

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

*ANÁLISE DO PROCESSO DE DIFUSÃO  
ATÔMICA NO ESTADO SÓLIDO EM  
SISTEMAS UNIDIRECIONAIS E RADIAIS*

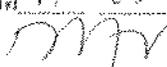
02/91

02/9103201

Antonio Luciano Seabra Moreira

Tese de Doutorado apresentada à  
Universidade Estadual de Campinas

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL  
DA TESE DEFENDIDA POR ANTONIO LUCIANO  
SEABRA MOREIRA APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 17 03 91

  
ORIENTADOR

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**TESE DE DOUTORADO**

*Análise do Processo de Difusão Atômica no Estado Sólido em Sistemas  
Unidirecionais e Radiais*

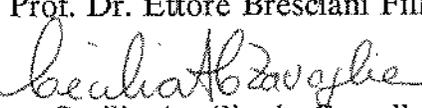
Autor: Antonio Luciano Seabra Moreira  
Orientador: Rezende Gomes dos Santos

Aprovada por,

  
Prof. Dr. Rezende Gomes dos Santos - Presidente

  
Prof. Dr. Amauri Garcia

  
Prof. Dr. Ettore Bresciani Filho

  
Profª Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

  
Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald

Campinas, 14 de março de 1991

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Rezende Gomes dos Santos pela orientação e amizade demonstrada durante a realização deste trabalho.

Aos amigos Celso Augusto Coelho, Florencio Fontecilla Alcalde, Sérgio Tonini Button, Gilmar Vicente, Luiza Maria de Campos, Edna Pfeifer, Raquel Cocatto Ribeiro, Nilza Clarice Galindo e Jane Veiga Cezar da Cruz pela dedicação com que colaboraram na elaboração do mesmo.

Finalmente, o autor agradece à Universidade Federal do Pará e à Universidade Estadual de Campinas que tornaram possível o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

Este trabalho apresenta um método analítico para o estudo da difusão atômica no estado sólido em sistemas binários com fluxos atômicos unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico com somente uma fase, nos quais não ocorram transformações de fases. Inicialmente é realizada uma revisão bibliográfica dos principais métodos propostos para a análise da difusão atômica nestes sistemas. Em seguida são desenvolvidos fatores geométricos de correção e efetuadas mudanças de variáveis que, introduzidos na equação diferencial da difusão atômica unidirecional, permitem a conversão de um sistema para outro. A equação diferencial modificada é resolvida utilizando-se uma solução exata conhecida, baseada na função erro, quando são determinadas as equações que representam a posição da interface de difusão em função do tempo e os perfis de concentrações de soluto em função da posição e do tempo durante o processo. A precisão das equações analíticas obtidas é verificada através de comparações com resultados numéricos. Posteriormente é realizado um estudo comparativo entre os parâmetros de difusão atômica de cada um dos sistemas considerados. Finalmente são apresentadas possíveis aplicações do método desenvolvido na solução de problemas práticos envolvendo o fenômeno em questão.

## ABSTRACT

In this work an analytical method is proposed to study diffusion process in the solid state in binary systems consisting of only one phase with unidirectional, cylindrical and spherical atomic flux. Initially a literature survey is carried out regarding some of the most important methods applied to diffusion process in these systems. The method is developed from the differential equation which treats this process in systems with unidirectional atomic flux, that is modified by geometric correlation and convenient changes of variables. The modified differential equation is solved by using a well known exact solution based on the error function and equations are obtained to analyse both the position of the diffusion interface as a function of time and the concentration profiles as a function of the position and time. The predictions furnished by the analytical method are compared with numerical results. A comparative study of diffusion process in planar, cylindrical and spherical geometries is also presented. Finally possible applications of the proposed method to the solution of practical problems are discussed.

## ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Considerações gerais .....	1
1.2. Objetivos deste trabalho .....	3
CAPÍTULO 2 - O PROCESSO DE DIFUSÃO ATÔMICA NO ESTADO SÓLIDO .....	4
2.1. Considerações preliminares .....	4
2.2. Equações da difusão atômica no estado sólido .....	6
2.2.1. Sistema com fluxo atômico unidirecional ..	12
2.2.2. Sistema com fluxo atômico radial cilíndrico	13
2.2.3. Sistema com fluxo atômico radial esférico	17
2.3. Métodos analíticos .....	20
2.4. Métodos numéricos .....	28
2.5. Métodos experimentais .....	35
CAPÍTULO 3 - APLICAÇÃO DO MÉTODO NUMÉRICO .....	37
3.1. Considerações preliminares .....	37
3.2. Sistema com fluxo atômico unidirecional .....	37
3.3. Sistema com fluxo atômico radial cilíndrico .....	44
3.4. Sistema com fluxo atômico radial esférico .....	50
3.5. Resultados numéricos .....	53
3.5.1. Tempos de difusão atômica .....	55
3.5.2. Distribuição de concentrações de soluto ...	58
CAPÍTULO 4 - DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ANALÍTICO PARA A ANÁLISE DA DIFUSÃO ATÔMICA NO ESTADO SÓLIDO EM SISTEMAS UNIDIRECIONAIS E RADIAIS .....	67
4.1. Considerações preliminares .....	67
4.2. Fatores geométricos e mudanças de variáveis .....	69
4.2.1. Relação unidimensional ( $V_s/A_0$ ) .....	69
4.2.2. Fatores geométricos .....	73
4.2.3. Mudanças de variáveis .....	81

4.3. Desenvolvimento do método analítico .....	83
4.3.1. Forma dimensional .....	87
4.3.2. Forma adimensional .....	90
4.3.3. Determinação da constante de difusão atômica .....	92
4.4. Comparação do método analítico desenvolvido com o método numérico .....	94
4.4.1. Tempos de difusão atômica .....	94
4.4.2. Distribuição de concentrações de soluto ...	94
4.5. Considerações finais .....	107
CAPÍTULO 5 - ESTUDO COMPARATIVO DA DIFUSÃO ATÔMICA NO ESTADO SÓLIDO EM SISTEMAS COM DIFERENTES GEOMETRIAS .....	108
5.1. Tempos de difusão atômica .....	108
5.2. Distribuição de concentrações de soluto .....	115
CAPÍTULO 6 - APLICAÇÕES PRÁTICAS .....	125
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES .....	133
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	135
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	136
APÊNDICES .....	148
Apêndice 1 - Simbologia utilizada .....	148
Apêndice 2 - Definição e propriedades da função erro e da função erro complementar .....	152

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O processo de difusão atômica no estado sólido tem sido um assunto bastante estudado nas últimas décadas uma vez que representa o fenômeno controlador de inúmeros processos metalúrgicos. Sua elevada importância tecnológica pode ser justificada pelos vários tipos de aplicações encontrados na prática podendo-se citar, por exemplo, a otimização de tratamentos termoquímicos tais como cementação, nitretação, boretação, etc, obtenção de materiais compostos, controle de processos de sinterização, fabricação de componentes microeletrônicos, revestimentos para altas temperaturas, etc, além de auxiliar diretamente no estudo da influência do hidrogênio nas propriedades mecânicas e comportamento dos aços assim como na análise de fenômenos como recristalização, fluência, oxidação, tratamentos térmicos e transformações alotrópicas em materiais metálicos<sup>1-4</sup>.

A difusão atômica pode ser definida fundamentalmente como o movimento atômico da matéria através da matéria devido a um gradiente de concentração, geralmente em regime transiente, podendo haver ou não mudanças de fases. A necessidade do estudo desta transferência de matéria por difusão é explicada pela grande influência que a mesma exerce tanto na velocidade de enriquecimento de soluto como na distribuição de concentrações deste elemento no sólido sendo, portanto, um fenômeno importante na determinação da estrutura e propriedades físicas, mecânicas e metalúrgicas do produto obtido.

A análise matemática do fenômeno em questão, objetivando a determinação das variáveis anteriormente citadas, é bastante complexa uma vez que o movimento atômico da matéria acontece normalmente em regime não estacionário e o avanço da frente de difusão ocorre com velocidade variável. Tais fatos fazem com que as equações diferenciais apresentem condições de contorno não lineares tornando difícil a obtenção de soluções analíticas exatas e totalmente gerais<sup>5</sup>, dificuldade que se acentua à medida que a geometria do sólido assume formas mais complexas. Apesar disso atualmente se dispõe na literatura de alguns métodos que tentam prever os tempos, e

conseqüentemente as velocidades, e os perfis de concentrações de soluto no sólido durante a difusão atômica bem como de publicações que sintetizam os principais trabalhos e resultados obtidos<sup>6-9</sup>. A geometria mais estudada, tanto do ponto de vista analítico como experimental, devido a sua maior simplicidade tem sido aquela em que o fluxo atômico é unidirecional para a qual já foram desenvolvidas algumas soluções, que serão analisadas no próximo capítulo, sendo o único caso para o qual foi obtida uma solução analítica exata. Para outros sistemas, mesmo os relativamente simples como o radial cilíndrico e o radial esférico, as poucas soluções propostas são baseadas em aproximações matemáticas para a resolução das equações diferenciais que descrevem o fenômeno ou então são numéricas, isto é, as equações são resolvidas, principalmente, através de métodos baseados em diferenças finitas.

Recentemente R.G. Santos apresentou um método analítico<sup>10-12</sup>, obtido a partir do equacionamento proposto para sistemas com fluxo de calor unidirecional, capaz de representar a cinética e a variação de temperaturas durante a solidificação de metais em moldes cilíndricos e esféricos que se fundamenta no desenvolvimento de fatores geométricos de correção e em mudanças de variáveis que são introduzidos na equação diferencial da condução de calor unidirecional<sup>5,13-16</sup>. A equação modificada é resolvida utilizando-se uma solução analítica exata conhecida, baseada na função erro, quando então são obtidas as equações que permitem a análise dos tempos e velocidades de solidificação assim como da distribuição de temperaturas durante o processo. Como as equações diferenciais que descrevem a difusão atômica no estado sólido e o fenômeno da transferência de calor por condução, no qual se baseia a solidificação de metais, são matematicamente análogas surgiu a idéia de se desenvolver um método analítico, que seguisse os mesmos princípios daquele proposto por R.G. Santos, que possibilite a determinação dos tempos e dos perfis de concentrações de soluto durante a difusão em sistemas com fluxos atômicos unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico.

O desenvolvimento de um método analítico para o estudo da difusão atômica no estado sólido é importante principalmente devido aos seguintes fatores:

— As soluções matemáticas encontradas na literatura que analisam os

tempos e a variação de concentrações de soluto durante o processo de difusão atômica no estado sólido em componentes e peças com geometrias cilíndrica e esférica são bastante complicadas e extremamente limitadas sob o ponto de vista de sua utilização prática.

- As soluções numéricas existentes atualmente para os três tipos de sistemas estudados além de apresentarem caráter específico são, na maioria das vezes, complexas.
- Soluções analíticas, ao contrário das numéricas, possibilitam uma visualização mais direta das variáveis envolvidas em um determinado fenômeno físico permitindo que se exerça um controle imediato sobre o mesmo.

## 1.2. OBJETIVOS DESTE TRABALHO

Considerando os fatores anteriormente apresentados torna-se evidente o elevado interesse no desenvolvimento de um método analítico que possibilite o estudo do processo de difusão atômica nos sistemas citados. Assim, os principais objetivos estabelecidos para este trabalho foram:

1. Desenvolver um método analítico para a análise da difusão atômica no estado sólido capaz de descrever os tempos e a distribuição de concentrações de soluto em sistemas binários com fluxos atômicos unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico que apresentem somente uma fase nos quais não ocorram transformações de fases.
2. Resolver numericamente as equações que representam a difusão atômica no estado sólido nestes sistemas.
3. Comparar os resultados do método analítico proposto com valores obtidos através de soluções numéricas a fim de comprovar a validade do mesmo.
4. Utilizando as equações desenvolvidas para as geometrias com fluxos atômicos unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico realizar um estudo comparativo das variáveis envolvidas no processo de difusão atômica de cada uma delas.

## CAPÍTULO 2

### O PROCESSO DE DIFUSÃO ATÔMICA NO ESTADO SÓLIDO

#### 2.1. CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

A difusão atômica no estado sólido é o processo pelo qual a matéria é transportada de um ponto a outro de um sistema, geralmente em regime transiente, como resultado de movimentos atômicos devido a um gradiente de concentração. Assim, quando um sólido A e um sólido B com diferentes concentrações iniciais de um mesmo elemento são postos em contato perfeito, após um determinado intervalo de tempo se a concentração em B for maior que em A os átomos deste elemento próximos à interface A/B terão gradualmente penetrado em A conforme mostra de maneira esquemática a Figura 2.1. Os mecanismos que permitem esta interação são explicados a seguir.

Os átomos na estrutura cristalina de um sólido estão situados em posições de equilíbrio bem definidas porém apresentam um movimento de vibração em torno das mesmas. Estes movimentos quando termicamente ativados possibilitam, em certas condições termodinâmicas, o deslocamento de átomos através de "saltos" aleatórios para posições adjacentes na rede e um elevado número dos mesmos proporciona um movimento global de matéria. Os mecanismos de movimentos atômicos que, permitindo estes "saltos", conduzem à difusão no estado sólido dependem da relação entre as dimensões dos átomos do soluto e do solvente. Logo, os átomos em difusão podem apresentar raios aproximadamente iguais ou então bem menores que os dos átomos que constituem a estrutura cristalina do material. No primeiro caso há a formação de uma solução sólida substitucional e os seguintes mecanismos são possíveis:

1. Os átomos do soluto podem se movimentar em redes cristalinas do solvente sem defeitos através da troca de posição entre dois átomos ou da rotação envolvendo três ou mais átomos em planos compactos. Tais movimentos requerem elevadas taxas de energia.
2. O movimento dos átomos em difusão pode também ocorrer com o

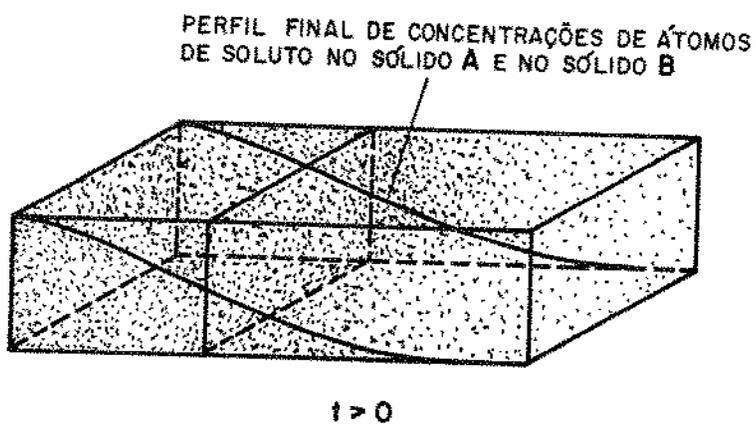
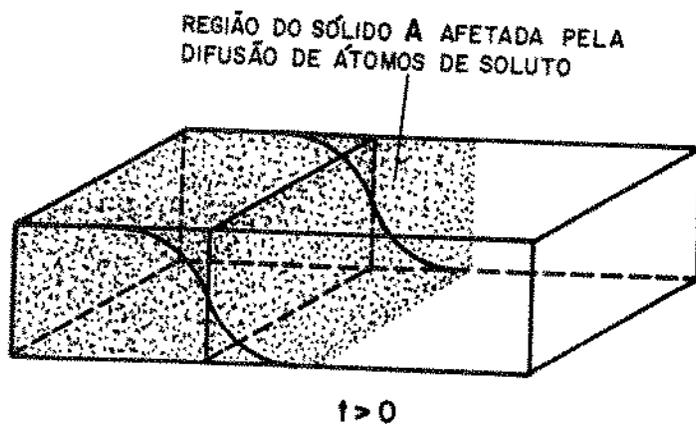
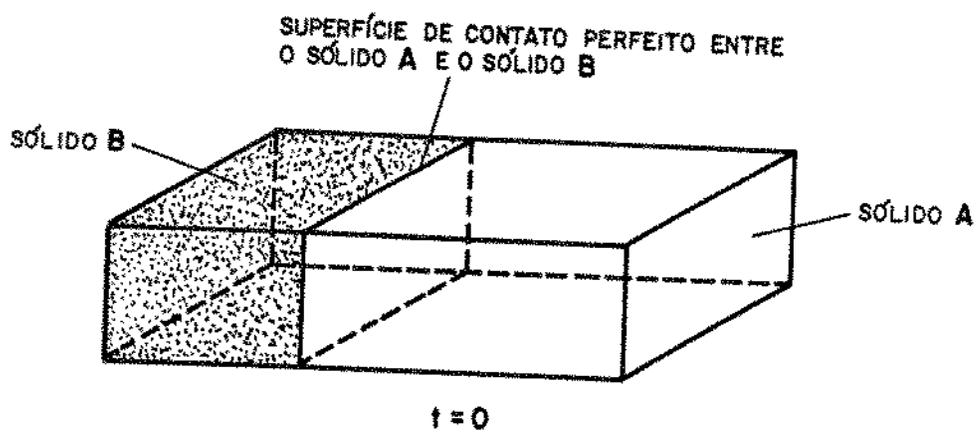


Figura 2.1 – Distribuição de concentrações de soluto no sólido *A* e no sólido *B* antes, durante e após a difusão atômica.

auxílio de defeitos existentes na estrutura cristalina do solvente como, por exemplo, vazios. Estes movimentos envolvem menor energia que o caso anterior.

3. Durante o processo de solidificação ou em consequência de uma deformação provocada no material, átomos de soluto podem ser "apriionados" nos interstícios da rede cristalina do mesmo. Neste caso, o movimento acontece com os átomos em difusão ocupando posições normais dos átomos que constituem a estrutura cristalina, deslocando-os para posições intersticiais da mesma.

Quando os átomos do soluto apresentam raios bem menores que os raios dos átomos do solvente há a formação de uma solução sólida intersticial. O movimento atômico ocorre, então, através de interstícios da rede cristalina do solvente. A Figura 2.2 mostra de forma esquemática os principais mecanismos de difusão atômica no estado sólido.

## 2.2. EQUAÇÕES DA DIFUSÃO ATÔMICA NO ESTADO SÓLIDO

O estudo da difusão atômica no estado sólido apresenta como principais objetivos a determinação do avanço da interface de difusão em função do tempo e a estimativa da variação de concentrações de soluto no material em função do tempo e da espessura afetada pela difusão. O deslocamento desta interface com velocidade variável e o movimento atômico da matéria geralmente em regime transiente, tornam difícil a análise matemática do fenômeno uma vez que a mesma conduz a equações diferenciais não lineares cujas soluções são bastante complexas exigindo que sejam estabelecidas hipóteses simplificadoras de natureza física e/ou matemática a partir das condições reais para que tais soluções possam se viabilizar. No estudo do processo de difusão atômica em sistemas binários que apresentam somente uma fase são normalmente assumidas as seguintes aproximações:

- (a) O coeficiente de difusão independe da concentração de soluto.
- (b) A concentração do elemento que difunde permanece constante na superfície do material.

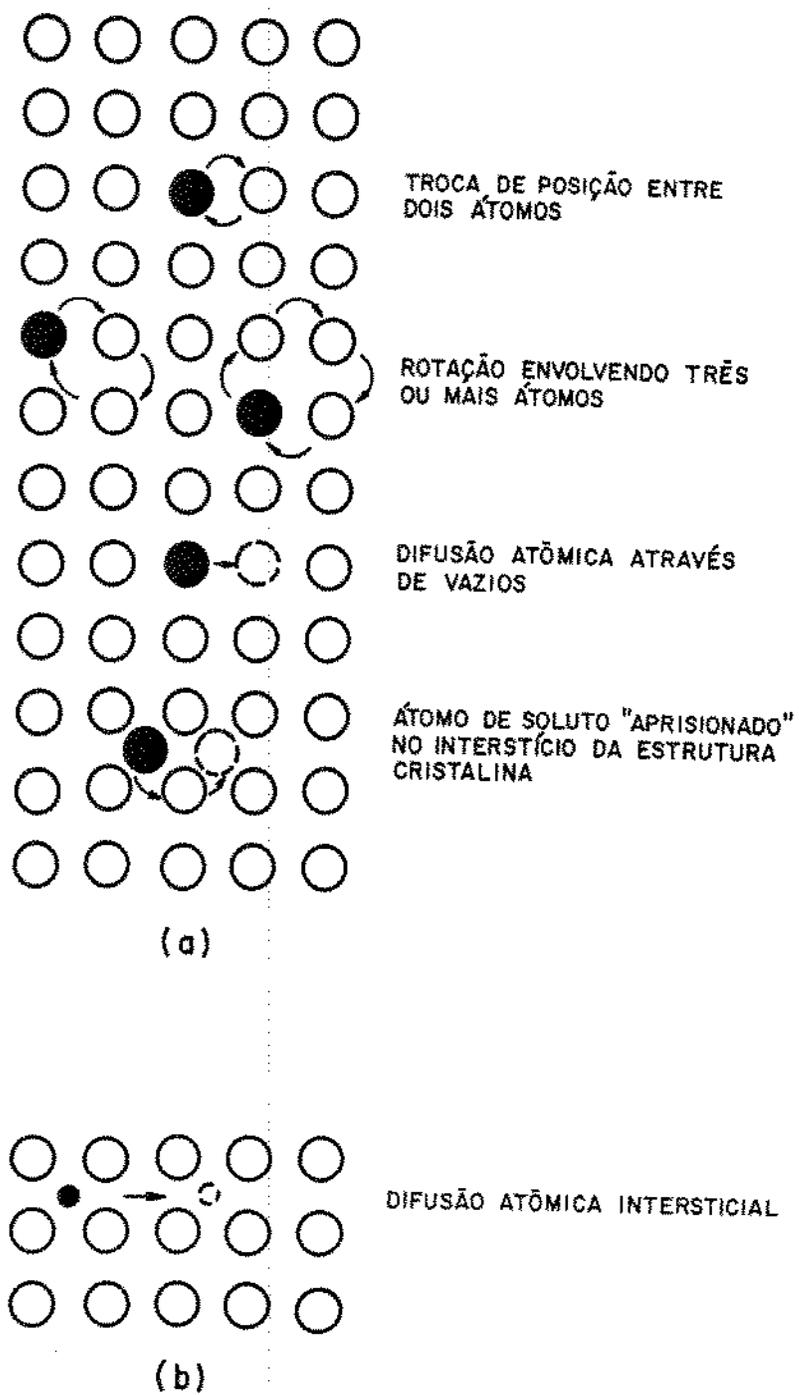


Figura 2.2 – Principais mecanismos de difusão atômica no estado sólido: (a) raio dos átomos do soluto aproximadamente igual ao raio dos átomos do solvente e (b) raio dos átomos do soluto bem menor que o raio dos átomos do solvente.

A Figura 2.3 apresenta a distribuição de concentrações de soluto, para  $t = 0$  e  $t > 0$ , em sistemas binários com somente uma fase considerando-se que o fenômeno da difusão atômica ocorre devido a um gradiente de concentração entre um meio gasoso e um meio sólido assim como entre dois meios sólidos. Observa-se que os átomos de soluto difundem no sentido da maior para a menor concentração e à medida que penetram na estrutura cristalina do solvente aumentam a concentração de soluto no mesmo.

Quando estes sistemas são ainda binários porém com duas ou mais fases presentes as hipóteses também admitidas são:

- (c) O coeficiente de difusão de cada uma das fases não varia com a concentração de soluto.
- (d) A concentração inicial do elemento que difunde em cada fase presente é constante.
- (e) As concentrações de soluto na interface entre duas fases permanecem constantes durante o processo.

As Figuras 2.4 e 2.5 mostram os perfis de concentrações de soluto, nos instantes  $t = 0$  e  $t > 0$ , em sistemas binários que apresentam respectivamente duas e três fases. Na Figura 2.4 são apresentados os sistemas gás/sólido e sólido/sólido binários com duas fases nas quais a concentração inicial do elemento que vai difundir é constante em  $t = 0$ . Durante a difusão atômica, como o fluxo de átomos de soluto ocorre no sentido da maior para a menor concentração, a fase B é nucleada na região ocupada inicialmente somente pela fase A e, após um determinado tempo  $t > 0$ , esta região se estenderá de  $x = 0$  a  $x = x_S$  no sistema gás/sólido e de  $x = -x$  a  $x = x_S$  no sistema sólido/sólido. Em ambos os casos  $x = x_S$  é a posição do plano de descontinuidade ou interface de difusão entre as fases A e B, que se desloca com velocidade variável durante o processo, e  $C_{AB}$  e  $C_{BA}$  são as concentrações de equilíbrio entre as mesmas no diagrama de fases correspondente. Na Figura 2.5 são mostrados os sistemas gás/sólido e sólido/sólido binários com três fases nos quais a concentração inicial do elemento que vai difundir também é constante em  $t = 0$ . Quando no sistema gás/sólido, para um tempo  $t > 0$ , ocorre a formação de três fases para diferentes concentrações de soluto passam então a existir dois planos de descontinuidade entre as

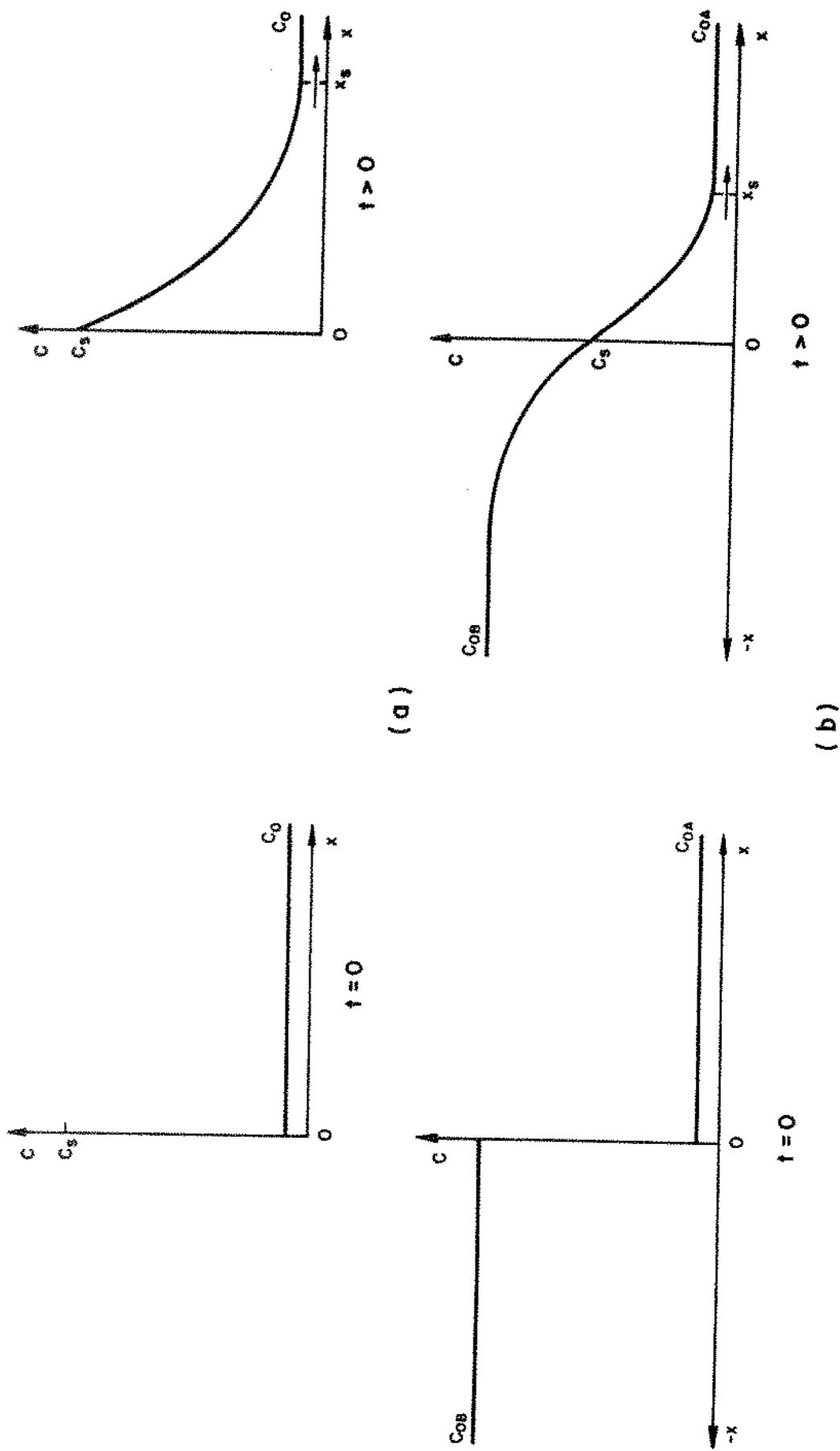


Figura 2.3 - Perfis de concentrações de soluto em sistemas binários que apresentam somente uma fase: (a) sistema gás/sólido e (b) sistema sólido/sólido.

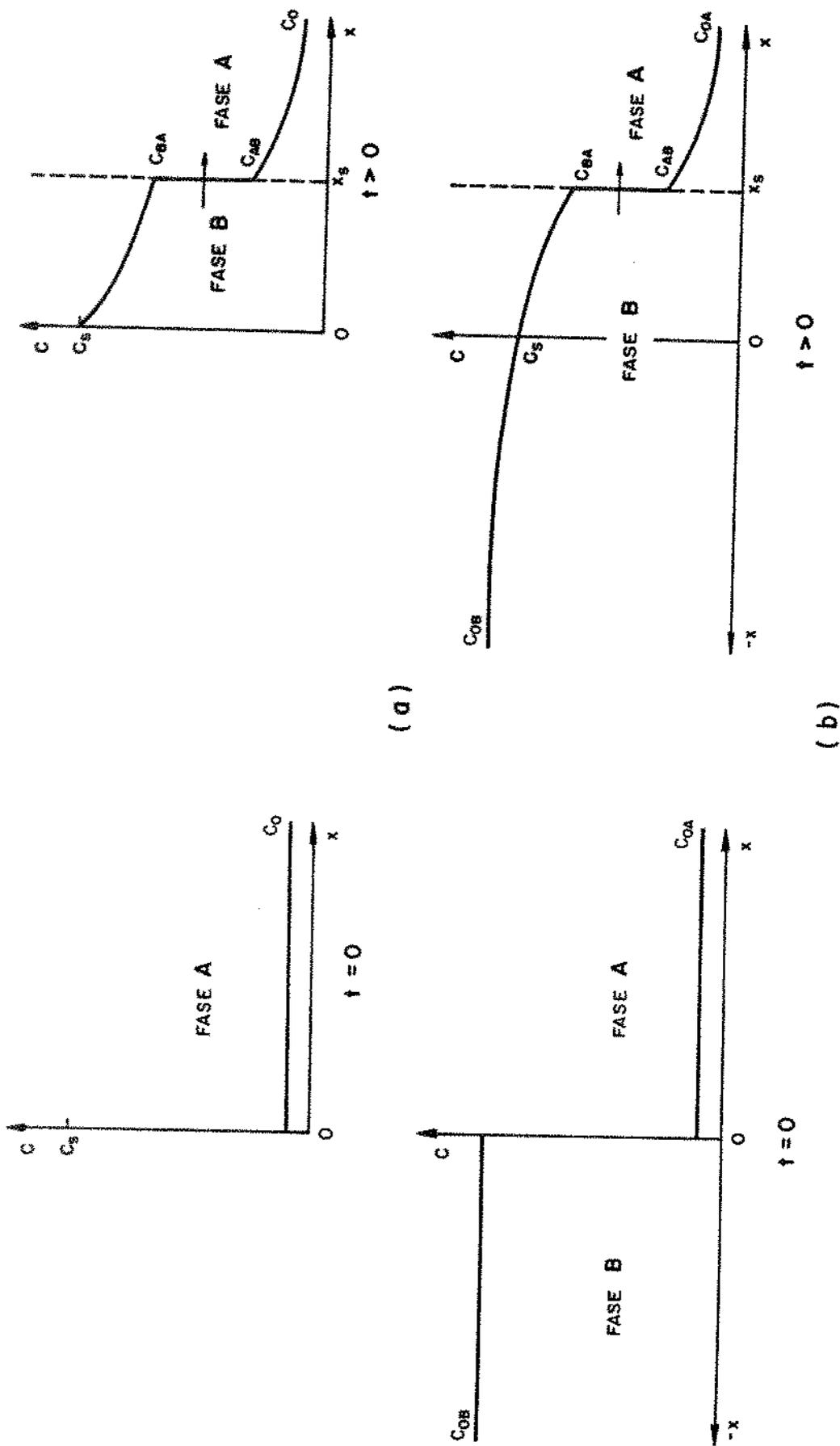


Figura 2.4 - Distribuição de concentrações de soluto em sistemas binários que apresentam duas fases: (a) sistema gás/sólido e (b) sistema sólido/sólido.

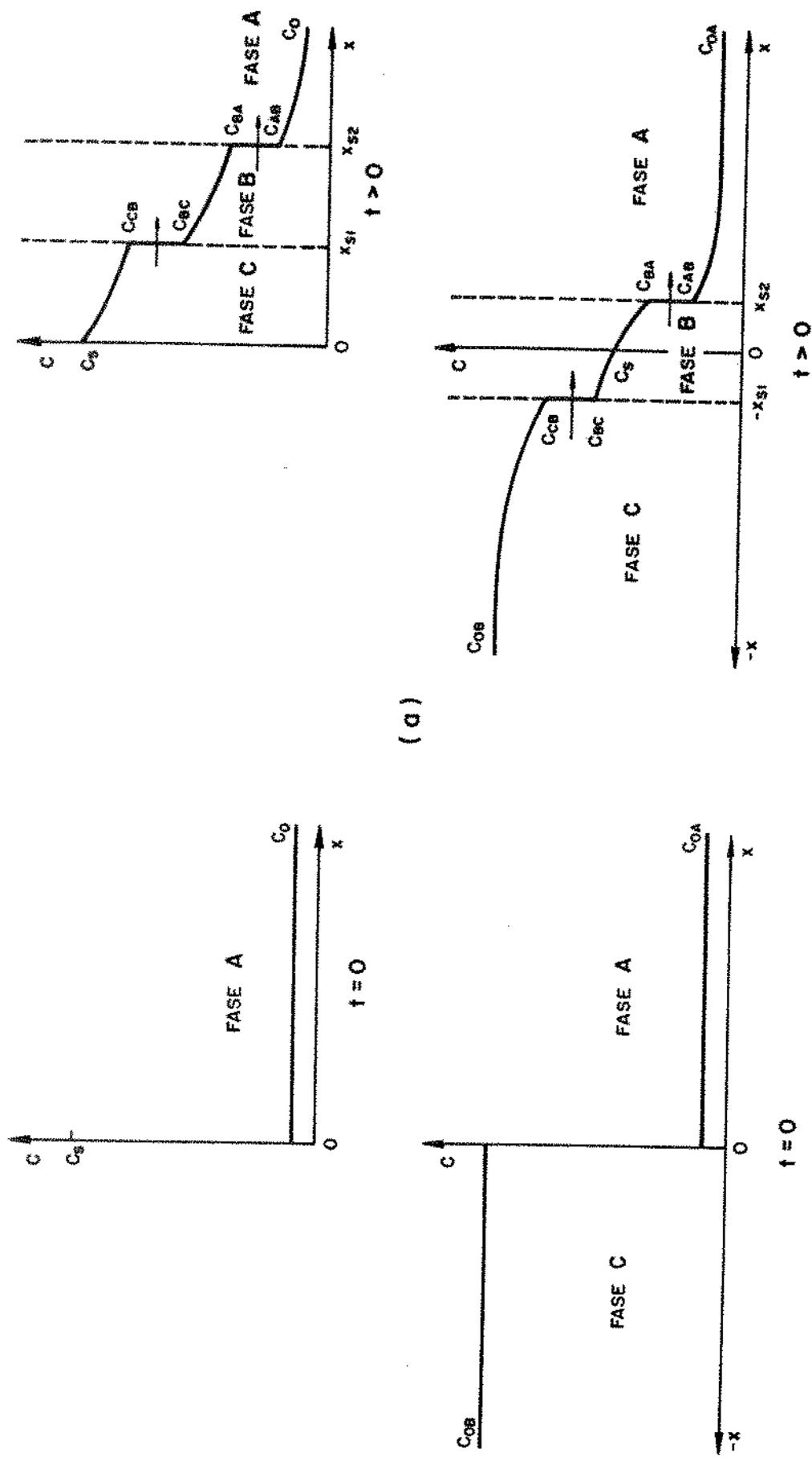


Figura 2.5 - Variação de concentrações de soluto em sistemas binários que apresentam três fases: (a) sistema gás/sólido e (b) sistema sólido/sólido.

mesmas, ou seja, em  $x_{S1}$  e  $x_{S2}$ . Por outro lado, no sistema sólido/sólido as fases A e C encontram-se inicialmente em contato em  $x = 0$ . Admitindo-se uma solubilidade mútua entre as mesmas, a difusão de átomos da fase A para a fase C e vice-versa proporciona reações no estado sólido que, após um certo tempo  $t > 0$ , possibilitam a nucleação e o crescimento da fase intermediária B na região  $-x_{S1} < x < x_{S2}$  onde  $-x_{S1}$  e  $x_{S2}$  são as posições das interfaces de separação entre as fases presentes. Em ambos os casos  $C_{AB}$ ,  $C_{BA}$ ,  $C_{BC}$  e  $C_{CB}$  são as concentrações de equilíbrio fornecidas pelo diagrama de fases A-B-C.

A seguir serão apresentadas as equações diferenciais que representam o fenômeno da difusão em sistemas que envolvem fluxo atômico unidirecional e fluxo atômico radial. A simbologia utilizada no desenvolvimento das mesmas é mostrada no Apêndice 1.

