

PMT3540 - Aula 6 - Cavidades e bolhas

Cláudio Geraldo Schön

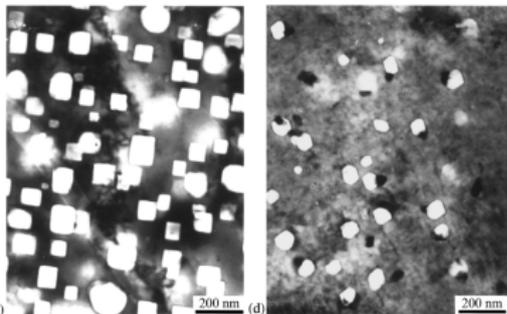
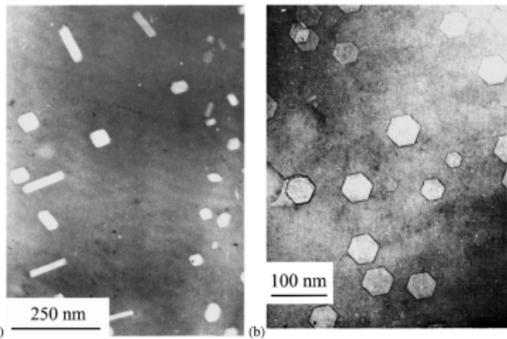
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

07 de julho de 2020

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 ($\approx n\Omega$, sendo Ω 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

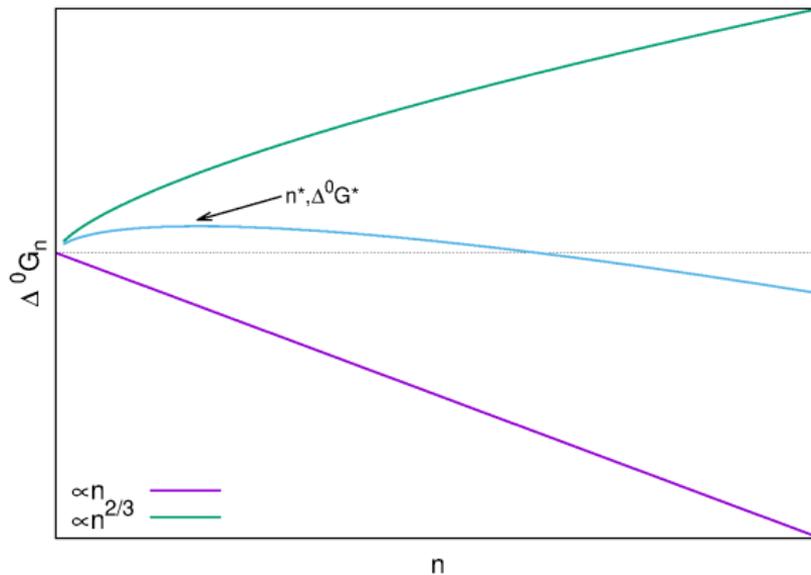
$$\xi = \left(36\pi\Omega^2\right)^{\frac{1}{3}} \frac{\gamma}{k_B T}$$

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^* :

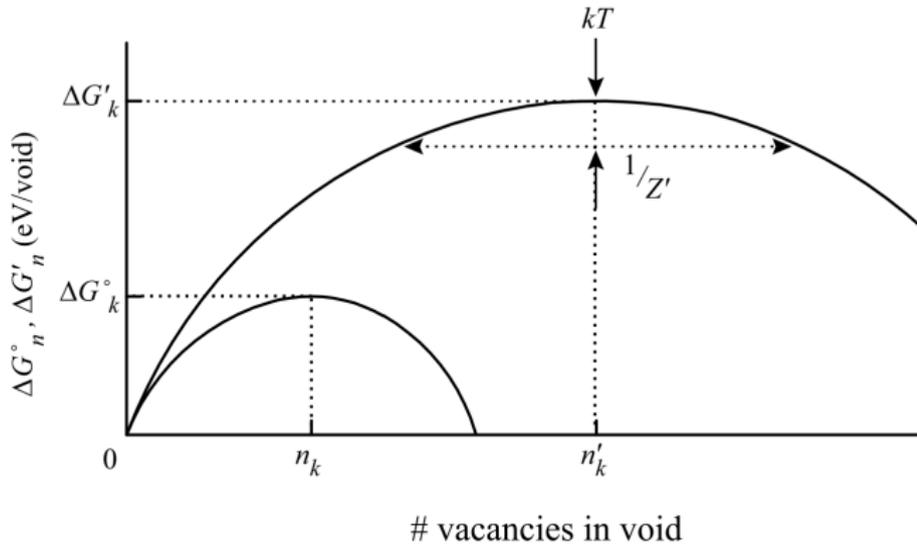
$$J^* = \rho^0 (n^*) \beta_I (n^*) Z$$

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



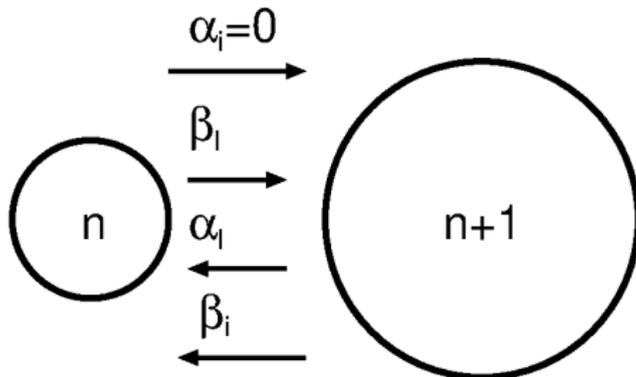
Fluxo incluindo o efeito de intersticiais

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 (razoável, 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

