses:

- A formação de defeitos puntiformes é caracterizada pelo valor G_{NRT} definido pelos deslocamentos calculados considerando a teoria de NRT.
- Uma fração de defeitos ε_r recombina durante a tempera da cascata, gerando um número total de pares de Frenkel dado por $G = (1 - \varepsilon_r) G_{NRT}$
- As fração de lacunas e intersticiais que formam *clusters* são definidas como ε_l e ε_i , respectivamente.

Nucleação de cavidades com *bias* de produção

Hipóteses:

- *Clusters* de intersticiais podem ser sésseis ou glísseis, as frações são, respectivamente ε_i^s e ε_i^g , com $\varepsilon_i = \varepsilon_i^s + \varepsilon_i^g$, os dois tipos são termicamente estáveis.
 - *clusters* intersticiais com tamanho $x \leq x_g$ são glísseis.
 - *clusters* intersticiais glíceis participam no transporte de longo alcance de matéria, interagindo com outros defeitos.
 - um *cluster* sésseil pode se tornar glíssil se seu tamanho decrescer do valor $x_g + 1$, a transformação inversa é ignorada.
 - *clusters* sésseis são sorvedouros de defeitos puntiformes.
 - *clusters* mudam de tamanho por captura ou por evaporação, e ainda pela captura de *clusters* glísseis.
 - aprisionamento de *clusters* glísseis por *clusters* de lacunas pode gerar lacunas e intersticiais isolados.

Nucleação de cavidades com *bias* de produção

Modelo

$$\frac{dc_g}{dt} = G_g - D_g c_g(t) k_g^2$$

com

$$k_g^2(t) = \left[\frac{\pi d \rho}{4} + \sqrt{\frac{2}{l(2R_g - l)}} + \sum_{\alpha} \sum_x \sigma_{\alpha}(x) f_{\alpha}(t) \right]^2$$

$k_g^2(t)$ Potência dos sorvedouros

d diâmetro efetivo de interação

ρ densidade de discordâncias

R_g raio do grão

l distância até o grão

σ_{α} seção de choque do defeito de tipo α = intersticiais, *clusters* de lacunas e cavidades.

f_{α} distribuição de defeitos α

Nucleação de cavidades com *bias* de produção

Taxa de produção de anéis glísseis

$$G_g = \frac{\varepsilon_i^g G}{x_g} + Q_l(x_g + 1, t) f_i(x_g + 1, t) + \sum_{x=2}^{x_g-2} \left(\frac{x_g - x}{x_g} \right) \left[Q_g^{al}(x, t) f_{al}(x, t) + Q_g^c(x, t) f_c(x, t) \right]$$

$$k_{g\alpha t}^2(x) = \sigma_\alpha f_\alpha(x, t) \left[\frac{\pi d \rho}{4} + \sqrt{\frac{2}{l(2R_g - l)}} + \sum_\beta \sum_x \sigma_\beta(x) f_\beta(t) \right]^2$$

$Q_l(x', t')$ Eficiência com que lacunas são aprisionadas por anéis intersticiais de tamanho x' .

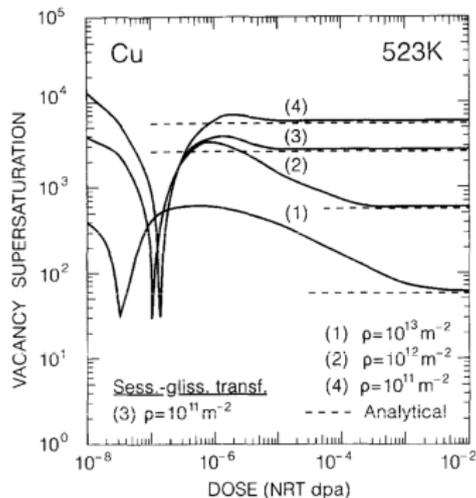
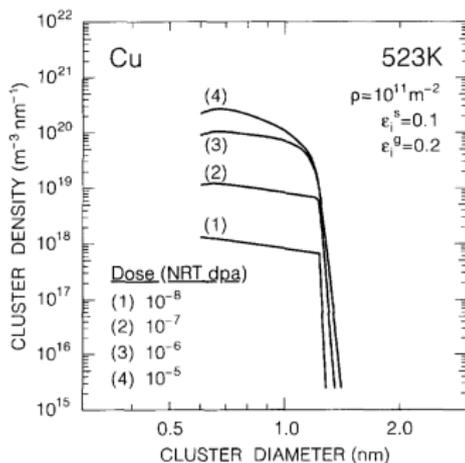
$Q_g^\alpha(x', t')$ Eficiência com que anéis glísseis são aprisionados por defeitos do tipo $\alpha = c, al$ (cavidades e anéis de lacunas) de tamanho x' .

$k_{g\alpha t}^2(t)$ Potência dos sorvedouros dos defeitos tipo $\alpha, \beta = i, al, c$ (intersticiais, anéis de lacunas e cavidades).