### 2.2.1. SISTEMA COM FLUXO ATÔMICO UNIDIRECIONAL

As simplificações de caráter físico estabelecidas permitem que o processo de difusão atômica no estado sólido em regime transiente seja descrito analiticamente. Para o caso do sistema com fluxo atômico unidirecional a equação correspondente pode ser colocada na seguinte forma<sup>6-9</sup>:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

que define a segunda lei de Fick. O coeficiente de difusão é dado por:

$$D = - \frac{J_V}{\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)} = \text{constante} \quad (2.2)$$

logo, o fluxo de átomos em difusão por unidade de área, que representa primeira lei de Fick, é definido como sendo:

$$J_V = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.3)$$

De acordo com o sistema de referência indicado na Figura 2.6 e admitindo-se que a fonte do elemento que difunde apresente uma concentração constante na superfície do material ( $x = 0$ ), tem-se em:

- $x = 0$  - superfície do material onde inicia-se a difusão de soluto
- $x > 0$  - interior do material
- $x = x_s$  - interface de difusão atômica
- $0 < x < x_s$  - espessura de material submetida à difusão de soluto
- $x > x_s$  - espessura de material não submetida à difusão de soluto

As hipóteses assumidas anteriormente e o referencial apresentado possibilitam que sejam consideradas as seguintes condições de contorno em um sistema binário com fluxo atômico unidirecional que apresente somente uma fase:

em  $t = 0$  :

$$x = 0 \quad , \quad C = C_s \quad (2.4)$$

$$x > 0 \quad , \quad C = C_o \quad (2.5)$$

em  $t > 0$  :

$$x = 0 \quad , \quad C = C_s \quad (2.6)$$

$$x \geq x_s \quad , \quad C = C_o \quad (2.7)$$

### 2.2.2. SISTEMA COM FLUXO ATÔMICO RADIAL CILÍNDRICO

O fenômeno da difusão atômica no estado sólido em sistemas com geometria cilíndrica, admitindo-se as aproximações de ordem física adotadas e desprezando-se o fluxo axial de átomos de soluto, pode ser representado pela seguinte equação<sup>9</sup>:

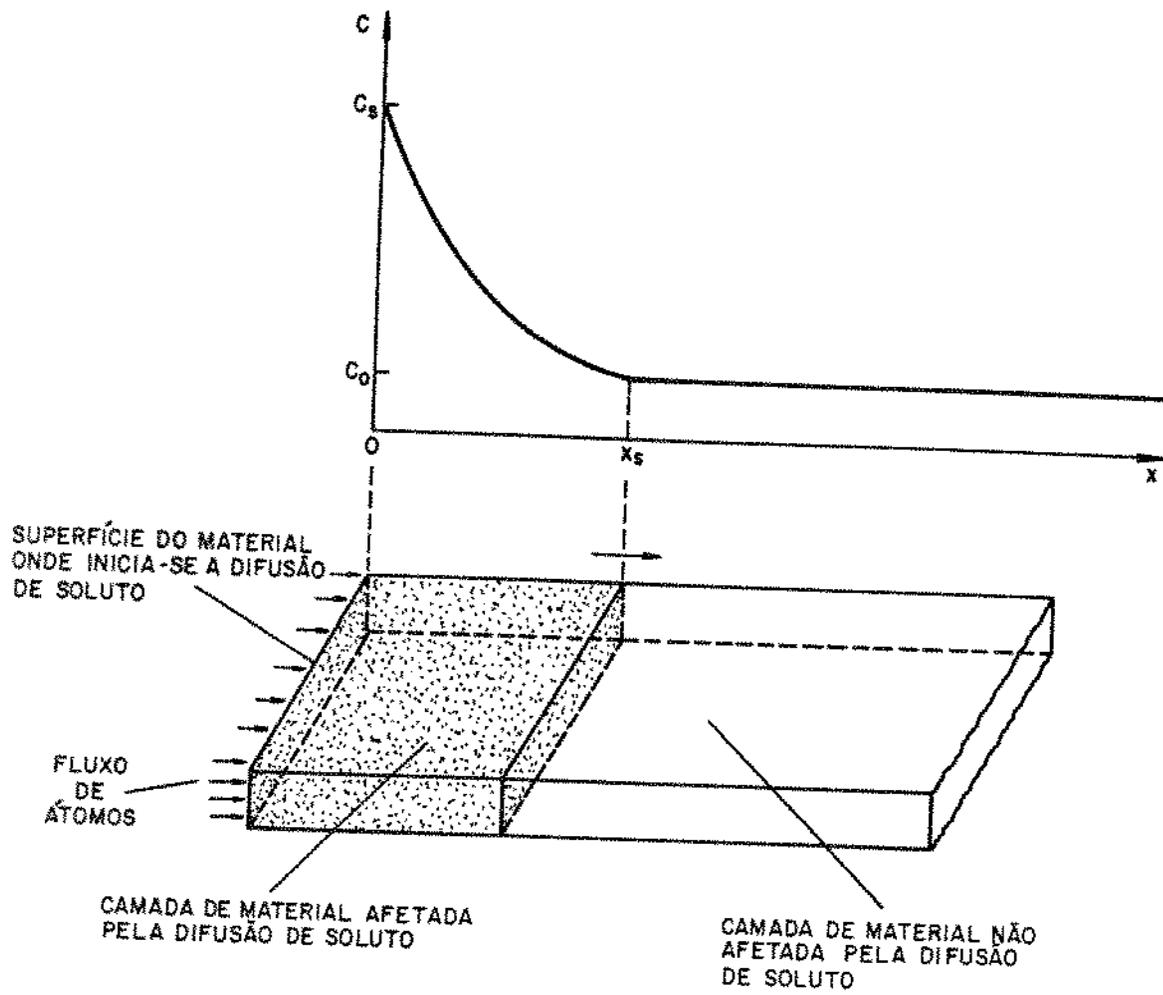


Figura 2.6 - Sistema com fluxo atômico unidirecional.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2.8)$$

ou

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2.9)$$

Neste caso, o fluxo de átomos em difusão por unidade de área é dado por:

$$J_C = -D \frac{\partial C}{\partial r} \quad (2.10)$$

Em função do sistema de referência mostrado na Figura 2.7 e considerando-se a fonte de soluto com concentração constante na superfície do material ( $r = r_0$ ), tem-se em:

- $r = r_0$  - superfície do material onde inicia-se a difusão de soluto
- $0 \leq r < r_0$  - interior do material
- $r = r_s$  - interface de difusão atômica
- $r_s < r < r_0$  - espessura de material submetida à difusão de soluto
- $0 \leq r < r_s$  - espessura de material não submetida à difusão de soluto

Considerando-se as simplificações realizadas e o referencial indicado podem ser estabelecidas as seguintes condições de contorno em um sistema binário com fluxo atômico radial cilíndrico que apresente somente uma fase:

em  $t = 0$ :

$$r = r_0 \quad , \quad C = C_s \quad (2.11)$$

$$0 \leq r < r_0 \quad , \quad C = C_0 \quad (2.12)$$

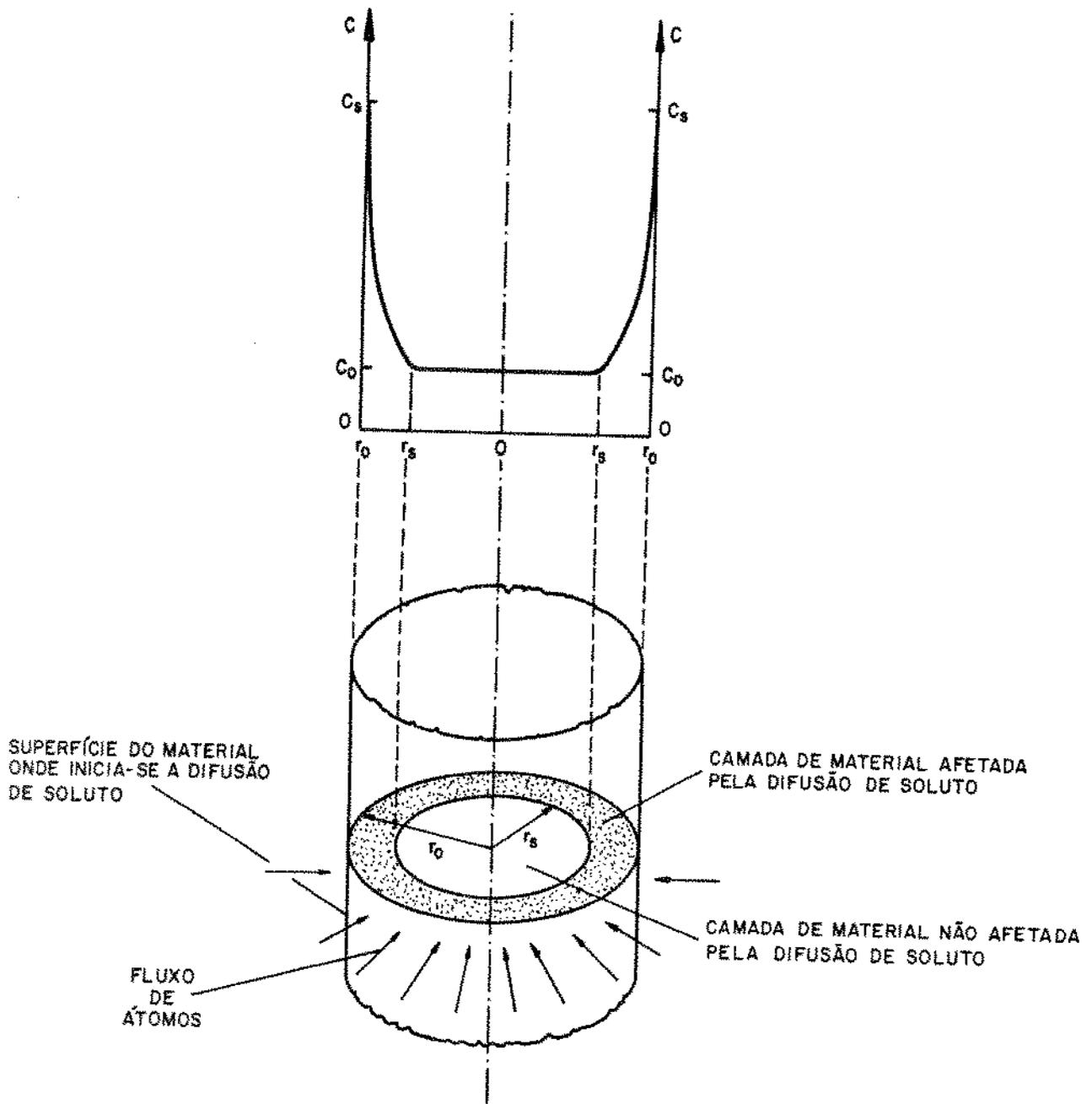


Figura 2.7 – Sistema com fluxo atômico radial cilíndrico.

em  $t > 0$  :

$$r = r_0 \quad , \quad C = C_s \quad (2.13)$$

$$0 \leq r \leq r_s \quad , \quad C = C_0 \quad (2.14)$$

### 2.2.3. SISTEMA COM FLUXO ATÔMICO RADIAL ESFÉRICO

Na análise do processo de difusão atômica no estado sólido em sistemas com geometria esférica a equação do fluxo radial de átomos de soluto, admitindo-se as hipóteses de natureza física assumidas, pode ser colocada na seguinte forma<sup>9</sup>:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2.15)$$

ou

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2.16)$$

O fluxo de átomos em difusão por unidade de área é dado por:

$$J_E = -D \frac{\partial C}{\partial r} \quad (2.17)$$

De acordo com o sistema de referência apresentado na Figura 2.8 e supondo-se novamente a fonte do elemento que difunde com concentração constante na superfície do material ( $r = r_0$ ), tem-se em:

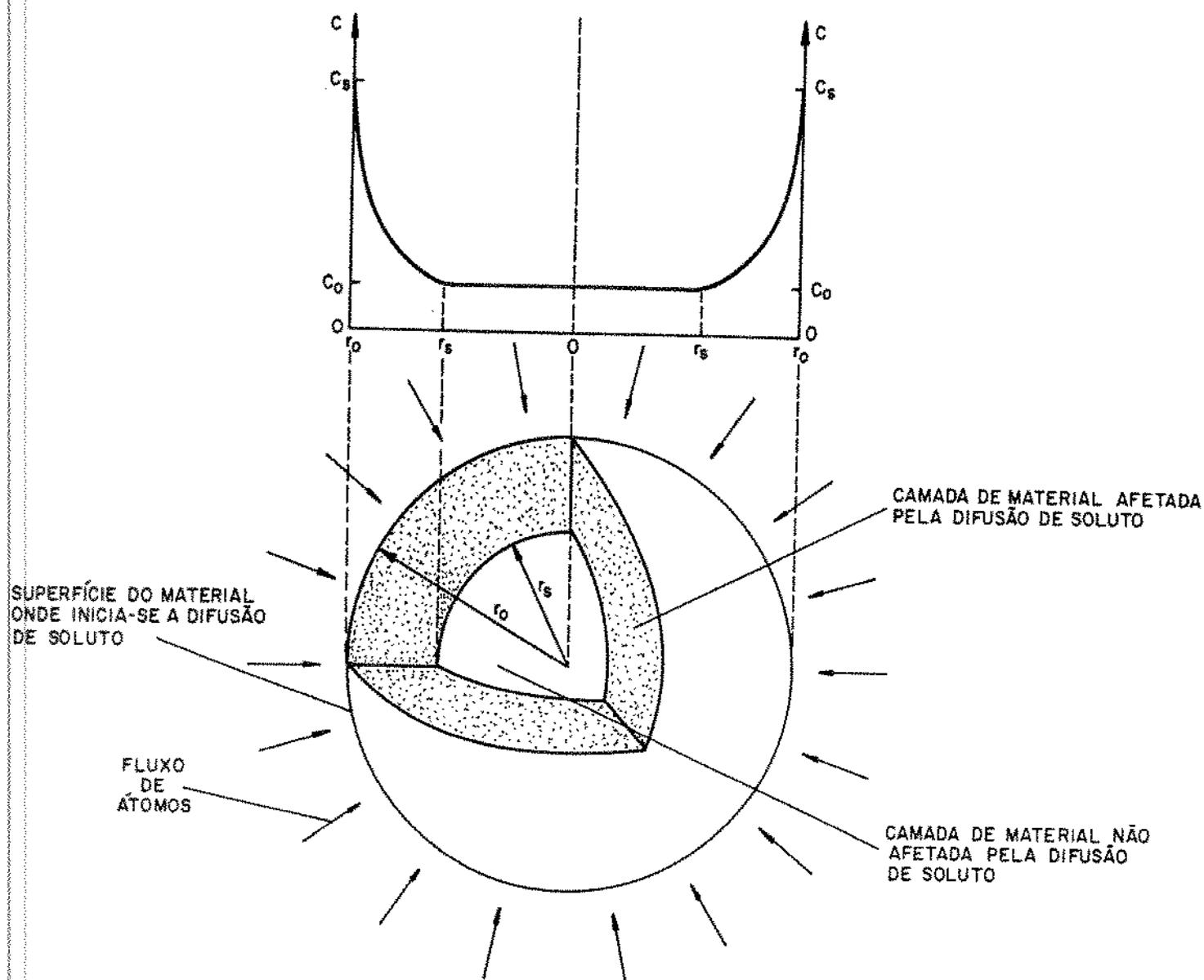


Figura 2.8 - Sistema com fluxo atômico radial esférico.

- $r = r_0$  - superfície do material onde inicia-se a difusão de soluto
- $0 \leq r < r_0$  - interior do material
- $r = r_s$  - interface de difusão atômica
- $r_s < r < r_0$  - espessura de material submetida à difusão de soluto
- $0 \leq r < r_s$  - espessura de material não submetida à difusão de soluto

As aproximações consideradas e o referencial mostrado permitem que sejam adotadas as seguintes condições de contorno em um sistema binário com fluxo atômico radial esférico que apresente somente uma fase:

em  $t = 0$  :

$$r = r_0 \quad , \quad C = C_s \quad (2.18)$$

$$0 \leq r < r_0 \quad , \quad C = C_0 \quad (2.19)$$

em  $t > 0$  :

$$r = r_0 \quad , \quad C = C_s \quad (2.20)$$

$$0 \leq r < r_s \quad , \quad C = C_0 \quad (2.21)$$

A partir das hipóteses simplificadoras estabelecidas foram propostos alguns métodos que possibilitaram a obtenção de soluções para a análise da transferência de matéria durante o processo de difusão atômica. Tais métodos podem ser classificados em:

- Métodos analíticos
- Métodos numéricos
- Métodos experimentais

Em seguida será realizada uma revisão dos principais estudos desenvolvidos para a análise do fenômeno em questão em sistemas que apresentam fluxos atômicos unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico. A não caracterização da direção do fluxo de átomos em difusão considerada em alguns destes trabalhos deve ser interpretada como sendo um fluxo atômico

unidirecional.

### 2.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

Os principais objetivos dos métodos analíticos apresentados para o estudo da difusão atômica no estado sólido são a determinação do avanço da interface de difusão em função do tempo e a estimativa da distribuição de concentrações de soluto no material em função do tempo e da espessura alcançada no mesmo. As soluções analíticas obtidas devem satisfazer tanto a equação diferencial que define a segunda lei de Fick quanto as condições de contorno impostas para representar uma situação específica. Apesar de admitirem simplificações de caráter físico e matemático, que possibilitam a introdução de funções matemática auxiliares nas equações diferenciais com a finalidade de viabilizar suas respectivas soluções, estes métodos muitas vezes conduzem a resultados que se aproximam de condições reais particulares observadas na prática.

O processo de transferência de calor por condução<sup>5,13-16</sup> e o fenômeno da difusão atômica no estado sólido são fisicamente semelhantes uma vez que ambos ocorrem devido a existência, respectivamente, de um gradiente de temperatura e de um gradiente de concentração e, portanto, apresentam uma certa correspondência entre os seus parâmetros físicos, variáveis, equações matemáticas e condições de contorno normalmente assumidas conforme mostra a Tabela 2.1 para o caso de um sistema com fluxo atômico unidirecional. Esta semelhança física foi identificada por Fick em 1855 que, a partir dos estudos realizados por Fourier para a análise da transferência de calor em 1822, desenvolveu equações que descrevem quantitativamente a difusão atômica e que são, por conseguinte, matematicamente análogas a aquelas que representam a condução de calor em um meio isotrópico. Assim, diversas soluções analíticas propostas para a equação da condução de calor em regime transiente podem eventualmente ser aplicadas à difusão atômica no estado sólido. Observa-se na Tabela 2.1 que a grandeza física equivalente à capacidade térmica, obtida através do produto da densidade pelo calor específico, é constante e igual à unidade no processo de difusão atômica. Esta correspondência física é consequência de termos identificado temperatura com concentração de soluto, pois o que difunde durante o fenômeno da condução de calor é energia térmica e não temperatura,

TRANSFERÊNCIA DE CALOR	DIFUSÃO ATÔMICA NO ESTADO SÓLIDO
<p>T - temperatura</p> <p><math>\alpha</math> - coeficiente de difusividade térmica</p> <p><math>\rho c</math> - capacidade térmica</p> <p>q - fluxo de calor</p> $\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ $\alpha = \frac{k}{\rho c}$ $q = -k \frac{\partial T}{\partial x}$	<p>C - concentração de soluto</p> <p>D - coeficiente de difusividade atômica constante = l</p> <p>J - fluxo de átomos</p> $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ $D$ $J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$

Tabela 2.1 - Correspondência entre as variáveis, parâmetros e equações analíticas envolvidos na transferência de calor por condução e difusão atômica no estado sólido.

logo a capacidade térmica é necessária para converter este parâmetro para quantidade de calor por unidade de volume. Por outro lado, concentração é a quantidade de soluto que difunde por unidade de volume não havendo necessidade, portanto, de qualquer fator de conversão.

Somente para a equação diferencial que descreve a difusão em sistemas com fluxo atômico unidirecional foi desenvolvida uma solução analítica exata, ou seja, obtida sem a introdução de aproximações matemáticas. Esta solução, que foi apresentada inicialmente por F. Neumann em 1860 ao estudar a condução de calor durante o processo de solidificação em sistemas com fluxo de calor unidirecional<sup>5,13,17</sup>, atende condições de contorno envolvidas no fenômeno da difusão atômica bem como satisfaz a equação diferencial que representa a segunda lei de Fick. A solução tem a seguinte forma:

$$C_{(x,t)} = B_1 + B_2 \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2.22)$$

onde  $B_1$  e  $B_2$  são constantes de integração que podem ser determinadas com base nas condições de contorno e "erf" é uma função matemática denominada "função erro" cuja definição e propriedades são mostradas no Apêndice 2<sup>18</sup>. A partir desta solução e de condições de contorno específicas diversos trabalhos foram propostos para a análise da difusão atômica nestes sistemas.

Um dos primeiros métodos analíticos visando o estudo da difusão atômica no estado sólido, em sistemas binários com somente uma fase, foi desenvolvido por L. Boltzmann em 1894<sup>9,19</sup>. O método fundamenta-se em uma mudança de variáveis que é introduzida na equação diferencial que representa a segunda lei de Fick, considera o coeficiente de difusão dependente da concentração de soluto e pode ser aplicado a processos de difusão atômica em meios semi-infinitos. São obtidas soluções para os sistemas gás/sólido e sólido/sólido mostrados na Figura 2.3. As condições de contorno assumidas são as seguintes:

(a) Sistema gás/sólido

$$t = 0 \quad , \quad x > 0 \quad , \quad C = C_0 \quad (2.23)$$

$$t > 0 \quad , \quad x = 0 \quad , \quad C = C_s \quad (2.24)$$

(b) Sistema sólido/sólido

$$t = 0 \quad , \quad x < 0 \quad , \quad C = C_{OB} \quad (2.25)$$

$$t = 0 \quad , \quad x > 0 \quad , \quad C = C_{OA} \quad (2.26)$$

A solução apresentada por C. Wagner em 1950 admite um coeficiente de difusão diretamente proporcional ao gradiente de concentração<sup>20</sup>. A principal limitação da mesma é a imprecisão em seus resultados quando são adotados valores muito baixos para a concentração do elemento que difunde. As condições de contorno estabelecidas pelo autor, considerando-se  $C_0 = 0$  no sistema gás/sólido indicado na Figura 2.3.(a), são:

$$t = 0 \quad , \quad x > 0 \quad , \quad C = 0 \quad (2.27)$$

$$t > 0 \quad , \quad x = 0 \quad , \quad C = C_s \quad (2.28)$$

O método proposto por J. Kirkaldy em 1958, baseado em uma mudança de variáveis, descreve o processo de difusão atômica em sistemas polifásicos com "n" componentes<sup>21</sup>. Sua maior limitação é a complexidade matemática que apresenta quando o número de componentes é superior a três e a quantidade de fases consideradas é maior que duas. J. Kirkaldy comprova experimentalmente os resultados teóricos do mesmo através de valores obtidos por meio de técnicas metalográficas a partir da difusão do alumínio no zinco não apresentando, contudo, dados comparativos para sistemas mais complexos.

Consistindo numa extensão da solução desenvolvida por L. Boltzmann<sup>9,19</sup>, G. Kidson apresentou em 1961 uma solução analítica para sistemas binários com duas, três e "n" fases<sup>22</sup>. A solução admite que o coeficiente de difusão de cada fase presente é dependente da concentração de soluto e permite estimar a posição de cada interface de difusão em função do tempo e da

temperatura. Supondo-se  $C_0 = 0$  na Figura 2.4.(a), as condições de contorno adotadas para o caso particular de uma sistema gás/sólido bifásico semi-infinito são as seguintes:

$$t = 0 \quad , \quad x > 0 \quad , \quad C = 0 \quad (2.29)$$

$$t > 0 \quad , \quad x = 0 \quad , \quad C = C_S \quad (2.30)$$

$$x = x_S^- \quad , \quad C = C_{BA} \quad (2.31)$$

$$x = x_S^+ \quad , \quad C = C_{AB} \quad (2.32)$$

Em 1963 A. McNabb e P. Foster propuseram um método analítico para o estudo da difusão atômica do hidrogênio em aços ferríticos, quando submetidos a baixas temperaturas, em sistemas com fluxos atômicos unidirecional e radial cilíndrico<sup>23</sup>. Os autores afirmam que, neste caso, o processo de difusão não pode ser representado simplesmente pelas leis de Fick já que uma determinada parcela dos átomos de hidrogênio, ao difundir intersticialmente através da rede cristalina dos aços, tende a ser retida por imperfeições de natureza estrutural tais como microporosidades, contornos de grão, discordâncias, microvazios, carbonetos, partículas não metálicas, microtrincas, etc<sup>24,25,39</sup> que se encontram uniformemente distribuídas através do material. Assim, o método admite alguns parâmetros que não são considerados pela teoria convencional da difusão atômica a fim de descrever fisicamente o meio em que o fenômeno ocorre.

Posteriormente, em 1968, U. Roy desenvolveu uma outra solução para sistemas binários com duas, três e "n" fases<sup>26</sup>. O autor assume, como aproximações matemáticas, coeficientes de difusão e fluxos atômicos médios assim como uma variação linear de concentrações de soluto nas fases resultantes. A comparação dos resultados obtidos com aqueles fornecidos por algumas soluções analíticas anteriormente propostas mostra uma boa concordância de valores.

O método apresentado por A. Pelton e T. Etsell em 1972, cujo principal objetivo foi estimar os parâmetros envolvidos na cinética da formação de determinados compostos químicos como óxidos, sais, etc a partir de reações

no estado sólido, é baseado em um processo de mudança de variáveis<sup>27</sup>. A. Pelton e T. Etsell adotam uma função linear para representar a distribuição de concentrações de soluto na fase resultante bem como admitem um coeficiente de difusão diretamente proporcional ao gradiente de concentração. As condições de contorno estabelecidas para o caso de um sistema gás/sólido com duas fases, supondo-se novamente  $C_O = 0$  na Figura 2.4.(a), são:

$$t = 0 \quad , \quad x = 0 \quad , \quad C = C_S \quad (2.33)$$

$$x > 0 \quad , \quad C = 0 \quad (2.34)$$

$$t > 0 \quad , \quad x = 0 \quad , \quad C = C_S \quad (2.35)$$

Por outro lado, considerando-se  $C_{OA} = 0$  na Figura 2.5.(b), são as seguintes as condições de contorno assumidas no caso de um sistema sólido/sólido com três fases:

$$t = 0 \quad , \quad x < 0 \quad , \quad C = C_{OB} \quad (2.36)$$

$$x > 0 \quad , \quad C = 0 \quad (2.37)$$

$$t > 0 \quad , \quad x = -\infty \quad , \quad C = C_{OB} \quad (2.38)$$

Mais tarde, em 1976, C. Houska e J. Unnam propuseram um método iterativo para a análise do fenômeno da difusão atômica em sistemas binários finitos e semi-infinitos com uma e duas fases<sup>28</sup>. Os autores admitem coeficientes de difusão dependentes da concentração de soluto e comparam valores dos perfis desta concentração, obtidos para sistemas de duas fases, com resultados numéricos conseguindo boa concordância entre os mesmos. Devido a rápida convergência das equações desenvolvidas o tempo de processamento do mesmo é cerca de duas a três vezes menor que aquele para realizar os mesmos cálculos através de métodos numéricos baseados em diferenças finitas.

Uma outra solução, também iterativa, foi apresentada por C. Houska e M. Chow em 1980<sup>29</sup>. A mesma considera o meio semi-infinito, o coeficiente de difusão dependente da concentração do elemento que difunde e a concentração deste elemento variando continuamente com o tempo na superfície do material durante o processo. Os resultados teóricos obtidos são comparados com valores numéricos e experimentais da difusão do carbono na austenita verificando-se, igualmente, boa concordância entre os mesmos.

No ano seguinte, J. Unnam propôs um método analítico no qual demonstra que a variação de concentrações de soluto durante a difusão em sistemas com fluxos atômicos radiais cilíndrico e esférico, com raios a partir de uma determinada dimensão, pode ser representada com relativa precisão por soluções analíticas desenvolvidas para o sistema com fluxo atômico unidirecional<sup>30</sup>. J. Unnam assume, como hipótese de ordem física, que o coeficiente de difusão independe da concentração de soluto e, em função dos modelos geométricos mostrados na Figura 2.9, adota as seguintes condições de contorno:

$$t = 0 \quad , \quad 0 \leq r < r_1 \quad , \quad C = C_B \quad (2.39)$$

$$r_1 < r \leq r_2 \quad , \quad C = C_O \quad (2.40)$$

$$t > 0 \quad , \quad r = 0 \quad , \quad \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.41)$$

$$r = r_3 \quad , \quad \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.42)$$

Finalmente, em 1983, J. Leblond e D. Dubois apresentaram um outro método para o estudo da difusão do hidrogênio nos aços<sup>31</sup>. Os autores, a partir de um tratamento estatístico que leva em conta o movimento aleatório dos átomos de hidrogênio na estrutura cristalina destes materiais, desenvolvem equações gerais que descrevem o fenômeno da difusão atômica incluindo os efeitos de retenção provocados por imperfeições existentes na rede cristalina<sup>24,25,39</sup>. J. Leblond e D. Dubois investigam também o mesmo processo admitindo, como defeito de natureza estrutural, somente

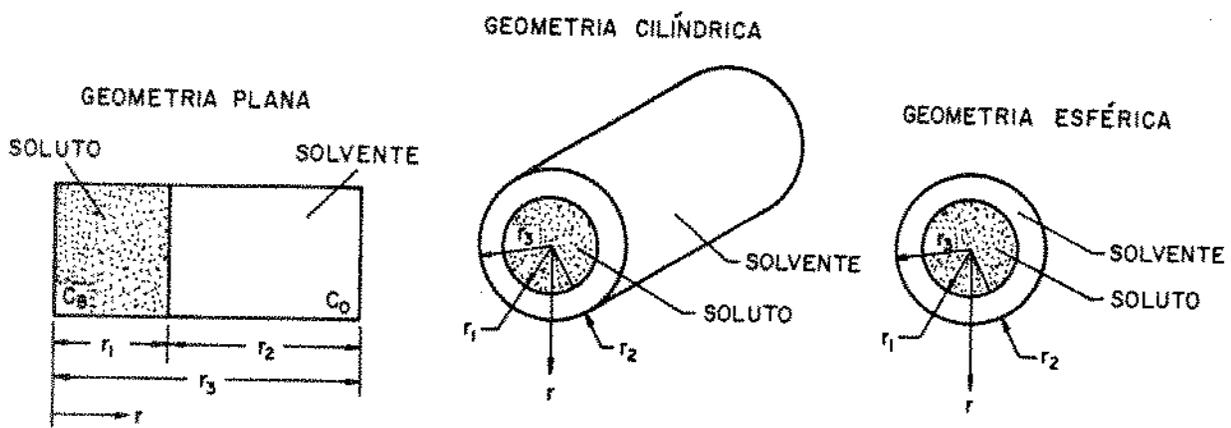


Figura 2.9 – Modelos físicos mostrando os elementos de simetria empregados no método analítico de J. Unnam.

microvazios quando demonstram que algumas soluções analíticas anteriormente obtidas para este caso específico podem ser consideradas como sendo soluções particulares de seu método.

Além destes existem outros métodos analíticos, também importantes, que têm sido desenvolvidos para o estudo da difusão atômica no estado sólido os quais serão somente citados pois se baseiam nos mesmos princípios físicos e matemáticos adotados por aqueles apresentados neste trabalho<sup>32-50</sup>.

Os métodos analíticos são propostos geralmente na forma de séries infinitas que, embora úteis sob o ponto de vista da análise física do fenômeno, podem oferecer alguma dificuldade diante de problemas de aplicação prática uma vez que suas resoluções matemáticas ocorrem normalmente através de processos não triviais. Por outro lado, apesar da importância do assunto, ainda não foram obtidas soluções analíticas exatas para os sistemas radiais cilíndrico e esférico já que os mesmos apresentam, em relação ao sistema unidirecional, maiores dificuldades matemáticas na análise da transferência de matéria decorrentes da complexidade das equações diferenciais assim como das condições de contorno assumidas. Assim, estes métodos limitam-se em sua grande maioria a estudar a difusão em sistemas binários com fluxo atômico unidirecional. Uma das principais vantagens das soluções analíticas em relação às soluções numéricas é que as mesmas proporcionam uma análise mais fácil da influência das variáveis envolvidas o que permite que se exerça um controle imediato sobre o fenômeno. A Tabela 2.2 mostra, de maneira resumida, algumas características dos métodos analíticos considerados neste capítulo.

#### 2.4. MÉTODOS NUMÉRICOS

Os métodos numéricos são baseados na divisão do sólido submetido ao processo de difusão atômica em pequenos intervalos de distância, de modo a se estabelecer um conjunto de malhas, assim como na substituição das equações analíticas que representam o fenômeno por equações numéricas, geralmente de diferenças finitas, que são então aplicadas entre um ponto de uma malha e os pontos de malhas adjacentes à mesma em pequenos intervalos de tempo<sup>51-60</sup>. Embora apresentem caráter específico, pois exigem um novo processamento cada vez que um parâmetro é introduzido ou modificado, e necessitem da utilização de recursos computacionais com a

AUTOR(ES)	ANO	SISTEMA	Nº DE COMPONENTES	Nº DE FASES	D (cm <sup>2</sup> /s)	C <sub>s</sub> (%)	C <sub>AB</sub> , C <sub>BA</sub> (%)	MEIO
F. Neumann	1860	u <sup>(1)</sup>	2	n	cte	cte	ctes	SI <sup>(4)</sup>
L. Boltzmann	1894	u	2	1	f(C)	cte	-	SI
C. Wagner	1950	u	2	1	f(C)	cte	-	SI
J. Kirkaldy	1958	u	n	n	cte	cte	ctes	SI
G. Kidson	1961	u	2	2,3,n	f(C)	cte	ctes	SI
A. McNabb e R. Foster	1963	u, c <sup>(2)</sup>	2	1	cte	cte	-	F <sup>(5)</sup> , SI
U. Roy	1968	u	2	2,3,n	cte	cte	ctes	SI
A. Peltor e T. Etsell	1972	u	2	2,3	f(C)	cte	ctes	SI
C. Houska e J. Unnam	1976	u	2	1,2	f(C)	f(t)	ctes	F, SI
C. Houska e M. Chow	1980	u	2	1	f(C)	f(t)	-	SI
J. Unnam	1981	c, e <sup>(3)</sup>	2	1	cte	cte	-	F
J. Leblond e D. Dubois	1983	u	2	1	f(C)	cte	-	SI

Tabela 2.2 - Principais métodos analíticos para a análise da difusão atômica no estado sólido apresentados neste trabalho.

(1) sistema unidirecional

(2) sistema radial cilíndrico

(3) sistema radial esférico

(4) meio semi-infinito

(5) meio finito

programação envolvida sendo tanto mais complexa quanto maior o grau de precisão desejado estes métodos conduzem, muitas vezes, a uma maior proximidade de casos observados na prática permitindo que sejam admitidas, por exemplo, condições de contorno mais reais.

Em 1952 A. Guy desenvolveu uma das primeiras soluções numéricas para a análise da difusão atômica adotando, como principal simplificação de natureza física, que o gradiente para a ocorrência do fenômeno é devido a diferença de energia livre do sistema<sup>61</sup>. Para tanto, expressa a segunda lei de Fick em termos de atividade termodinâmica em função das variáveis tempo e espessura da camada de difusão bem como substitui o coeficiente de difusão por um outro coeficiente que, segundo o autor, apresenta maior importância teórica para o processo.

O método numérico proposto por W. Kass e M. O'Keeffe em 1966 para sistemas binários com somente uma fase é baseado em uma mudança de variáveis, considera o coeficiente de difusão como função da concentração de soluto e pode ser aplicado a casos práticos de difusão atômica apenas em meios semi-infinitos<sup>62</sup>.

Posteriormente, em 1968, C. Atkinson apresentou uma solução para sistemas binários com duas fases<sup>63</sup>. O modelo físico correspondente admite um sistema de coordenadas móveis com origem localizada na interface entre as fases o qual desloca-se, juntamente com a mesma, durante a realização do processo. O autor, assumindo um coeficiente de difusão dependente da concentração do elemento que difunde, limita-se a estudar os efeitos do fenômeno em apenas uma ou duas fases presentes.

As condições de contorno estabelecidas, levando-se em conta o sistema gás/sólido mostrado na Figura 2.4.(a), são as seguintes:

$$t = 0 \quad , \quad x > 0 \quad , \quad C = C_0 \quad (2.43)$$

$$t > 0 \quad , \quad x = x_S^+ = 0 \quad , \quad C = C_{AB} \quad (2.44)$$

No mesmo ano, R. Tanzilli e R. Heckel desenvolveram um método para a análise de sistemas binários de duas fases com fluxos atômicos unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico adotando, como aproximações de caráter físico, coeficientes de difusão constantes, volumes molares iguais e

independentes da concentração de soluto para ambas as fases e que estas são inicialmente constituídas por elementos puros<sup>64</sup>. Os autores, utilizando as equações obtidas, apresentam os resultados de um estudo sobre os efeitos de alguns parâmetros importantes tais como concentração inicial de soluto em cada fase, coeficientes de difusão, concentração média de soluto no sistema, tipo de geometria da interface de difusão, etc na cinética do processo. A Figura 2.10 mostra os elementos de simetria geométrica empregados nas equações correspondentes aos sistemas analisados.

A. Guy e H. Oikawa propuseram em 1969 uma solução numérica que considera as reações químicas que ocorrem na interface entre duas fases presentes em sistemas binários com fluxo atômico unidirecional<sup>65</sup>. Apesar de normalmente admitir-se que estas reações acontecem tão rapidamente que seus efeitos tornam-se insignificantes, A. Guy e H. Oikawa afirmam que em alguns casos as mesmas não devem ser desprezadas já que podem influenciar tanto na cinética do fenômeno como na distribuição de concentrações de soluto durante, por exemplo, a realização de tratamentos prolongados em temperaturas elevadas em certos pares de difusão. De acordo com o sistema sólido/sólido indicado na Figura 2.4.(b) são assumidas as seguintes condições de contorno:

$$t = 0 \quad , \quad x < 0 \quad , \quad C = C_{OB} \quad (2.45)$$

$$x > 0 \quad , \quad C = C_{OA} \quad (2.46)$$

$$t > 0 \quad , \quad x = -\infty \quad , \quad C = C_{OB} \quad (2.47)$$

$$x = x_S^- \quad , \quad C = C_{BA} = f(t) \quad (2.48)$$

$$x = +\infty \quad , \quad C = C_{OA} \quad (2.49)$$

$$x = x_S^+ \quad , \quad C = C_{AB} = f(t) \quad (2.50)$$

Mais tarde, em 1978, J. Goldstein e A. Moren apresentaram um método numérico com o objetivo de representar a difusão atômica durante a cementação em aços de baixa liga considerando duas situações distintas<sup>66</sup>.

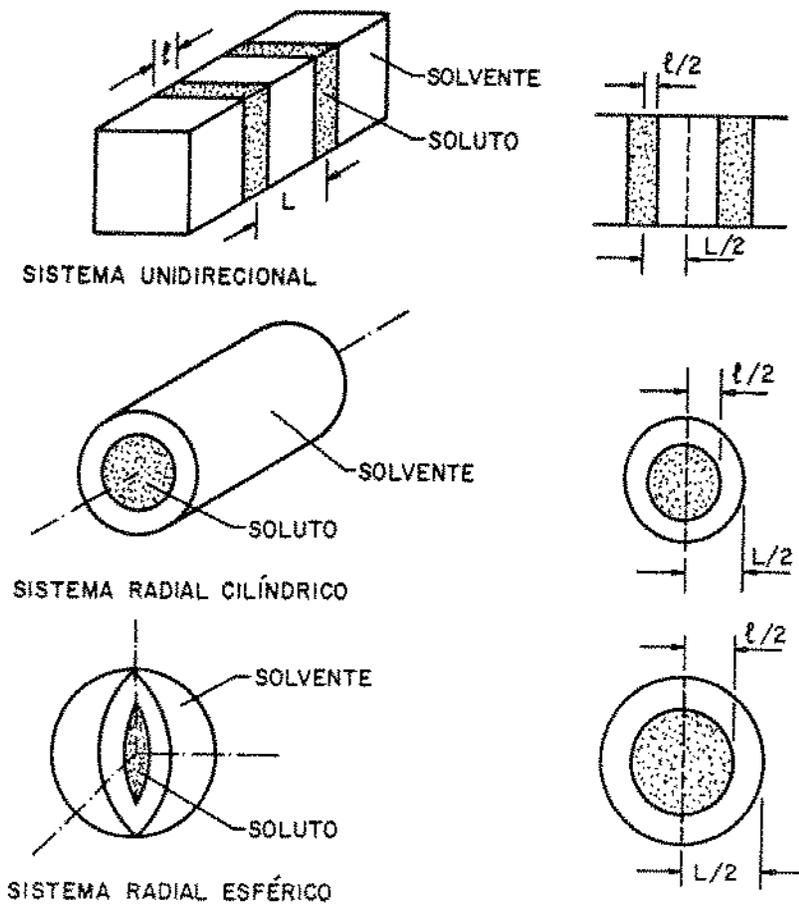


Figura 2.10 - Modelos geométricos mostrando os elementos de simetria utilizados no método numérico de R. Tanzilli e R. Heckel.

Inicialmente estudam a influência da variação da temperatura e da concentração superficial de carbono durante a realização do tratamento termoquímico acima mencionado nestes materiais e, em seguida, estendem a aplicação de seu método ao levarem em conta os efeitos da adição de elementos da liga, tais como Cr, Ni, Mn e Si, nestes aços. Valores experimentais em ambos os casos são comparados com os resultados teóricos obtidos verificando-se boa concordância entre os mesmos.

A solução desenvolvida por D. Tenney e J. Unnam em 1979 para sistemas binários de duas fases com fluxos atômicos unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico<sup>67</sup> admite praticamente as mesmas hipóteses simplificadoras adotadas no método numérico de R. Tanzilli e R. Heckel. Os autores analisam os efeitos proporcionados pela variação do coeficiente de difusão de uma das fases presentes e pelo tipo de geometria da interface de difusão, cuja localização é determinada através de um método iterativo, na cinética do processo.

No ano seguinte K. Bongartz, D. Lupton e H. Schuster propuseram um método para o estudo dos efeitos decorrentes da interação entre a difusão atômica do carbono e a conseqüente precipitação de carbonetos durante a cementação de aços austeníticos em sistemas com fluxos atômicos unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico<sup>68</sup>. O método considera que uma determinada quantidade do carbono que difunde reage com certos elementos de liga que participam da composição química destes aços formando carbonetos cuja precipitação reduz a velocidade do fenômeno da difusão. Os perfis de concentrações de carbono obtidos são comparados com valores experimentais observando-se boa concordância de resultados.

Em 1982 J. Agren apresentou uma outra solução numérica para sistemas com fluxos atômicos unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico ao admitir o coeficiente de difusão de uma fase qualquer como sendo constante ou função tanto da temperatura quanto da concentração de soluto<sup>69</sup>. Embora demonstre certa vantagem quando comparada com aquelas abordadas anteriormente devido não restringir o número de componentes envolvidos e de fases presentes, a solução possui como principais limitações o fato de ser bastante complexa e, no caso da análise da difusão atômica em sistemas com vários componentes e fases, depender da capacidade de resolução do equipamento a ser utilizado.

H. Christ e B. Ilchner desenvolveram em 1983 um método numérico

que assume, como simplificação de ordem física, um coeficiente de difusão dependente somente da temperatura e, como aproximação de natureza matemática, que esta diminui linearmente a partir de um valor constante na superfície do material até um valor que varia com a distância considerada no interior do mesmo<sup>70</sup>. As condições de contorno adotadas, supondo-se  $C_0 = 0$  no sistema gás/sólido mostrado na Figura 2.3.(a) são as seguintes:

$$t = 0 \quad , \quad x > 0 \quad , \quad C = 0 \quad (2.51)$$

$$t > 0 \quad , \quad x = 0 \quad , \quad C = C_s \quad (2.52)$$

A solução proposta por L. Castleman e G. Wo em 1984 para sistemas ternários de duas fases admite, como hipótese de caráter matemático, uma função linear para representar a variação dos coeficientes de difusão com a concentração de soluto durante a realização do processo<sup>71</sup>. Os autores comparam os valores obtidos para a distribuição de concentrações de soluto com resultados fornecidos por outras soluções numéricas que descrevem a difusão atômica em sistemas ternários bifásicos assumindo coeficientes de difusão constantes.

Finalmente, em 1989, K. Yang et al apresentaram um método para o estudo da difusão do hidrogênio nos metais considerando os efeitos de retenção provocados por imperfeições existentes na estrutura cristalina dos mesmos<sup>72</sup>. Assim o coeficiente de difusão, que também depende da concentração de hidrogênio, leva em conta tanto o hidrogênio que difunde na forma atômica através dos interstícios da rede cristalina do material como aquele retido na forma molecular por diversos tipos de defeitos que se encontram presentes na mesma como por exemplo discordâncias, microtrincas, contornos de grão, microporosidades, etc<sup>24,25,39</sup>.

Diversos outros métodos numéricos, igualmente importantes, têm sido desenvolvidos para a análise da difusão atômica no estado sólido os quais serão apenas mencionados uma vez que se fundamentam nas mesmas aproximações físicas e matemáticas adotadas por aqueles anteriormente comentados<sup>73-82</sup>.

A utilização de métodos numéricos na determinação da cinética e da variação de concentrações de soluto durante a difusão atômica tem aumentado

consideravelmente nos últimos anos devido, principalmente, o intenso progresso observado na área de computação. Assim, estes métodos são os que mais extensivamente têm sido empregados para o estudo deste fenômeno em sistemas com geometrias cilíndrica e esférica conforme indica a Tabela 2.3. Embora demonstrem, algumas vezes, uma certa complexidade as soluções numéricas apresentam como uma de suas vantagens fundamentais o fato de representarem problemas de interesse prático para os quais em princípio não seria possível a obtenção de uma solução analítica.

## 2.5. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O principal objetivo dos métodos experimentais é a análise do perfil de concentrações de soluto em espessuras muito próximas à superfície do material e a estimativa do coeficiente de difusão de alguns casos práticos de difusão atômica que inicialmente não podem ser determinados analiticamente ou numericamente. Estes métodos se baseiam em alguns princípios físicos que tornaram possível o desenvolvimento e aperfeiçoamento, especialmente nos últimos anos, de diversas técnicas experimentais que possibilitaram o estudo de um maior número de importantes problemas envolvendo o processo em questão assim como a obtenção de resultados cada vez mais confiáveis e precisos. Atualmente existem publicados inúmeros trabalhos sobre difusão atômica com base nestes métodos sendo os principais aqueles apresentados a partir de determinadas técnicas experimentais denominadas, por exemplo, seccionamento com traçador radioativo<sup>83-87</sup>, espectrometria por espalhamento Rutherford (RBS)<sup>88-90</sup>, microanálise eletrônica<sup>91,92</sup>, espectrometria de massa de íons secundários (SIMS)<sup>93</sup>, difração por raios X<sup>94</sup>, espectrometria de elétrons Auger<sup>95</sup>, espectroscopia por raios X<sup>96</sup>, além de outras também importantes<sup>97-112</sup>. A maior limitação dos métodos experimentais é, inegavelmente, a necessidade de instrumentos de análise cujos custos iniciais são geralmente bastante elevados.

AUTOR(ES)	ANO	SISTEMA	Nº DE COMPONENTES	Nº DE FASES	D (cm <sup>2</sup> /s)	C <sub>s</sub> (%)	C <sub>AB, C<sub>BA</sub></sub> (%)	MEIO
A. Guy	1952	u <sup>(1)</sup>	2	1	cte	cte	-	SI <sup>(4)</sup>
W. Kass e M. O'Keefe	1966	u	2	1	f(C)	cte	-	SI
C. Atkinson	1968	u	2	2	f(C)	cte	ctes	SI
R. Tanzilli e R. Heckel	1968	u, c <sup>(2)</sup> , e <sup>(3)</sup>	2	2	ctes	cte	ctes	F <sup>(5)</sup>
A. Guy e H. Oikawa	1969	u	2	2	ctes	cte	f(t)	SI
J. Goldstein e A. Moren	1978	u	2,3	1	f(C)	f(t)	-	F
D. Tenney e J. Unnam	1979	u, c, e	2	2	D <sub>A</sub> = f(C)	cte	ctes	F
K. Bengartz, D. Lupton e H. Schuster	1980	u, c, e	3	1	cte	cte	-	F
J. Agren	1982	u, c, e	n	n	ctes, f(C, T)	cte	ctes	F
H. Christ e B. Iltschner	1983	u	2	1	f(T)	cte	-	F
L. Castleman e G. Wo	1984	u	3	2	f(C)	cte	ctes	F
K. Yang et al	1989	u	2	1	f(C)	cte	-	F

Tabela 2.3 – Principais métodos numéricos para a análise da difusão atômica no estado sólido apresentados neste trabalho.