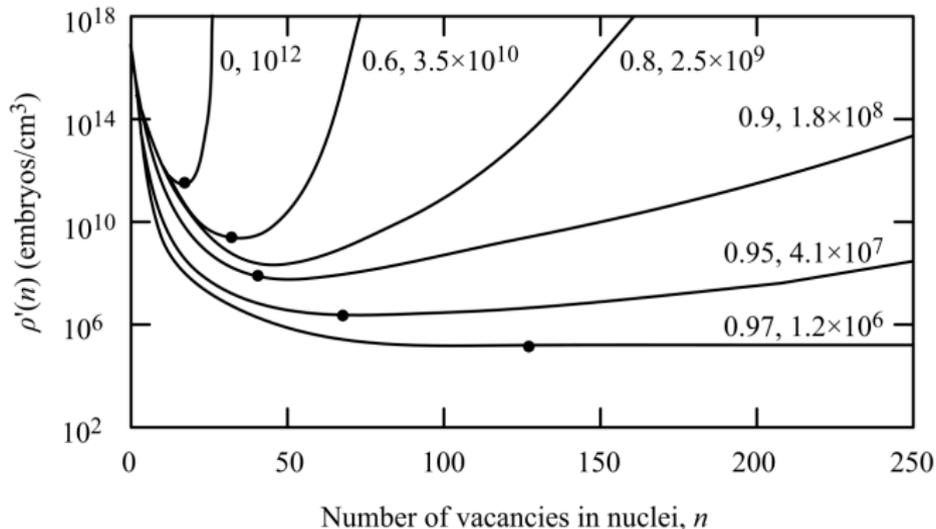
$$r^{*} = \frac{2\gamma\Omega}{k_B T \left\{ \ln \left[\frac{\beta_I(n) - \beta_I(n+1)}{\beta_I^0(n)} \right] \right\}}$$

com

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

Frequência de nucleação em estado estacionário

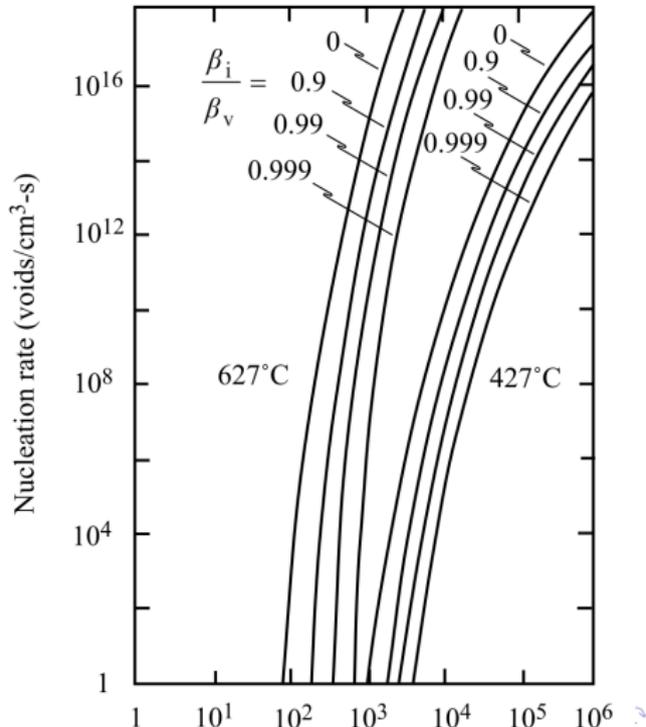
Níquel, em condições de irradiação por nêutrons em reator rápido. Os parâmetros das curvas são $\frac{\beta_i}{\beta_l}$ e a taxa de nucleação do sistema não restrito. $S_l = 430$, $T = 627$ °C (900 K), os pontos indicam a posição do mínimo.



Efeito da supersaturação

Ni em reator rápido

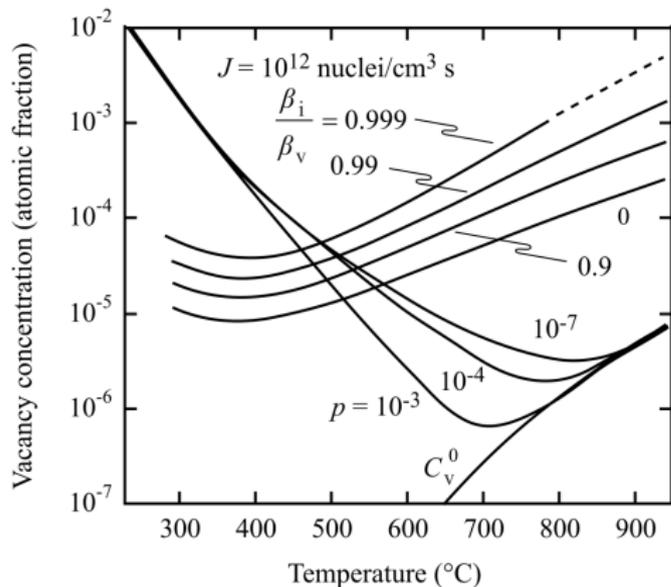
Os fatores que afetam a taxa de nucleação: temperatura, supersaturação de lacunas (=taxa de dano) e incidência de intersticiais. O fator mais relevante é a supersaturação.



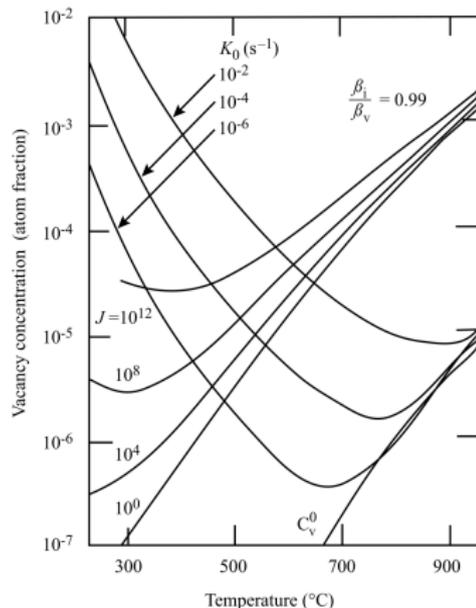
Efeito da temperatura

Ni em reator rápido

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



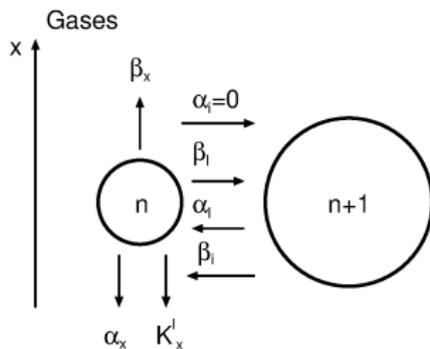
$p = 10^{-7}$, concentração de lacunas em estado estacionário.