Nucleação de cavidades com *bias* de produção

resultados do modelo

O modelo cinético é muito elaborado e não cabe ser reproduzido aqui, para quem se interessar, o artigo de Singh *et al.* está disponibilizado no moodle.



Fim da primeira parte

Crescimento de cavidades

$$\frac{dc_l}{dt} = K_0 - \sum_j A_l^j - R_{il}$$

$$\frac{dc_i}{dt} = K_0 - \sum_j A_i^j - R_{il}$$

$A_{i,l}^j$ Potência do sorvedouro do tipo j para absorver intersticiais ou lacunas.

R_{il} Taxa de recombinação de intersticiais e lacunas.

Equação global

$$A_m^j = k_j^2 D_m (c_m - c_m^j) = k_j^2 D_m c_m - L_m^j$$

- k_j^2 Potência do sorvedouro de tipo j
- D_m Difusividade do defeitos tipo $m = i, l$
- c_m concentração do defeito tipo m na liga
- c_m^j concentração de defeito m próximo à superfície do sorvedouro j
- L_m^j Taxa de emissão térmica do defeito m no sorvedouro j .

Sorvedouros neutros

Cavidades:

$$A_i^c = k_c^2 D_l (c_l - c_i^c) = k_c^2 D_l c_l - L_i^c$$

$$A_i^c = k_c^2 D_i c_i$$

com

$$c_i^c = c_i^0 \exp\left(\frac{2\gamma_s \Omega}{rk_B T}\right)$$

r raio da cavidade

γ_s tensão superficial

Sorvedouros neutros

Precipitados incoerentes:

$$A_l^{PI} = k_{PI}^2 D_l c_l$$

$$A_i^{PI} = k_{PI}^2 D_i c_i$$

Sorvedouros neutros

Contornos de grão:

$$A_l^{CG} = k_{CG}^2 D_l c_l$$

$$A_i^{CG} = k_{CG}^2 D_i c_i$$

Sorvedouros preferenciais

Rede de discordâncias:

$$A_l^d = k_{dl}^2 D_l (c_l - c_l^0)$$

$$A_i^d = k_{di}^2 D_i c_i$$

Sorvedouros preferenciais

Anéis intersticiais:

$$A_l^{ai} = k_{dl}^2 D_l (c_l - c_l^{ai}) = k_{dl}^2 D_l c_l - L_l^{ai}$$

$$A_i^{ai} = k_{di}^2 D_i (c_i - c_i^{ai}) = k_{di}^2 D_i c_i - L_i^{ai}$$

Do equilíbrio termodinâmico temos:

$$\Delta G = G - {}^0G(c_i, c_l) = E_A(m_i) + \mu_i n_i + \mu_l n_l$$

${}^0G(c_i, c_l)$ Energia livre do cristal sem o anel, mas com c_i intersticiais e c_l lacunas.

$E_A(m_i)$ Energia de um anel contendo m_i intersticiais.

Cálculo das concentrações de equilíbrio para anéis

Desenvolvimento

$$\Delta G = G - {}^0G(c_i, c_l) = E_A(m_i) + \mu_i n_i + \mu_l n_l$$

então, no equilíbrio

$$\delta G = \left(\frac{dE_A}{dm_i} \right) \delta m_i + \mu_l \delta n_l + \mu_i \delta n_i = 0$$

com

$$\delta m_i = \delta n_l - \delta n_i$$

Cálculo das concentrações de equilíbrio para anéis

Desenvolvimento

$$\Delta G = G - {}^0G(c_i, c_l) = E_A(m_i) + \mu_i n_i + \mu_l n_l$$

substituindo e eliminando m_i

$$\left(\frac{dE_A}{dm_i}\right) \delta n_l - \left(\frac{dE_A}{dm_i}\right) \delta n_i + \mu_l \delta n_l + \mu_i \delta n_i = 0$$

Cálculo das concentrações de equilíbrio para anéis

Desenvolvimento

$$\Delta G = G - {}^0G(c_i, c_l) = E_A(m_i) + \mu_i n_i + \mu_l n_l$$

rearranjando

$$\left[\left(\frac{dE_A}{dm_i} \right) + \mu_l \right] \delta n_l + \left[\left(\frac{dE_A}{dm_i} \right) - \mu_i \right] \delta n_i = 0$$