(1) sistema unidirecional

(2) sistema radial cilíndrico

(3) sistema radial esférico

(4) meio semi-infinito

(5) meio finito

## CAPÍTULO 3

### APLICAÇÃO DO MÉTODO NUMÉRICO

#### 3.1. CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Com o objetivo de analisar as alterações decorrentes no fenômeno da difusão atômica no estado sólido em sistemas binários com fluxos atômicos radiais cilíndrico e esférico, que apresentem somente uma fase, impostas pelos efeitos da curvatura dos mesmos em relação ao sistema com fluxo atômico unidirecional, suas respectivas equações diferenciais foram resolvidas numericamente através de um método de diferenças finitas explícito<sup>58</sup>. As hipóteses simplificadoras assumidas pelo mesmo são as seguintes:

- (a) O fluxo atômico de soluto é unidirecional, radial cilíndrico ou radial esférico.
- (b) A frente de difusão é macroscopicamente plana, cilíndrica ou esférica.
- (c) O coeficiente de difusão independe da concentração de soluto.
- (d) A concentração de soluto permanece constante na superfície do material.
- (e) Os sistemas considerados são isotrópicos.
- (f) Despreza-se a resistência de contato na interface entre o fluxo de átomos de soluto e a superfície do material.

O método numérico adotado consiste em partir de valores conhecidos de uma certa variável, por exemplo a concentração de soluto, em função de  $x$  no instante  $t$  e determinar os valores da mesma no instante  $t + \Delta t$  conforme indica a Figura 3.1, cuja simbologia é mostrada no Apêndice 1.

#### 3.2. SISTEMA COM FLUXO ATÔMICO UNIDIRECIONAL

Em função das aproximações estabelecidas anteriormente o fenômeno da difusão atômica em sistemas com fluxo atômico unidirecional pode ser

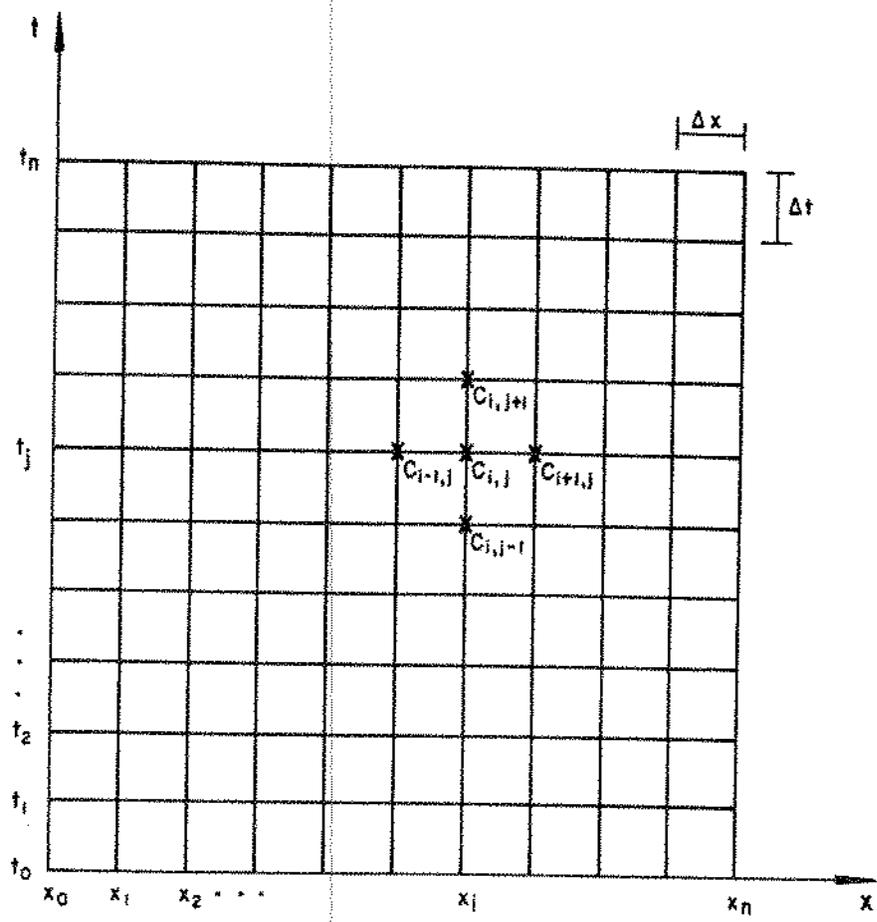


Figura 3.1 – Conjunto de malhas representativo do método numérico.

representado através da equação (2.1) que descreve a segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

As condições de contorno admitidas pelo método numérico, considerando-se os perfis de concentrações de soluto apresentados na Figura 3.2, são as seguintes:

em  $t = 0$ :

$$0 < x \leq x_0, \quad C = C_0 \quad (3.1)$$

em  $t > 0$ :

$$x = 0, \quad C = C_s \quad (3.2)$$

$$x \geq x_s, \quad C = C_0 \quad (3.3)$$

A divisão em malhas indicada na Figura 3.3 permite que as seguintes equações numéricas sejam obtidas:

- malha 1:

Na primeira malha o valor da concentração de soluto depende da condição de contorno imposta ao sistema. Logo, tem-se que:

$$C_1 = C_s = \text{constante} \quad (3.4)$$

- malhas internas (2 até n-1):

A derivada da concentração de soluto em função do tempo na malha  $i$  em um instante  $j$  qualquer é dada por:

$$\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j} = \frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\Delta t} \quad (3.5)$$

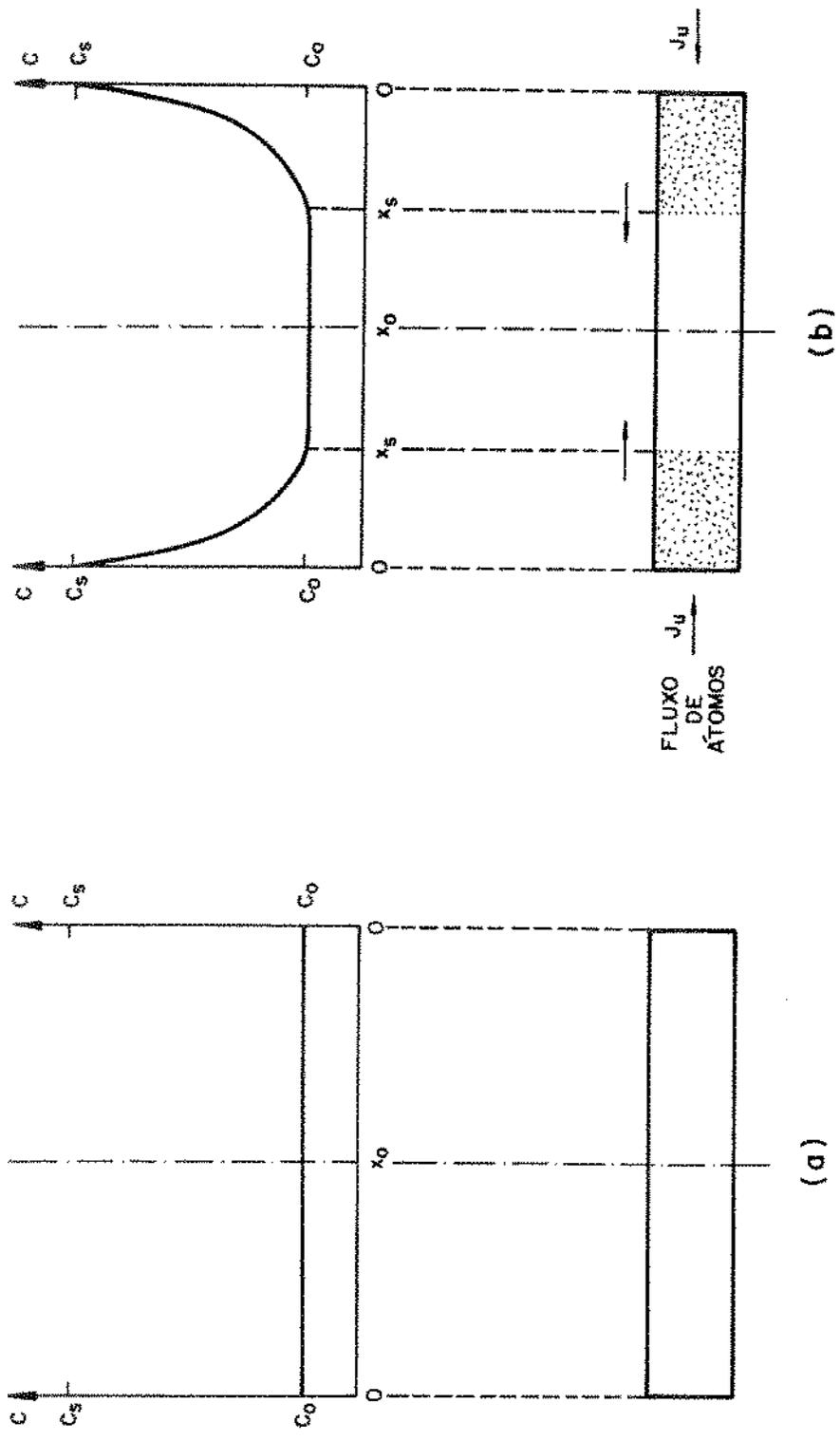


Figura 3.2 -- Distribuição de concentrações de soluto no sistema unidirecional.  
 (a)  $t = 0$       (b)  $t > 0$

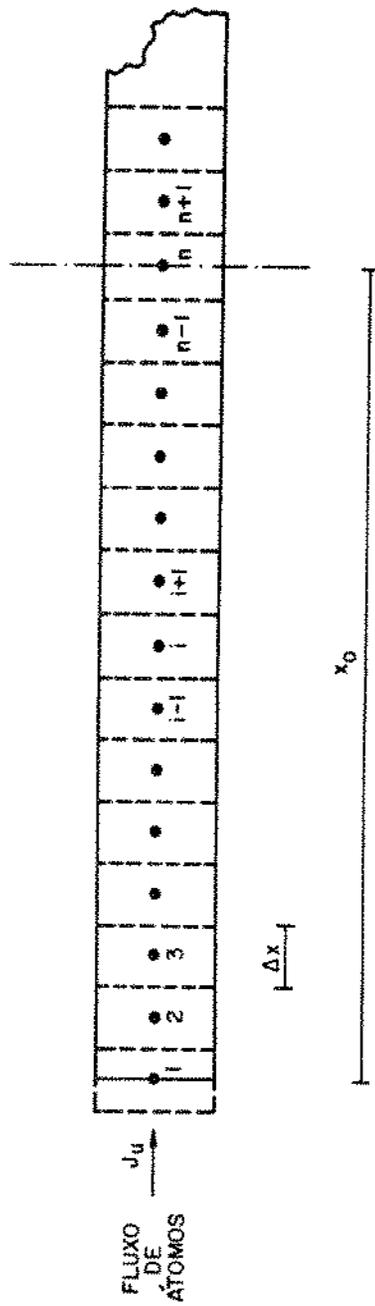


Figura 3.3 - Critério de divisão em malhas adotado para o sistema unidirecional.

A derivada segunda da concentração de soluto em função de  $x$  nas malhas intermediárias, ou seja, para um ponto  $i$  qualquer tal que  $1 < i < n$  no instante  $j$  é fornecida por:

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_{ij} = \frac{C_{i+1,j-1} - 2C_{i,j-1} + C_{i-1,j-1}}{(\Delta x)^2} \quad (3.6)$$

Substituindo-se as equações (3.5) e (3.6) na equação (2.1) determina-se a equação diferencial na forma de diferenças finitas:

$$\frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\Delta t} = D \left[ \frac{C_{i+1,j-1} - 2C_{i,j-1} + C_{i-1,j-1}}{(\Delta x)^2} \right] \quad (3.7)$$

A fim de simplificar a notação atribuída às concentrações de soluto podemos dizer que:

$$C_{i,j} = C'_i \quad (3.8)$$

$$C_{i,j-1} = C_i \quad (3.9)$$

$$C_{i+1,j-1} = C_{i+1} \quad (3.10)$$

$$C_{i-1,j-1} = C_{i-1} \quad (3.11)$$

Por outro lado, denominando-se de  $K$  a relação entre o coeficiente de difusão atômica, intervalo de tempo admitido e o comprimento de malha adotado tem-se:

$$K = D \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \quad (3.12)$$

Levando-se em conta a nomenclatura simplificada e introduzindo-se a equação (3.12) na equação (3.7) resulta:

$$C'_i = K(C_{i+1} + C_{i-1}) + (1 - 2K)C_i \quad (3.13)$$

Sob o ponto de vista matemático podemos afirmar que o método numérico converge se o erro tende a zero à medida que os valores de  $\Delta x$  e  $\Delta t$  também tendem a zero. A equação acima demonstra, no entanto, que se  $K > \frac{1}{2}$  o termo  $(1 - 2K)$  torna-se negativo o que significa que quanto maior for a concentração de soluto na malha  $i$  no instante  $j - 1$  menor será a mesma nesta malha no instante seguinte  $j$ , o que é fisicamente impossível. Assim, para haver convergência a seguinte condição limitante deve ser estabelecida:

$$K \leq \frac{1}{2} \quad (3.14)$$

- malha n:

A equação numérica correspondente à última malha considerando-se a simetria geométrica do sistema, isto é, de acordo com a Figura 3.3  $C_{n-1} = C_{n+1}$ , é deduzida de maneira análoga ao caso anterior e dada por:

$$\frac{C_{n,j} - C_{n,j-1}}{\Delta t} = 2D \left[ \frac{C_{n-1,j-1} - C_{n,j-1}}{(\Delta x)^2} \right] \quad (3.15)$$

Com o objetivo de simplificar novamente a terminologia adotada para as concentrações do elemento que difunde podemos dizer que:

$$C_{n,j} = C'_n \quad (3.16)$$

$$C_{n,j-1} = C_n \quad (3.17)$$

$$C_{n-1,j-1} = C_{n-1} \quad (3.18)$$

Levando-se em conta a notação simplificada e substituindo-se a equação (3.12) na equação (3.15) encontra-se finalmente:

$$C'_n = 2KC_{n-1} + (1 - 2K)C_n \quad (3.19)$$

### 3.3. SISTEMA COM FLUXO ATÔMICO RADIAL CILÍNDRICO

O processo de difusão em sistemas com fluxo atômico radial cilíndrico, segundo as hipóteses simplificadoras admitidas, pode ser representado pela equação (2.9):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

Os perfis de concentrações de soluto mostrados na Figura 3.4 possibilitam que as seguintes condições de contorno sejam assumidas pelo método numérico:

em  $t = 0$  :

$$0 \leq r < r_0 \quad , \quad C = C_0 \quad (3.20)$$

em  $t > 0$  :

$$r = r_0 \quad , \quad C = C_s \quad (3.21)$$

$$r \leq r_s \quad , \quad C = C_0 \quad (3.22)$$

Conforme a divisão em malhas apresentada na Figura 3.5 as seguintes equações numéricas podem ser determinadas:

- malha 1:

Em função das condições de contorno estabelecidas, na malha inicial tem-se:

$$C_1 = C_s = \text{constante} \quad (3.23)$$

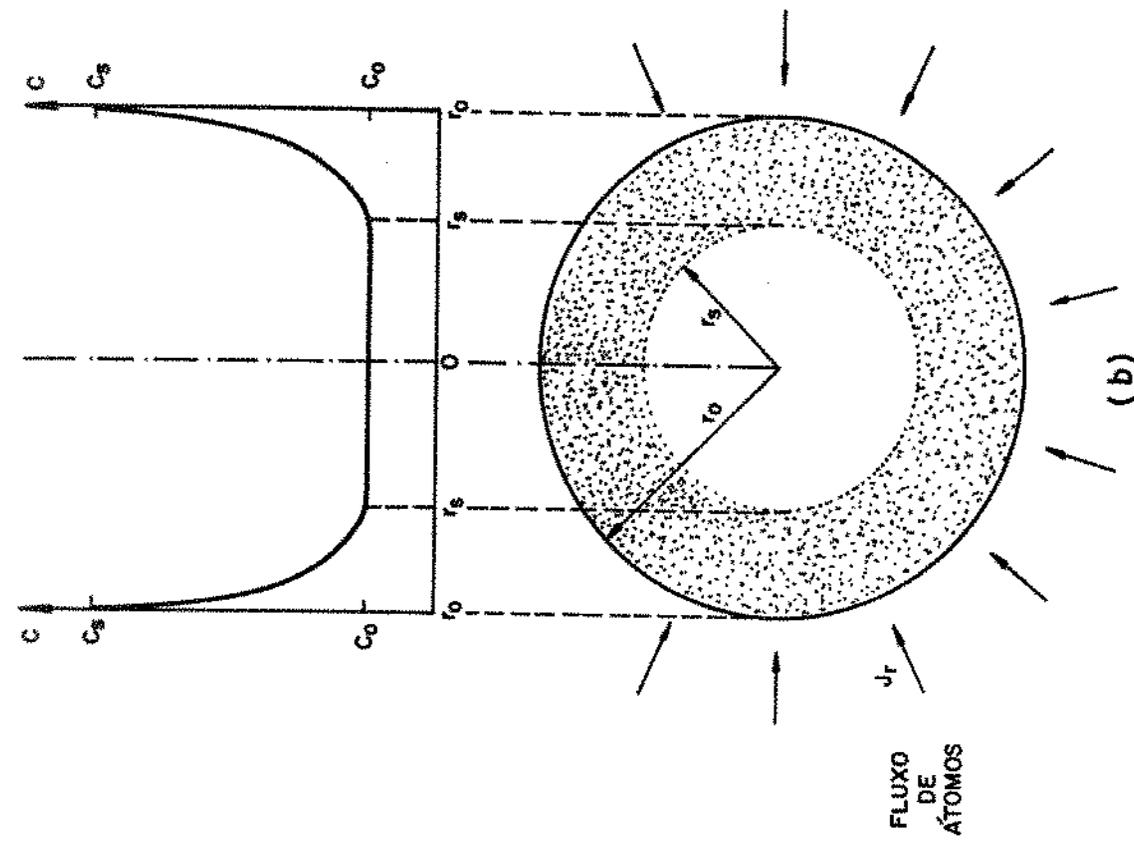
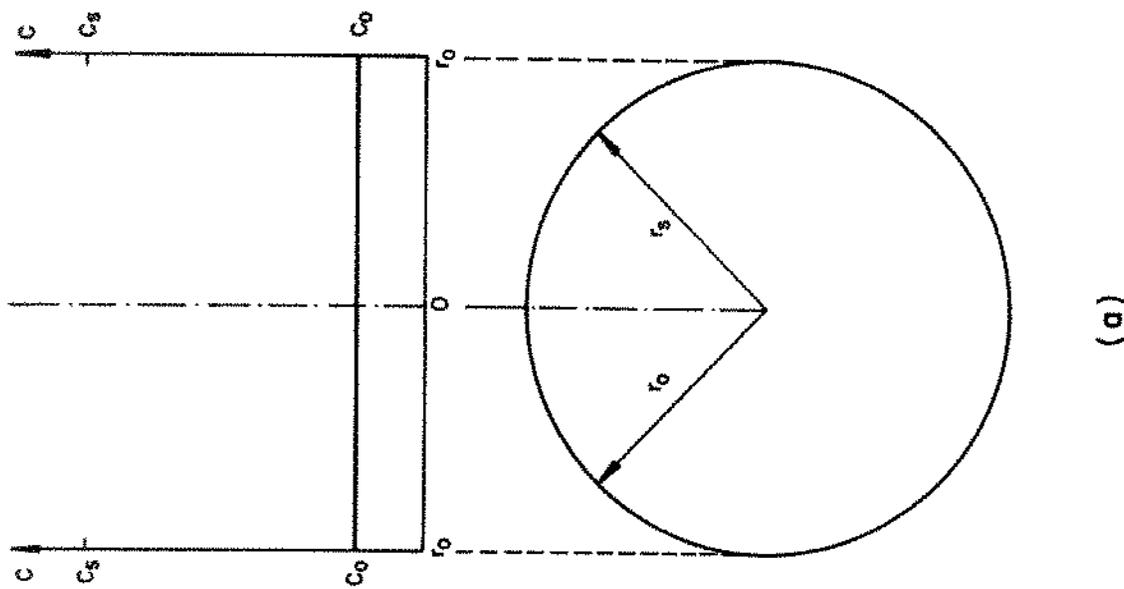


Figura 3.4 - Variação de concentrações de soluto nos sistemas radiais cilíndrico e esférico.

(a)  $t = 0$       (b)  $t > 0$

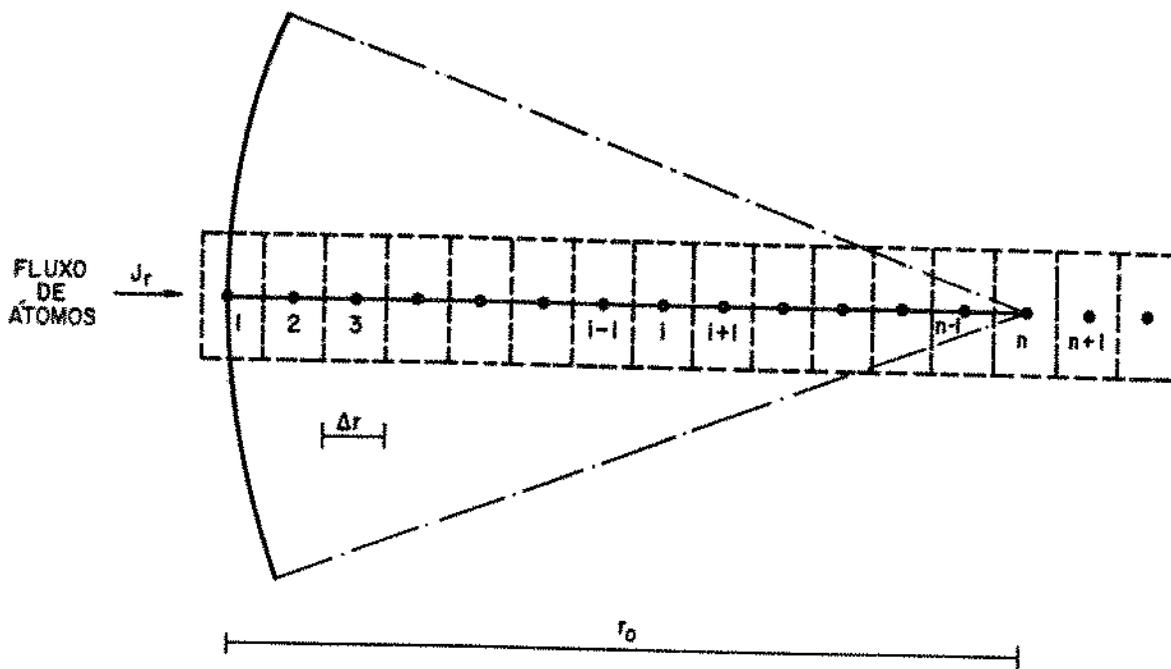


Figura 3.5 – Critério de divisão em malhas estabelecido para os sistemas radiais cilíndrico e esférico.

- malhas internas (2 até n-1):

No desenvolvimento da equação equivalente às malhas intermediárias, são obtidas as derivadas a seguir:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{i,j} = \frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\Delta t} \quad (3.24)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{i,j} = \frac{C_{i+1,j-1} - C_{i-1,j-1}}{-2\Delta r} \quad (3.25)$$

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2}\right)_{i,j} = \frac{C_{i+1,j-1} - 2C_{i,j-1} + C_{i-1,j-1}}{(-\Delta r)^2} \quad (3.26)$$

Combinando-se as equações (3.24), (3.25) e (3.26) com a equação (2.9) resulta:

$$\begin{aligned} \frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\Delta t} = D \left[ \frac{C_{i+1,j-1} - 2C_{i,j-1} + C_{i-1,j-1}}{(-\Delta r)^2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{r_i} \left( \frac{C_{i+1,j-1} - C_{i-1,j-1}}{-2\Delta r} \right) \right] \quad (3.27) \end{aligned}$$

Neste caso, o valor da constante  $K$  é fornecido pela seguinte expressão:

$$K = D \frac{\Delta t}{(\Delta r)^2} \quad (3.28)$$

Considerando-se a nomenclatura simplificada e substituindo-se a equação (3.28) na equação (3.27) encontramos:

$$C'_i = \frac{K}{2} \left[ C_{i+1} \left( 2 - \frac{\Delta r}{r_i} \right) + C_{i-1} \left( 2 + \frac{\Delta r}{r_i} \right) + C_i \left( \frac{2}{K} - 4 \right) \right] \quad (3.29)$$

Conseqüentemente, para o método numérico convergir deveríamos ter:

$$\frac{2}{K} - 4 \geq 0 \quad (3.30)$$

isto é,

$$K \leq \frac{1}{2} \quad (3.31)$$

Contudo, quando  $r_i$  assume o valor zero na malha central  $n$ , passa a existir uma indeterminação na equação (3.29). Assim, deve haver uma equação diferente para esta malha.

- malha  $n$ :

De acordo com o teorema de L'Hospital, se temos duas funções tais que:

$$f(r) = g(r) = 0 \quad \text{se } r \rightarrow 0 \quad (3.32)$$

então,

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{f(r)}{g(r)} = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{f'(r)}{g'(r)} \quad (3.33)$$

ou

$$\frac{f(r)}{g(r)} = \frac{f'(r)}{g'(r)} \quad (3.34)$$

Logo, da equação (2.9) podemos afirmar que:

$$\frac{f(r)}{g(r)} = \frac{1}{r} \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3.35)$$

portanto,

$$f(r) = \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3.36)$$

$$g(r) = r \quad (3.37)$$

Em  $r = 0$  temos:

$$f(r) = \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0 \quad (3.38)$$

$$g(r) = r = 0 \quad (3.39)$$

Segundo o teorema de L'Hospital:

$$\frac{f(r)}{g(r)} = \frac{1}{r} \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{f'(r)}{g'(r)} = \frac{\left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right)}{1} \quad (3.40)$$

Assim, concluímos que:

$$\frac{1}{r} \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) \quad (3.41)$$

Introduzindo-se a equação (3.41) na equação (2.9) determinamos a equação diferencial correspondente à malha  $n$  no centro do cilindro:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) \quad (3.42)$$

ou então,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 2D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad (3.43)$$

Combinando-se as equações (3.24) e (3.26) com a equação (3.43) e levando-se em conta que, devido a condição de simetria do sistema,  $C_{n-1} = C_{n+1}$  obtemos a seguinte equação na forma de diferenças finitas:

$$\frac{C_{n,j} - C_{n,j-1}}{\Delta t} = 4D \left[ \frac{C_{n-1,j-1} - C_{n,j-1}}{(-\Delta r)^2} \right] \quad (3.44)$$

Adotando-se a terminologia simplificada e substituindo-se a equação (3.28) na equação (3.44) resulta finalmente:

$$C'_n = 4KC_{n-1} + (1 - 4K)C_n \quad (3.45)$$

Com base na equação acima tem-se então a seguinte condição limitante para haver convergência:

$$K \leq \frac{1}{4} \quad (3.46)$$

### 3.4. SISTEMA COM FLUXO ATÔMICO RADIAL ESFÉRICO

As aproximações assumidas anteriormente permitem que o fenômeno da difusão em sistemas com fluxo atômico radial esférico seja descrito através da equação (2.16):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

Em função novamente das condições de contorno (3.20), (3.21) e (3.22) assim como da divisão em malhas indicada na Figura 3.5, as seguintes equações numéricas podem ser encontradas:

- malha 1:

Na primeira malha, conforme as condições de contorno admitidas, tem-se:

$$C_1 = C_S = \text{constante} \quad (3.47)$$

- malhas internas (2 até n-1):

A determinação da equação que representa as malhas intermediárias é análoga a aquela realizada para o sistema com fluxo atômico radial cilíndrico. Logo, combinando-se as equações (3.24), (3.25) e (3.26) com a equação (2.16) obtemos a equação diferencial na forma de diferenças finitas:

$$\frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\Delta t} = D \left[ \frac{C_{i+1,j-1} - 2C_{i,j-1} + C_{i-1,j-1}}{(-\Delta r)^2} + \frac{2}{r_i} \left( \frac{C_{i+1,j-1} - C_{i-1,j-1}}{-2\Delta r} \right) \right] \quad (3.48)$$

Considerando-se a notação simplificada e introduzindo-se a equação (3.28) na equação (3.48) resulta:

$$C'_i = K \left[ C_{i+1} \left( 1 - \frac{\Delta r}{r_i} \right) + C_{i-1} \left( 1 + \frac{\Delta r}{r_i} \right) + C_i \left( \frac{1}{K} - 2 \right) \right] \quad (3.49)$$

Para o método numérico convergir, portanto, deveríamos ter:

$$\frac{1}{K} - 2 \geq 0 \quad (3.50)$$

ou então,

$$K \leq \frac{1}{2} \quad (3.51)$$

Entretanto, da mesma forma que no caso anterior, existe uma indeterminação na equação (3.49) para  $r_i$  igual a zero na malha  $n$ . Uma outra equação deve, por conseguinte, ser desenvolvida para a malha central.

- malha  $n$ :

Aplicando-se novamente o teorema de L'Hospital para a malha central, da equação (2.16) podemos dizer que:

$$\frac{f(r)}{g(r)} = \frac{2}{r} \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3.52)$$

logo,

$$f(r) = 2 \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3.53)$$

$$g(r) = r \quad (3.54)$$

Para  $r = 0$  temos:

$$f(r) = 2 \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0 \quad (3.55)$$

$$g(r) = r = 0 \quad (3.56)$$

assim,

$$\frac{f(r)}{g(r)} = \frac{1}{r} 2 \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{f'(r)}{g'(r)} = \frac{2 \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right)}{1} \quad (3.57)$$

ou seja,

$$\frac{2}{r} \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 2 \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) \quad (3.58)$$

Substituindo-se a equação (3.58) na equação (2.16) a equação diferencial na malha  $n$  se reduz a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) \quad (3.59)$$

isto é,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 3D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad (3.60)$$

Combinando-se as equações (3.24) e (3.26) com a equação (3.60) e levando-se em conta que, de acordo com a simetria geométrica do sistema,  $C_{n-1} = C_{n+1}$  determinamos a seguinte equação na forma de diferenças finitas:

$$\frac{C_{n,j} - C_{n,j-1}}{\Delta t} = 6D \left[ \frac{C_{n-1,j-1} - C_{n,j-1}}{(-\Delta r)^2} \right] \quad (3.61)$$

Admitindo-se a nomenclatura simplificada e substituindo-se a equação (3.28) na equação (3.61) obtém-se finalmente:

$$C'_n = 6KC_{n-1} + (1 - 6K)C_n \quad (3.62)$$

Para haver convergência a seguinte condição limitante deve então ser satisfeita:

$$K \leq \frac{1}{6} \quad (3.63)$$

### 3.5. RESULTADOS NUMÉRICOS

A fim de demonstrar que o método numérico descreve corretamente o fenômeno da difusão atômica, os seus valores foram comparados com resultados obtidos por meio de uma solução analítica exata conhecida para o sistema unidirecional a qual é apresentada, em sua forma geral, na equação (2.22). Considerando-se as seguintes condições de contorno:

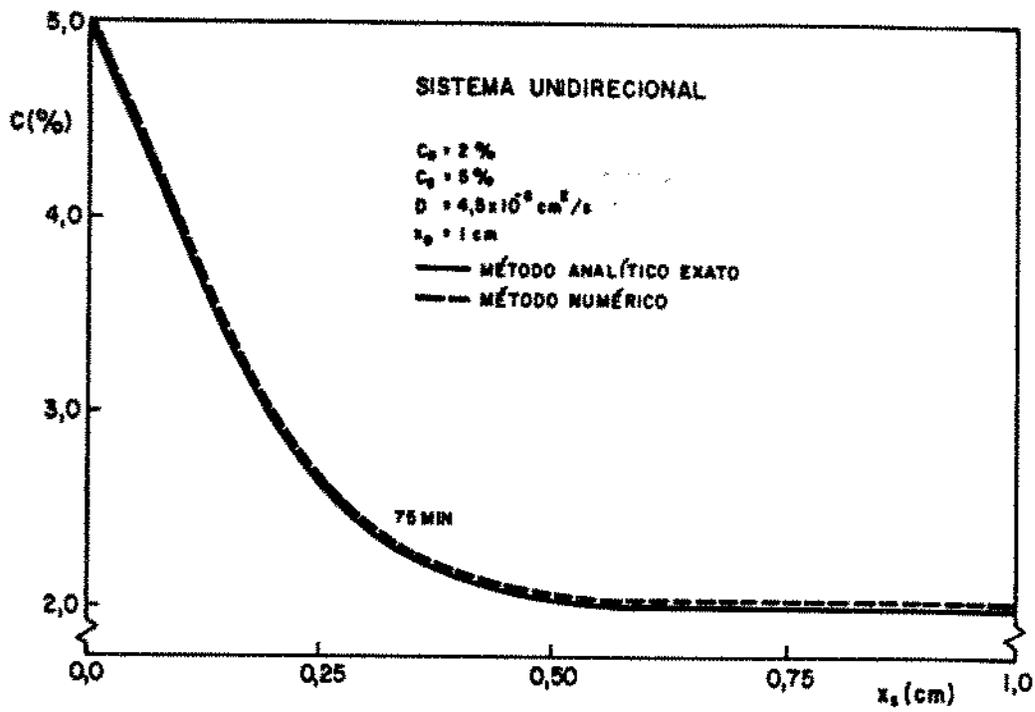
$$t = 0 \quad , \quad x > 0 \quad , \quad C = C_0 \quad (3.64)$$

$$t > 0 \quad , \quad x = 0 \quad , \quad C = C_s \quad (3.65)$$

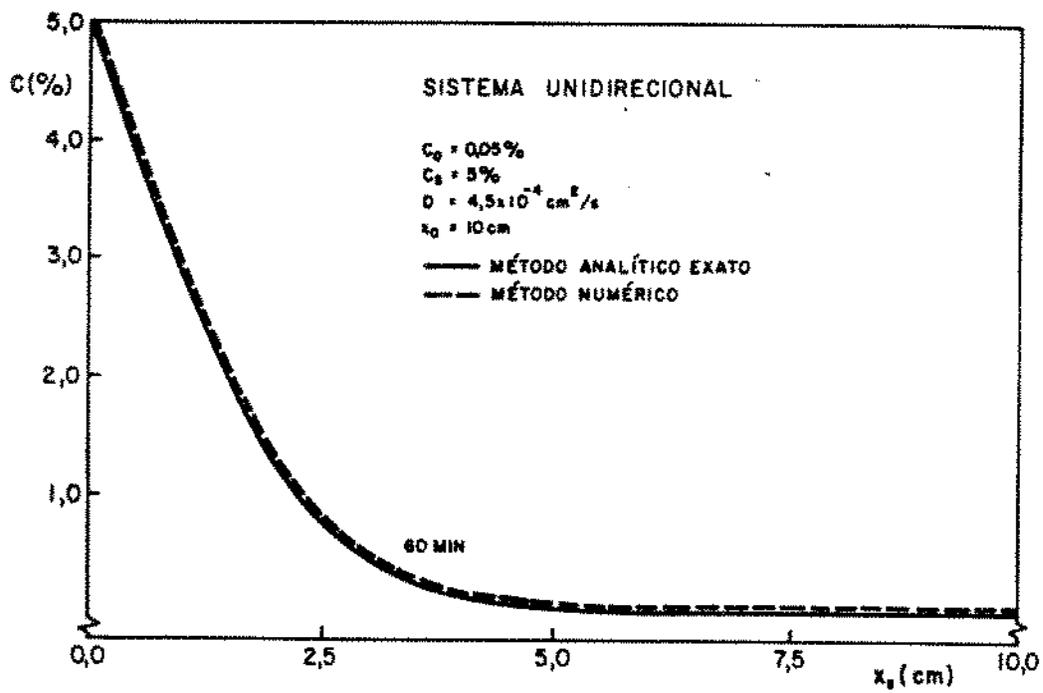
esta equação assume a seguinte forma:

$$C_{(x,t)} = C_s - (C_s - C_0) \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3.66)$$

A Figura 3.6 compara os valores numéricos e analíticos, conseguidos através da equação (3.66), da distribuição final de concentrações de soluto



(a)



(b)

Figura 3.6 – Comparação entre os resultados do perfil final de concentrações de soluto em função da posição obtidos através do método analítico exato e do método numérico.

em função da posição podendo-se observar uma perfeita concordância entre os mesmos.

A seguir serão apresentados os resultados numéricos obtidos para os tempos de difusão atômica assim como para os perfis de concentrações de soluto determinados sob diversas condições.

### 3.5.1. TEMPOS DE DIFUSÃO ATÔMICA

A variação da posição da frente de difusão com o tempo foi inicialmente levantada em função de uma relação unidimensional, que será abordada no próximo capítulo, representada pelo quociente entre o volume de material submetido à difusão de soluto e a área correspondente à sua superfície exposta ao fluxo atômico de soluto ( $V_S/A_O$ ) uma vez que a mesma leva em conta os efeitos impostos pela curvatura dos sistemas radiais. Os tempos necessários para que a interface de difusão atingisse o final da placa e o centro do cilindro e da esfera foram obtidos, para cada uma das geometrias estudadas, considerando-se respectivamente 11, 26, 51, 101, 201, 401 e 501 malhas. A análise dos valores finais indicou uma estabilização dos mesmos em torno de 101 malhas o que permitiu concluir que este era um número adequado de malhas sendo, portanto, adotado na aplicação do método numérico.

A Figura 3.7 mostra a posição da frente de difusão, representada pela relação ( $V_S/A_O$ ), em função do tempo nos sistemas unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico para diferentes valores da concentração inicial do elemento que difunde. Observa-se que em ambos os casos os tempos são mais elevados no sistema radial esférico e menos elevados no sistema unidirecional.

A Figura 3.8 apresenta a posição da interface de difusão, medida a partir da superfície, em função do tempo em sistemas com dimensões equivalentes, ou seja, unidirecional com comprimento igual a 1 cm no qual o fluxo atômico penetra através de somente uma das faces e radiais cilíndrico e esférico com raios iguais a 1 cm para diferentes valores da concentração inicial de soluto. Pode-se notar neste caso um comportamento inverso daquele verificado quando estes tempos são conseguidos em função da relação ( $V_S/A_O$ ), isto é, a geometria esférica apresenta menores tempos que a cilíndrica e esta menores tempos que a unidirecional.

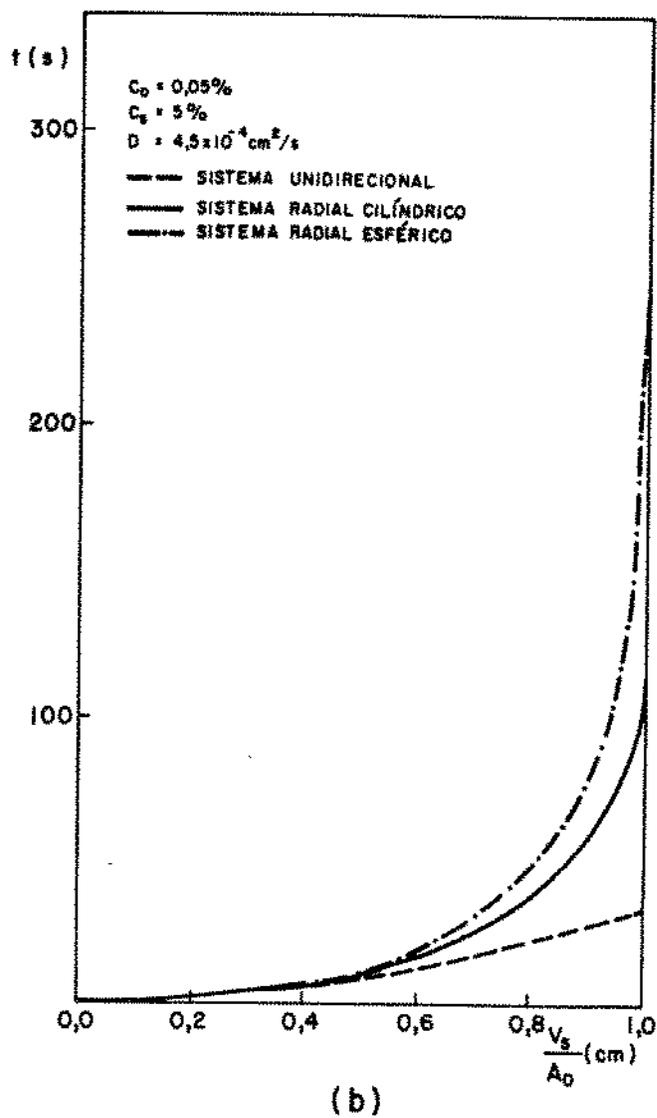
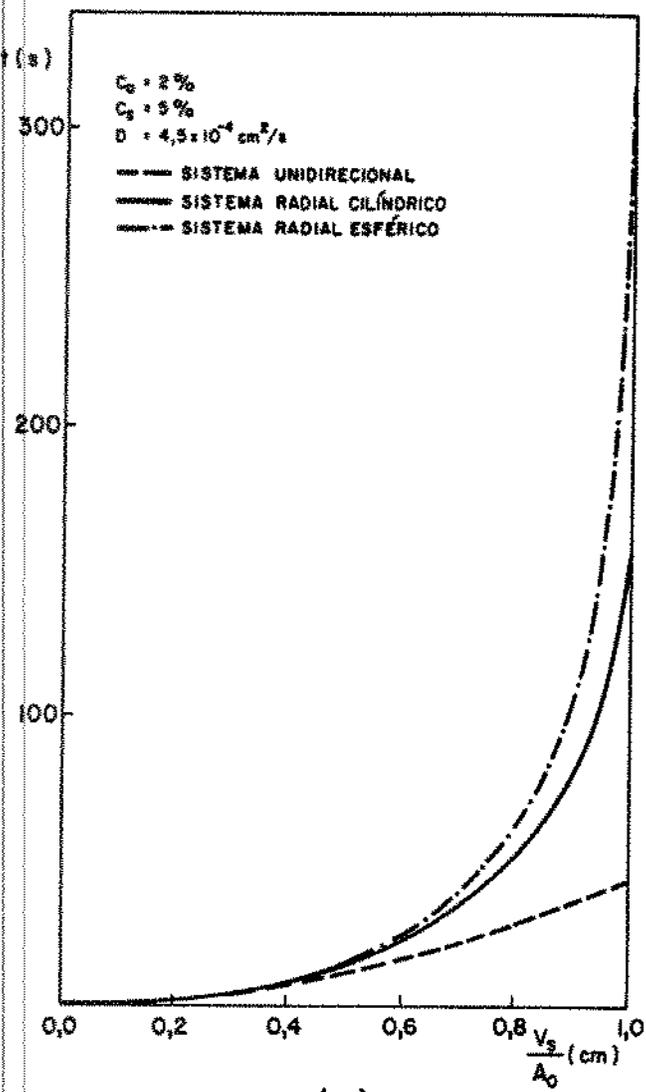
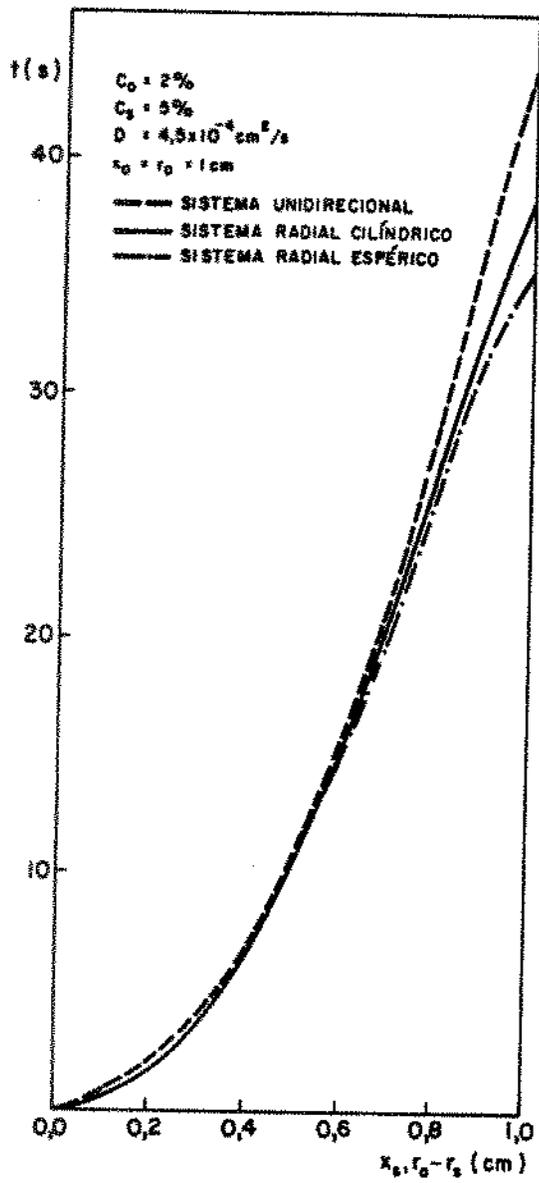
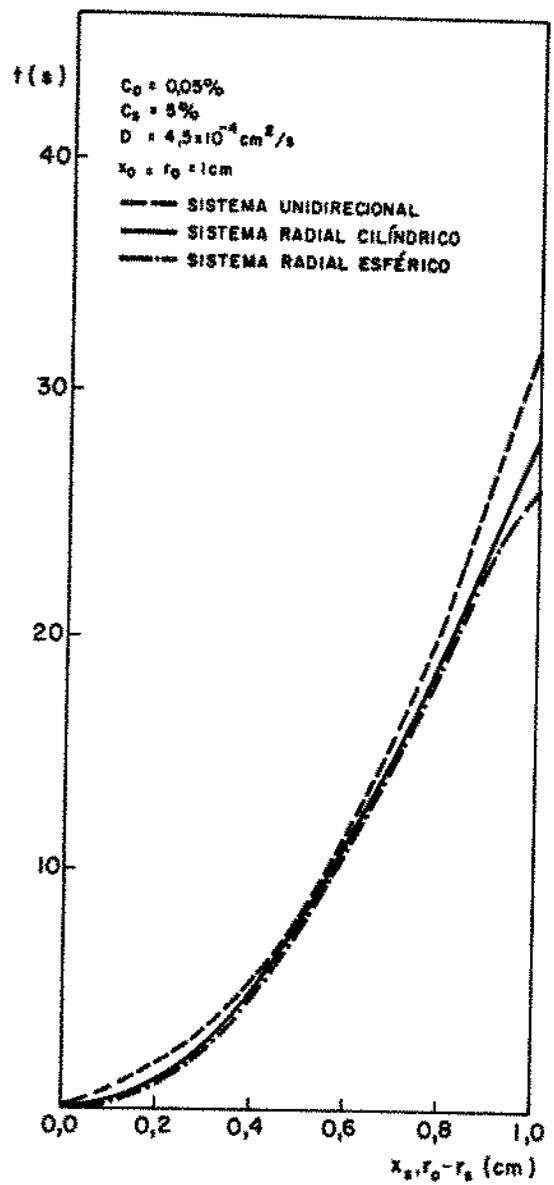


Figura 3.7 – Resultados da posição da frente de difusão em função do tempo.