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

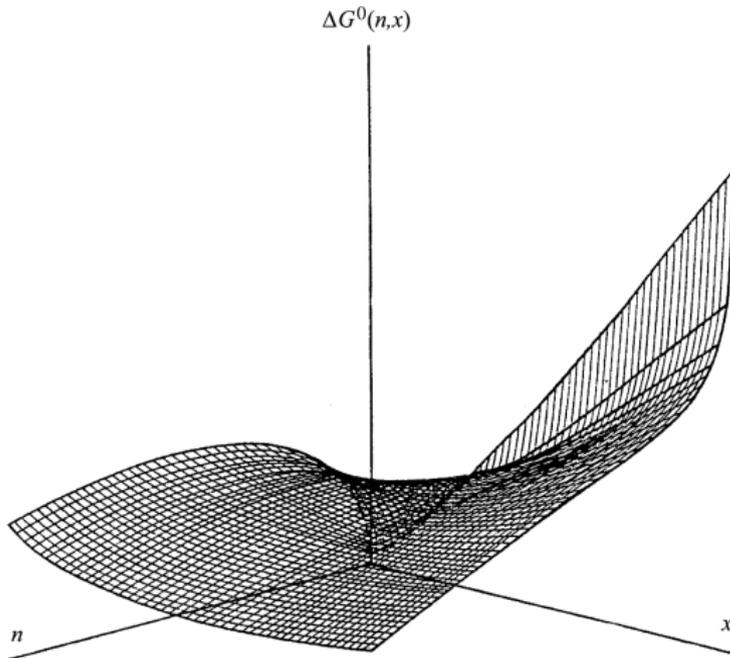
$$\rho^0(n, x) = M_x \exp \left[n \ln S_l - \xi n^{\frac{2}{3}} + x \ln \left(\frac{c_g H n \Omega}{x k_B T} \right) \right]$$

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

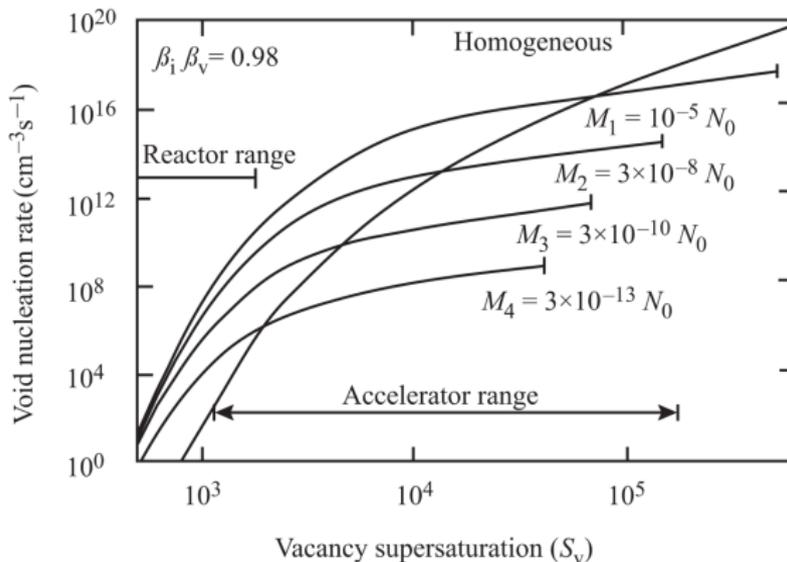
$$\begin{cases} Z'_x = \left[-\frac{1}{2\pi k_B T} \frac{\partial^2 \Delta G'(n, x)}{\partial n^2} \Big|_{n=n_k} \right]^{\frac{1}{2}} \\ \rho'_k(n, x) = M_x \exp\left(-\frac{\Delta G'(n, x)}{k_B T}\right) \end{cases}$$

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 hélio

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' .

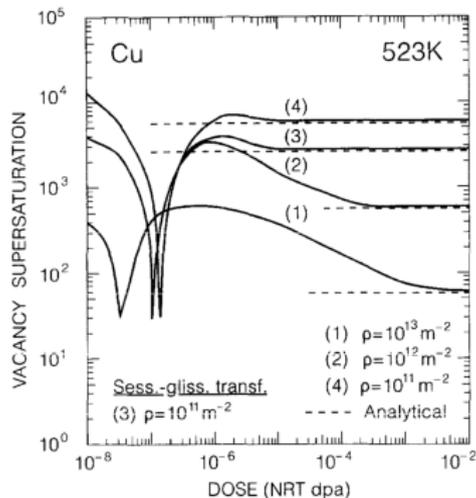
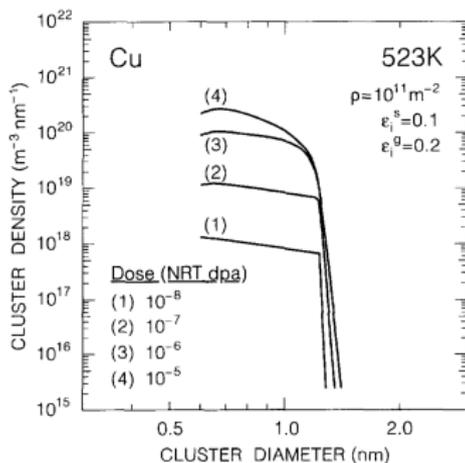
$Q_g^\alpha(x', t')$ Eficiência com que anéis glísseis são aprisionados por defeitos do tipo $\alpha = c, al$ (cavidades e anéis de lacunas) de tamanho x' .

$k_{g\alpha t}^2(t)$ 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:

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

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

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.