Cálculo das concentrações de equilíbrio para anéis

Desenvolvimento

$$\Delta G = G - {}^0G(c_i, c_l) = E_A(m_i) + \mu_l n_l + \mu_i n_i$$

como a variação de lacunas não é correlacionada com a de intersticiais, temos:

$$\mu_l = - \left(\frac{dE_A}{dm_i} \right)$$

$$\mu_i = + \left(\frac{dE_A}{dm_i} \right)$$

Cálculo das concentrações de equilíbrio para anéis

Desenvolvimento

$$\Delta G = G - {}^0G(c_i, c_l) = E_A(m_i) + \mu_i n_i + \mu_l n_l$$

assumindo válida a lei de Raoult:

$$k_B T \ln \frac{c_l^A}{c_l^0} = - \left(\frac{dE_A}{dm_i} \right)$$

$$k_B T \ln \frac{c_i^A}{c_i^0} = + \left(\frac{dE_A}{dm_i} \right)$$

e pela lei da ação de massas:

$$c_l^A c_i^A = c_l^0 c_i^0 \Rightarrow \mu_l = -\mu_i$$

Cálculo das concentrações de equilíbrio para anéis

Resultado final

Usando o resultado derivado na aula 5 para anéis de Frank (e ignorando o defeito de empilhamento):

$$\left(\frac{dE_A}{dm_i} \right) \approx \frac{\theta}{2\sqrt{m_i}}$$

com

$$\theta = 2\pi\mu b^2 \left(\frac{\sqrt{3}a^2}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

assim

$$c_l^A = c_l^0 \exp\left(-\frac{\theta}{2\sqrt{m_l}k_B T}\right)$$
$$c_i^A = c_i^0 \exp\left(+\frac{\theta}{2\sqrt{m_i}k_B T}\right)$$

Interfaces de partículas coerentes

$$k_{l,PC}^2 = 4\pi r_{PC} \rho_{PC} Y_l$$

$$k_{i,PC}^2 = 4\pi r_{PC} \rho_{PC} Y_i$$

$Y_{l,i}$ Potências de absorção de lacunas (intersticiais) por interfaces de partículas coerentes.

$$A_l^{CP} = 4\pi D_l r_{PC} \rho_{PC} c_l Y_l$$

$$A_i^{CP} = 4\pi D_i r_{PC} \rho_{PC} c_i Y_i$$

Estado estacionário

No estado estacionário não haverá acúmulo de defeitos de um tipo ou de outro, assim:

$$\sum_{\alpha} A_l^{\alpha} = \sum_{\alpha} A_i^{\alpha}$$

ou seja

$$\begin{aligned}
 & 4\pi r_{CP} \rho_C D_l \left[c_l - c_l^0 \exp\left(\frac{\gamma \Omega}{r_C k_B T}\right) \right] + z_l \rho_N D_l (c_l - c_l^0) + 4\pi r_{CP} \rho_{CP} D_l c_l Y_l + \\
 & \quad + z_l \rho_A D_l \left[c_l - c_l^0 \exp\left(-\frac{\theta}{2\sqrt{m_i k_B T}}\right) \right] = \\
 & \quad \pi r_{CP} \rho_C D_i c_i + z_i \rho_N D_i c_i + 4\pi r_{CP} \rho_{CP} D_i c_i Y_i + \\
 & \quad + z_i \rho_A D_i \left[c_i - c_i^0 \exp\left(+\frac{\theta}{2\sqrt{m_i k_B T}}\right) \right]
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Equações gerais

Taxa de aumento de volume das cavidades:

$$\frac{dV_C}{dt} = 4\pi r_C \Omega \left[D_I (c_I - c_I^C) - D_i c_i \right]$$

a emissão de intersticiais por anéis foi ignorada

$$\frac{dr_C}{dt} = \dot{r}_C = \frac{\Omega}{r_C} \left[D_I (c_I - c_I^C) - D_i c_i \right] \quad (2)$$

Solução numérica do problema

Segundo Was:

- I - Assumir uma distribuição de cavidades com raio r_0
- II - Determinar c_i e c_l usando a equação 1
- III - Integrar a equação 2 num intervalo de tempo pequeno
- IV - Repetir II (processo iterativo) para atualizar as propriedades dos sorvedouros, até atingir o r final.

Reticulados de cavidades

Para doses muito altas e, em preferencia, em reticulados CCC → reticulados de cavidades.

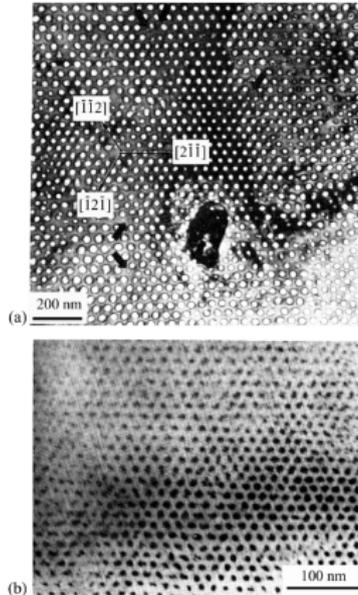


Fig. 8.39. Void lattice in (a) Nb irradiated with 8.5 MeV Ta^+ at 800°C to 300 dpa , and helium bubble lattice in (b) Mo irradiated with 2 MeV N^+ ions to a dose of 100 dpa at 870°C (after [39])

Acredita-se que seja resultado da difusão unidimensional causada pelos *crowdions*.

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)