(a)



(b)

Figura 3.8 – Resultados da posição da interface de difusão em função do tempo.

Na Figura 3.9 é mostrada, igualmente, a variação da posição da frente de difusão em função do tempo em sistemas com dimensões equivalentes admitindo-se, pela ordem, um coeficiente de difusão atômica cem vezes inferior ao inicial e uma placa, um cilindro e uma esfera com comprimento e raios iguais a 10 cm. Nestas condições pode-se observar que os tempos encontrados são exatamente cem vezes mais elevados que os anteriores.

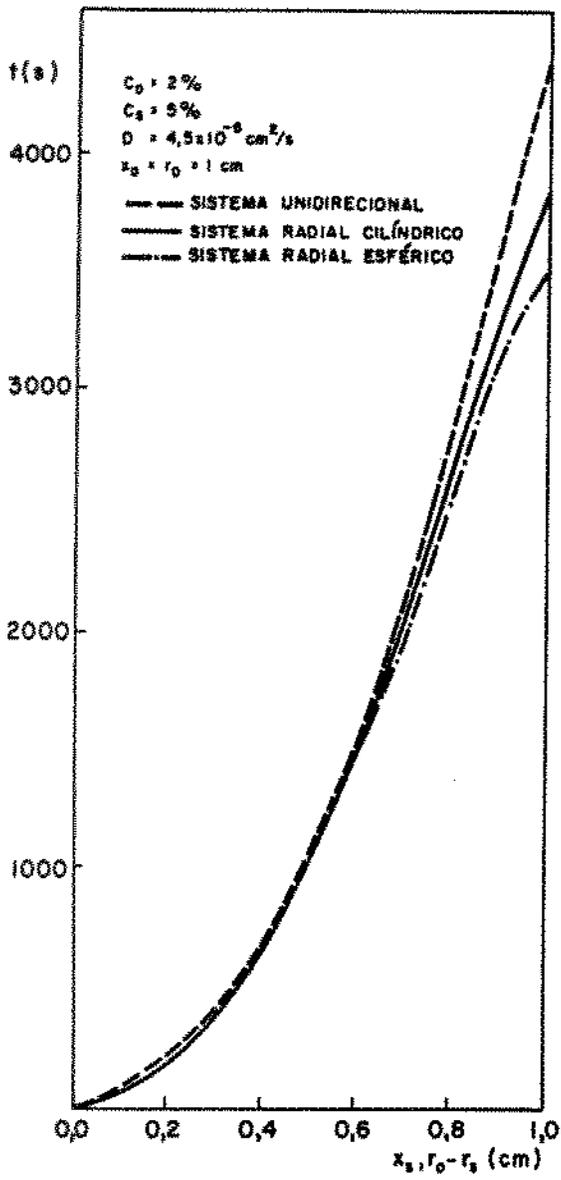
### 3.5.2. DISTRIBUIÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DE SOLUTO

Nas Figuras 3.10 e 3.11 são apresentados os perfis intermediários e finais de concentrações de soluto em função da posição nos sistemas unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico levando-se em conta diferentes valores para a concentração inicial de soluto. Os mesmos foram determinados para espessuras respectivamente iguais a 0,25 cm, 0,50 cm, 0,75 cm e 1 cm. Nota-se que em ambos os casos para se obter uma certa variação de concentrações de soluto correspondente a uma mesma espessura em cada geometria os tempos de difusão atômica são maiores na placa e menores na esfera.

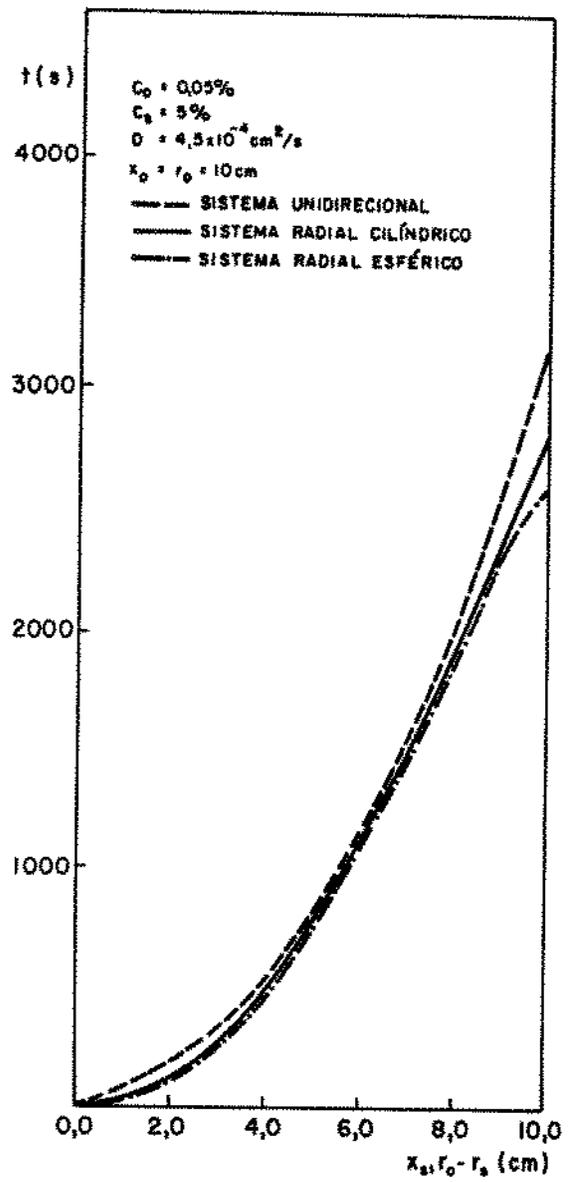
As Figuras 3.12 e 3.13 mostram a distribuição de concentrações do elemento que difunde em função da posição nos sistemas analisados considerando-se, pela ordem, um coeficiente de difusão cem vezes menor que o inicial e uma placa, um cilindro e uma esfera com comprimento e raios iguais a 10 cm. Na Figura 3.12 as espessuras equivalem a 0,5 cm e 1 cm enquanto que na Figura 3.13 as mesmas correspondem a 5 cm e 10 cm. Pode-se verificar que, em relação aos anteriores, os tempos de difusão atômica necessários para se conseguir uma mesma variação de concentrações de soluto são precisamente cem vezes mais elevados.

A Figura 3.14 apresenta os perfis de concentrações de soluto em função da posição nas geometrias estudadas admitindo-se uma concentração de soluto igual a 1% no final de uma placa e no centro de um cilindro e de uma esfera com dimensões equivalentes. A comparação dos resultados permite concluir que para se obter um mesmo valor para a concentração de soluto em uma mesma espessura medida a partir da superfície, os tempos de difusão atômica são maiores no sistema unidirecional e menores no sistema radial esférico.

Na Figura 3.15 são mostrados os resultados da distribuição de concentrações de soluto igualmente em função da posição em uma placa, um



(a)



(b)

Figura 3.9 – Resultados da posição da frente de difusão em função do tempo.

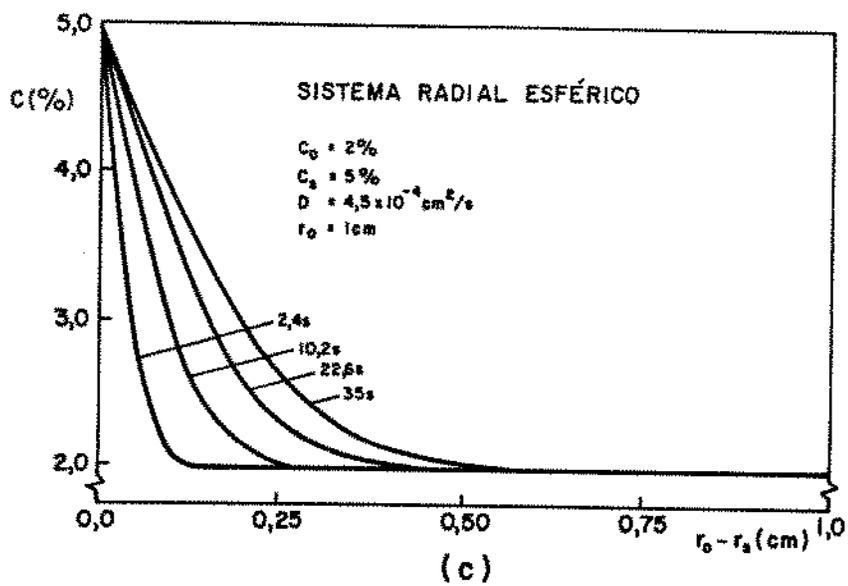
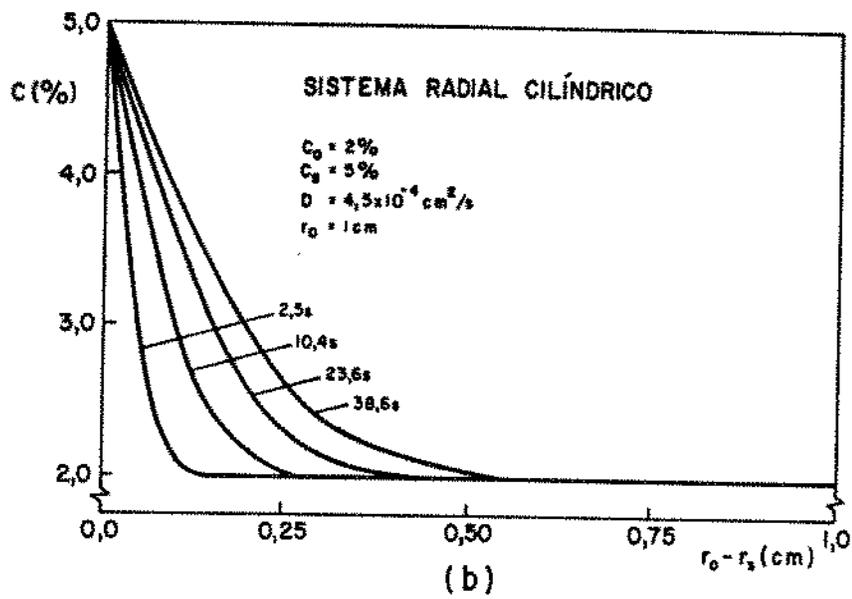
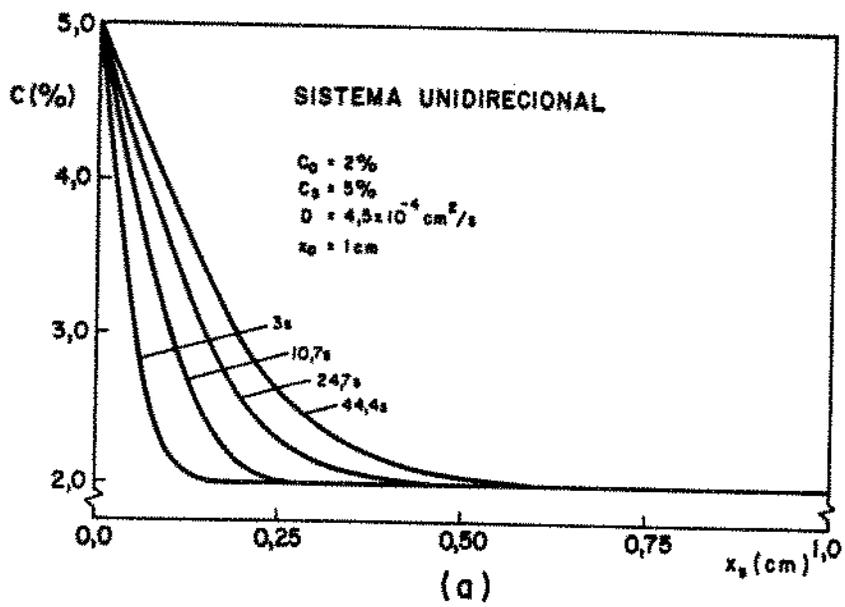


Figura 3.10 – Resultados dos perfis de concentrações de soluto em função da posição.

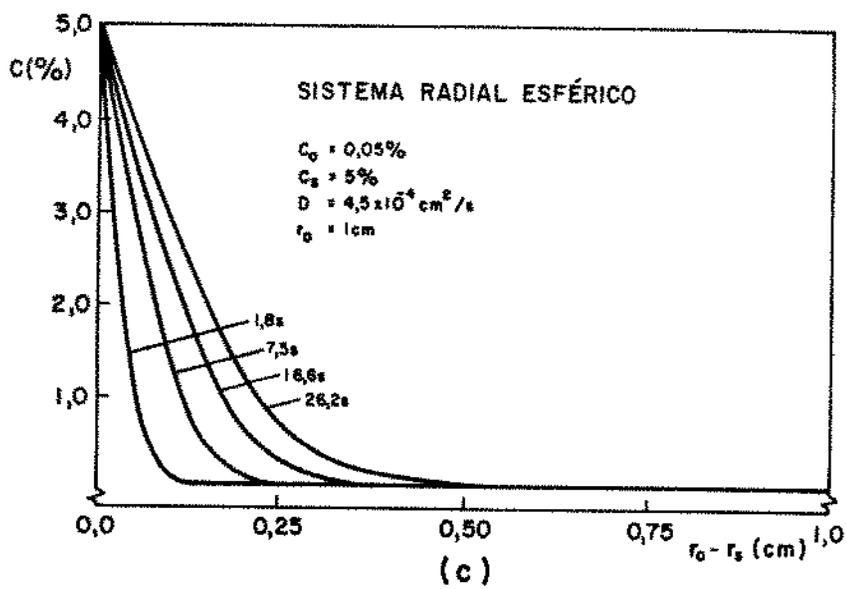
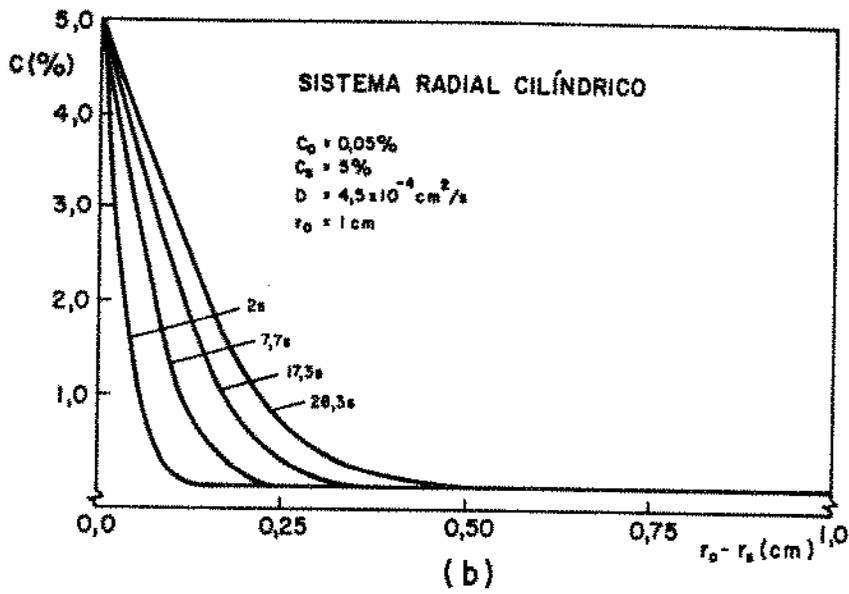
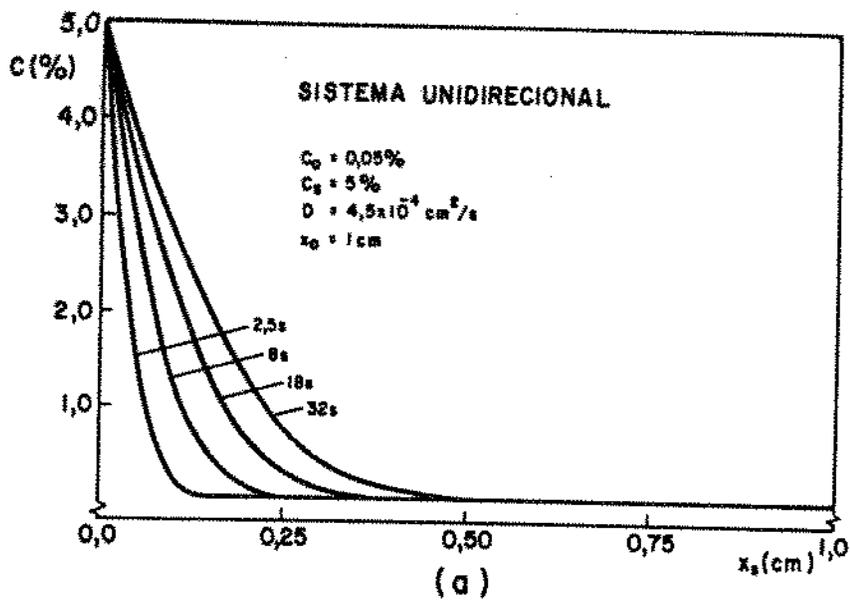
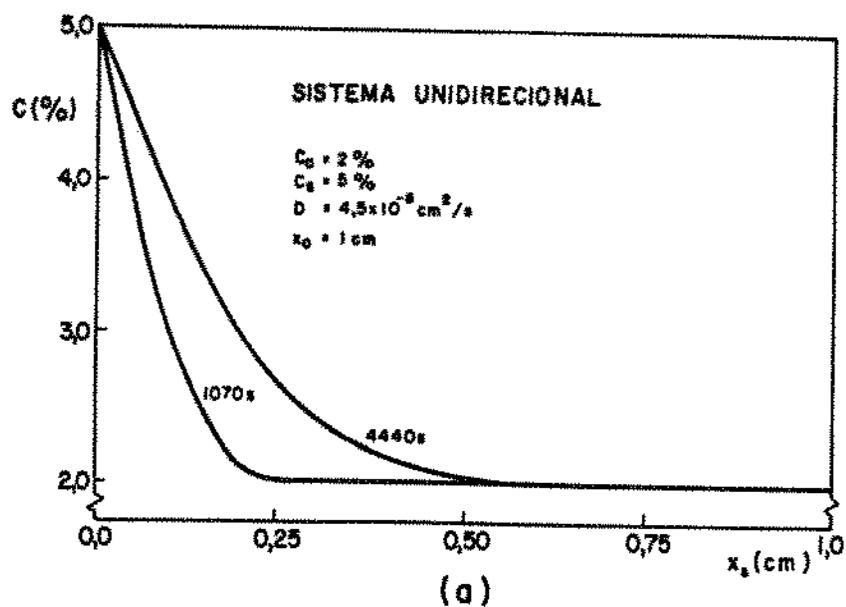
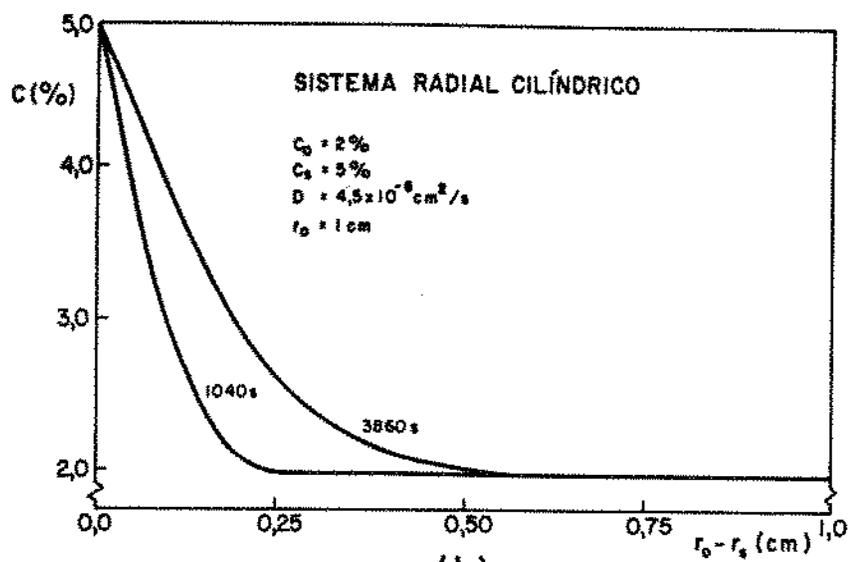


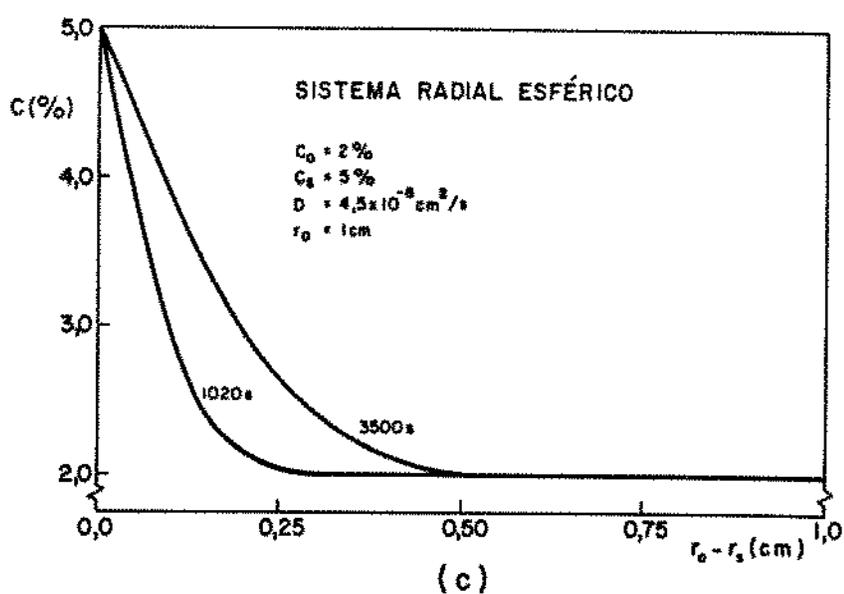
Figura 3.11 - Resultados da distribuição de concentrações de soluto em função da posição.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.12 - Resultados da variação de concentrações de soluto em função da posição.

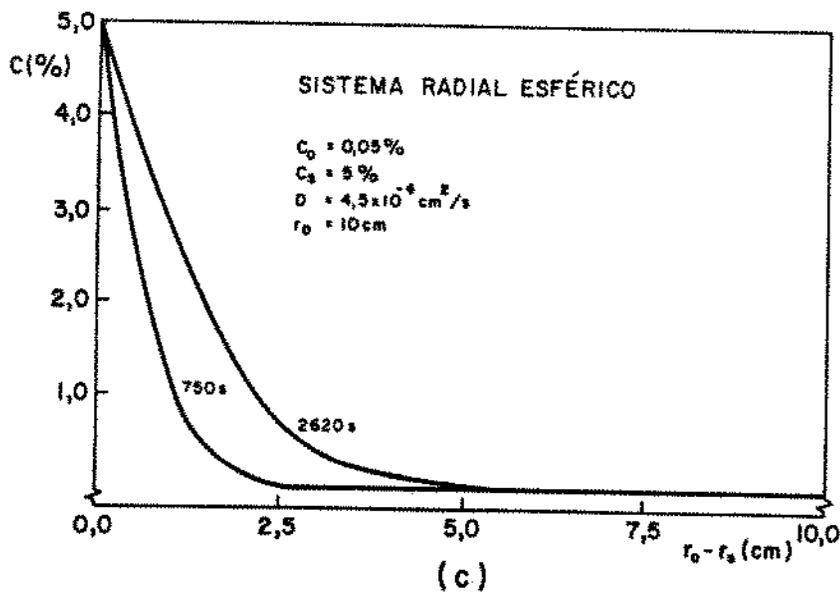
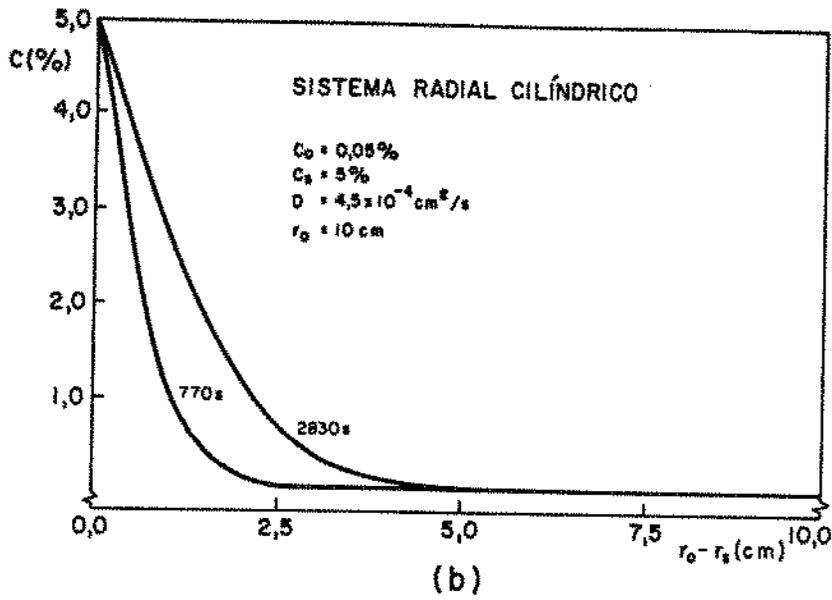
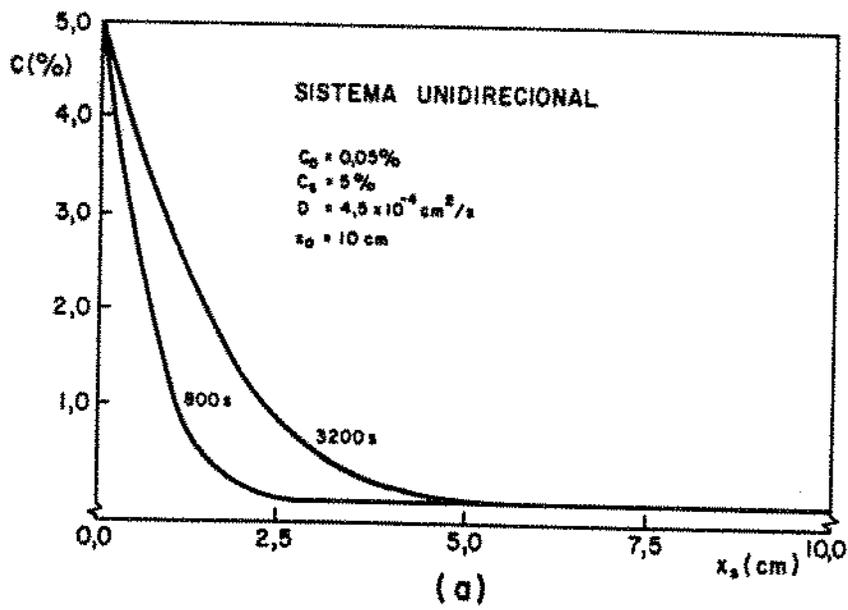


Figura 3.13 – Resultados dos perfis de concentrações de soluto em função da posição.

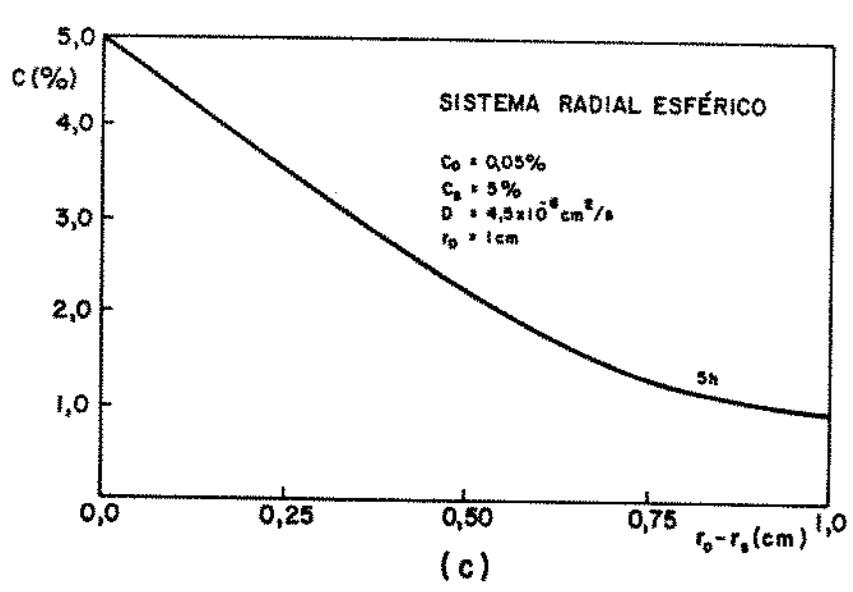
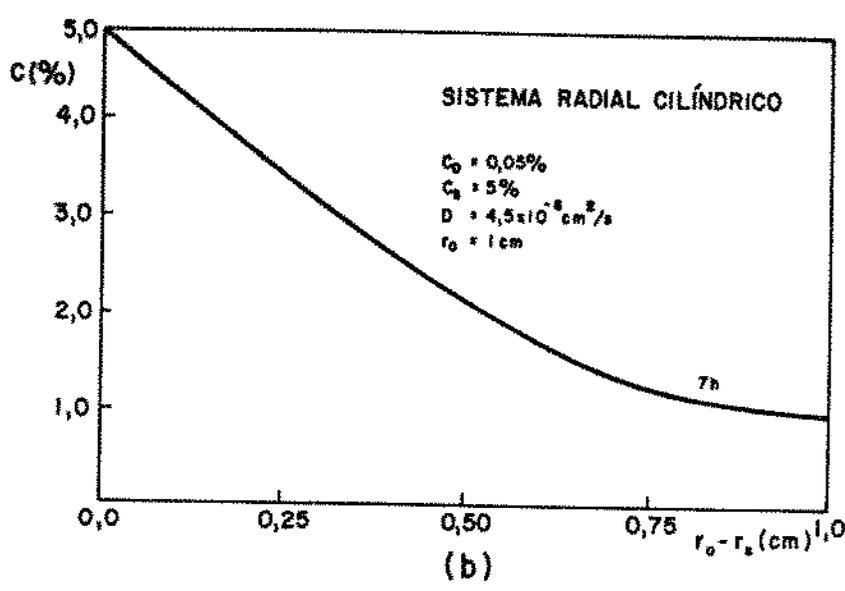
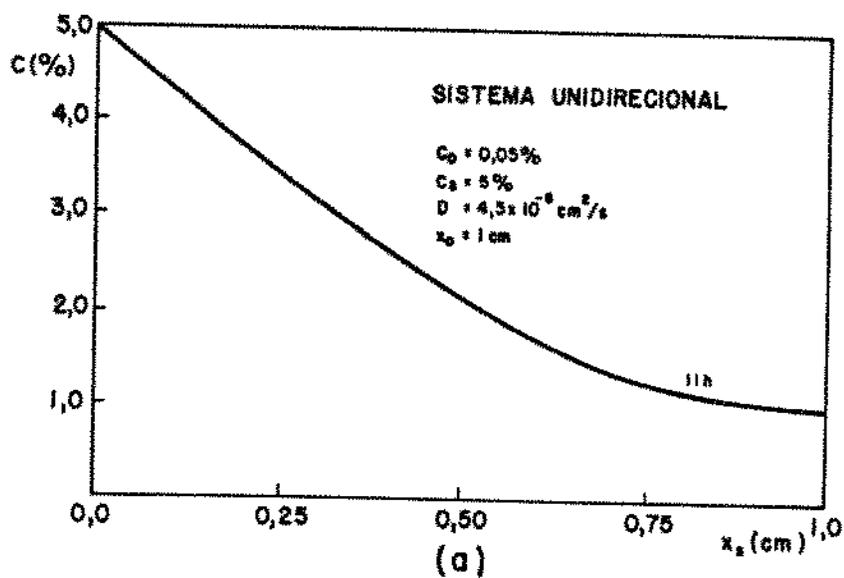


Figura 3.14 - Resultados da distribuição de concentrações de soluto em função da posição considerando-se uma concentração de soluto igual a 1% no centro do sólido.

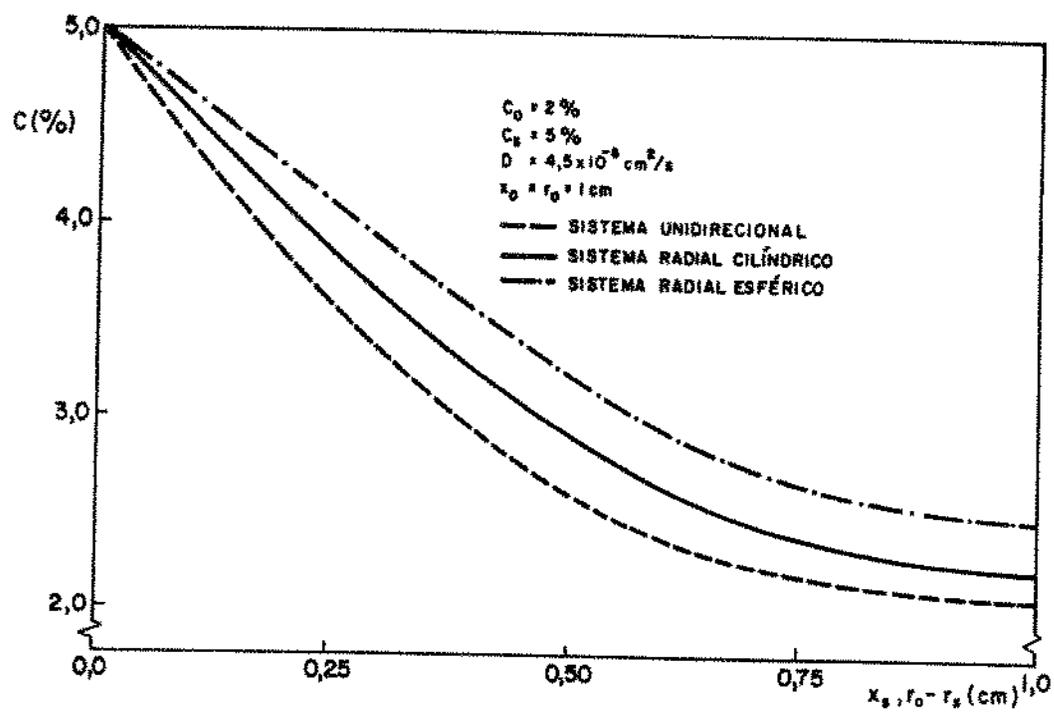


Figura 3.15 – Resultados dos perfis de concentrações de soluto em função da posição após um tempo de difusão atômica igual a cinco horas.

cilindro e uma esfera com dimensões equivalentes após um tempo de difusão correspondente a cinco horas. Nestas condições observa-se que a variação de concentrações de soluto obtida para uma mesma espessura é mais significativa no sistema radial esférico e menos significativa no sistema unidirecional.

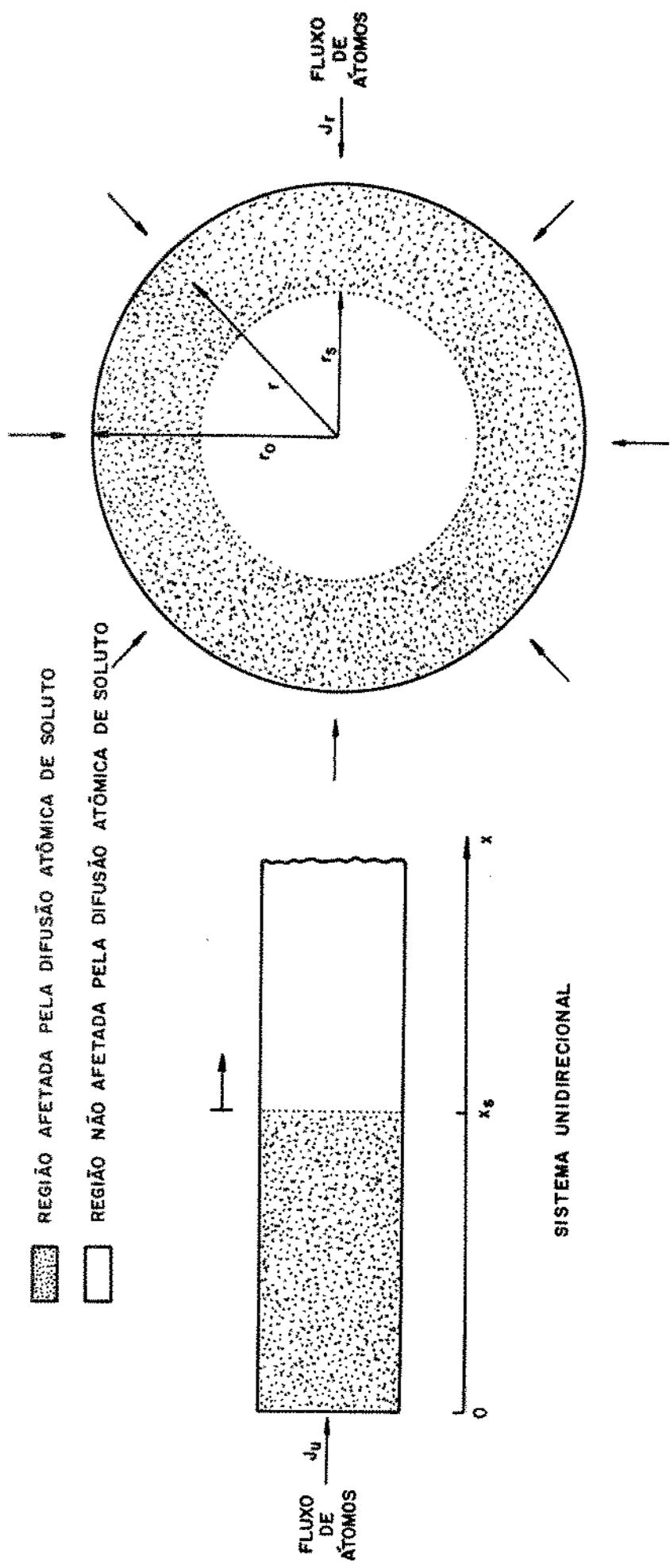
## CAPÍTULO 4

### DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ANALÍTICO PARA A ANÁLISE DA DIFUSÃO ATÔMICA NO ESTADO SÓLIDO EM SISTEMAS UNIDIRECIONAIS E RADIAIS

#### 4.1. CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Conforme demonstrado no segundo capítulo, através das Tabelas 2.2 e 2.3 que sintetizam os principais métodos analíticos e métodos numéricos apresentados para o estudo da difusão atômica no estado sólido, as soluções analíticas têm sido propostas quase que somente para sistemas unidirecionais. As poucas soluções existentes para sistemas radiais são geralmente em forma de séries infinitas, portanto complexas, e limitadas quanto à sua aplicação prática. Por outro lado, observa-se que nos últimos anos tem havido uma frequência bem mais elevada de trabalhos publicados que consideram métodos numéricos, inclusive para sistemas radiais, fato que pode ser justificado através do aperfeiçoamento dos mesmos bem como pela crescente evolução das técnicas e equipamentos computacionais. Para a análise teórica da difusão atômica, no entanto, é interessante o desenvolvimento de soluções analíticas paralelamente às soluções numéricas uma vez que estas conduzem a equações relativamente simples e de boa precisão que, proporcionando uma visualização mais direta da influência dos diversos parâmetros envolvidos no processo, permite que se exerça um controle imediato sobre o mesmo.

O objetivo mais importante deste trabalho é determinar fatores geométricos e promover mudanças de variáveis, que levem em conta a curvatura dos sistemas radiais cilíndrico e esférico, que introduzidos na equação diferencial que representa a difusão atômica unidirecional possibilitem o seu emprego no estudo da difusão atômica radial. A aplicação nesta equação modificada de uma solução exata conhecida, baseada na função erro, permitirá a obtenção de equações que descreverão o deslocamento da interface de difusão e a evolução dos perfis de concentrações de soluto em sistemas binários com fluxos atômicos unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico que apresentem somente uma fase. O sistema de referência adotado está indicado na Figura 4.1 e a simbologia utilizada é mostrada no Apêndice 1.



SISTEMAS RADIAIS CILÍNDRICO E ESFÉRICO

Figura 4.1 - Sistema de referência adotado para a análise da difusão atômica no estado sólido.

## 4.2. FATORES GEOMÉTRICOS E MUDANÇAS DE VARIÁVEIS

Durante a ocorrência do fenômeno da difusão atômica podemos admitir que no sistema unidirecional a área correspondente à frente de difusão permanece constante. Nos sistemas radiais cilíndrico e esférico no entanto, devido aos efeitos proporcionados pela curvatura, esta área varia à medida que o processo evolui e tal característica geométrica influi diretamente no fluxo atômico de soluto. Assim, o desenvolvimento de fatores geométricos e as mudanças de variáveis que possibilitem a utilização da equação diferencial do fluxo atômico unidirecional para representar o fluxo atômico radial devem considerar esta característica.