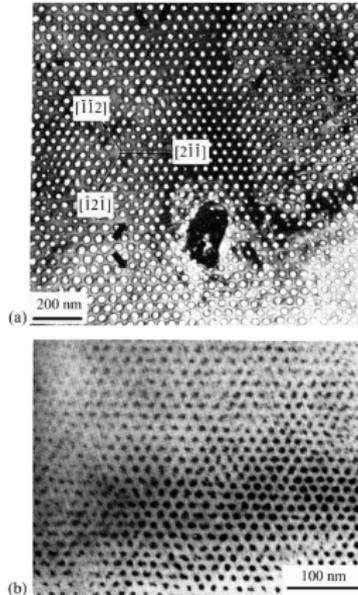


Fig. 8.39. Void lattice in (a) Nb irradiated with 8.5 MeV Ta⁺ at 800 °C to 300 dpa, and helium bubble lattice in (b) Mo irradiated with 2 MeV N⁺ ions to a dose of 100 dpa at 870 °C (after [39])

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

Campo de fases com interfaces nítidas

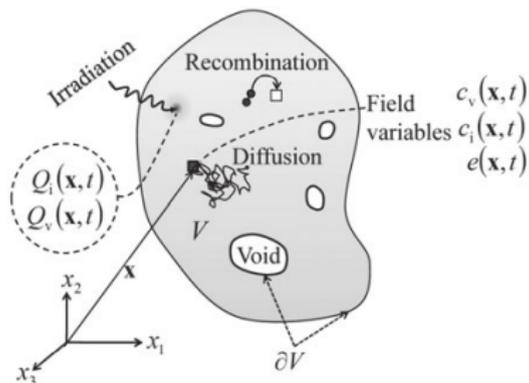
Recentemente Hochreiner e El-Azab propuseram um modelo de crescimento de cavidades em materiais irradiados usando o método do campo de fases, adaptado para tratar interfaces nítidas. Os principais aspectos desse modelo e os resultados obtidos serão discutidos aqui.

T. Hochreiner, A. El-Azab "A sharp interface model for void growth in irradiated materials" *Phil. Mag.* **95** (2015) 948 – 972.

Conservação de massa e de defeitos

Hipóteses:

- átomos : c_a
- lacunas : c_v
- intersticiais (dumbbell) : c_i



$$\rho = N(c_a + 2c_i) = N(c_a - c_l + c_i)$$

Variáveis: $\vec{J}_i, \vec{J}_l, R_i, R_v, Q_i, Q_v$.

Equações de conservação

$$\begin{cases} \dot{c}_i = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i - R_i + Q_i \\ \dot{c}_v = -\nabla \cdot \mathbf{J}_v - R_v + Q_v \end{cases}$$

com

$$R_i = R_v = \frac{d\xi}{dt}$$

e

$$\int Q_i dV = \int Q_v dV$$

(distribuição espacial da cascata)

$$\vec{\mathbf{J}}_i = \Omega_a \vec{\mathbf{J}}_{\rho_i}$$

$$\vec{\mathbf{J}}_v = \Omega_a \vec{\mathbf{J}}_{\rho_v}$$

Superfícies

Intersticiais e lacunas absorvidos (emitidos) por superfícies levam a seu movimento $\rightarrow v$ (velocidade) $\rightarrow \hat{J}_\rho$ (fluxo superficial de átomos).
 Definição: $[[\]]$ \rightarrow processos atravessando a superfície.

$$v = \frac{[[\vec{J}_\rho \cdot \vec{n}]] - \hat{\nabla} \cdot \hat{J}_\rho}{[[\rho]]} = \frac{[[\vec{J}_{\rho_i} \cdot \vec{n} - \vec{J}_{\rho_v} \cdot \vec{n}]] - \hat{\nabla} \cdot \hat{J}_\rho}{N[[1 + c_i - c_v]]}$$

Superfícies

Intersticiais e lacunas absorvidos (emitidos) por superfícies levam a seu movimento $\rightarrow v$ (velocidade) $\rightarrow \hat{J}_\rho$ (fluxo superficial de átomos). Em cavidades todas as variáveis (exceto c_v) se anulam \rightarrow simplificação:

$$v = \frac{\vec{J}_{\rho_i} \cdot \vec{n} - \vec{J}_{\rho_v} \cdot \vec{n} - \hat{\nabla} \cdot \hat{J}_\rho}{N[1 + c_i - c_v]}$$

Taxas de criação/destruição de defeitos

Espessura da superfície: δ .

$$\begin{cases} \sigma_i = \frac{1}{\delta} \left(v c_i - \vec{J}_i \cdot \vec{n} \right) \\ \sigma_v = \frac{1}{\delta} \left(v c_v - \vec{J}_v \cdot \vec{n} \right) \end{cases}$$

ou

$$\begin{cases} \sigma_i = \frac{[(c_v - 1)\vec{J}_i \cdot \vec{n} - c_i \vec{J}_v \cdot \vec{n} - c_i \hat{\nabla} \cdot \hat{J}]}{\delta(1 + c_i - c_v)} \\ \sigma_v = \frac{[c_v \vec{J}_i \cdot \vec{n} - (1 + c_i)\vec{J}_v \cdot \vec{n} - c_v \hat{\nabla} \cdot \hat{J}]}{\delta(1 + c_i - c_v)} \end{cases}$$

Conservação de energia

Densidade de energia interna, e , e densidade de energia interna de superfície, \hat{e} .

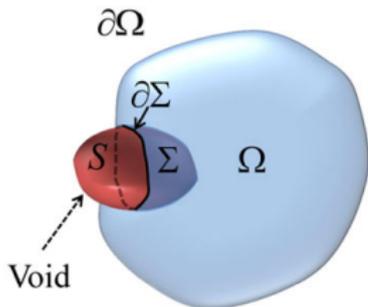
$$\dot{e} = -\nabla \cdot \vec{J}_e - \Delta H \frac{d\xi}{dt} + Q_e$$

onde \vec{J}_e é o fluxo de energia, ΔH é o calor de recombinação de lacunas e intersticiais e Q_e é a produção de energia por conta da irradiação.

$$\hat{e} = -\hat{\nabla} \cdot \hat{J}_e - \Delta \hat{H}_i \sigma_i - \Delta \hat{H}_v \sigma_v$$

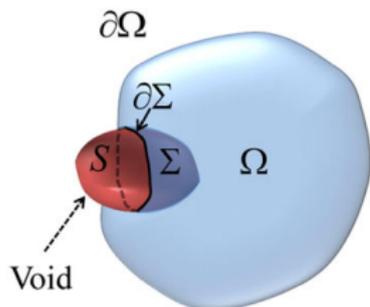
onde $\hat{H}_{i,v}$ são os calores de formação de intersticiais e lacunas na superfície da cavidade.

Conservação de energia nas superfícies



$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\int_{\Omega} \mathbf{e} \, dV + \int_{\Sigma} \hat{\mathbf{e}} \, dA \right) &= - \int_{\partial\Omega} \vec{\mathcal{J}}_e \cdot \vec{\mathbf{n}} \, dA \\ &\quad - \int_{\Sigma} \left(\Delta \hat{H}_i \sigma_i + \Delta \hat{H}_v \sigma_v \right) \, dA \\ &\quad - \int_{\partial\Sigma} \left(\hat{\mathcal{J}}_{\hat{\mathbf{e}}} \cdot \hat{\mathbf{n}} - v \hat{\mathbf{e}} \frac{\vec{\mathbf{n}}_S \cdot \vec{\mathbf{n}}_{\partial\Omega}}{\|\vec{\mathbf{n}}_S \times \vec{\mathbf{n}}_{\partial\Omega}\|} \right) \, dL \end{aligned}$$

Conservação de energia nas superfícies



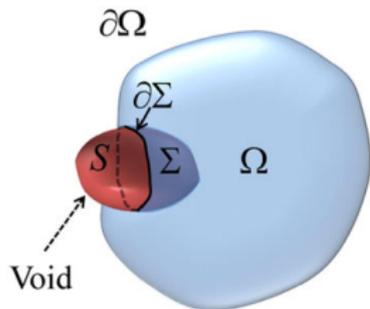
Tomando $\vec{n}_S \perp \vec{n}_{\partial\Omega}$

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \dot{e} \, dV + \int_{\Sigma} \left(v\mathbf{e} + \dot{e} + v\hat{\mathbf{e}}\kappa \right) \, dA = \\ - \int_{\partial\Omega} \vec{J}_e \cdot \vec{n} \, dA \\ - \int_{\Sigma} \left(\Delta \hat{H}_i \sigma_i + \Delta \hat{H}_v \sigma_v \right) \, dA \\ - \int_{\partial\Sigma} \left(\hat{J}_{\hat{e}} \cdot \hat{\mathbf{n}} \right) \, dL \end{aligned}$$

onde κ é a curvatura da superfície.

Conservação de energia nas superfícies

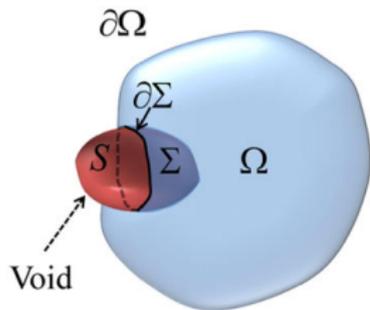
Lembrando que no volume $\dot{e} = -\nabla \cdot \vec{J}_e$ e usando o teorema de Gauss:



$$\begin{aligned}
 & - \int_{\partial\Omega} \vec{J}_e \cdot \vec{n} \, dA \\
 + \int_{\Sigma} & \left(v\dot{e} - \vec{J}_e \cdot \vec{n} + \dot{\hat{e}} + v\hat{e}\kappa \right) \, dA = \\
 & - \int_{\partial\Omega} \vec{J}_e \cdot \vec{n} \, dA \\
 - \int_{\Sigma} & \left(\Delta\hat{H}_i\sigma_i + \Delta\hat{H}_v\sigma_v \right) \, dA \\
 & - \int_{\partial\Sigma} \left(\hat{J}_{\hat{e}} \cdot \hat{n} \right) \, dL
 \end{aligned}$$

Conservação de energia nas superfícies

Lembrando que no volume $\dot{e} = -\nabla \cdot \vec{J}_e$
e usando o teorema de Gauss:

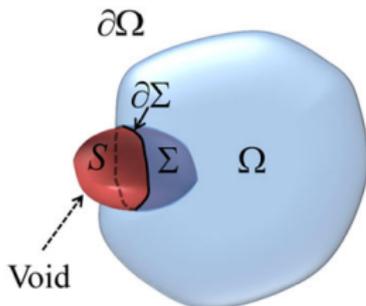


$$\begin{aligned}
 & - \int_{\partial\Omega} \vec{J}_e \cdot \vec{n} \, dA \\
 + \int_{\Sigma} & \left(v\dot{e} - \vec{J}_e \cdot \vec{n} + \dot{e} + v\hat{e}\kappa \right) \, dA = \\
 & - \int_{\partial\Omega} \vec{J}_e \cdot \vec{n} \, dA \\
 - \int_{\Sigma} & \left(\Delta\hat{H}_i\sigma_i + \Delta\hat{H}_v\sigma_v \right) \, dA \\
 - \int_{\partial\Sigma} & \left(\hat{J}_{\hat{e}} \cdot \hat{n} \right) \, dL
 \end{aligned}$$

Conservação de energia nas superfícies

Lembrando que no volume $\dot{e} = -\nabla \cdot \vec{J}_e$
e usando o teorema de Gauss:

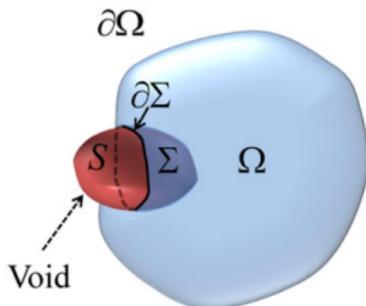
$$\begin{aligned}
 & + \int_{\Sigma} \left(v e - \vec{J}_e \cdot n + \dot{e} + v \hat{e} \kappa \right) dA = \\
 & - \int_{\Sigma} \left(\Delta \hat{H}_i \sigma_i + \Delta \hat{H}_v \sigma_v \right) dA \\
 & - \int_{\partial \Sigma} \left(\hat{J}_{\hat{e}} \cdot \hat{n} \right) dL
 \end{aligned}$$



Conservação de energia nas superfícies

Lembrando que no volume $\dot{e} = -\nabla \cdot \vec{J}_e$
e usando o teorema de Gauss:

$$\begin{aligned}
 & + \int_{\Sigma} \left(v\mathbf{e} - \vec{J}_e \cdot \mathbf{n} + \dot{e} + v\hat{e}\kappa \right) dA = \\
 & - \int_{\Sigma} \left(\Delta \hat{H}_i \sigma_i + \Delta \hat{H}_v \sigma_v \right) dA \\
 & - \int_{\partial\Sigma} \left(\hat{J}_{\dot{e}} \cdot \hat{\mathbf{n}} \right) dL
 \end{aligned}$$