### 4.2.1. RELAÇÃO UNIDIMENSIONAL ( $V_S/A_0$ )

Em trabalhos apresentados anteriormente por R.G. Santos<sup>10-12</sup> para a análise da solidificação de metais sob condições de fluxo de calor radial o autor, com a finalidade de atender os efeitos impostos pela curvatura de moldes com geometrias cilíndrica e esférica, demonstra que os tempos de solidificação nos mesmos devem ser plotados em função de uma relação unidimensional que leve em conta, em cada posição, a redução da área de troca de calor na interface sólido/líquido quando comparada à área de troca de calor na interface metal/molde que permanece constante. A relação que se mostrou mais adequada foi aquela fornecida pelo quociente entre o volume "V" de metal em cada posição e a área "A<sub>0</sub>" da interface metal/molde. Denominando-se esta relação de R, podemos escrever:

$$R = \frac{V}{A_0} \quad (4.1)$$

De acordo com o sistema de referência adotado por R.G. Santos, indicado na Figura 4.2, para o sistema radial cilíndrico tem-se:

$$V = \pi r_0^2 L - \pi r^2 L \quad (4.2)$$

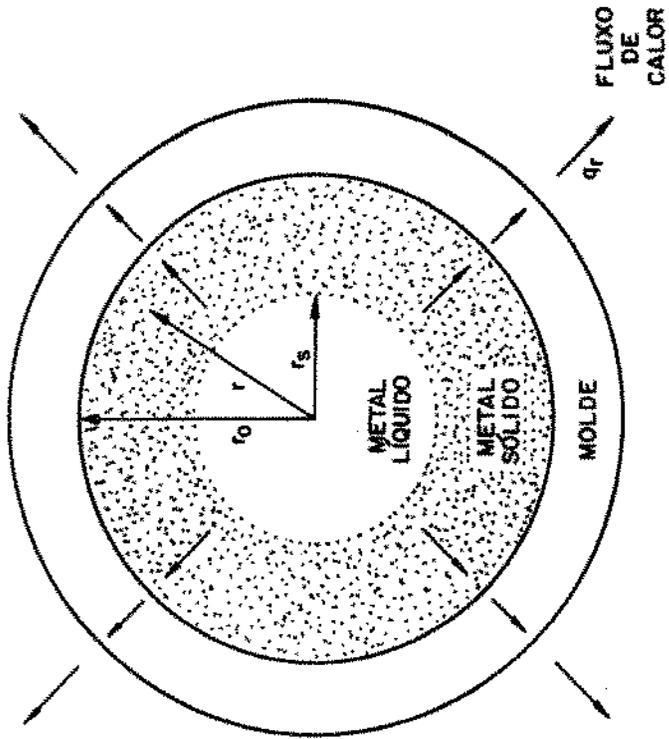
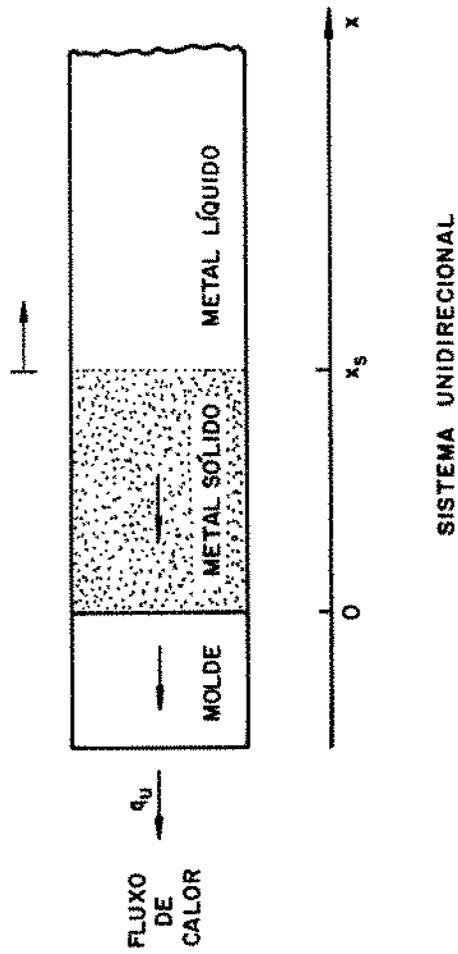


Figura 4.2 – Sistema de referência adotado por R.G. Santos para o estudo da solidificação de metais.

$$A_O = 2\pi r_0 L \quad (4.3)$$

logo,

$$R_C = \left( \frac{V}{A_O} \right)_C = \frac{r_0^2 - r^2}{2r_0} \quad (4.4)$$

e para o sistema radial esférico:

$$V = \frac{4}{3}\pi r_0^3 - \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (4.5)$$

$$A_O = 4\pi r_0^2 \quad (4.6)$$

assim,

$$R_E = \left( \frac{V}{A_O} \right)_E = \frac{r_0^3 - r^3}{3r_0^2} \quad (4.7)$$

No sistema unidirecional esta relação é igual à posição "x", ou seja:

$$R_U = \left( \frac{V}{A_O} \right)_U = \frac{A_O \cdot x}{A_O} = x \quad (4.8)$$

Se considerarmos que o volume de metal em cada posição equivale ao volume de metal solidificado então:

$$R_S = \frac{V_S}{A_O} \quad (4.9)$$

Substituindo-se portanto "r" por "r<sub>s</sub>" nas equações (4.2) e (4.5) obtém-se respectivamente para os casos do cilindro e da esfera:

$$V_S = \pi r_0^2 L - \pi r_s^2 L \quad (4.10)$$

$$V_S = \frac{4}{3} \pi r_0^3 - \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (4.11)$$

Para o sistema radial cilíndrico combinando-se as equações (4.3), (4.9) e (4.10) resulta:

$$R_{SC} = \left( \frac{V_S}{A_O} \right)_C = \frac{r_0^2 - r_s^2}{2r_0} \quad (4.12)$$

A relação correspondente ao sistema radial esférico é determinada através das equações (4.6), (4.9) e (4.11), isto é:

$$R_{SE} = \left( \frac{V_S}{A_O} \right)_E = \frac{r_0^3 - r_s^3}{3r_0^2} \quad (4.13)$$

Para o sistema unidirecional a relação "R<sub>s</sub>" representa a própria espessura solidificada uma vez que:

$$R_{SU} = \left( \frac{V_S}{A_O} \right)_U = \frac{A_O \cdot x_s}{A_O} = x_s \quad (4.14)$$

Devido a semelhança física entre os fenômenos da transferência de calor por condução, no qual se baseia a solidificação de metais, e da difusão atômica no estado sólido e a conseqüente analogia matemática entre as equações diferenciais que descrevem ambos os processos em sistemas unidirecionais, radiais cilíndricos e radiais esféricos os resultados numéricos

da variação da posição da frente de difusão em relação ao tempo nestes sistemas foram também obtidos em função da relação ( $V_S/A_0$ ), definida pela equação (4.9), sendo que neste caso os parâmetros " $V$ ", " $V_S$ " e " $A_0$ " passam a representar, pela ordem, o volume de material em cada posição, o volume de material já sob o efeito da difusão de soluto e a área da superfície do material submetida à difusão atômica.

#### 4.2.2. FATORES GEOMÉTRICOS

Os fatores geométricos a serem determinados e introduzidos na equação diferencial que descreve a difusão com fluxo atômico unidirecional a fim de representar este fenômeno nos sistemas radiais cilíndrico e esférico devem basicamente levar em conta a curvatura destas geometrias a qual proporciona características diferentes daquelas encontradas na geometria unidirecional. A principal característica que necessita ser considerada é o fluxo atômico radial convergente observado em ambos os sistemas o que faz com que a velocidade da interface de difusão nos mesmos aumente mais rapidamente do que no sistema unidirecional nos instantes finais do processo.

Tendo por objetivo a análise das alterações ocorridas no fenômeno da difusão atômica, provocadas pelos efeitos impostos pela curvatura dos sistemas radiais, e o posterior desenvolvimento dos respectivos fatores geométricos foi realizado um estudo comparativo entre os resultados numéricos encontrados para as três geometrias consideradas. Após a análise destes resultados assim como das características geométricas de cada sistema verificou-se que os fatores geométricos propostos anteriormente por R.G. Santos<sup>10-12</sup> para o estudo da solidificação de metais nos sistemas radiais cilíndrico e esférico não descreviam corretamente as mudanças observadas nos mesmos quando sujeitos à difusão atômica. Assim, foi necessário o desenvolvimento de novos fatores geométricos para representar este fenômeno nos sistemas radiais. Após uma série de comparações dos resultados numéricos obtidos foi determinado o seguinte fator geométrico para o sistema radial cilíndrico:

$$\theta_C = \frac{\left(\frac{V_T}{A_O}\right)_U}{\left(\frac{V_T}{A_O}\right)_C} - \left(\frac{\frac{V_R}{A_S}}{\frac{V_T}{A_O}}\right)_C \quad (4.15)$$

onde " $V_T$ " é o volume total de material, " $V_R$ " é o volume de material não afetado pela difusão de soluto em cada instante do processo e " $A_S$ " é a área correspondente à frente de difusão. Os sub-índices " $U$ " e " $C$ " referem-se respectivamente aos sistemas unidirecional e radial cilíndrico. No desenvolvimento deste fator, para se ter os dois sistemas com dimensões equivalentes, são considerados uma placa de comprimento " $r_0$ " na qual o fluxo atômico de soluto penetra através de somente uma das faces e um cilindro de raio também igual a " $r_0$ ". Assim, conforme o sistema de referência indicado na Figura 4.1, tem-se que o termo do lado esquerdo da equação (4.15) pode ser colocada na seguinte forma:

$$\frac{\left(\frac{V_T}{A_O}\right)_U}{\left(\frac{V_T}{A_O}\right)_C} = \frac{\frac{A_O \cdot r_0}{A_O}}{\frac{\pi r_0^2 L}{2\pi r_0 L}} = 2 \quad (4.16)$$

Este termo leva em conta a diferença da relação entre o volume total do sólido e a área de sua superfície submetida à difusão atômica para os dois sistemas. Os resultados numéricos apresentados na Figura 3.7, analisados no capítulo anterior, mostram que as diferenças dos tempos necessários para que a interface de difusão atinja um mesmo valor de  $(V_S/A_O)$  nos sistemas unidirecional e radial cilíndrico são pequenas no início do processo e tendem a aumentar durante o mesmo. Existe, portanto, a necessidade da introdução no fator de um outro termo capaz de atenuar a parcela devido a diferença de geometria no início do fenômeno e que tenda a zero no final do mesmo. Este termo deve considerar, basicamente, a variação do volume de material não afetado pela difusão de soluto em relação à área da frente

de difusão e o volume total de material em relação à área de sua superfície sujeita à difusão atômica sendo dado pelo segundo termo da equação (4.15), ou seja:

$$\left( \frac{V_R}{A_S} \right) \frac{V_T}{A_O} = \frac{\pi r_S^2 L}{2\pi r_S L} = \frac{r_S}{r_0} \quad (4.17)$$

e

$$\left( \frac{V_T - V_R}{A_O - A_S} \right) \frac{V_T}{A_O} = \frac{\frac{\pi r_0^2 L}{2\pi r_0 L} - \frac{\pi r_S^2 L}{2\pi r_S L}}{\frac{\pi r_0^2 L}{2\pi r_0 L}} = \frac{r_0 - r_S}{r_0} \quad (4.18)$$

logo,

$$\left( \frac{V_R}{A_S} \right) \frac{V_T}{A_O} \left( \frac{V_T - V_R}{A_O - A_S} \right) = \left( \frac{r_S}{r_0} \right) \left( \frac{r_0 - r_S}{r_0} \right) \quad (4.19)$$

Substituindo-se as equações (4.16) e (4.19) na equação (4.15) obtém-se a seguinte equação para o fator geométrico a ser aplicado no estudo do sistema radial cilíndrico:

$$\theta_C = 2 - \left( \frac{r_S}{r_0} \right) \left( \frac{r_0 - r_S}{r_0} \right) \quad (4.20)$$

O primeiro termo leva em conta os efeitos proporcionados pela diferença de geometria entre os sistemas unidirecional e radial cilíndrico no final da

difusão atômica enquanto o segundo termo está relacionado com a diminuição destes efeitos nos instantes iniciais do processo. Assim, este fator admite um valor igual à unidade no início da difusão atômica ( $r_S = r_0$ ) e tende a um valor igual a dois no final da mesma ( $r_S = 0$ ).

O desenvolvimento do fator geométrico para o sistema radial cilíndrico sugeriu que adotando-se um procedimento análogo poder-se-ia determinar um equivalente para o sistema radial esférico. Este fator deve conter, como o anterior, um termo que considere a diferença da relação entre o volume total de material e a área de sua superfície submetida à difusão atômica nos sistemas unidirecional e radial esférico bem como um outro termo que atenua os efeitos impostos pela diferença de geometria no início do fenômeno e que tenda a zero no final do mesmo.

O sistema radial esférico, no entanto, possui em relação aos sistemas unidirecional e radial cilíndrico uma característica que deve ser levada em conta. Quando comparamos o sistema unidirecional e o sistema radial cilíndrico podemos admitir que dois sistemas correspondentes apresentem uma mesma altura e, portanto, o fluxo de átomos de soluto em ambos os casos pode ser analisado em planos equivalentes conforme mostra a Figura 4.3. No sistema radial esférico, contudo, deixa de haver uma altura correspondente às alturas nos sistemas unidirecional e radial cilíndrico bem como o fluxo de átomos de soluto necessita ser estudado em todo o volume. Assim, um termo adicional deve ser introduzido neste fator a fim de que esta característica particular seja considerada. Após a análise das características geométricas dos sistemas radiais envolvidos e dos resultados numéricos obtidos foi determinado que o mesmo poderia ser representado pela relação entre as áreas das respectivas superfícies sujeitas à difusão atômica de uma esfera de raio " $r_0$ " e de um cilindro regular de raio também igual a " $r_0$ ", apresentados na Figura 4.4, isto é:

$$\frac{(A_O)_E}{(A_O)_C} = \frac{4\pi r_0^2}{2\pi r_0 L} \quad (4.21)$$

Como o cilindro é regular então a altura " $L$ " do mesmo é igual ao raio " $r_0$ " o que permite concluir que:

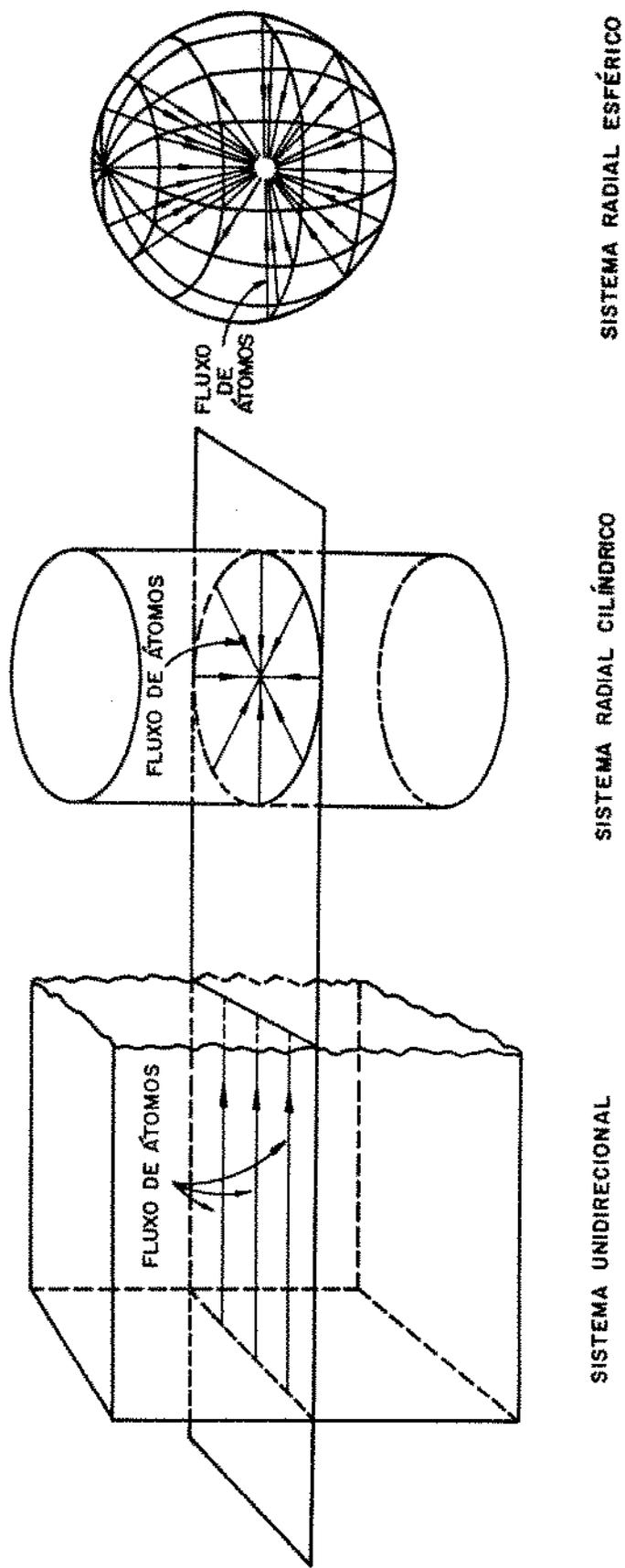


Figura 4.3 – Representação esquemática do fluxo de átomos de soluto durante a difusão atômica no estado sólido.

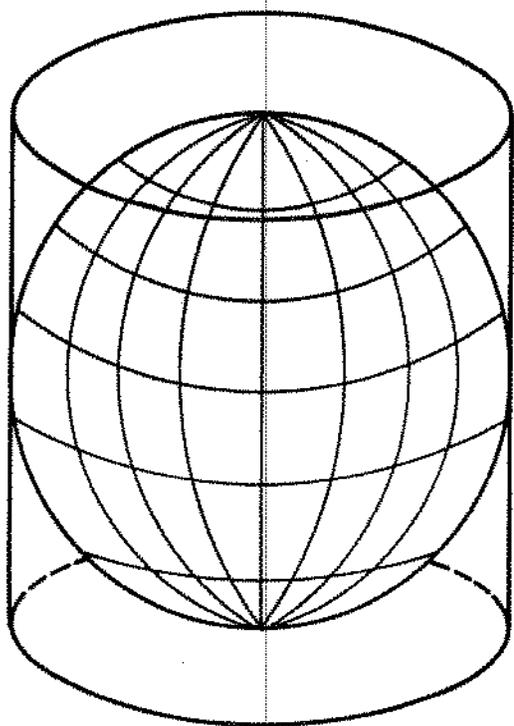


Figura 4.4 – Esfera de raio " $r_0$ " e cilindro regular de raio também igual a " $r_0$ " utilizados na determinação do termo adicional introduzido no fator geométrico do sistema radial esférico.

$$\frac{(A_O)_E}{(A_O)_C} = \frac{4\pi r_0^2}{2\pi r_0^2} = 2 \quad (4.22)$$

A equação (4.22) demonstra que, nestas condições, a área da superfície afetada pelo fluxo de átomos de soluto na esfera é duas vezes maior que a do cilindro. Logo, o fator geométrico para o sistema radial esférico levando-se em conta uma placa de comprimento " $r_0$ " e uma esfera de raio também igual a " $r_0$ " pode ser representado da seguinte maneira:

$$\theta_E = \frac{\left(\frac{V_T}{A_O}\right)_U}{\left(\frac{V_T}{A_O}\right)_E} - 2 \left(\frac{\frac{V_R}{A_S}}{\frac{V_T}{A_O}}\right)_E \left(\frac{\frac{V_T}{A_O} - \frac{V_R}{A_S}}{\frac{V_T}{A_O}}\right)_E \quad (4.23)$$

De acordo com o sistema de referência indicado na Figura 4.1, podemos colocar o termo do lado esquerdo da equação (4.23) na seguinte forma:

$$\frac{\left(\frac{V_T}{A_O}\right)_U}{\left(\frac{V_T}{A_O}\right)_E} = \frac{A_O \cdot r_0}{\frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3}{4\pi r_0^2}} = 3 \quad (4.24)$$

O termo relacionado com a diminuição dos efeitos proporcionados pela diferença de geometria entre os sistemas unidirecional e radial esférico nos instantes iniciais do processo, neste caso, é fornecido pelo segundo termo da equação (4.23), ou seja:

$$\left( \frac{V_R}{A_S} \right) \left( \frac{V_T}{A_O} \right)_E = \frac{\frac{4}{3} \pi r_S^3}{4 \pi r_S^2} = \frac{r_S}{r_0} \quad (4.25)$$

e

$$\left( \frac{V_T - V_R}{A_O} \right) \left( \frac{V_T}{A_O} \right)_E = \frac{\frac{4}{3} \pi r_0^3 - \frac{4}{3} \pi r_S^3}{4 \pi r_0^2} = \frac{r_0 - r_S}{r_0} \quad (4.26)$$

portanto,

$$\left( \frac{V_R}{A_S} \right) \left( \frac{V_T - V_R}{A_O} \right) \left( \frac{V_T}{A_O} \right)_E = \left( \frac{r_S}{r_0} \right) \left( \frac{r_0 - r_S}{r_0} \right) \quad (4.27)$$

Finalmente, substituindo-se as equações (4.24) e (4.27) na equação (4.23) encontra-se a seguinte equação para o fator geométrico a ser utilizado na análise do sistema radial esférico:

$$\theta_E = 3 - 2 \left( \frac{r_S}{r_0} \right) \left( \frac{r_0 - r_S}{r_0} \right) \quad (4.28)$$

De maneira análoga, este fator assume um valor igual à unidade no início do processo ( $r_S = r_0$ ) e tende a um valor igual a três no final do mesmo ( $r_S = 0$ ).

Como o sistema unidirecional é adotado como referência pode-se considerar que para o mesmo o fator geométrico " $\theta_V$ " é constante e igual à unidade.

$$\theta_V = 1 \quad (4.29)$$

A Figura 4.5 mostra a variação dos fatores geométricos determinados para os sistemas radiais cilíndrico e esférico, em relação ao do sistema unidirecional, em função da espessura de material sujeita à difusão atômica na forma adimensional. Observar-se que os mesmos são iguais no início da difusão atômica porém os fatores dos sistemas radiais cilíndrico e esférico aumentam continuamente até valores respectivamente iguais a duas vezes e três vezes mais elevados que o do sistema unidirecional no final do processo.

É importante notar que nos fatores de correção desenvolvidos todos os termos são relativos às características geométricas dos sistemas radiais em relação ao sistema unidirecional não havendo a introdução de qualquer termo cujo valor tenha sido determinado empiricamente. Isto diferencia e generaliza o método analítico apresentado neste trabalho em relação a uma série de outros anteriormente publicados na literatura.

#### 4.2.3. MUDANÇAS DE VARIÁVEIS

No sistema unidirecional a variável " $x$ " é utilizada para caracterizar a posição no interior do sólido uma vez que as áreas correspondentes à superfície submetida à difusão atômica bem como à interface de difusão são iguais. Nos sistemas radiais cilíndrico e esférico a grandeza equivalente ao " $x$ " do sistema unidirecional é dada pelo raio contido, devido a curvatura destes sistemas, as áreas das respectivas frentes de difusão variam durante o fenômeno e ao se empregar apenas o raio como variável tal fato não é considerado. Assim, a variável " $x$ " na equação diferencial que representa a difusão atômica unidirecional será substituída pela relação " $R$ ", fornecida pela equação (4.1), para que a mesma possa ser aplicada aos sistemas radiais. Por outro lado, existe ainda a necessidade de se introduzir nesta equação diferencial o fator geométrico " $\theta$ " o que será realizado através da substituição da variável " $t$ " por uma variável modificada " $\tau$ " dada por:

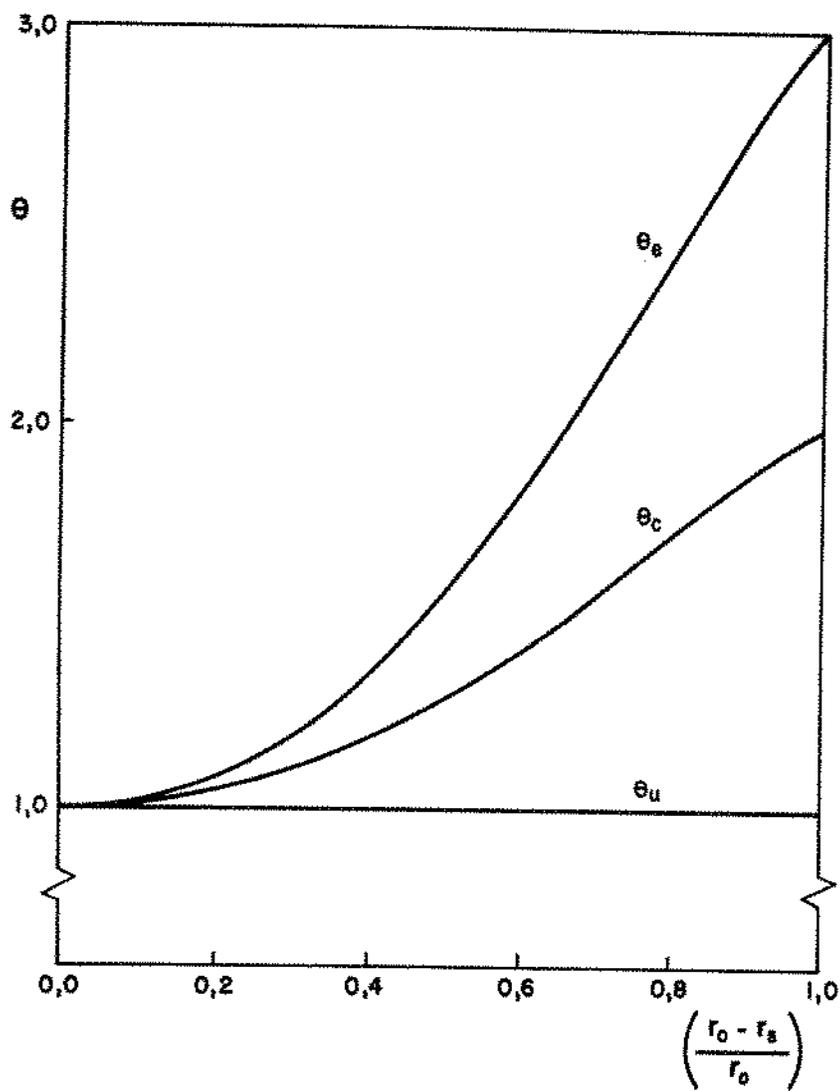


Figura 4.5 – Variação do fator geométrico  $\theta$  em função da espessura de material submetida à difusão atômica na forma adimensional.

$$\tau = t \cdot \theta^{\frac{1}{2r}} \quad (4.30)$$

### 4.3. DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO ANALÍTICO

No desenvolvimento do método analítico para a análise da difusão atômica no estado sólido em sistemas binários com fluxos atômicos unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico que apresentem somente uma fase serão admitidas as seguintes hipóteses simplificadoras:

- (a) O fluxo atômico de soluto é unidirecional, radial cilíndrico ou radial esférico.
- (b) A frente de difusão é macroscopicamente plana, cilíndrica ou esférica.
- (c) O coeficiente de difusão independe da concentração de soluto.
- (d) A concentração de soluto permanece constante na superfície do material.
- (e) Os sistemas considerados são isotrópicos.
- (f) Despreza-se a resistência de contato na interface entre o fluxo de átomos de soluto e a superfície do material.

O fenômeno da difusão atômica no estado sólido em sistemas com fluxo atômico unidirecional, em função das aproximações estabelecidas, pode ser descrito através da equação (2.1) que representa a segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Substituindo-se as variáveis "x" e "t" pelas variáveis "R" e "τ", definidas respectivamente pelas equações (4.1) e (4.30), obtém-se uma equação genérica para descrever o processo de difusão atômica nos sistemas unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial R^2} \quad (4.31)$$

A solução geral, baseada na função erro, levando-se em conta as mudanças de variáveis pode ser escrita da seguinte forma:

$$C_{(R,\tau)} = B_1 + B_2 \operatorname{erf} \left( \frac{R}{2\sqrt{D\tau}} \right) \quad (4.32)$$

As condições de contorno assumidas pelo método analítico, de acordo com a distribuição de concentrações de soluto apresentada na Figura 4.6, são as seguintes:

em  $\tau = 0$ :

$$R > 0, \quad C = C_0 \quad (4.33)$$

em  $\tau > 0$ :

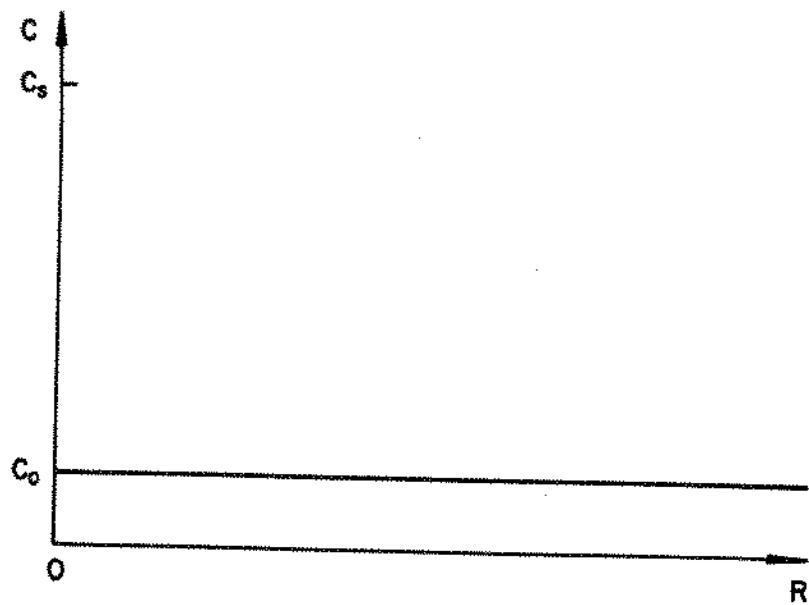
$$R = 0, \quad C = C_s \quad (4.34)$$

$$R = R_s, \quad C = C_0 \quad (4.35)$$

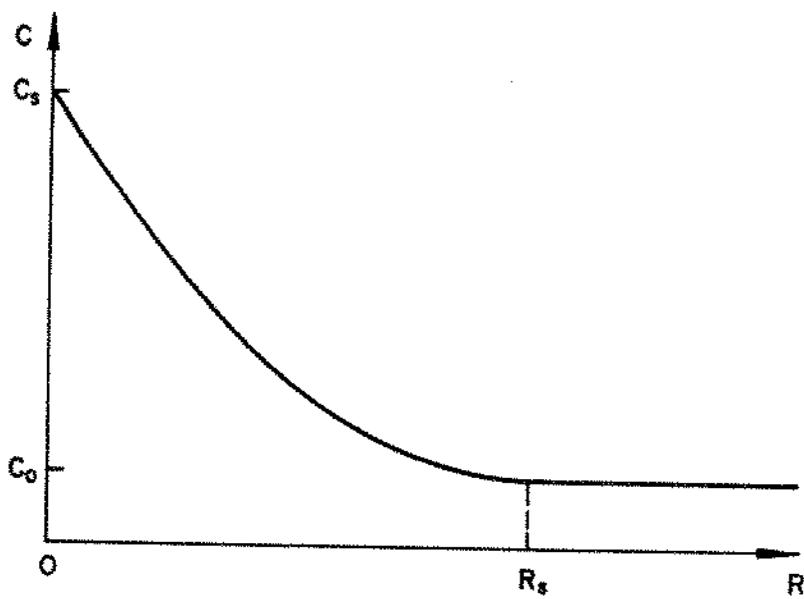
Considerando-se a equação (4.32) e a condição de contorno (4.34) tem-se que:

$$B_1 = C_s \quad (4.36)$$

Substituindo-se a condição de contorno (4.35) na equação (4.32) resulta:



(a)



(b)

Figura 4.6 - Distribuição de concentrações de soluto nos sistemas unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico.

(a)  $\tau = 0$       (b)  $\tau > 0$

$$C_O = B_1 + B_2 \operatorname{erf} \left( \frac{R_s}{2\sqrt{D\tau}} \right) \quad (4.37)$$

sendo que,

$$B_2 \operatorname{erf} \left( \frac{R_s}{2\sqrt{D\tau}} \right) = \text{constante} \quad (4.38)$$

e

$$\frac{R_s}{2\sqrt{D\tau}} = \frac{\psi}{\theta} \quad (4.39)$$

onde " $\psi$ " é uma constante do processo de difusão atômica. O tempo de difusão atômica em função da posição da interface de difusão é fornecido pela equação (4.39), isto é:

$$\tau = \theta^2 \left( \frac{R_s^2}{4D\psi^2} \right) \quad (4.40)$$

Introduzindo-se as equações (4.36) e (4.39) na equação (4.37) encontra-se:

$$C_O = C_S + B_2 \operatorname{erf} \left( \frac{\psi}{\theta} \right) \quad (4.41)$$

logo,

$$B_2 = \frac{C_O - C_S}{\operatorname{erf} \left( \frac{\psi}{\theta} \right)} \quad (4.42)$$

Finalmente, combinando-se as equações (4.32), (4.36) e (4.42) determina-se a equação que representa a variação de concentrações de soluto no sólido:

$$C_{(R,r)} = C_S + \frac{C_O - C_S}{\operatorname{erf}\left(\frac{\psi}{\theta}\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{R}{2\sqrt{D\tau}}\right) \quad (4.43)$$

A equação (4.43) é válida somente para  $\tau > 0$  e no intervalo entre  $R = 0$  e  $R = R_S$  não havendo necessidade, contudo, de se obter uma outra equação para valores de  $R > R_S$  uma vez que, a partir de  $R_S$ , a concentração de soluto no material se mantém constante e igual a  $C_O$ .

A seguir, com base no desenvolvimento matemático realizado, serão apresentadas as equações do método analítico proposto para a análise do fenômeno da difusão atômica no estado sólido nas formas dimensional e adimensional.

#### 4.3.1. FORMA DIMENSIONAL

##### (a) Tempos de Difusão Atômica

A equação geral que descreve os tempos de difusão atômica em função da posição da frente de difusão, representada pela relação  $(V_S/A_O)$ , é obtida substituindo-se as equações (4.9) e (4.30) na equação (4.40), ou seja:

$$t = \theta^{2-\frac{1}{2\nu}} \left[ \frac{1}{4D\psi^2} \left( \frac{V_S}{A_O} \right)^2 \right] \quad (4.44)$$

Logo, para o sistema unidirecional considerando-se as equações (4.14), (4.29) e (4.44) tem-se:

$$t_V = \frac{x_S^2}{4D\psi^2} \quad (4.45)$$

Para o sistema radial cilíndrico introduzindo-se as equações (4.12) e (4.20) na equação (4.44) resulta:

$$t_C = \left[ 2 - \left( \frac{r_S}{r_0} \right) \left( \frac{r_0 - r_S}{r_0} \right) \right]^{2 - \frac{1}{2x}} \cdot \left[ \frac{1}{4D\psi^2} \left( \frac{r_0^2 - r_S^2}{2r_0} \right)^2 \right] \quad (4.46)$$

Combinando-se as equações (4.13), (4.28) e (4.44) encontra-se a seguinte equação para o sistema radial esférico:

$$t_E = \left[ 3 - 2 \left( \frac{r_S}{r_0} \right) \left( \frac{r_0 - r_S}{r_0} \right) \right]^{2 - \frac{1}{2x}} \cdot \left[ \frac{1}{4D\psi^2} \left( \frac{r_0^3 - r_S^3}{3r_0^2} \right)^2 \right] \quad (4.47)$$

(b) *Perfis de Concentrações de Soluto*

A distribuição de concentrações de soluto no material para  $\tau > 0$ , de acordo com a equação (4.43), é dada por:

$$C_{(R,r)} = C_S + \frac{C_0 - C_S}{\operatorname{erf} \left( \frac{\psi}{\theta} \right)} \operatorname{erf} \left( \frac{R}{2\sqrt{D\tau}} \right)$$

Multiplicando-se por  $(R_S/R_S)$  o termo que nesta equação equivale ao argumento da função erro obtém-se:

$$C_{(R,r)} = C_S + \frac{C_0 - C_S}{\operatorname{erf} \left( \frac{\psi}{\theta} \right)} \operatorname{erf} \left( \frac{\psi}{\theta} \cdot \frac{R}{R_S} \right) \quad (4.48)$$

Substituindo-se as equações (4.1) e (4.9) na equação (4.48) determina-se a equação geral que descreve a variação de concentrações de soluto no material em função da posição, representada pela relação  $(V_S/A_O)$ , e do tempo:

$$C = C_S + \frac{C_O - C_S}{\operatorname{erf}\left(\frac{\psi}{\theta}\right)} \operatorname{erf}\left[\frac{\psi}{\theta} \cdot \frac{\left(\frac{V}{A_I}\right)}{\left(\frac{V_S}{A_I}\right)}\right] \quad (4.49)$$

Assim, para o sistema unidirecional considerando-se as equações (4.8), (4.14), (4.29) e (4.49) resulta:

$$C_V = C_S + \frac{C_O - C_S}{\operatorname{erf}\left(\frac{\psi}{\theta_V}\right)} \operatorname{erf}\left[\frac{\psi}{\theta_V} \left(\frac{x}{x_S}\right)\right] \quad (4.50)$$

A equação correspondente ao sistema radial cilíndrico é obtida introduzindo-se as equações (4.4), (4.12) e (4.20) na equação (4.49), isto é:

$$C_C = C_S + \frac{C_O - C_S}{\operatorname{erf}\left(\frac{\psi}{\theta_C}\right)} \operatorname{erf}\left[\frac{\psi}{\theta_C} \left(\frac{r_0^2 - r^2}{r_0^2 - r_S^2}\right)\right] \quad (4.51)$$

No caso do sistema radial esférico combinando-se as equações (4.7), (4.13), (4.28) e (4.49) encontra-se a seguinte equação:

$$C_E = C_S + \frac{C_O - C_S}{\operatorname{erf}\left(\frac{\psi}{\theta_E}\right)} \operatorname{erf}\left[\frac{\psi}{\theta_E} \left(\frac{r_0^3 - r^3}{r_0^3 - r_S^3}\right)\right] \quad (4.52)$$

### 4.3.2. FORMA ADIMENSIONAL

A fim de assumirem um caráter geral, independente das propriedades específicas de cada material, as equações do método analítico desenvolvido podem ser representadas em termos de parâmetros adimensionais através das seguintes relações:

$$t^* = \frac{D}{x_0^2} t \quad (4.53)$$

$$t^* = \frac{D}{r_0^2} t \quad (4.54)$$

$$x^* = \frac{x}{x_0} \quad (4.55)$$

$$x_S^* = \frac{x_S}{x_0} \quad (4.56)$$

$$r^* = \frac{r}{r_0} \quad (4.57)$$

$$r_S^* = \frac{r}{r_0} \quad (4.58)$$

$$C^* = \frac{C - C_S}{C_0 - C_S} \quad (4.59)$$

#### (a) *Tempos de Difusão Atômica*

Das equações (4.53) e (4.54) tem-se respectivamente para o sistema unidirecional e os sistemas radiais analisados que:

$$t = \frac{x_0^2}{D} t^* \quad (4.60)$$

$$t = \frac{r_0^2}{D} t^* \quad (4.61)$$

Logo, para o sistema unidirecional substituindo-se as equações (4.56) e (4.60) na equação (4.45) obtém-se:

$$t_V^* = \left( \frac{x_S^*}{2\psi} \right)^2 \quad (4.62)$$

Considerando-se as equações (4.46), (4.58) e (4.61) encontra-se a seguinte equação para o sistema radial cilíndrico:

$$t_O^* = (2 - r_S^{*1-r_S^*})^{2-\frac{1}{2n}} \cdot \left[ \frac{1}{16\psi^2} (1 - r_S^{*2})^2 \right] \quad (4.63)$$

Para o sistema radial esférico introduzindo-se as equações (4.58) e (4.61) na equação (4.47) resulta:

$$t_E^* = (3 - 2r_S^{*1-r_S^*})^{2-\frac{1}{2n}} \cdot \left[ \frac{1}{36\psi^2} (1 - r_S^{*3})^2 \right] \quad (4.64)$$

#### (b) Perfis de Concentrações de Sóluto

Para o sistema unidirecional da equação (4.50) tem-se que:

$$\frac{C_V - C_S}{C_O - C_S} = \frac{1}{\operatorname{erf} \left( \frac{\psi}{\theta_V} \right)} \operatorname{erf} \left[ \frac{\psi}{\theta_V} \left( \frac{x}{x_S} \right) \right] \quad (4.65)$$

Multiplicando-se o termo  $(x/x_S)$  por  $(x_0/x_0)$  e substituindo-se as equações (4.55), (4.56) e (4.59) na equação (4.65) obtém-se:

$$C_V^* = \frac{1}{\operatorname{erf}\left(\frac{\psi}{\theta_V}\right)} \operatorname{erf}\left[\frac{\psi}{\theta_V}\left(\frac{x^*}{x_S^*}\right)\right] \quad (4.66)$$

As equações que descrevem a distribuição de concentrações de soluto nos sistemas radiais cilíndrico e esférico são determinadas de maneira análoga. Assim, combinando-se as equações (4.51), (4.57), (4.58) e (4.59) encontra-se a seguinte equação para o sistema radial cilíndrico:

$$C_C^* = \frac{1}{\operatorname{erf}\left(\frac{\psi}{\theta_C}\right)} \operatorname{erf}\left[\frac{\psi}{\theta_C}\left(\frac{1-r^{*2}}{1-r_S^{*2}}\right)\right] \quad (4.67)$$

Finalmente, para o sistema radial esférico, considerando-se as equações (4.52), (4.57), (4.58) e (4.59) resulta:

$$C_E^* = \frac{1}{\operatorname{erf}\left(\frac{\psi}{\theta_E}\right)} \operatorname{erf}\left[\frac{\psi}{\theta_E}\left(\frac{1-r^{*3}}{1-r_S^{*3}}\right)\right] \quad (4.68)$$

### 4.3.3. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE DIFUSÃO ATÔ-

#### MICA

Alguns métodos analíticos e numéricos desenvolvidos para o estudo do fenômeno da difusão atômica no estado sólido citados neste trabalho mostram que a constante de difusão atômica  $\psi$  pode ser facilmente calculada, por exemplo, em sistemas binários que apresentam duas fases através de um balanço de fluxo de massa realizado, devido a existência de um gradiente de concentração, na posição correspondente ao plano de descontinuidade entre as fases presentes. O balanço de fluxo de massa é baseado no princípio

de que o deslocamento " $dx_s$ " do plano de descontinuidade durante um intervalo de tempo " $dt$ " é diretamente proporcional ao fluxo de átomos de soluto que chega à posição " $x_s$ " no mesmo intervalo de tempo<sup>7,22,28,40,64,65</sup>. No caso específico de sistemas binários com somente uma fase, contudo, este balanço de fluxo de massa não é possível uma vez que não havendo um plano de descontinuidade na posição correspondente à frente de difusão não existe, portanto, um gradiente de concentração que possibilite a determinação analítica desta constante.