Usando as definições das densidades e novamente o teorema de Gauss, pode-se mostrar que:

$$\vec{J}_e \cdot \mathbf{n} = v(\mathbf{e} + \hat{e}\kappa)$$

Termodinâmica

Forças e fluxos generalizados

Reescrevemos as equações de balanço de energia como:

$$\dot{e} = -\nabla \cdot \vec{J}_e + \bar{Q}_e$$

e

$$\hat{e} = -\hat{\nabla} \cdot \hat{J}_{\hat{e}} + \hat{Q}_{\hat{e}}$$

com

$$\begin{cases} \bar{Q}_e = -\Delta H \frac{d\xi}{dt} + Q_e \\ \hat{Q}_{\hat{e}} = -\Delta \hat{H}_i \sigma_i - \Delta \hat{H}_v \sigma_v \end{cases}$$

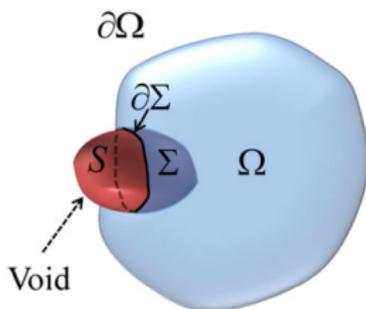
Entropia

Balço global da segunda lei

$$\frac{d}{dt} \left[\int_{\Omega} \mathbf{s}(\mathbf{e}, \mathbf{c}_i, c_v) dV + \int_{\Sigma} \hat{\mathbf{s}} dA \right] \geq$$

$$\int_{\Omega} \mathbf{s}_g dV - \int_{\partial\Omega} \vec{\mathbf{J}}_s \cdot \vec{\mathbf{n}} dA$$

$$+ \int_{\Sigma} \hat{\mathbf{s}}_g dA - \int_{\partial\Sigma} \hat{\mathbf{J}}_s \cdot \hat{\mathbf{n}} dL$$



Entropia

Balanco global da segunda lei

$$\frac{d}{dt} \left[\int_{\Omega} \mathbf{s}(\mathbf{e}, \mathbf{c}_i, \mathbf{c}_v) dV + \int_{\Sigma} \hat{\mathbf{s}} dA \right] \geq$$

$$\int_{\Omega} \mathbf{s}_g dV - \int_{\partial\Omega} \vec{\mathbf{J}}_s \cdot \vec{\mathbf{n}} dA$$

$$+ \int_{\Sigma} \hat{\mathbf{s}}_g dA - \int_{\partial\Sigma} \hat{\mathbf{J}}_{\hat{\mathbf{s}}} \cdot \hat{\mathbf{n}} dL$$

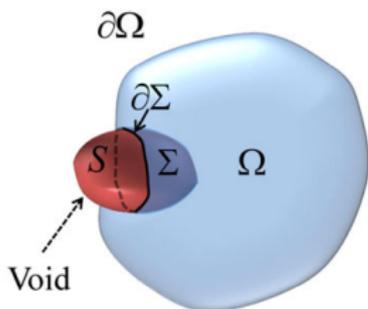
com

$$\vec{\mathbf{J}}_s = \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial \mathbf{c}_i} \vec{\mathbf{J}}_i + \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial \mathbf{c}_v} \vec{\mathbf{J}}_v + \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial \mathbf{e}} \vec{\mathbf{J}}_e$$

$$\hat{\mathbf{J}}_{\hat{\mathbf{s}}} = \frac{\partial \hat{\mathbf{s}}}{\partial \hat{\mathbf{e}}} \hat{\mathbf{J}}_{\hat{\mathbf{e}}}$$

$$\mathbf{s}_g = \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial \mathbf{c}_i} \mathbf{Q}_i + \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial \mathbf{c}_v} \mathbf{Q}_v + \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial \mathbf{e}} \bar{\mathbf{Q}}_e$$

$$\hat{\mathbf{s}}_g = \frac{\partial \hat{\mathbf{s}}}{\partial \hat{\mathbf{e}}} \hat{\mathbf{Q}}_{\hat{\mathbf{e}}}$$



Entropia

Balço local da segunda lei

Hochreiner e El-Azab demonstram que o balanço global pode ser escrito como:

$$\int_{\Omega} \left(\nabla \frac{\partial s}{\partial e} \cdot \vec{J}_e + \nabla \frac{\partial s}{\partial c_i} \cdot \vec{J}_i - \frac{\partial s}{\partial c_i} \frac{d\xi}{dt} + \nabla \frac{\partial s}{\partial c_v} \cdot \vec{J}_v - \frac{\partial s}{\partial c_v} \frac{d\xi}{dt} \right) dV$$

$$+ \int_{\Sigma} \left(-\frac{\partial s}{\partial e} \vec{J}_e \cdot \vec{n} - \frac{\partial s}{\partial c_i} \vec{J}_i \cdot \vec{n} - \frac{\partial s}{\partial c_v} \vec{J}_v \cdot \vec{n} + v s + \hat{\nabla} \frac{\partial \hat{s}}{\partial \hat{e}} \cdot \hat{J}_{\hat{e}} + v \kappa \hat{S} \right) dA \geq 0$$

Entropia

Balanco local da segunda lei

Usando o balanço de energia na interface da cavidade, $\vec{J}_e \cdot \mathbf{n} = v(\mathbf{e} + \hat{\mathbf{e}}\kappa)$:

$$\int_{\Omega} \left(\nabla \frac{\partial s}{\partial \mathbf{e}} \cdot \vec{J}_e + \nabla \frac{\partial s}{\partial c_j} \cdot \vec{J}_j - \frac{\partial s}{\partial c_j} \frac{d\xi}{dt} + \nabla \frac{\partial s}{\partial c_v} \cdot \vec{J}_v - \frac{\partial s}{\partial c_v} \frac{d\xi}{dt} \right) dV$$

$$+ \int_{\Sigma} \left\{ -\frac{\partial s}{\partial c_j} \vec{J}_j \cdot \vec{n} - \frac{\partial s}{\partial c_v} \vec{J}_v \cdot \vec{n} + \hat{\nabla} \frac{\partial \hat{s}}{\partial \hat{\mathbf{e}}} \cdot \hat{J}_{\hat{\mathbf{e}}} + v \left[s - \frac{\partial s}{\partial \mathbf{e}} \mathbf{e} + \kappa \left(\hat{s} - \frac{\partial \hat{s}}{\partial \hat{\mathbf{e}}} \hat{\mathbf{e}} \right) \right] \right\} dA \geq 0$$

Entropia

Balanco local da segunda lei

Como o volume de controle é arbitrário, a segunda lei precisa ser obedecida localmente:

$$\nabla \frac{\partial s}{\partial e} \cdot \vec{J}_e + \nabla \frac{\partial s}{\partial c_i} \cdot \vec{J}_i + \nabla \frac{\partial s}{\partial c_v} \cdot \vec{J}_v - \left(\frac{\partial s}{\partial c_i} + \frac{\partial s}{\partial c_v} \right) \frac{d\xi}{dt} \geq 0$$

para o volume e

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\partial s}{\partial c_i} + \frac{(s-e \frac{\partial s}{\partial e}) + \kappa(\hat{s} - \frac{\partial \hat{s}}{\partial \hat{e}} \hat{e})}{1+c_i-c_v} \right] \vec{J}_i \cdot \vec{n} - \left[\frac{\partial s}{\partial c_v} + \frac{(s-e \frac{\partial s}{\partial e}) + \kappa(\hat{s} - \frac{\partial \hat{s}}{\partial \hat{e}} \hat{e})}{1+c_i-c_v} \right] \vec{J}_v \cdot \vec{n} \\ & + \hat{\nabla} \left[\frac{(s-e \frac{\partial s}{\partial e}) + \kappa(\hat{s} - \frac{\partial \hat{s}}{\partial \hat{e}} \hat{e})}{1+c_i-c_v} \right] \cdot \hat{J} + \hat{\nabla} \frac{\partial \hat{s}}{\partial \hat{e}} \cdot \hat{J}_{\hat{e}} \geq 0 \end{aligned}$$

na superfície da cavidade.

Identidades termodinâmicas

Relembramos algumas identidades termodinâmicas (e assumimos válidas também para a superfície da cavidade):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial s}{\partial e} = \frac{\partial \hat{s}}{\partial \hat{e}} = \frac{1}{T} \\ \mathbf{s} - \frac{e}{T} = -\frac{f}{T} \\ \hat{\mathbf{s}} - \frac{\hat{e}}{T} = -\frac{\hat{f}}{T} = -\frac{\gamma}{N} = -\gamma\Omega_a \\ \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial c_i} = -\frac{\mu_i}{T} \\ \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial c_v} = -\frac{\mu_v}{T} \end{array} \right.$$

Condições de compatibilidade

Substituindo nas condição de balanço local e multiplicando por T :

$$-\frac{\nabla T}{T} \cdot \vec{J}_e - \left(\nabla \mu_i - \mu_i \frac{\nabla T}{T} \right) \cdot \vec{J}_i - \left(\nabla \mu_v - \mu_v \frac{\nabla T}{T} \right) \cdot \vec{J}_v +$$

$$+ (\mu_i + \mu_v) \frac{d\xi}{dt} \geq 0$$

para o volume e

$$\left(+\mu_i - \frac{f + \Omega_{ak}\gamma}{1 + c_i - c_v} \right) \vec{J}_i \cdot \vec{n} + \left(\mu_v + \frac{f + \Omega_{ak}\gamma}{1 + c_i - c_v} \right) \vec{J}_v \cdot \vec{n}$$

$$- \hat{\nabla} \left(\frac{f + \Omega_{ak}\gamma}{1 + c_i - c_v} \right) \cdot \hat{J} - \frac{\hat{\nabla} T}{T} \cdot \hat{J}_e \geq 0$$

na superfície da cavidade.

Condições de compatibilidade

Como os fluxos, em princípio, são independentes:

$$\begin{aligned}
 -\frac{\nabla T}{T} \cdot \vec{J}_e &\geq 0 \\
 -\left(\nabla \mu_i - \mu_i \frac{\nabla T}{T}\right) \cdot \vec{J}_i &\geq 0 \\
 -\left(\nabla \mu_v - \mu_v \frac{\nabla T}{T}\right) \cdot \vec{J}_v &\geq 0 \\
 +(\mu_i + \mu_v) \frac{d\xi}{dt} &\geq 0
 \end{aligned}$$

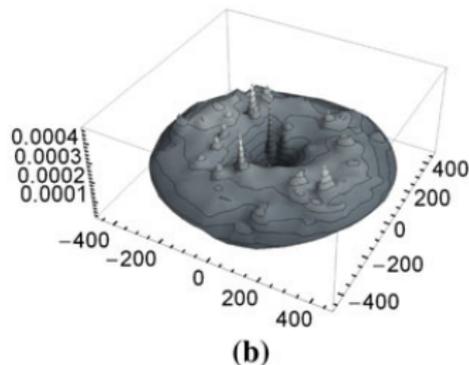
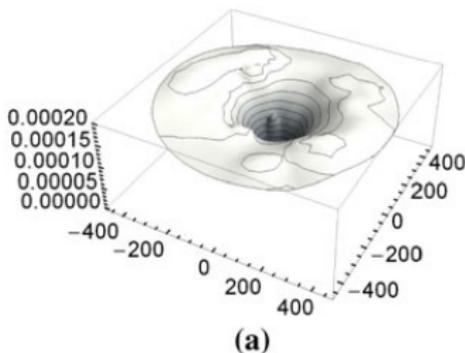
Volume

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hat{\nabla} T}{T} \cdot \hat{J}_e &\geq 0 \\
 +\left(\mu_i - \frac{f + \Omega_a \kappa \gamma}{1 + c_i - c_v}\right) \vec{J}_i \cdot \vec{n} &\geq 0 \\
 +\left(\mu_v + \frac{f + \Omega_a \kappa \gamma}{1 + c_i - c_v}\right) \vec{J}_v \cdot \vec{n} &\geq 0 \\
 -\hat{\nabla} \left(\frac{f + \Omega_a \kappa \gamma}{1 + c_i - c_v}\right) \cdot \hat{J} &\geq 0
 \end{aligned}$$

Superfície da cavidade

Resultados

Concentrações de (a) intersticiais e (b) lacunas em torno de uma cavidade de 30 nm após 4 μ s de irradiação num nível “extremamente alto” de dpa. Cascatas isoladas podem ser vistas, em particular, nas lacunas (que são mais lentas que intersticiais).