Por outro lado resultados numéricos apresentados no capítulo anterior indicam que, mantidas as mesmas condições, os tempos obtidos em função da posição da interface de difusão dependem tanto da concentração de soluto na superfície do material ( $C_s$ ) como da concentração inicial de soluto no mesmo ( $C_o$ ), ou seja, do gradiente de concentração. Denominando-se de  $\lambda$  a relação fornecida pelo quociente entre estas concentrações de soluto podemos escrever que:

$$\lambda = \frac{C_s}{C_o} \quad (4.69)$$

Comparando-se os resultados numéricos mostrados na Figura 3.7 ou na Figura 3.8 pode-se verificar que para um mesmo sistema analisado os tempos encontrados em relação à posição da frente de difusão são inversamente proporcionais aos valores de  $\lambda$ , isto é, são mais elevados quando  $\lambda$  é igual a dois e meio e, por conseguinte, menos elevados quando  $\lambda$  é igual a cem. Posteriormente os resultados numéricos comprovaram que em processos de difusão atômica, submetidos às mesmas condições, diferentes concentrações de soluto  $C_s$  e  $C_o$  proporcionam a mesma variação para os tempos em função da posição da interface de difusão desde que o valor de  $\lambda$  seja constante. Logo, os resultados numéricos apresentados neste trabalho permitem também concluir que:

- (a) Os tempos obtidos em função da posição da frente de difusão, a partir de diferentes concentrações de soluto  $C_s$  e  $C_o$ , são inversamente proporcionais aos valores de  $\lambda$ .
- (b) Diferentes concentrações de soluto  $C_s$  e  $C_o$  apresentam a mesma va-

riação para os tempos em relação à posição da interface de difusão quando o valor de  $\lambda$  é mantido constante.

Tendo por base esta análise foi possível então a obtenção de uma curva, mostrada na Figura 4.7, que possibilita a determinação gráfica da constante de difusão atômica  $\psi$  em função de  $\lambda$ . É conveniente salientar que mesmo quando o inverso da constante  $\lambda$  assume valores muito próximos de zero ou um nesta Figura, ao contrário do que uma análise inicial da curva indicada na mesma possa sugerir, a constante de difusão atômica  $\psi$  apresenta valores finitos e bem definidos conforme pode ser comprovado através dos resultados mostrados nas Tabelas 4.1 e 4.2.

#### 4.4. COMPARAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO DESENVOLVIDO COM O MÉTODO NUMÉRICO

##### 4.4.1. TEMPOS DE DIFUSÃO ATÔMICA

As Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam as curvas de variação da posição da frente de difusão, medida a partir da superfície, em função do tempo nos sistemas unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico obtidas com a aplicação do método analítico proposto (equações 4.45, 4.46 e 4.47) e do método numérico admitindo-se diferentes valores para a concentração inicial de soluto. Observa-se que em todos os casos estudados há uma concordância muito boa entre os resultados. A melhor concordância entre os valores analíticos e numéricos verificada no sistema unidirecional é devido o fenômeno da difusão atômica no mesmo ser representado por uma equação diferencial para a qual existe uma solução analítica exata (equação 2.22) enquanto que para os sistemas radiais analisados as soluções são aproximadas e baseadas em uma correção desta solução exata.

##### 4.4.2. DISTRIBUIÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DE SOLUTO

Nas Figuras de 4.11 a 4.16 são mostrados os perfis intermediários e finais de concentrações de soluto em função da posição nos sistemas unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico obtidos com a aplicação do método analítico proposto (equações 4.50, 4.51 e 4.52) e do método numérico con-

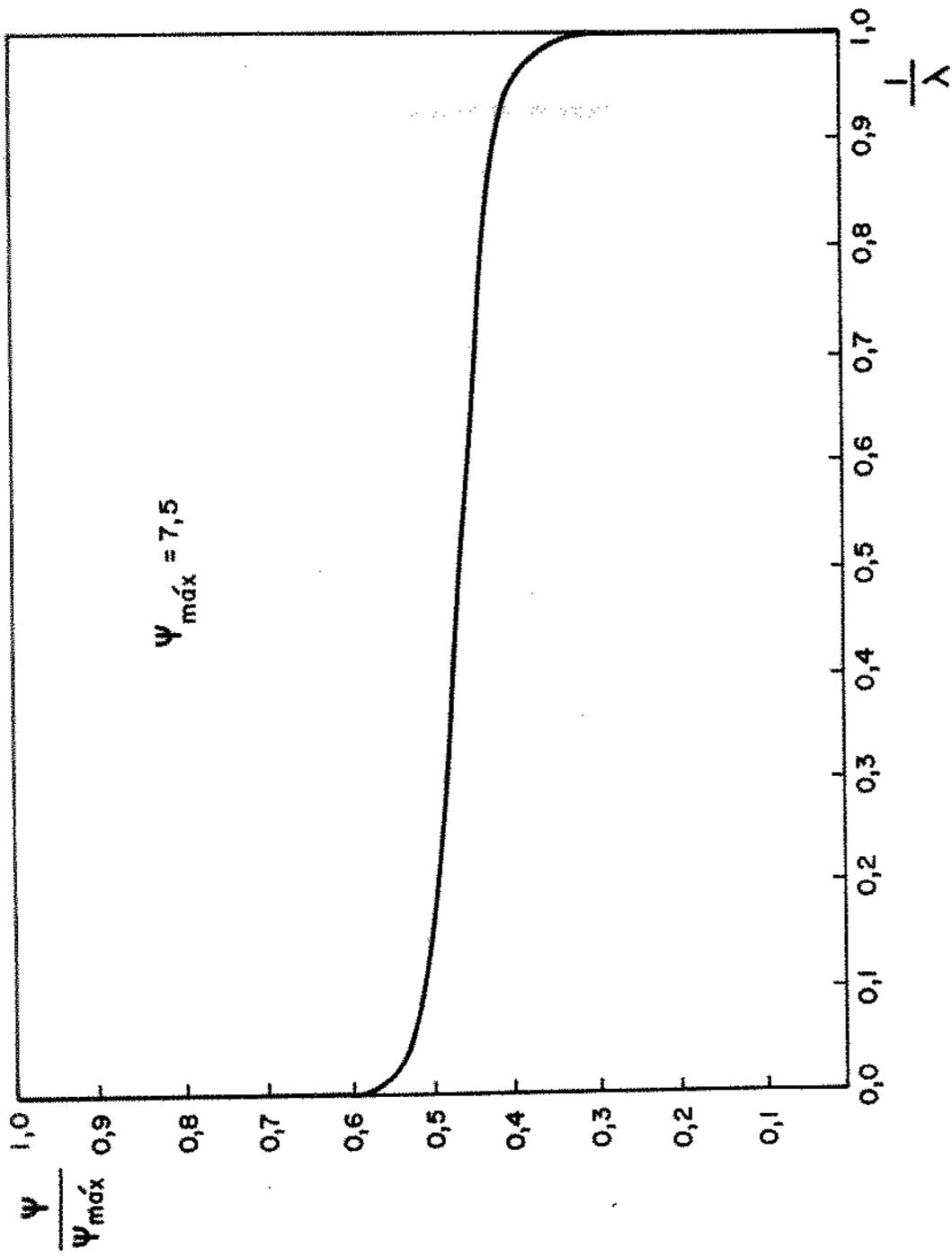


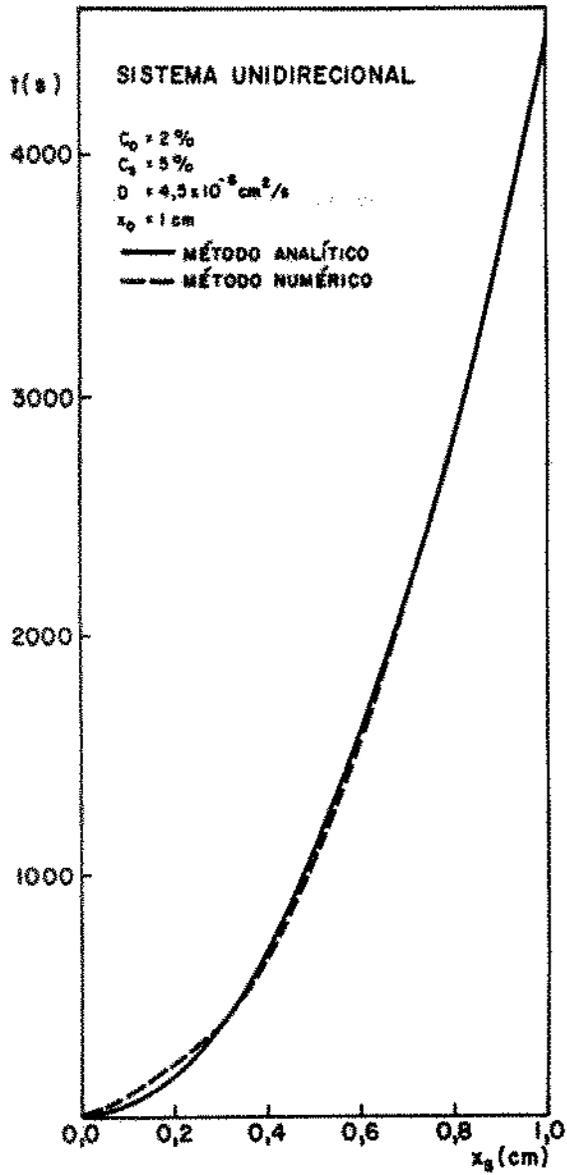
Figura 4.7 - Determinação gráfica da constante de difusão atômica  $\psi$  em função do inverso da constante  $\lambda$ .

$\frac{1}{\lambda}$	$\frac{\psi}{7,5}$	$\psi$
0,0	1,000	7,50
$2 \times 10^{-20}$	0,935	7,01
$2 \times 10^{-16}$	0,881	6,61
$2 \times 10^{-12}$	0,815	6,11
$2 \times 10^{-8}$	0,731	5,48
$1 \times 10^{-5}$	0,657	4,93
$1 \times 10^{-4}$	0,619	4,64
$1 \times 10^{-2}$	0,556	4,17
$2 \times 10^{-2}$	0,544	4,08
$4 \times 10^{-2}$	0,532	4,00
$5 \times 10^{-2}$	0,520	3,90

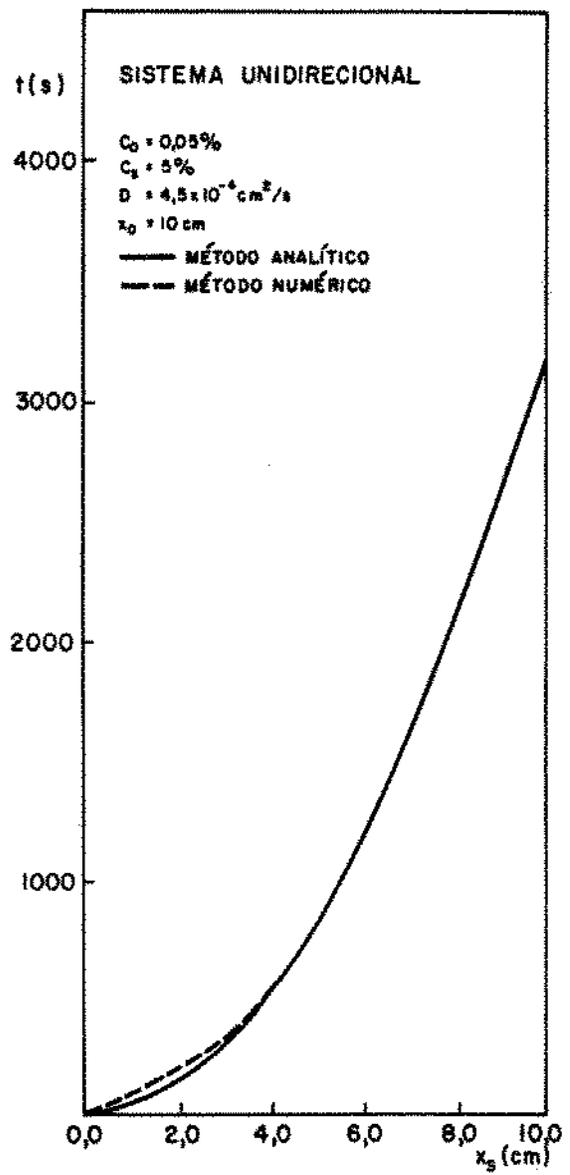
Tabela 4.1 – Valores da constante de difusão atômica  $\psi$  em função do inverso da constante  $\lambda$  no intervalo em que  $0 \leq \frac{1}{\lambda} \leq 0,05$ .

$\frac{1}{\lambda}$	$\frac{\psi}{7,5}$	$\psi$
0,950	0,396	2,97
0,975	0,379	2,84
0,980	0,372	2,79
0,985	0,363	2,72
0,990	0,351	2,63
0,992	0,344	2,58
0,994	0,335	2,51
0,996	0,320	2,40
0,998	0,292	2,19
0,999	0,257	1,93
1,000	0,000	0,00

Tabela 4.2 – Valores da constante de difusão atômica  $\psi$  em função do inverso da constante  $\lambda$  no intervalo em que  $0,95 \leq \frac{1}{\lambda} \leq 1$ .

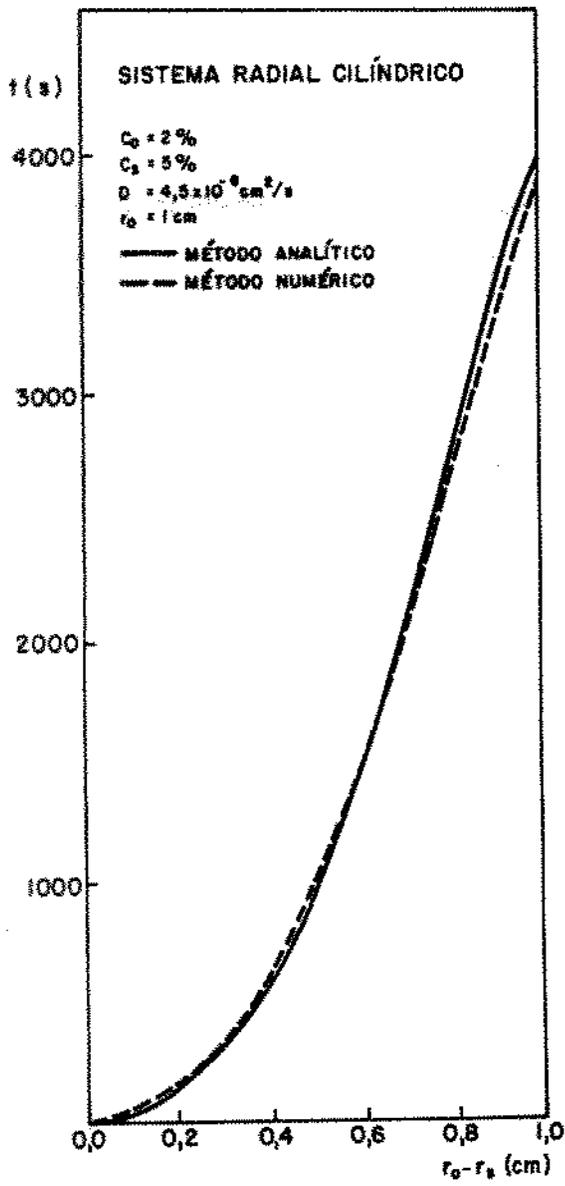


(a)

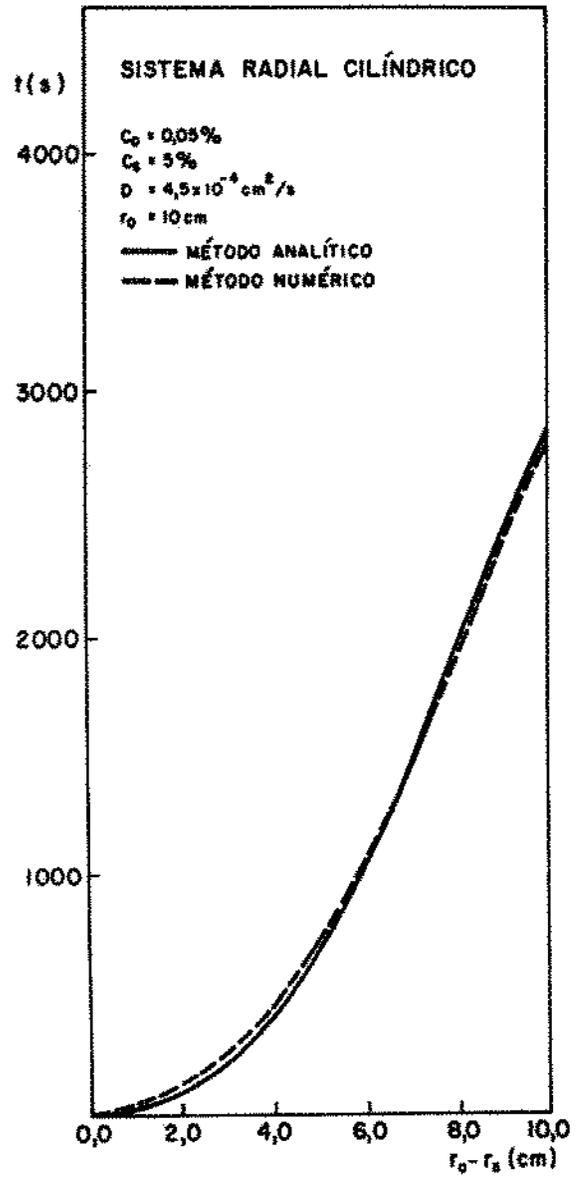


(b)

Figura 4.8 - Comparação entre os resultados da posição da interface de difusão em função do tempo obtidos através do método analítico proposto e do método numérico.

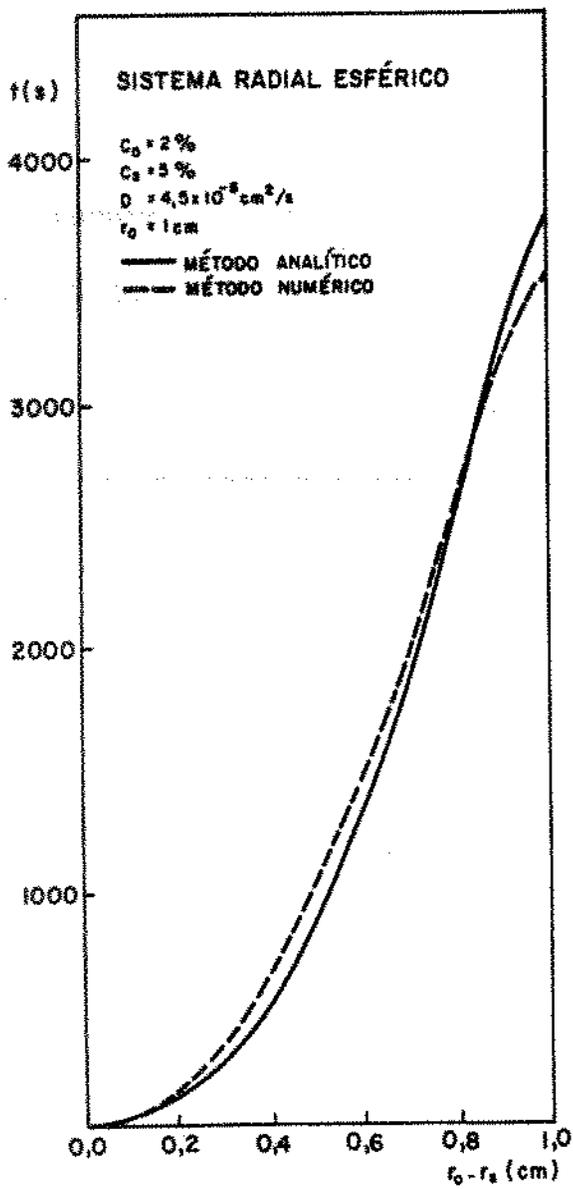


(a)

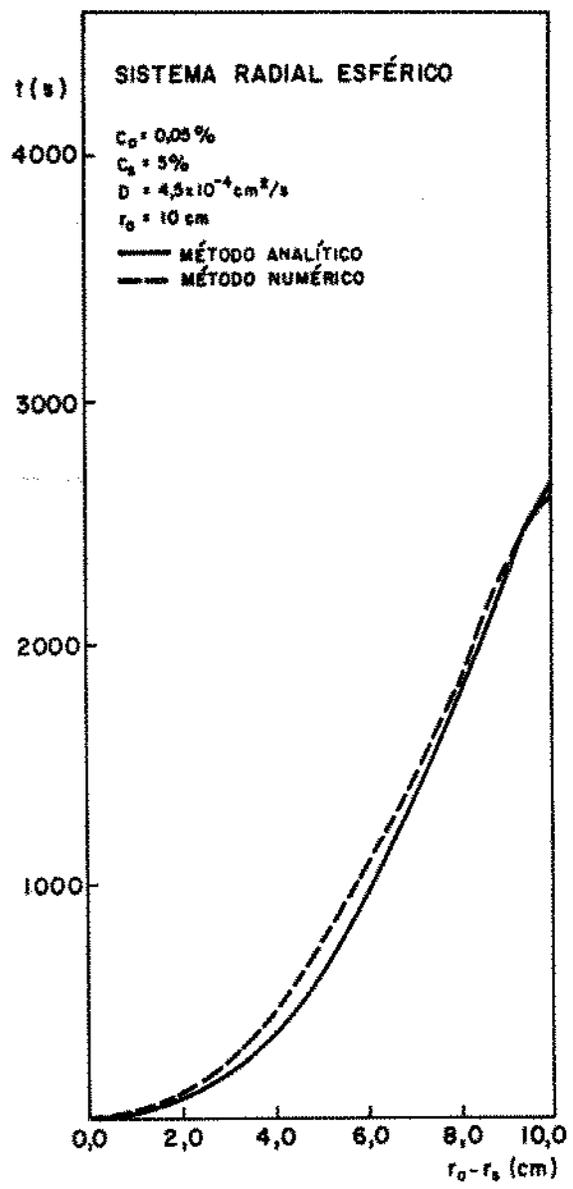


(b)

Figura 4.9 - Comparação entre os resultados da posição da frente de difusão em função do tempo obtidos através do método analítico proposto e do método numérico.

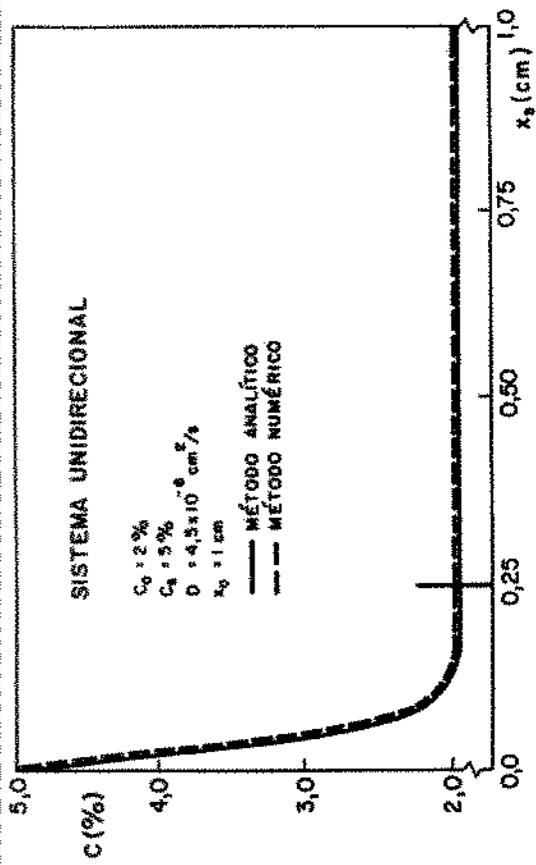


(a)

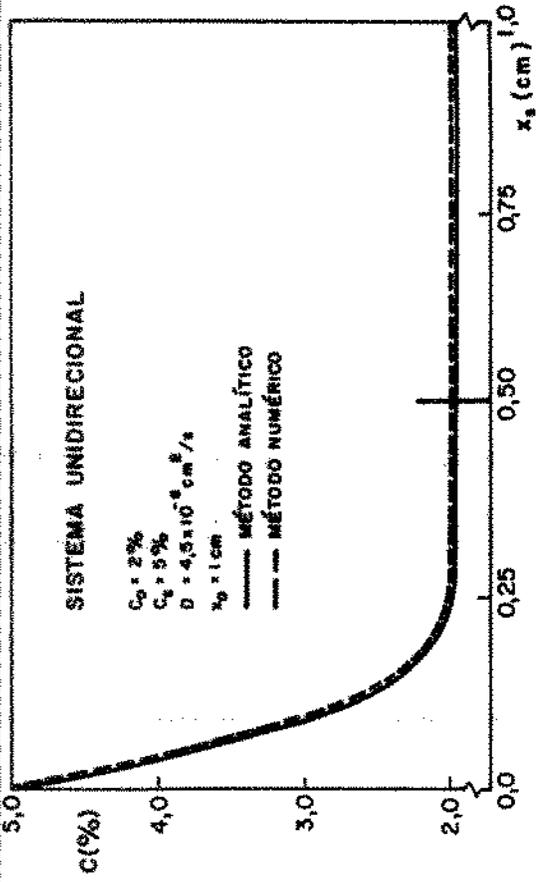


(b)

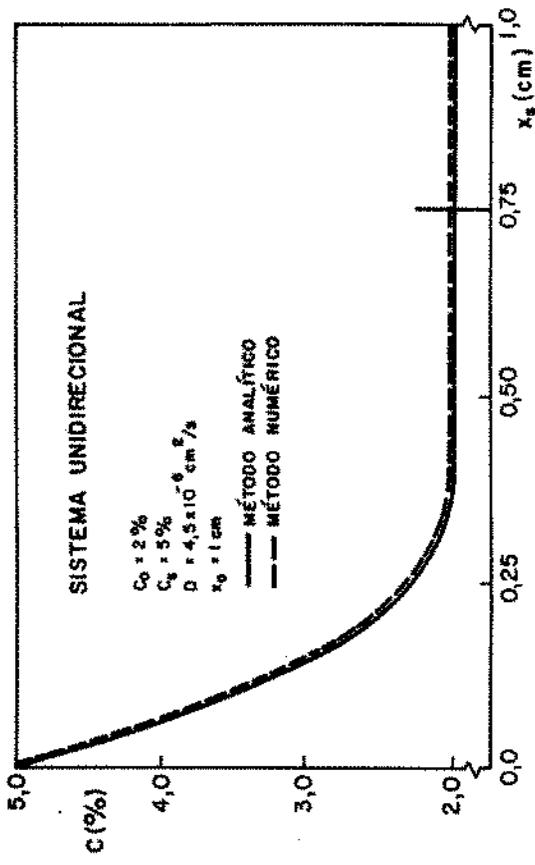
Figura 4.10 – Comparação entre os resultados da posição da interface de difusão em função do tempo obtidos através do método analítico proposto e do método numérico.



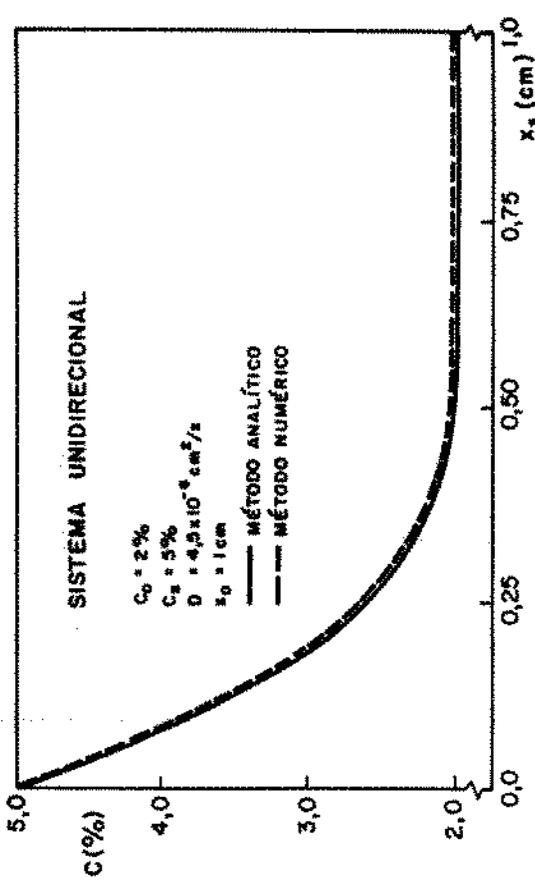
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.11 - Comparação entre os resultados dos perfis de concentrações de soluto em função da posição obtidos através do método analítico proposto e do método numérico.

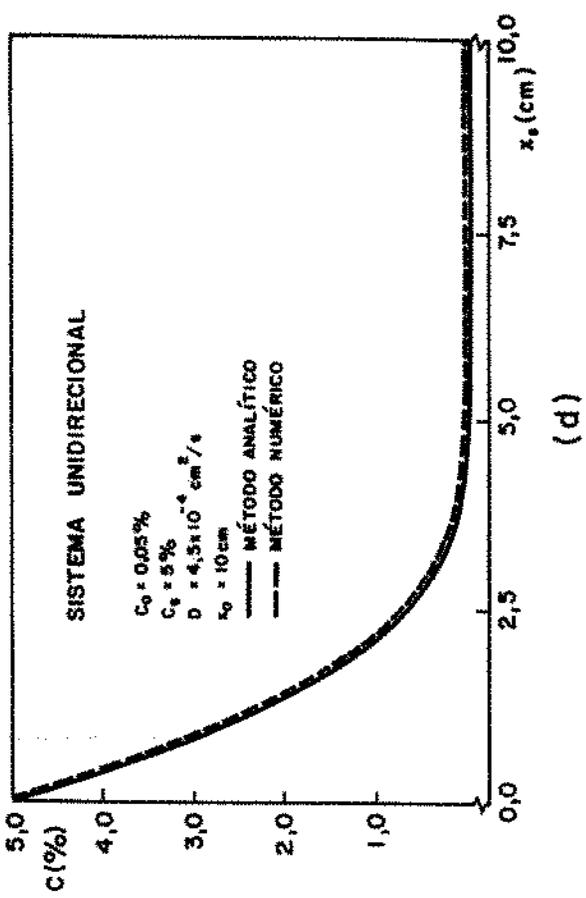
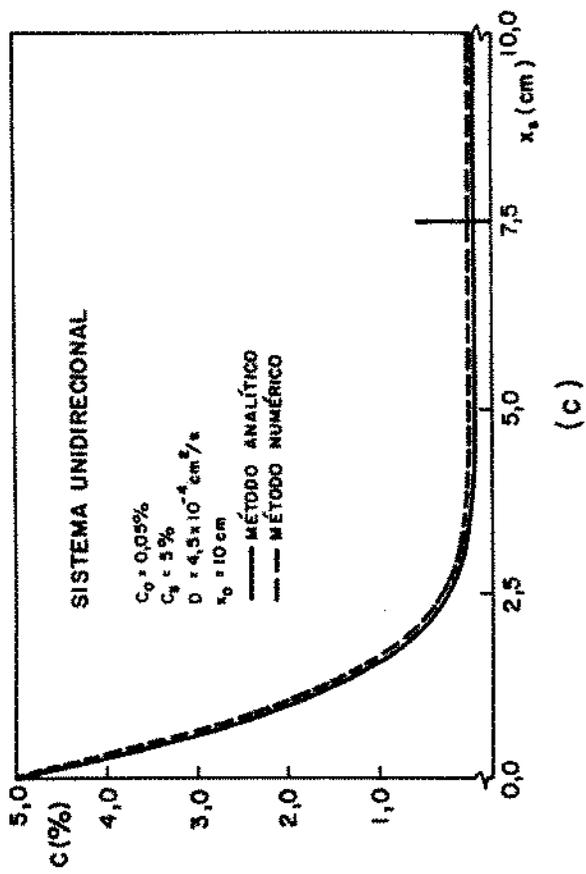
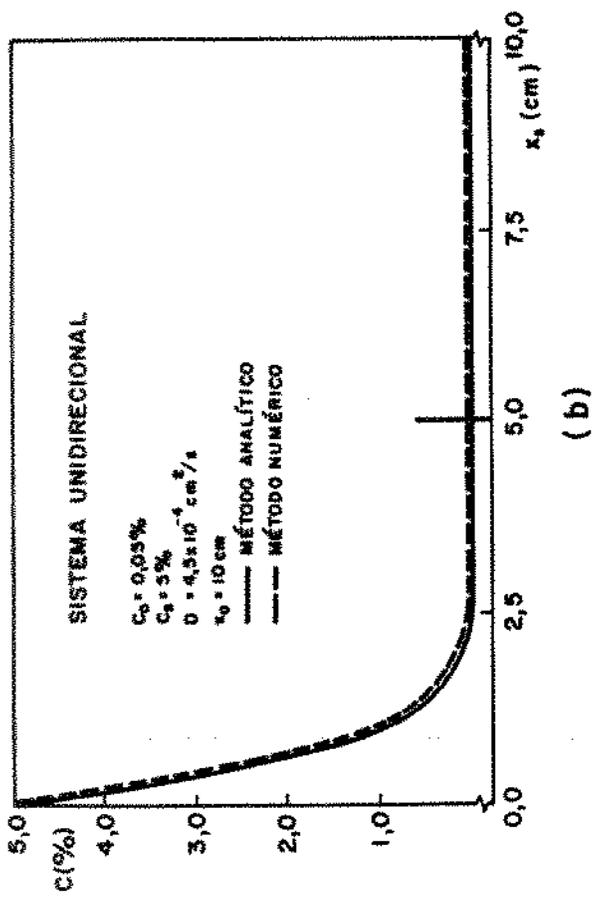
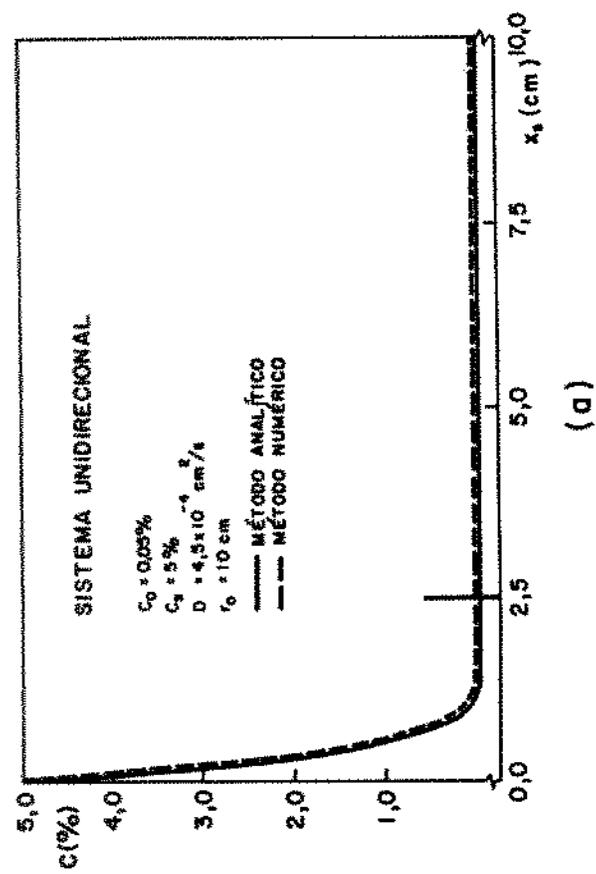


Figura 4.12 - Comparação entre os resultados da distribuição de concentrações de soluto em função da posição obtidos através do método analítico proposto e do método numérico.

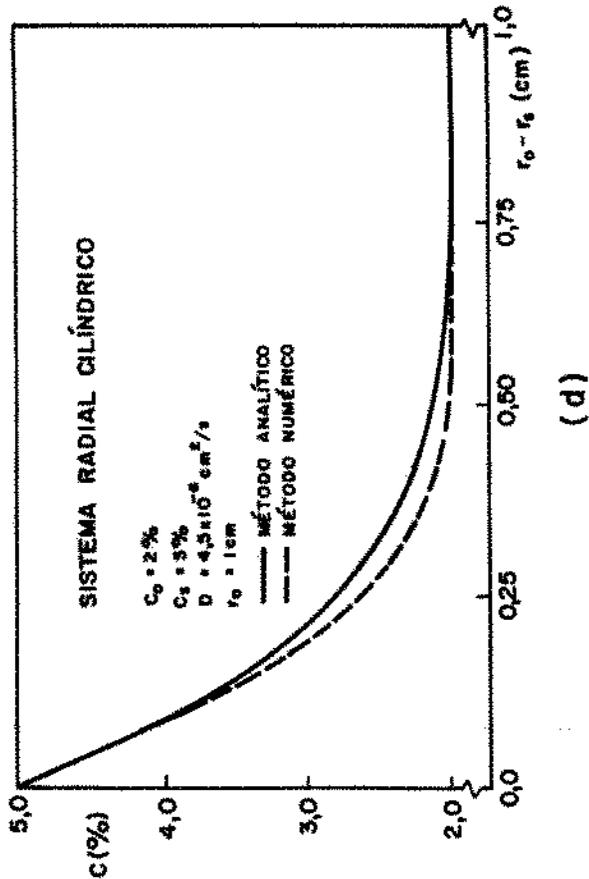
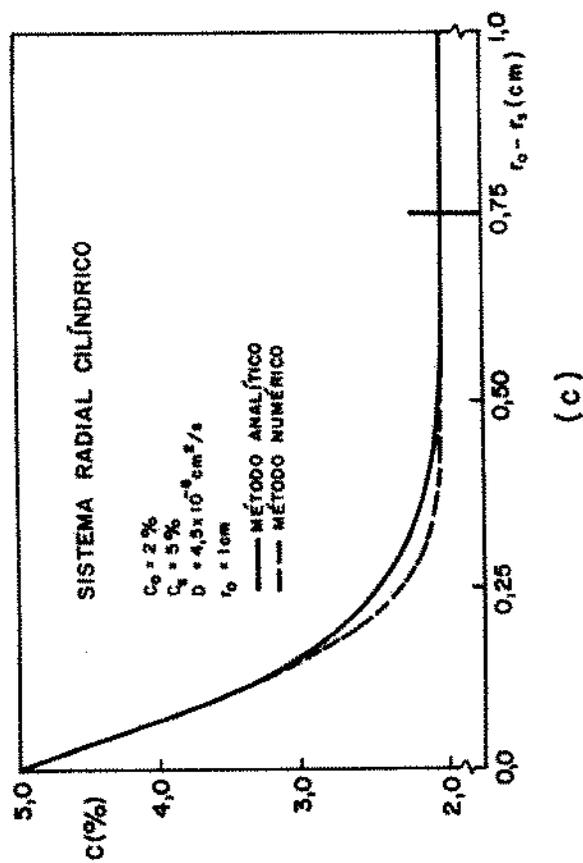
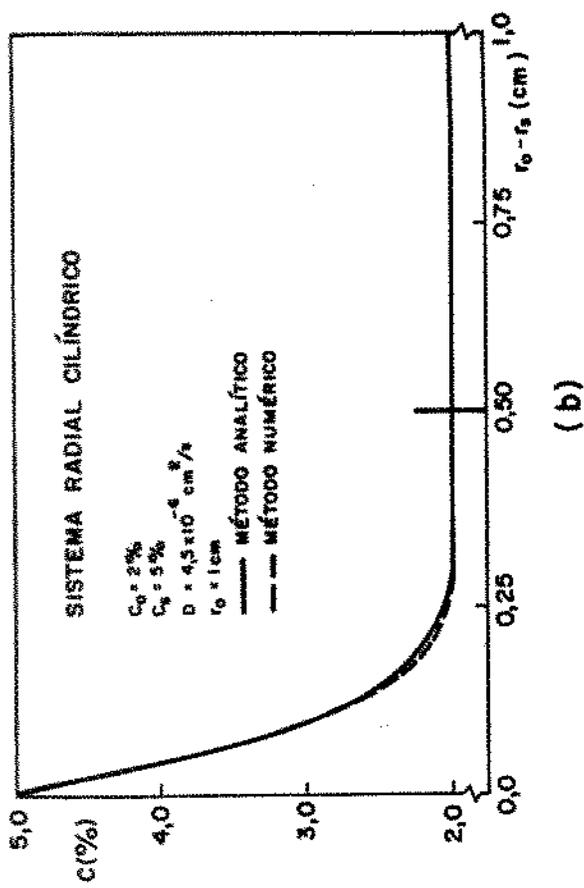
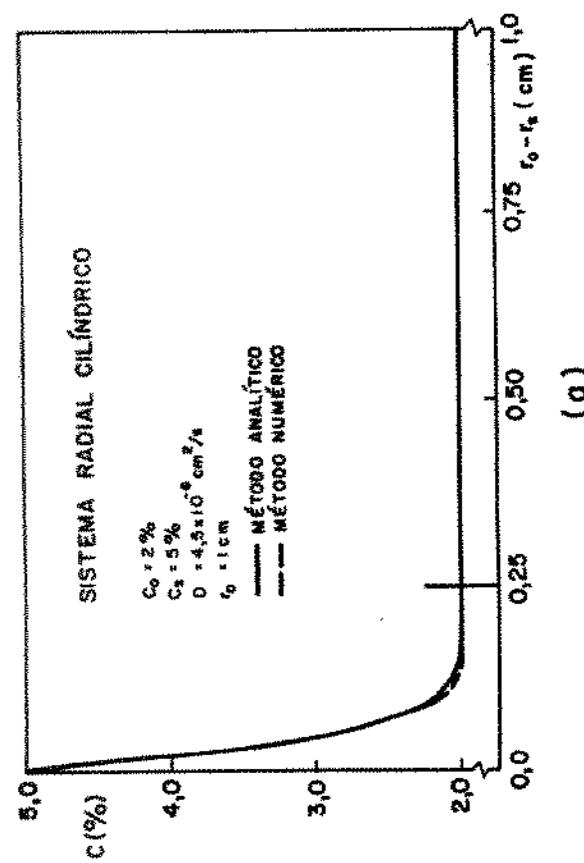


Figura 4.13 - Comparação entre os resultados da variação de concentração de soluto em função da posição obtidos através do método analítico proposto e do método numérico.