Gases inertes

Bolhas ocorrem em situações em que gases de fissão ou de fusão são produzidos, isso é mais relevante na própria matriz do combustível, mas pode também afetar materiais estruturais quando esses gases são implantados.

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

Crescimento de bolhas

Modelo simplificado

Hipóteses:

- 1 Todo gás se encontra nas bolhas
- 2 Redissolução é ignorada
- 3 Todas as bolhas tem o mesmo tamanho
- 4 As bolhas se encontram em equilíbrio mecânico com a matriz
- 5 O gás pode ser representado por um gás ideal

Baseado em D. R. Olander "Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements" United States Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information: Oak Ridge-TN, 1985.

Crescimento de bolhas

Modelo simplificado

Balanço geral da produção de gás:

$$Y_G \dot{F} t = mN$$

onde Y_G é a taxa total de produção de gás pela reação nuclear e \dot{F} é a taxa da reação nuclear (e.g. fissões por centímetro por segundo), m é o número de átomos de gás em uma bolha e N a densidade (constante) de bolhas.

Com:

$$m = \frac{4\pi R^3}{3} \frac{1}{B + \left(\frac{k_B T}{2\gamma}\right) R}$$

sendo B a constante do potencial de Van der Waals.

Baseado em D. R. Olander "Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements" United States Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information: Oak Ridge-TN, 1985.

Crescimento de bolhas

Modelo simplificado

Resolvendo para R , considerando o gás ideal:

$$R = \left[\left(\frac{3}{4\pi} \right) \left(\frac{k_B T}{2\gamma} \right) \left(\frac{Y_G \dot{F} t}{N} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

Baseado em D. R. Olander "Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements" United States Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information: Oak Ridge-TN, 1985.

Efeito da redissolução

Markworth desenvolve um modelo simples para tratar os efeitos de re-dissolução (ou re-solução), que corresponde a reinjeção de partículas de gás na matriz por conta da irradiação:

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi D_G R C_G - bm$$

onde b é um parâmetro que representa a probabilidade de uma partícula de gás na bolha ser espalhada por irradiação e reinserida na matriz.

Baseado em A. L. Markworth "Kinetic re-solution of fission gas; asymptotic behavior" *J. Nucl. Mater.* **43** (1972) 341 – 342.

Equações auxiliares

“Conservação” de partículas de gás:

$$Y_G \dot{F}t = C_G + mN$$

Da equação dos gases ideais:

$$8\pi R^2 \gamma = 3mk_B T$$

Derivando essa última equação e combinando:

$$\frac{dR}{dt} + 2\pi ND_G R^2 + \frac{bR}{2} = \frac{3k_B T D_G Y_G \dot{F}t}{4\gamma}$$

Que tem a forma de uma equação de Riccati.

Simplificando

Definimos $\alpha \equiv \frac{b}{8\pi ND_G}$ e $\beta \equiv \frac{3k_B T Y_G \dot{F}}{16\pi^2 N^2 D_G \gamma}$ e construímos as variáveis auxiliares:

$$\begin{cases} S \equiv \beta (R + \alpha) \\ \tau \equiv 2\pi ND_G \beta t + \alpha^2 \end{cases}$$

Reescrevemos então a equação diferencial como:

$$\frac{dS}{d\tau} + \left(\frac{S}{\beta}\right)^2 = \tau$$

Dada uma condição inicial $R(t_0)$ (ou $S(\tau_0)$) a equação tem uma solução geral na forma de funções de Bessel modificadas.

Solução assintótica

Markworth antão apresenta uma solução assintótica, válida para tempos:

$$\frac{2\tau^{\frac{3}{2}}}{3\beta} \gg 1$$

A solução é

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} S = \beta\tau^{\frac{1}{2}}$$

Substituindo os valores:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R = \left[\left(\frac{3}{4\pi} \right) \left(\frac{k_B T}{2\gamma} \right) \left(\frac{Y_G \dot{F} t}{N} \right) \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{b}{8\pi N D_G}$$

Gás de van der Waals

Para os gases nobres encontrados em ambientes nucleares é razoável supor que vale o potencial de van der Waals:

$$p \left(\frac{1}{\rho g} - B \right) = k_B T$$

B é o parâmetro do potencial que corresponde ao limite de compressibilidade \rightarrow volume próprio ocupado pelo átomo de gás.

Gás de van der Waals

Para os gases nobres encontrados em ambientes nucleares é razoável supor que vale o potencial de van der Waals:

$$p \left(\frac{1}{\rho g} - B \right) = k_B T$$

B é o parâmetro do potencial que corresponde ao limite de compressibilidade \rightarrow volume próprio ocupado pelo átomo de gás. Para uma bolha de raio R em equilíbrio mecânico com uma matriz sujeita a um estado de tensão hidrostático σ :

$$p = \frac{2\gamma}{R} - \sigma$$

Balanço de lacunas e equilíbrio mecânico

Número de lacunas correspondentes a uma bolha de raio R :

$$m_l(R) = \frac{4\pi R^3}{3\Omega}$$

Ω é o volume molar do sólido.

O número de lacunas necessárias para manter o equilíbrio mecânico por átomo de gás é:

$$\frac{m_l}{m} = \left(\frac{k_B T}{2\gamma} \right) \frac{R}{\Omega} + \frac{B}{\Omega}$$

Quanto maior a bolha, mais lacunas são necessárias para manter o equilíbrio mecânico.

Solução considerando fornecimento de lacunas e intersticiais

Seguindo o que já foi discutido para cavidades:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{R}{\Omega} \left[D_l \left(1 - \frac{Z_l}{Z_i} \right) (c_l - c_l^{eq}) + \frac{\Omega}{k_B T} \left(p - \frac{2\gamma}{R} \right) (D_l c_l^{eq} + D_i c_i^{eq}) \right]$$

onde Z_l e Z_i são as eficiências de absorção de lacunas e intersticiais em sorvedouros do tipo discordâncias.

Para integrar são necessárias:

$$p = \frac{k_B T}{\left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) \left(\frac{N}{M} \right) - B}$$

e

$$\frac{dM}{dt} = 4\pi R D_g N \left(Y_g \dot{F} t - M \right) - bM$$