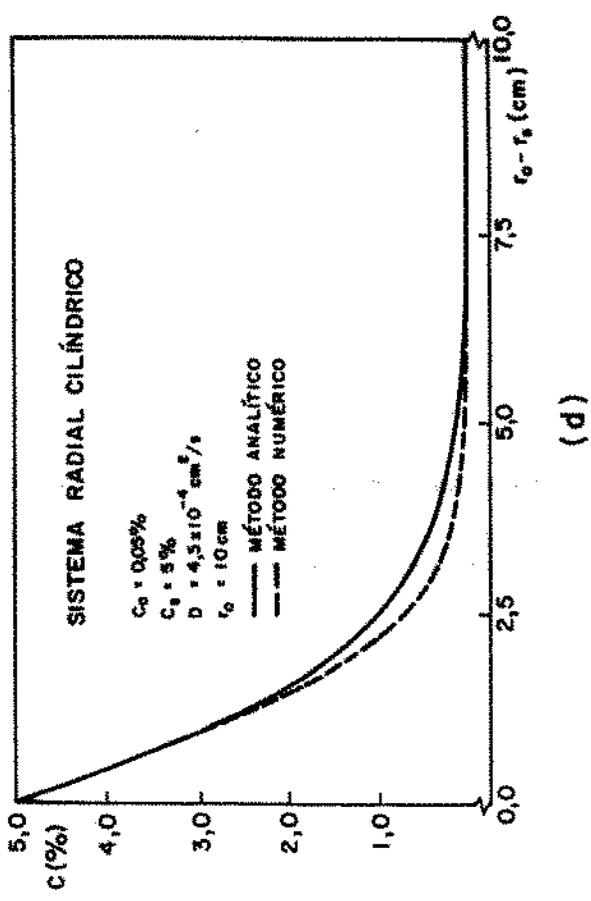
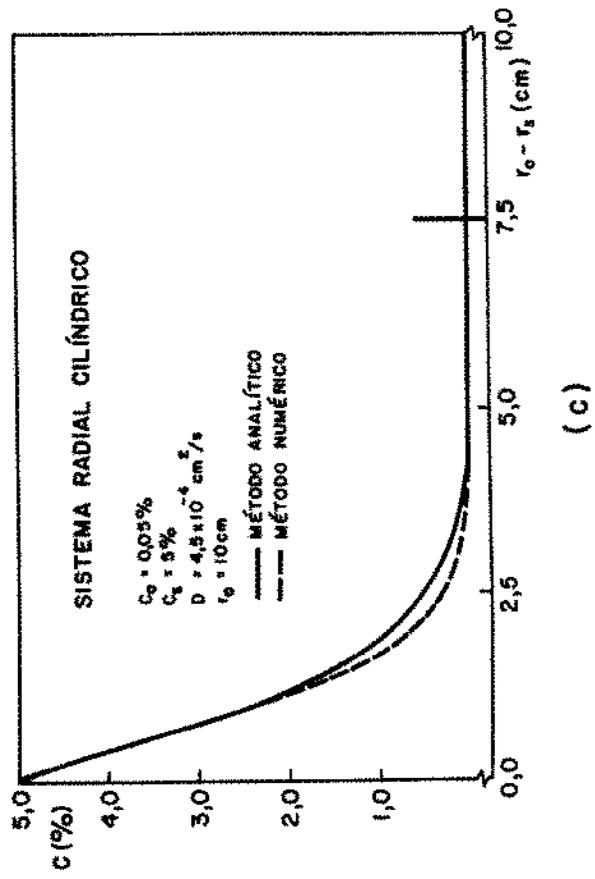
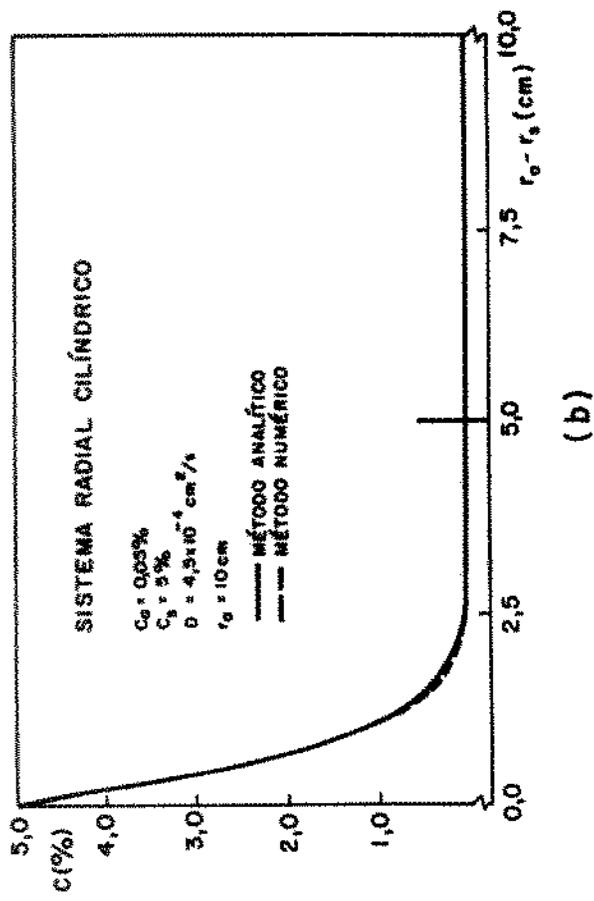
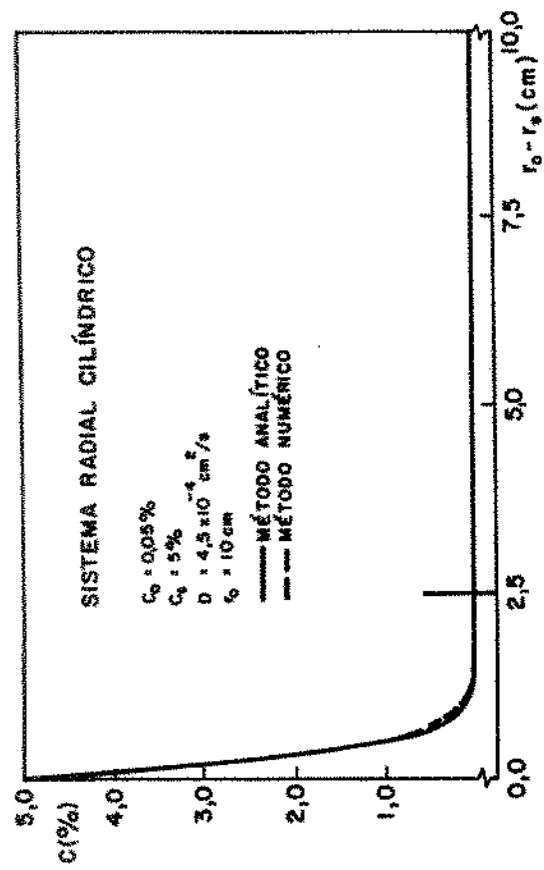


Figura 4.14 - Comparação entre os resultados dos perfis de concentrações de soluto em função da posição obtidos através do método analítico proposto e do método numérico.

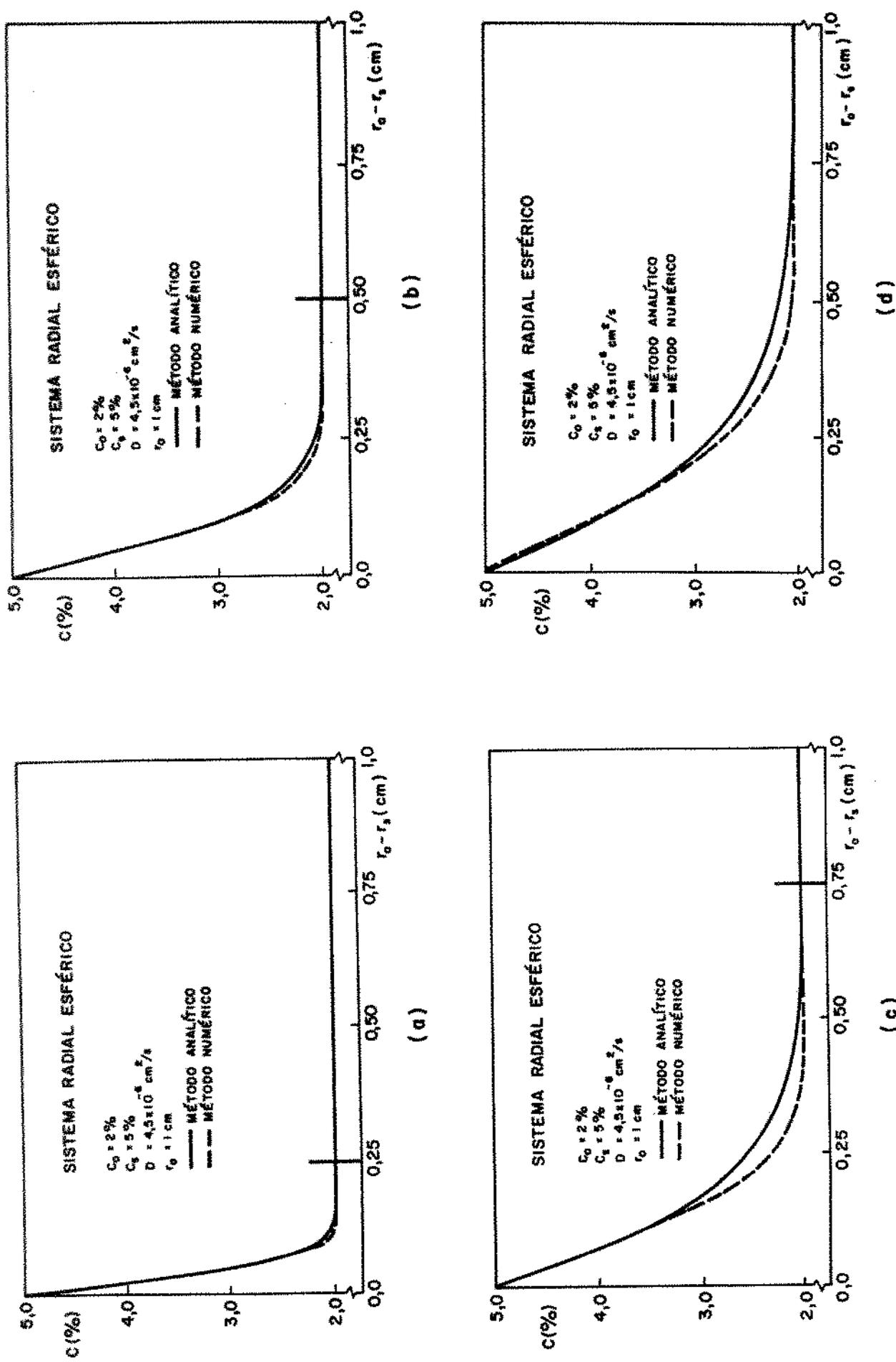


Figura 4.15 - Comparação entre os resultados da distribuição de concentrações de soluto em função da posição obtidos através do método analítico proposto e do método numérico.

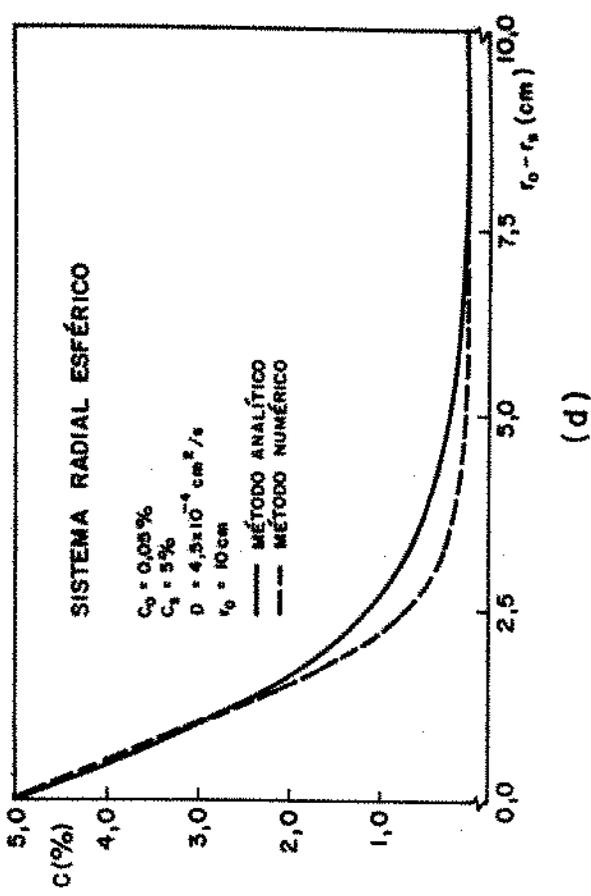
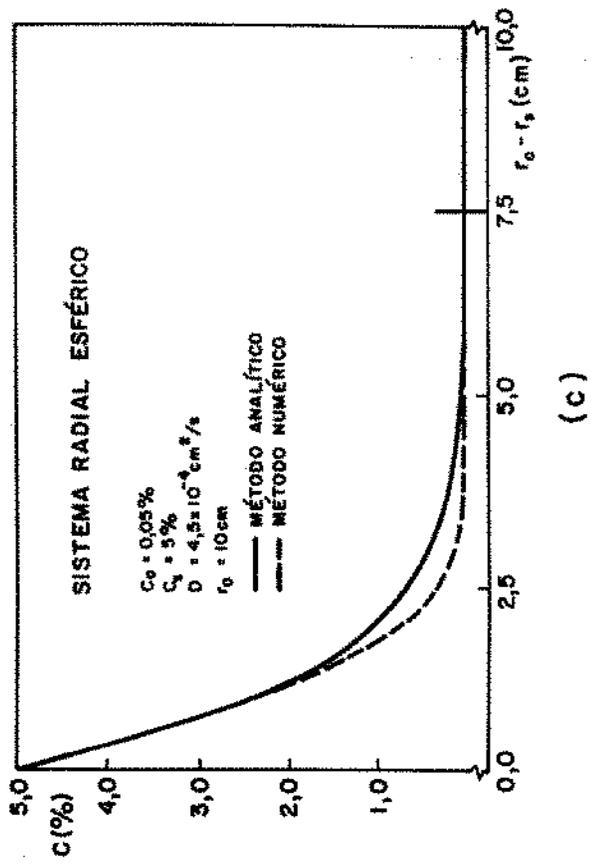
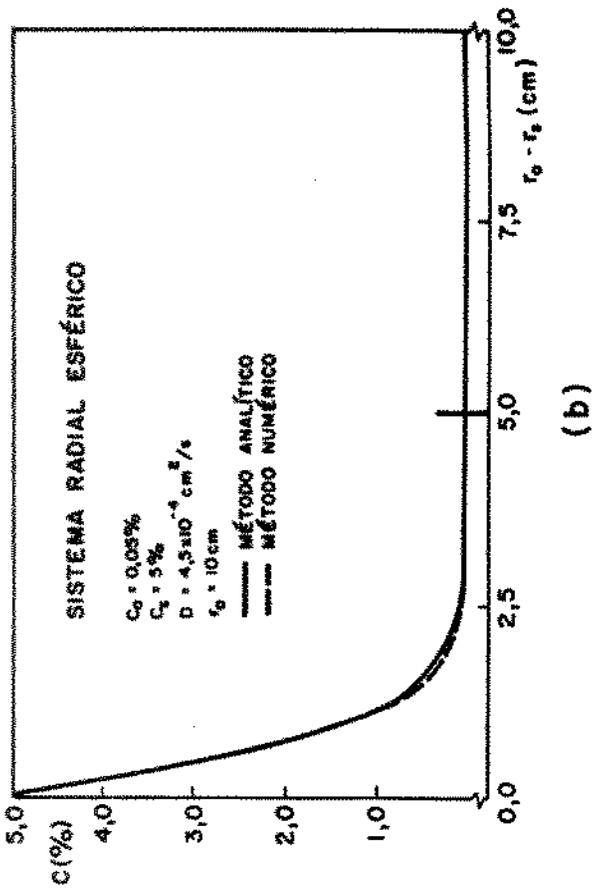
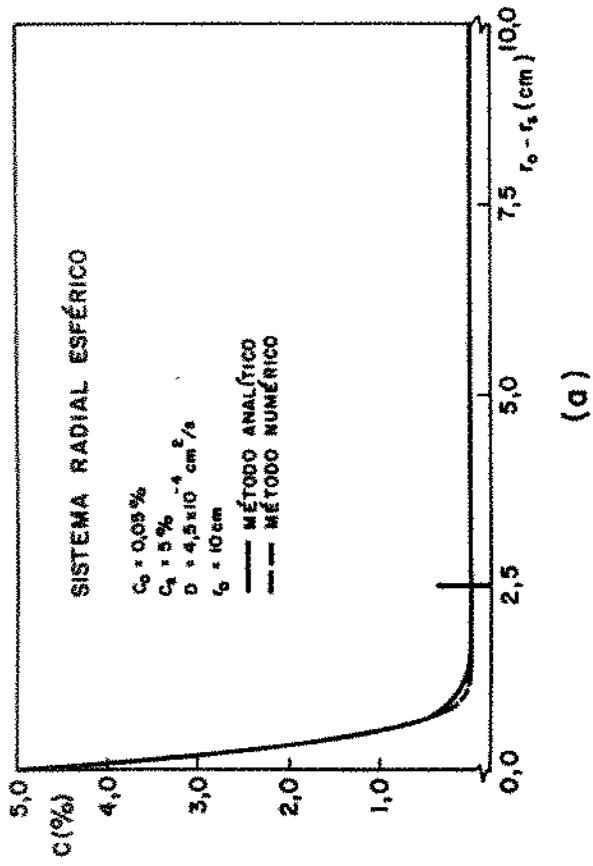


Figura 4.16 - Comparação entre os resultados da variação de concentrações de soluto em função da posição obtidos através do método analítico proposto e do método numérico.

se diferentes valores para a concentração inicial de soluto. Os mesmos foram determinados para espessuras respectivamente iguais a 0,25 cm, 0,50 cm, 0,75 cm e 1 cm. Pode-se notar, igualmente, uma concordância muito boa entre os resultados encontrados, principalmente no caso do sistema unidirecional o que pode ser explicado pelo mesmo motivo citado anteriormente. Por outro lado, a melhor concordância entre os valores analíticos e numéricos observada nos sistemas radiais cilíndrico e esférico no início da difusão atômica indica que os efeitos impostos pela diferença de geometria dos mesmos em relação ao sistema unidirecional são mais acentuados nos instantes finais do processo.

#### 4.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar da boa concordância verificada entre o método analítico e o método numérico, suficiente para comprovar a validade do primeiro, seria interessante também a comparação de resultados do método proposto com resultados experimentais. No entanto, a comparação com valores experimentais tornou-se inviável devido a impossibilidade dos mesmos serem obtidos em placas, cilindros e esferas com espessuras significativas de material submetidas à difusão de soluto uma vez que, em geral na prática, as técnicas experimentais disponíveis não permitem a determinação de medidas precisas a não ser em distâncias muito próximas da superfície. Por outro lado, a comparação com resultados fornecidos por outros métodos analíticos desenvolvidos ficou dificultada pois a maioria destes métodos limita-se a estudar o fenômeno da difusão atômica somente no sistema unidirecional.

## CAPÍTULO 5

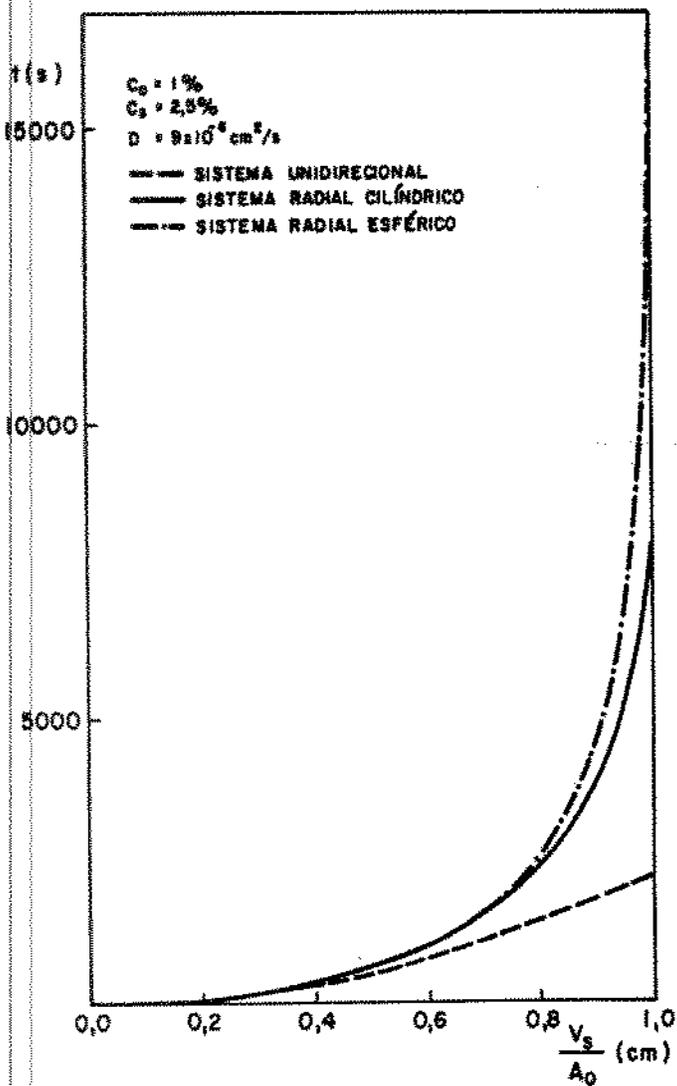
### ESTUDO COMPARATIVO DA DIFUSÃO ATÔMICA NO ESTADO SÓLIDO EM SISTEMAS COM DIFERENTES GEOMETRIAS

Considerando que em casos práticos muitas vezes é necessário levar em conta os efeitos impostos pela curvatura do sólido no fenômeno da difusão atômica, neste capítulo é realizado um estudo comparativo entre os sistemas unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico com o objetivo de analisar a influência da geometria nos tempos e perfis de concentrações de soluto obtidos durante o processo. Tendo em vista a importância do parâmetro  $(V_S/A_O)$ , definido pelo quociente entre o volume de material submetido à difusão de soluto e a área equivalente à sua superfície exposta ao fluxo atômico, inicialmente são apresentados resultados em função do mesmo.

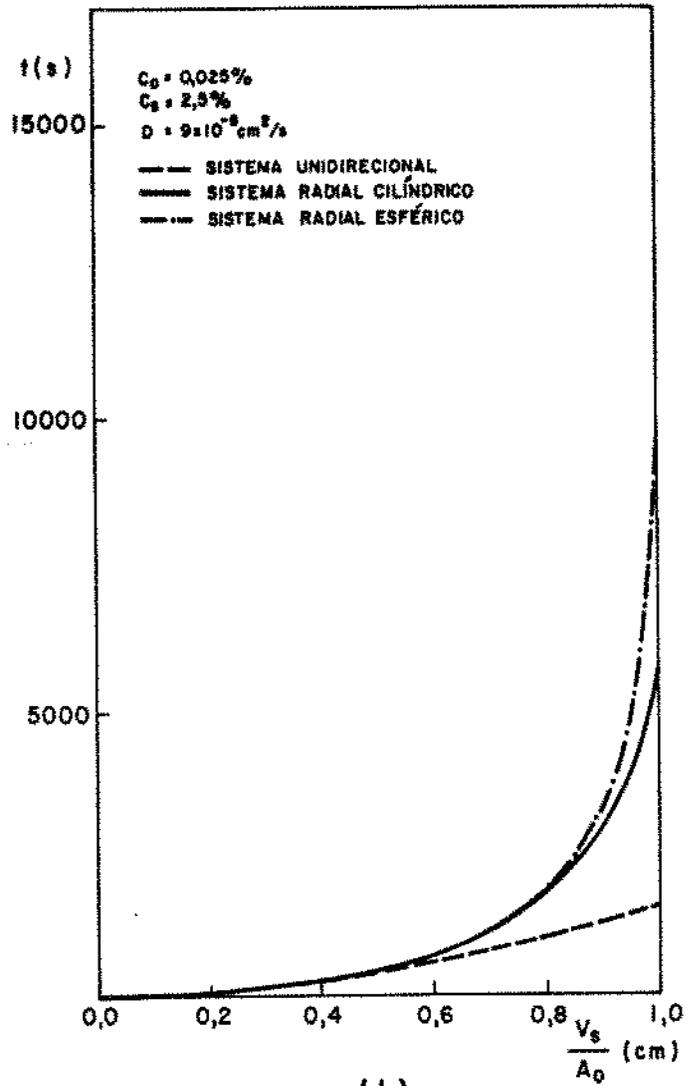
#### 5.1. TEMPOS DE DIFUSÃO ATÔMICA

A Figura 5.1 mostra os resultados da posição da interface de difusão, representada pela relação  $(V_S/A_O)$ , em função do tempo para uma placa, um cilindro e uma esfera a partir de valores para  $C_O$  iguais a 1% e 0,025% admitindo-se  $C_S = 2,5\%$  e  $D = 9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Observa-se que em ambos os casos os tempos são mais elevados na geometria esférica e menos elevados na geometria unidirecional. Este comportamento pode ser justificado por meio da análise da Figura 5.2 que apresenta a variação do parâmetro  $(V_S/A_O)$  em relação à posição da frente de difusão onde verifica-se que para um mesmo valor de  $(V_S/A_O)$  a camada de material sujeita à difusão atômica na esfera é maior que no cilindro que é maior que na placa correspondente.

Na Figura 5.3 são mostrados os resultados da posição da interface de difusão, medida a partir da superfície, em função do tempo em sistemas com dimensões equivalentes, ou seja, unidirecional com comprimento igual a 1 cm no qual o fluxo atômico penetra através de somente uma das faces e radiais cilíndrico e esférico com raios iguais a 1 cm para os mesmos valores de  $C_O$ ,  $C_S$  e  $D$  utilizados anteriormente. Nota-se neste caso um comportamento inverso daquele observado quando os tempos são determinados em



(a)



(b)

Figura 5.1 – Resultados da posição da interface de difusão em função do tempo.

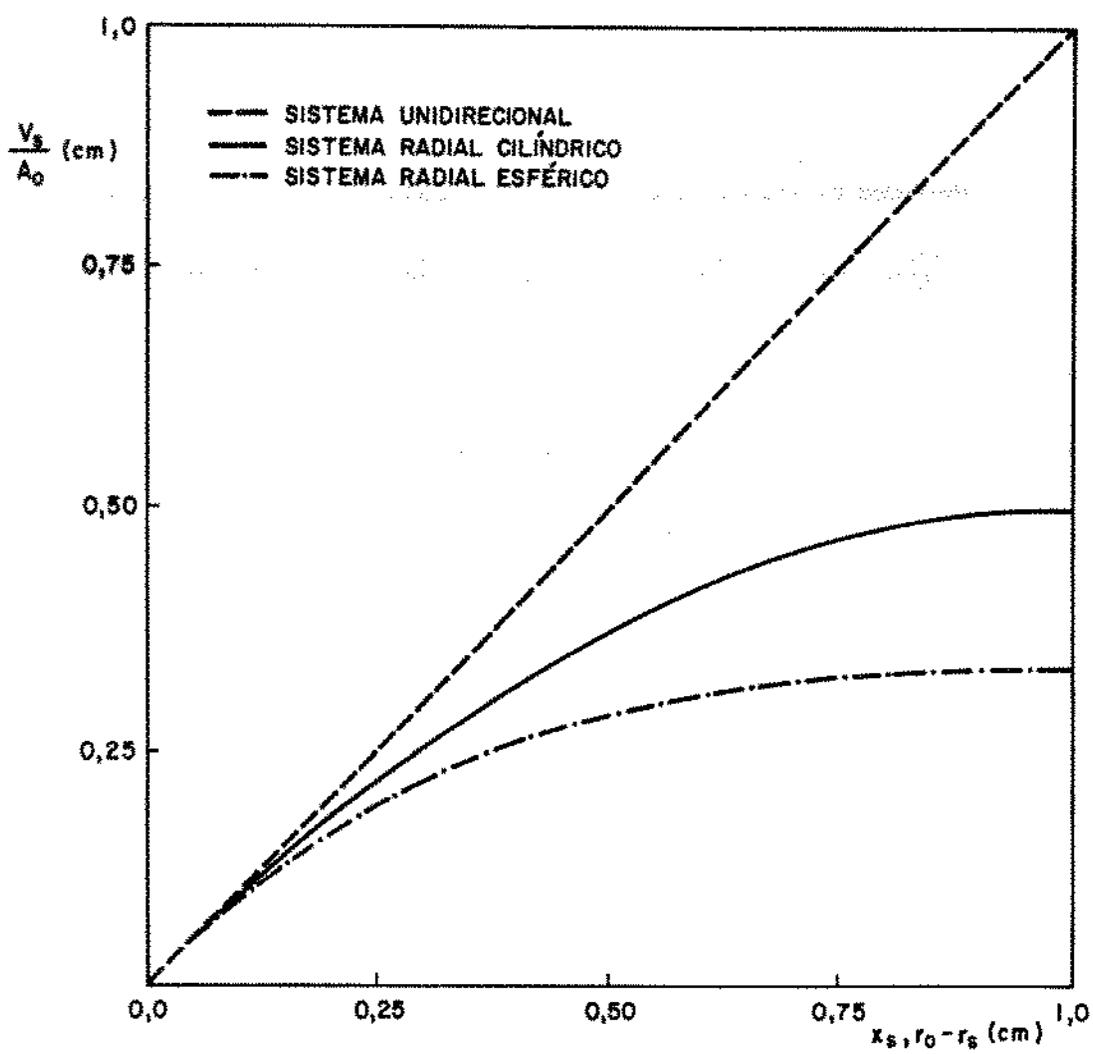
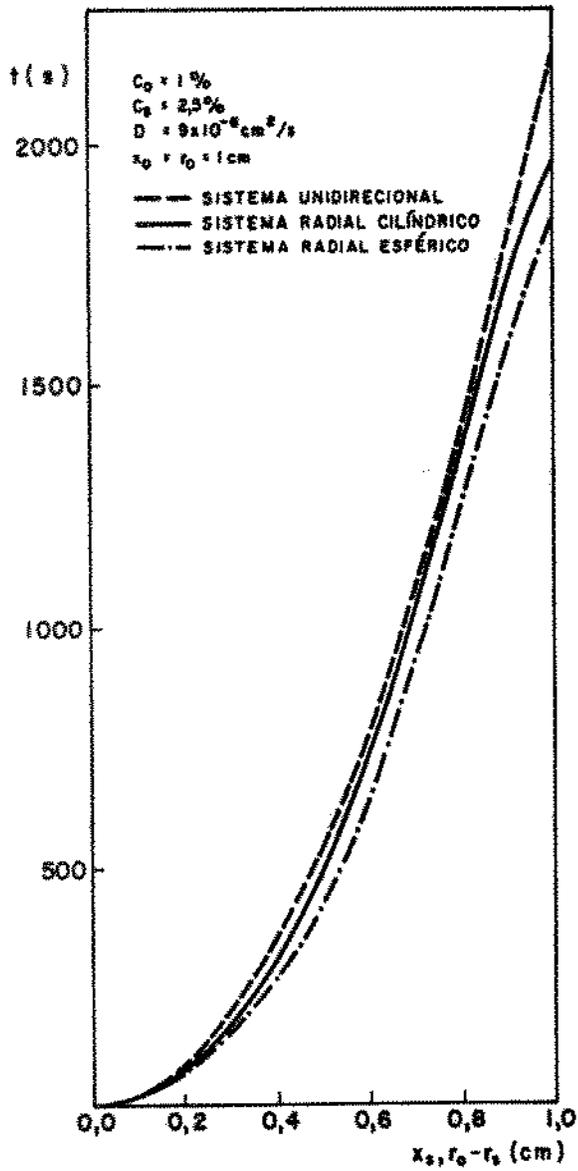
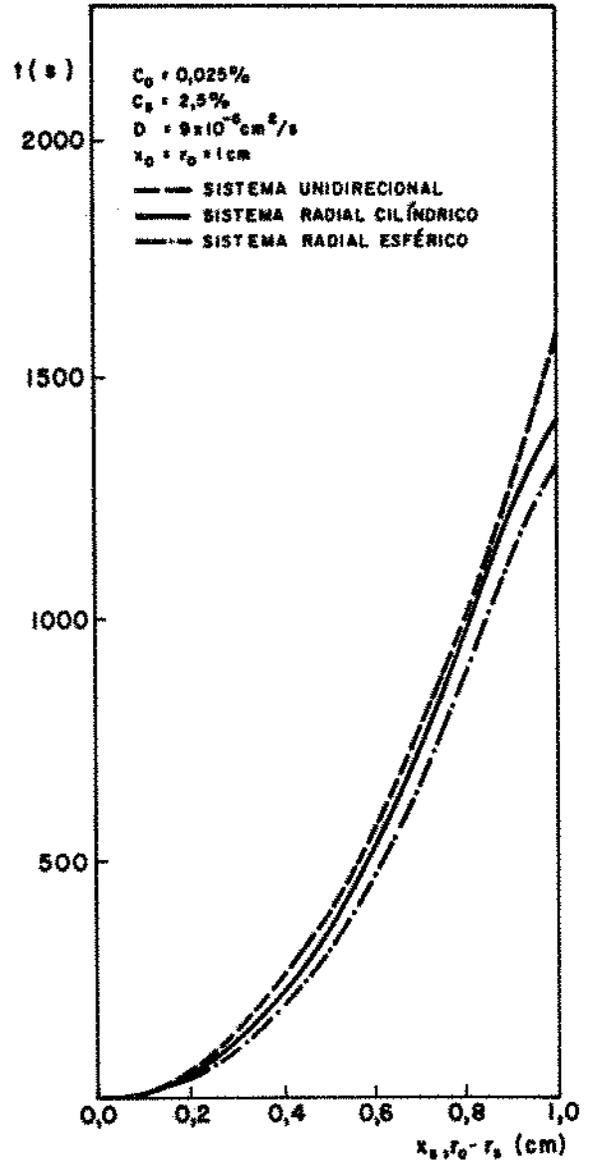


Figura 5.2 - Variação do parâmetro ( $V_s/A_0$ ) em relação à posição da frente de difusão.



(a)



(b)

Figura 5.3 - Resultados da posição da interface de difusão em função do tempo.

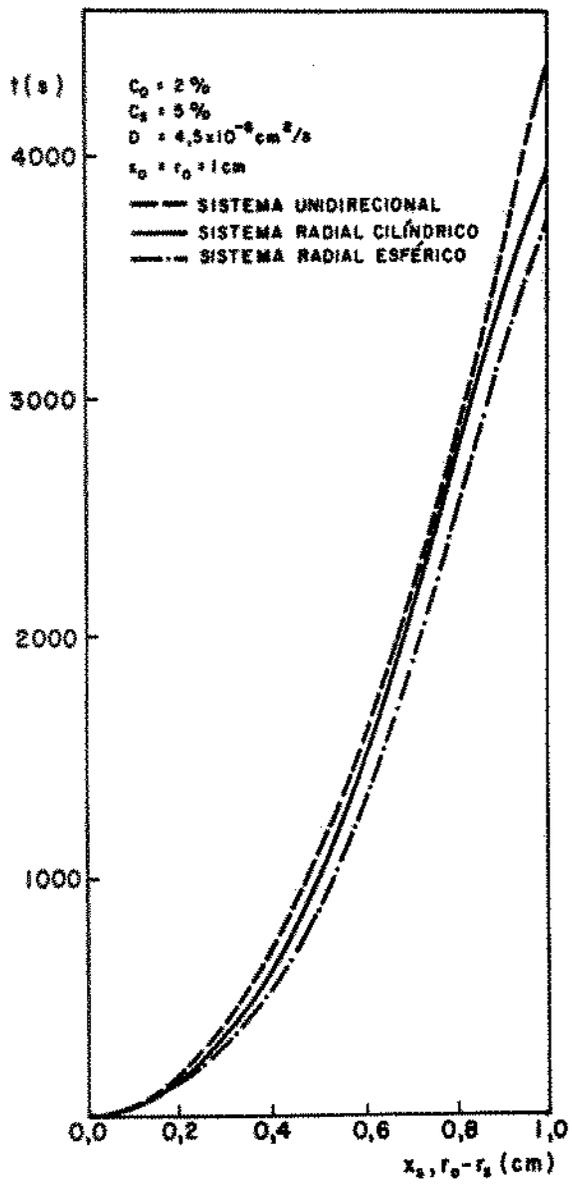
relação à posição da frente de difusão em sistemas com um mesmo ( $V_s/A_0$ ) final, isto é, os tempos são mais elevados no sistema unidirecional e menos elevados no sistema radial esférico. Este fato pode ser explicado através dos seguintes motivos:

- (a) O fluxo atômico convergente dos sistemas radiais cilíndrico e esférico é mais eficiente que o fluxo atômico do sistema unidirecional.
- (b) O volume de material não afetado pela difusão atômica diminui mais rapidamente no cilindro e na esfera do que na placa.

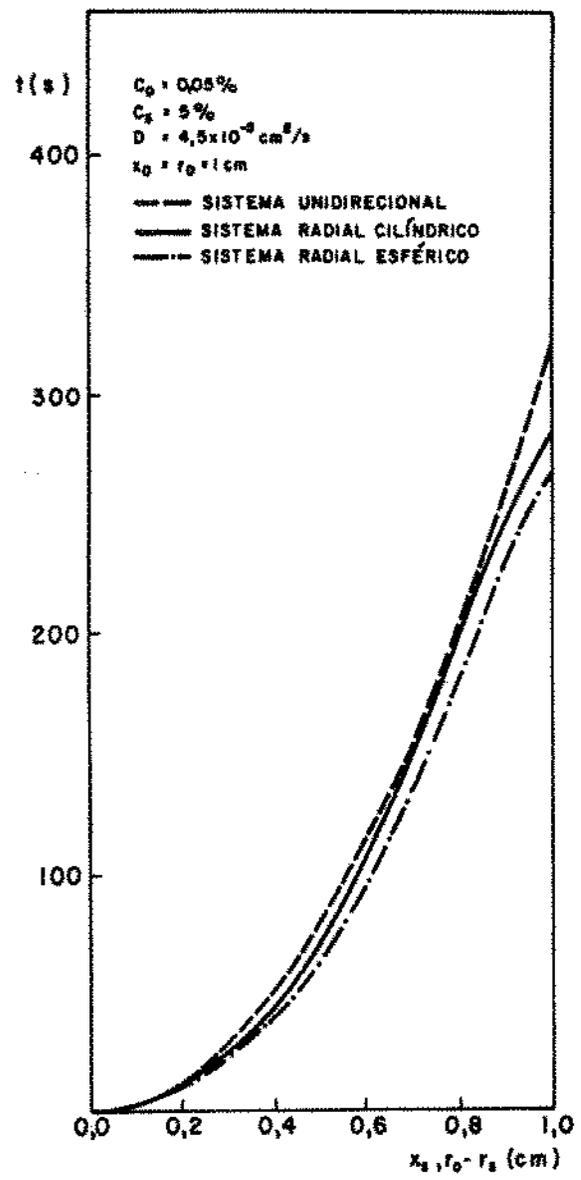
Comparando-se os tempos alcançados em um mesmo sistema pode-se verificar que os mesmos são maiores quando  $C_0 = 1\%$  o que é justificado pelo valor menos elevado da constante  $\lambda$ , que representa a relação entre  $C_s$  e  $C_0$ , neste caso igual a dois e meio.

A Figura 5.4 apresenta a variação da posição da interface de difusão em função do tempo em sistemas com dimensões equivalentes para valores de  $C_0$  iguais a 2% e 0,05% adotando-se  $C_s = 5\%$  e um coeficiente de difusão respectivamente duas vezes menor e cinco vezes maior que o inicial. Nestas condições nota-se que os tempos encontrados são, pela ordem, duas vezes mais elevados e cinco vezes menos elevados que os anteriores o que demonstra que, supondo-se uma mesma posição atingida pela frente de difusão, os tempos obtidos são inversamente proporcionais aos coeficientes de difusão admitidos. A fim de facilitar o estudo dos resultados, nas Figuras 5.3.(a) e 5.4.(a) assim como nas Figuras 5.3.(b) e 5.4.(b) são considerados respectivamente os mesmos valores para a constante  $\lambda$ .

A Figura 5.5 mostra os tempos necessários para que a interface de difusão alcance a posição correspondente ao final de placas e aos centros de cilindros e esferas equivalentes com diferentes comprimentos e raios para  $D = 6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  mantendo-se iguais os valores dos demais parâmetros. Pode-se observar que, mantida a equivalência entre o comprimento da placa e os raios do cilindro e da esfera, os tempos são maiores na placa e menores na esfera. Analisando-se os tempos de difusão de um mesmo sistema verifica-se que estes são mais elevados quando a concentração inicial de soluto no material apresenta um maior valor o que é explicado pelo mesmo motivo citado anteriormente.

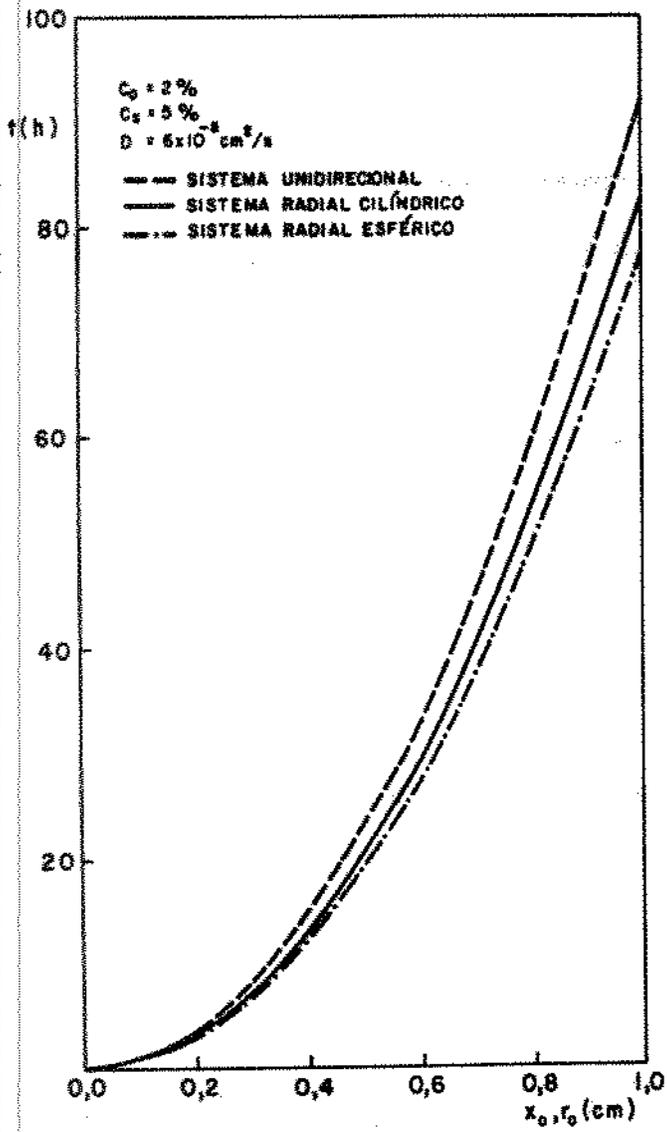


(a)

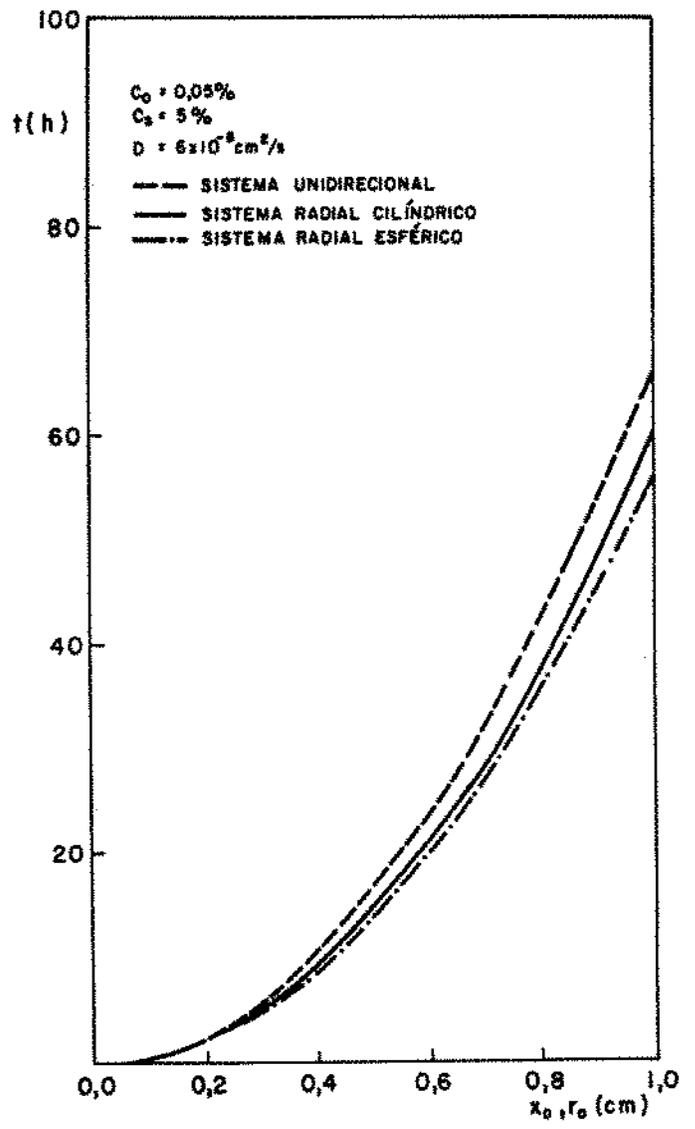


(b)

Figura 5.4 – Resultados da posição da frente de difusão em função do tempo.



(a)



(b)

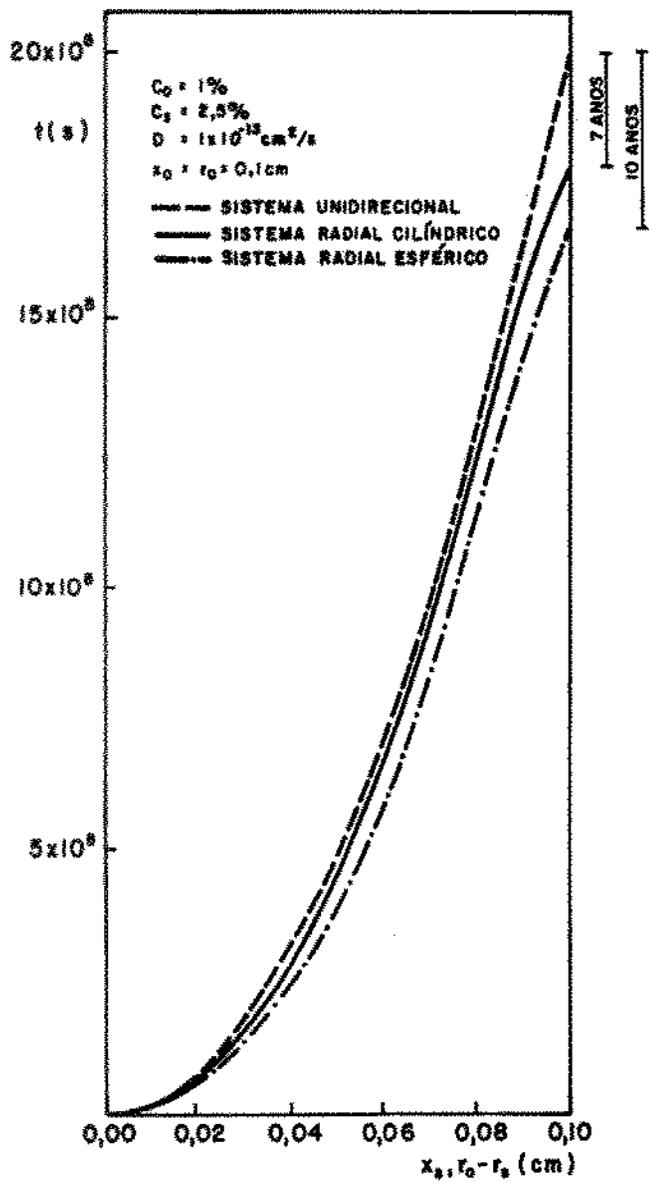
Figura 5.5 - Resultados dos tempos de difusão atômica em placas com diferentes comprimentos ( $x_0$ ) e cilindros e esferas com diferentes raios ( $r_0$ ).

É importante ressaltar que os tempos para as geometrias estudadas foram determinados a partir de valores relativamente elevados atribuídos ao coeficiente de difusão pois, muitas vezes na prática, o mesmo assume valores numéricos com potências inferiores a  $10^{-15}$  que proporcionam consideráveis diferenças entre os tempos de difusão atômica obtidos para os sistemas analisados conforme pode ser comprovado através dos resultados da posição da frente de difusão em função do tempo apresentados na Figura 5.6. Estas diferenças de tempo são importantes, por exemplo, no dimensionamento de revestimentos protetores levando-se em conta o tempo de contaminação por parte de algum elemento que difunda em seu interior, o que será estudado no próximo capítulo.

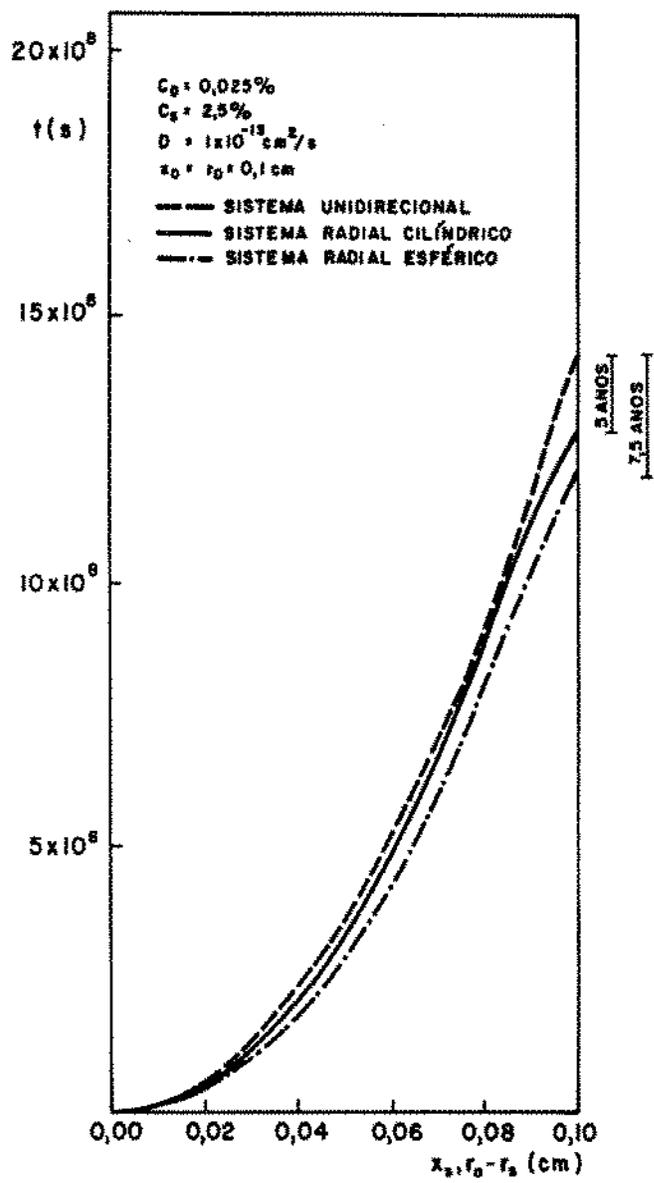
## 5.2. DISTRIBUIÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DE SOLUTO

A Figura 5.7 mostra os perfis de concentrações de soluto em função da posição, representada pela relação  $(V_S/A_O)$ , para uma placa, um cilindro e uma esfera a partir de valores para  $C_S$  iguais a 3% e 5% adotando-se  $C_O = 2\%$  e  $D = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Os mesmos foram determinados supondo-se um tempo de difusão igual ao tempo necessário para que a interface de difusão atingisse a posição correspondente ao final da placa quando  $C_O = 2\%$  e  $C_S = 5\%$ . Considerando-se um mesmo sistema pode-se notar que a camada de material em que ocorreu difusão atômica é maior quando  $C_S = 5\%$  o que é justificado pelo valor mais elevado da constante  $\lambda$ , isto é, admitindo-se um mesmo intervalo de tempo a camada de material submetida à difusão atômica em um mesmo sistema é diretamente proporcional ao valor de  $\lambda$ . Observa-se também que para uma mesma relação  $(V_S/A_O)$  de material a concentração do elemento que difunde é mais elevada quando  $C_S = 5\%$ . Analisando-se simultaneamente as três geometrias verifica-se que, tanto para  $C_S = 5\%$  como para  $C_S = 3\%$ , a diferença percentual entre as camadas de material afetadas pelo fenômeno na placa e no cilindro é superior a 20% de  $(V_S/A_O)$  sendo que no caso do cilindro e da esfera esta diferença torna-se muito menor o que pode ser explicado por meio da análise da Figura 5.1 onde nota-se que para um tempo de difusão igual ao observado na placa os valores da relação  $(V_S/A_O)$  são elevados na mesma e muito próximos entre si no cilindro e na esfera.

A Figura 5.8 apresenta a variação final de concentrações de soluto em



(a)



(b)

Figura 5.6 – Resultados da posição da interface de difusão em função do tempo.

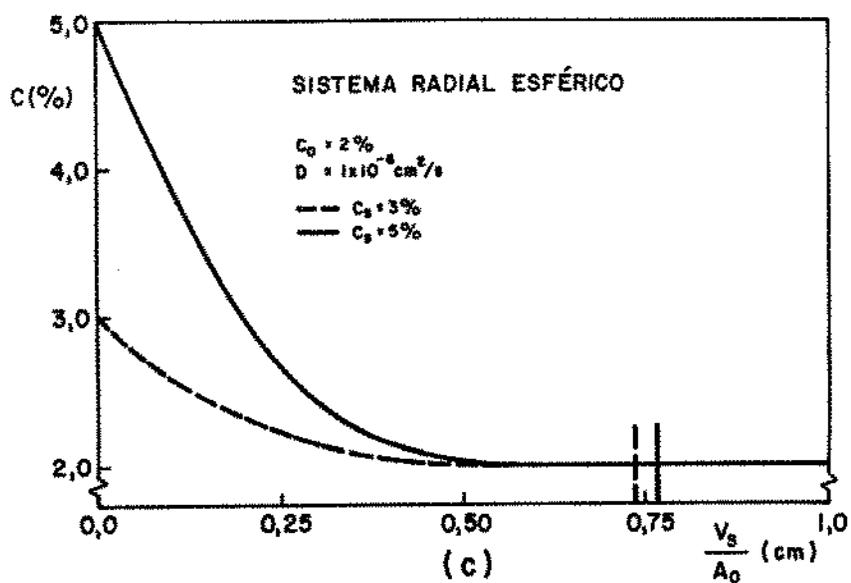
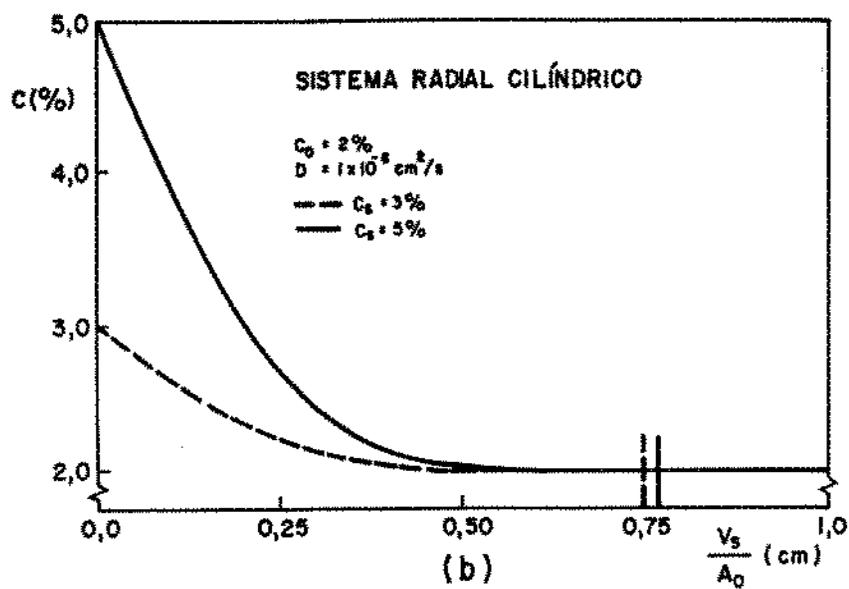
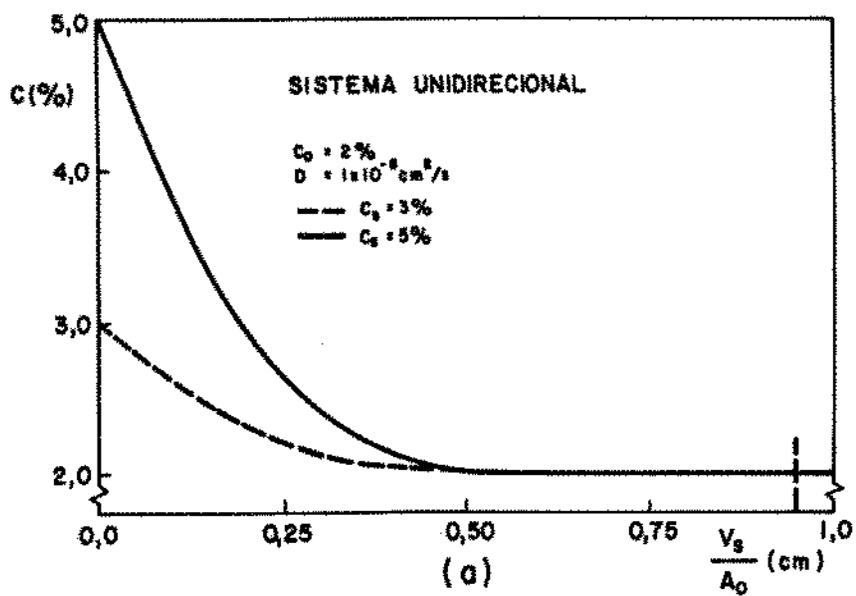


Figura 5.7 – Resultados dos perfis de concentrações de soluto em função da relação ( $V_s/A_0$ ) para diferentes valores da concentração de soluto na superfície do material.

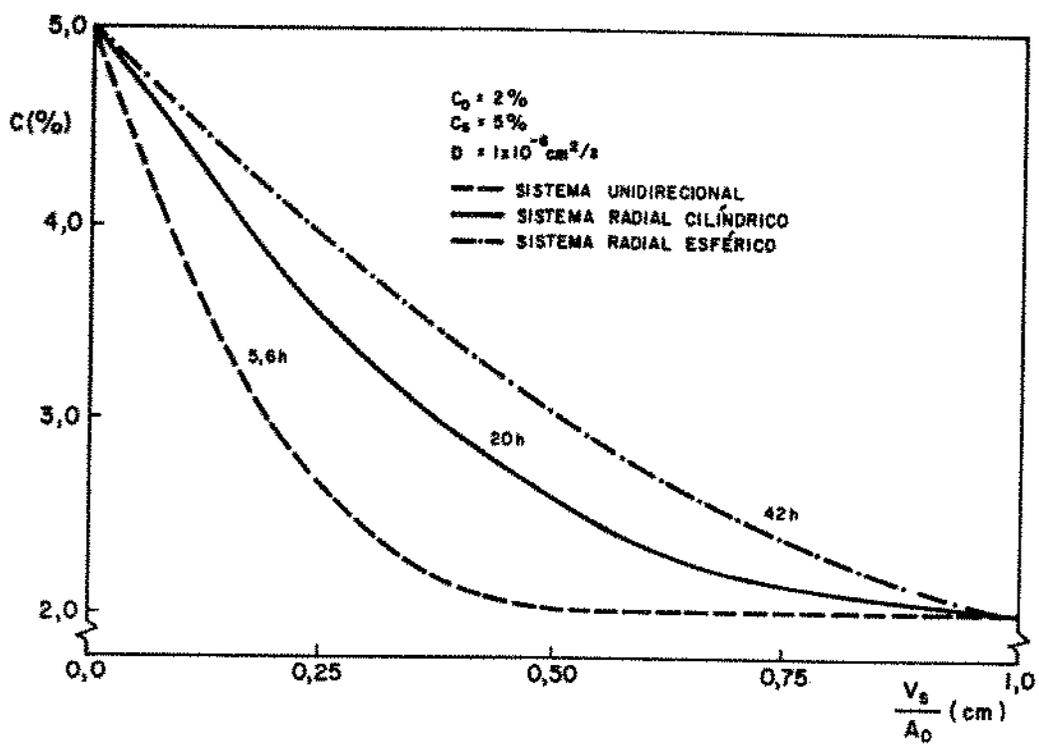


Figura 5.8 – Resultados da distribuição final de concentrações de soluto em função da relação  $(V_s/A_0)$ .

função da relação ( $V_S/A_O$ ) nas geometrias estudadas para uma  $C_S = 5\%$  e os mesmos valores anteriores de  $C_O$  e  $D$ . A comparação dos resultados permite concluir que os tempos de difusão são maiores no sistema radial esférico e menores no sistema unidirecional. Verifica-se também que para uma mesma relação ( $V_S/A_O$ ) de material a concentração do elemento que difunde é mais elevada no sistema radial esférico e menos elevada no sistema unidirecional.

Na Figura 5.9 é mostrada a distribuição final de concentrações de soluto em função da relação ( $V_S/A_O$ ) nos sistemas analisados adotando-se um coeficiente de difusão duas vezes maior que o inicial, mantendo-se iguais os valores dos demais parâmetros. Nestas condições pode-se notar que para se obter os mesmos perfis de concentrações de soluto determinados anteriormente, os tempos de difusão necessários são duas vezes menores.

Na Figura 5.10 é apresentada a variação de concentrações de soluto em relação à posição em sistemas com dimensões equivalentes, ou seja, unidirecional com comprimento igual a 1 cm no qual o fluxo atômico penetra através de somente uma das faces e radiais cilíndrico e esférico com raios iguais a 1 cm a partir de valores para  $C_S$  iguais a 3% e 5% supondo-se  $C_O = 2\%$  e  $D = 1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ . A mesma foi obtida levando-se em conta um tempo de difusão igual ao tempo necessário para que a frente de difusão atingisse a posição correspondente ao centro da esfera quando  $C_O = 2\%$  e  $C_S = 5\%$ . Considerando-se um mesmo sistema observa-se que a espessura de material sujeita à difusão atômica é maior quando  $C_S = 5\%$ , o que pode ser justificado pelo mesmo motivo citado anteriormente, sendo que a diferença entre as espessuras alcançadas é menos acentuada no sistema unidirecional. Pode-se verificar também que para uma mesma camada de material a concentração do elemento que difunde é mais elevada igualmente quando  $C_S = 5\%$ . Comparando-se simultaneamente as três geometrias nota-se, tanto para  $C_S = 3\%$  como para  $C_S = 5\%$ , um comportamento inverso daquele observado quando a distribuição de concentrações é determinada em função da posição em sistemas com uma mesma relação ( $V_S/A_O$ ) final, isto é, a camada de material onde ocorreu o fenômeno é maior no sistema radial esférico e menor no sistema unidirecional.

A Figura 5.11 mostra os perfis de concentrações de soluto em função da posição em sistemas com dimensões equivalentes admitindo-se  $C_S = 5\%$  e os mesmos valores anteriores de  $C_O$  e  $D$ . Os mesmos foram obtidos supondo-se

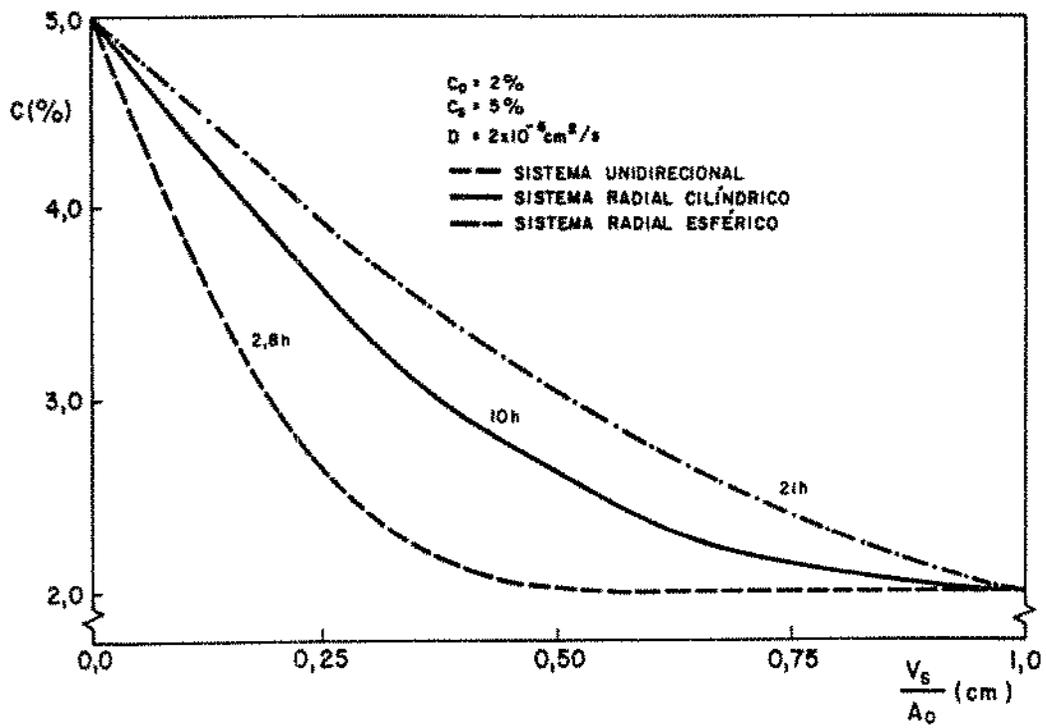


Figura 5.9 – Resultados da variação final de concentrações de soluto em função da relação ( $V_S/A_0$ ) para um coeficiente de difusão duas vezes maior que o anterior.

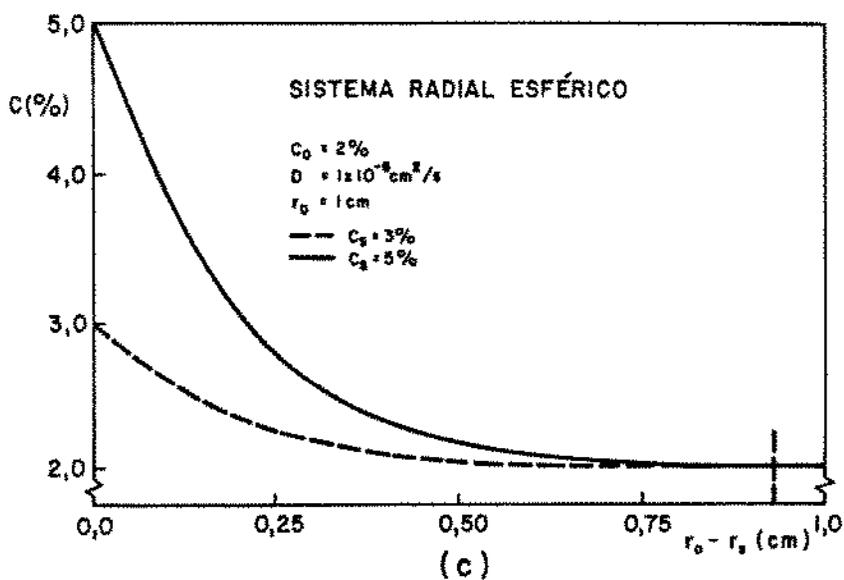
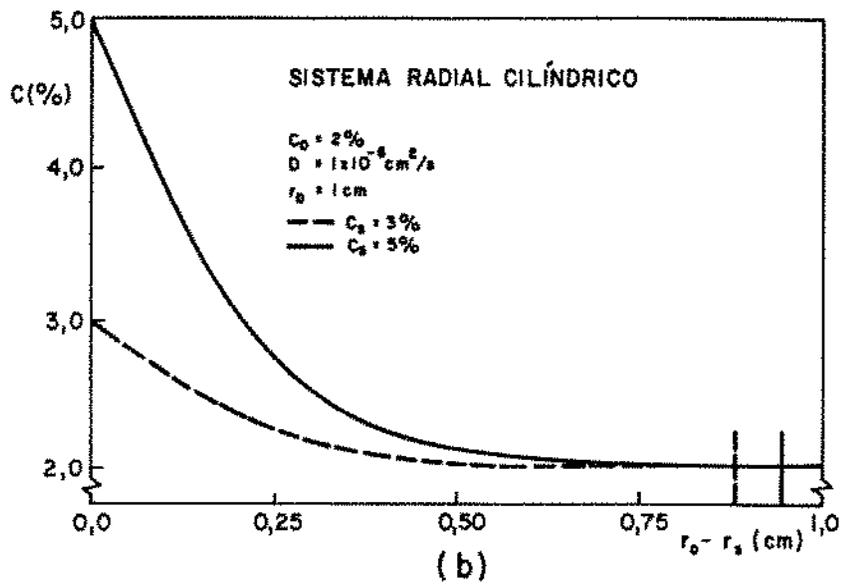
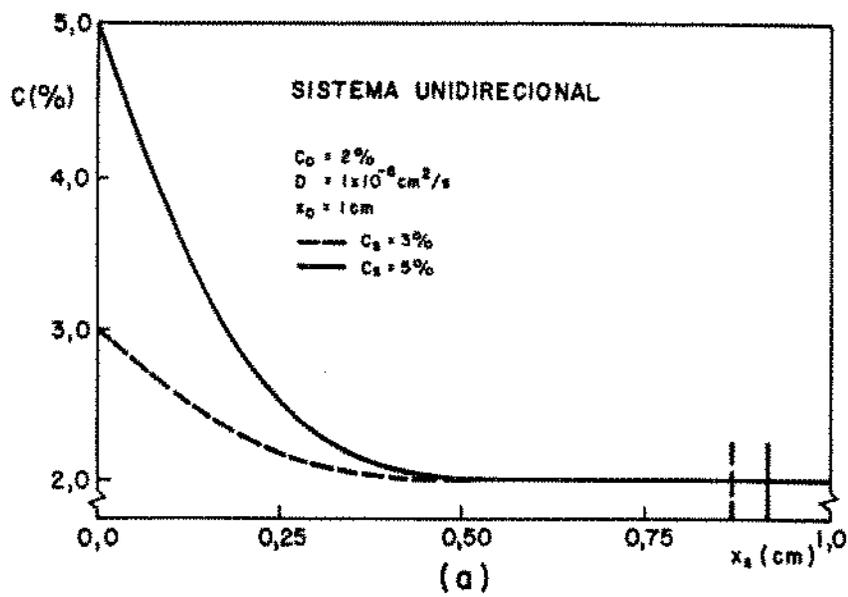


Figura 5.10 – Resultados dos perfis de concentrações de soluto em função da posição para diferentes valores da concentração de soluto na superfície do material.

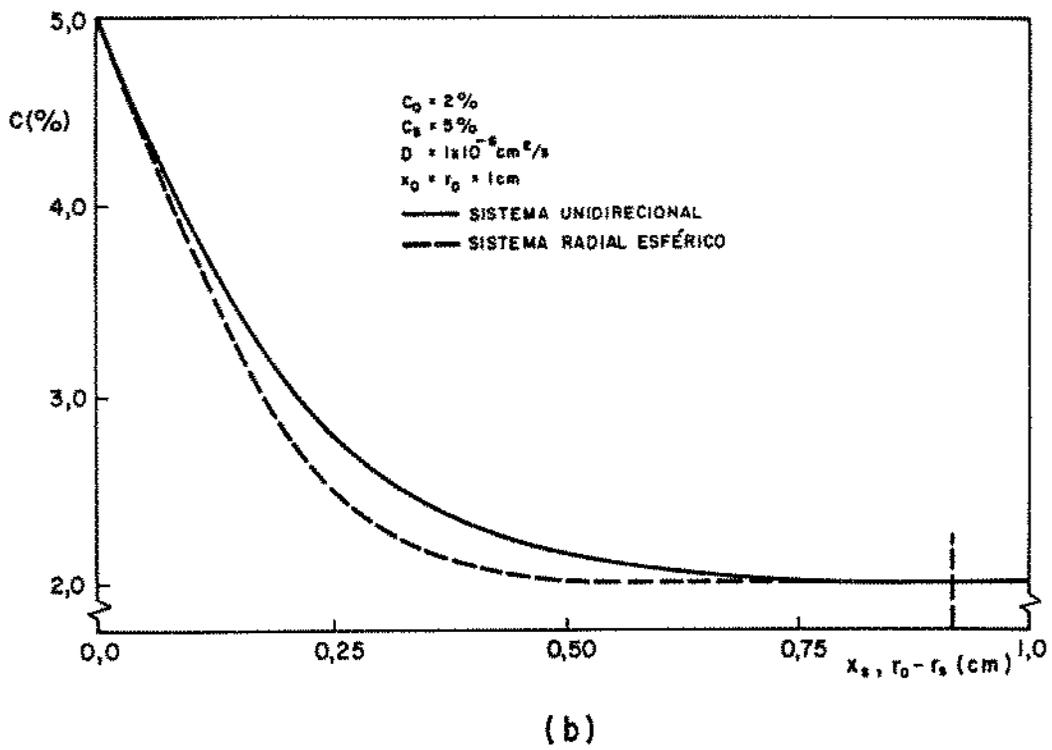
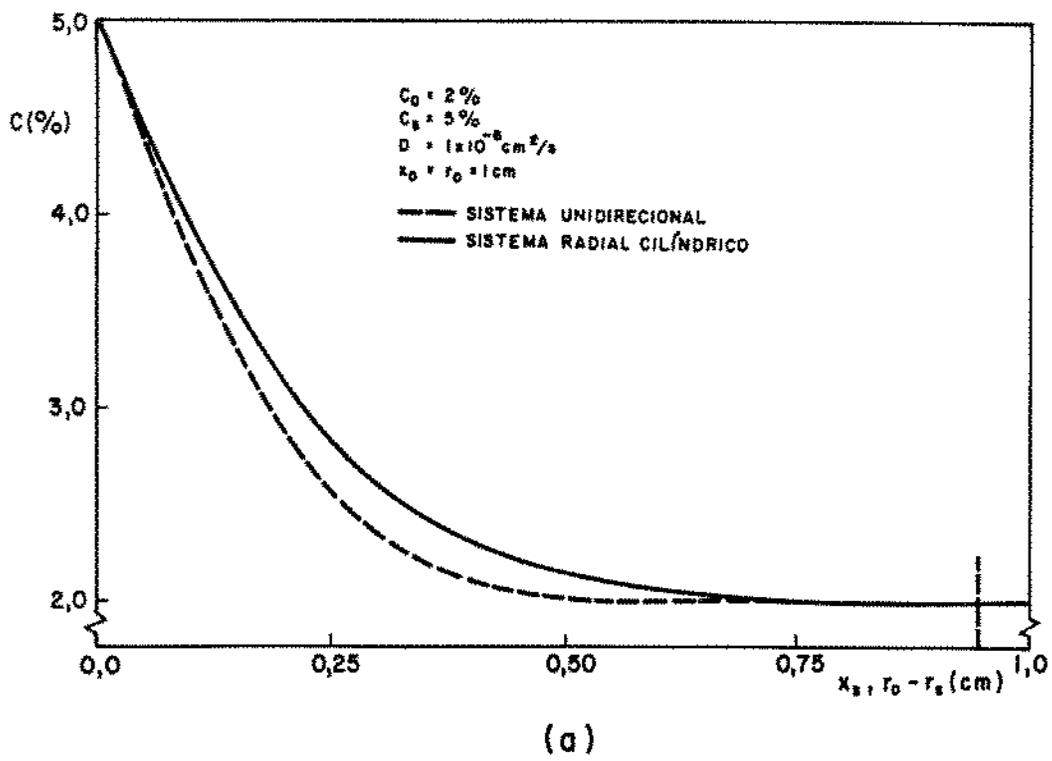


Figura 5.11 – Resultados da distribuição de concentrações de soluto em função da posição.

tempos de difusão respectivamente iguais aos tempos necessários para que a interface de difusão atingisse a posição correspondente ao centro do cilindro (Figura 5.11.a) e da esfera (Figura 5.11.b). Verifica-se que em ambos os casos as concentrações de soluto são mais elevadas nos sistemas radiais estudados sendo que para uma mesma espessura de material a diferença entre estas concentrações é mais acentuada no caso dos sistemas unidirecional e radial esférico. Convém salientar que as diferenças entre as espessuras de material submetidas à difusão atômica nos sistemas unidirecional e radial cilíndrico (Figura 5.11.a) bem como nos sistemas unidirecional e radial esférico (Figura 5.11.b) tornam-se cada vez mais importantes à medida que são assumidos valores numéricos menos elevados para o coeficiente de difusão uma vez que passam a ser observadas diferenças bastante significativas entre os tempos de difusão necessários para a obtenção da variação final de concentrações de soluto em cada uma das geometrias analisadas, conforme ressaltado anteriormente durante o estudo comparativo dos tempos de difusão e demonstrado através da Figura 5.6.

Finalmente, a Figura 5.12 apresenta a distribuição final de concentrações de soluto em relação à posição em uma placa, um cilindro e uma esfera com dimensões equivalentes para valores de  $C_0$  iguais a 0,05%, 1% e 2% levando-se em conta  $C_s = 5\%$  e  $D = 2 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ . Considerando-se um mesmo sistema pode-se notar que para se determinar o perfil final de concentrações de soluto os tempos alcançados são diretamente proporcionais aos valores atribuídos à concentração inicial de soluto no material o que é explicado através dos valores encontrados para a constante  $\lambda$ . Comparando-se simultaneamente as três geometrias verifica-se que para se obter a variação final de concentrações de soluto correspondente a um mesmo par de concentrações de soluto  $C_0$  e  $C_s$ , ou seja, a um mesmo valor da constante  $\lambda$ , os tempos de difusão são mais elevados na placa e menos elevados na esfera.

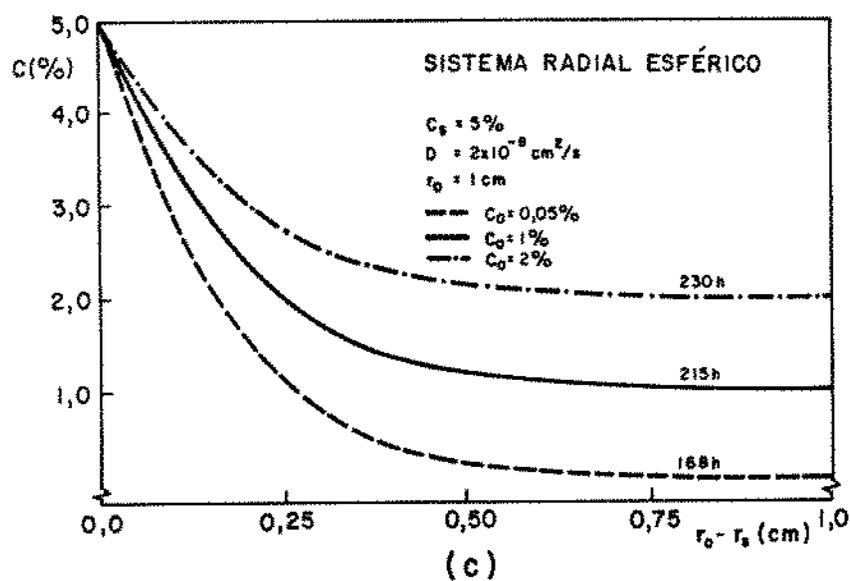
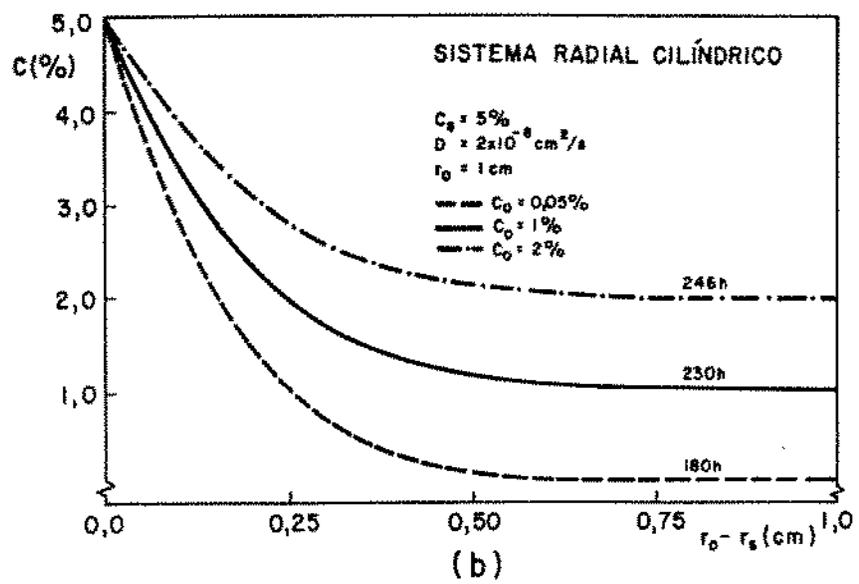
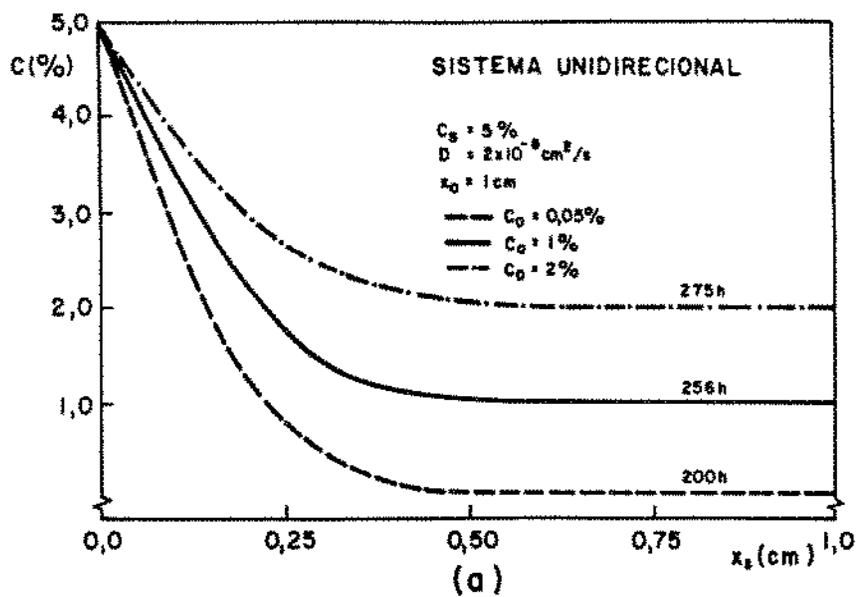


Figura 5.12 – Resultados da variação final de concentrações de soluto em função da posição para diferentes valores da concentração inicial de soluto no material.

## CAPÍTULO 6

### APLICAÇÕES PRÁTICAS

O método analítico desenvolvido para o estudo do processo de difusão atômica no estado sólido em sistemas binários com fluxos atômicos unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico que apresentem somente uma fase, nos quais não ocorram transformações de fases, pode ser empregado em diversas aplicações de interesse prático. Entre estas podem ser citadas as seguintes:

- (a) Estimativa da variação da camada de material afetada pela difusão atômica em função do tempo.
- (b) Estimativa da distribuição de concentrações de soluto em função da posição e do tempo.
- (c) Análise comparativa entre os tempos e os perfis de concentrações de soluto durante a difusão atômica em diferentes materiais submetidos às mesmas condições.
- (d) Estudo comparativo entre os tempos e a variação de concentrações de soluto durante a difusão atômica em um mesmo material sujeito a diferentes condições.
- (e) Análise da influência das características físicas de placas, cilindros e esferas nos parâmetros da difusão atômica.
- (f) Estimativa de tempos de difusão atômica em função da dimensão e das características de cada um dos sistemas considerados.
- (g) Utilização das equações analíticas apresentadas na forma adimensional para elaboração de ábacos e tabelas genéricas tanto para o tempo em função da camada de material afetada pelo fenômeno como para a distribuição de concentrações de soluto em função da posição e do tempo para estudar a difusão atômica em diferentes materiais submetidos a diferentes condições.

Como exemplo de aplicação prática particular do método analítico proposto pode-se mencionar, para o caso do sistema radial cilíndrico, a estimativa dos tempos de contaminação e dos perfis de concentrações de agentes contaminantes em revestimentos protetores de fibras ópticas empregadas em sistemas de telecomunicações. Estes revestimentos, constituídos geralmente de materiais poliméricos tais como acrilatos, silicones, etc, são dimensionados para impedir a degradação destas fibras provocada por ataques químicos do meio ambiente, principalmente de íons hidroxila, e por choques mecânicos que podem proporcionar microdefeitos que influenciam tanto no índice de refração como na resistência mecânica das mesmas<sup>113-115</sup>. Na Figura 6.1 são mostrados, de maneira esquemática, os componentes básicos de uma fibra óptica onde " $d_{01}$ " e " $d_{02}$ " são respectivamente os diâmetros do revestimento protetor e da fibra em questão<sup>113</sup>. Assim, o método desenvolvido pode ser utilizado para analisar a eficiência de diferentes materiais de revestimento bem como a influência dos diâmetros dos mesmos nos tempos necessários para o início da contaminação de uma fibra óptica por um agente externo.

A Tabela 6.1 apresenta os tempos necessários, obtidos com a aplicação do método analítico (equação 4.46), para que um agente contaminante qualquer após propagar-se através de diferentes materiais de revestimento alcance a superfície externa da fibra óptica iniciando assim o processo de degradação da mesma. Os resultados foram estimados admitindo-se a concentração inicial do agente contaminante em cada revestimento protetor ( $C_0$ ) igual a  $2 \times 10^{-5}\%$ , a concentração do agente contaminante na superfície de cada um dos tipos de revestimento ( $C_s$ ) igual a 10% e coeficientes de difusão para o agente contaminante nos materiais de revestimento respectivamente iguais a  $1 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ ,  $1 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$  e  $1 \times 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$ . Enquanto para os diâmetros dos revestimentos protetores foram adotados valores iguais a  $200 \mu\text{m}$ ,  $400 \mu\text{m}$  e  $800 \mu\text{m}$ , para o diâmetro da fibra óptica em todos os casos estudados foi assumido um valor constante e igual a  $120 \mu\text{m}$ . De acordo com os resultados encontrados observa-se que quando se leva em conta um mesmo diâmetro para o revestimento protetor os tempos para o início da contaminação da fibra óptica, conforme já era esperado, são mais elevados quando o agente contaminante apresenta um menor coeficiente de difusão. De maneira análoga, admitindo-se um mesmo coeficiente de difusão, estes tempos são mais acentuados quando são considerados maio-

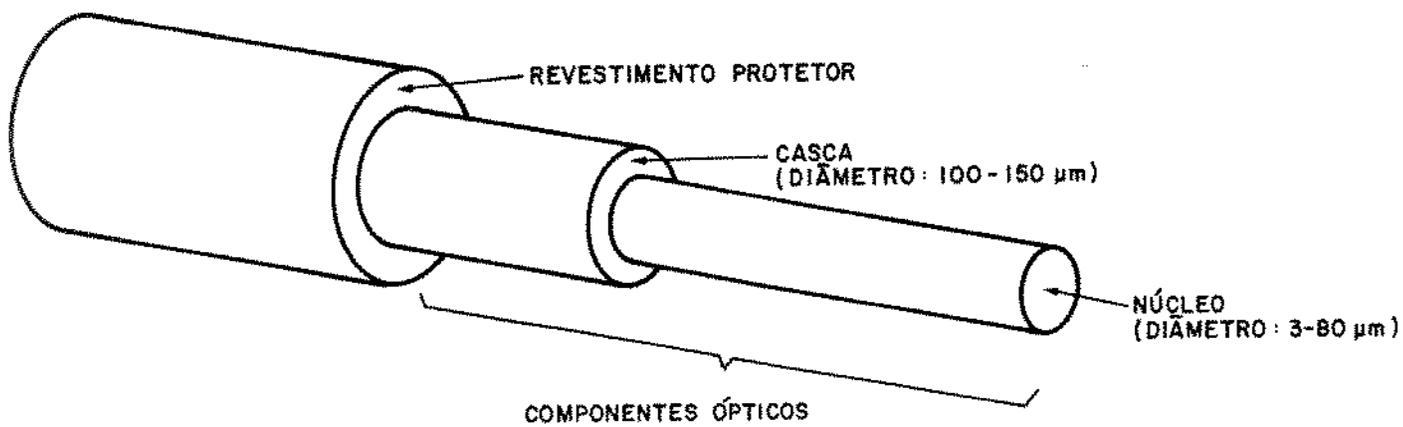


Figura 6.1 - Principais componentes de uma fibra óptica.

D (cm <sup>2</sup> /s)	d <sub>oi</sub> = 200 μm	d <sub>oi</sub> = 400 μm	d <sub>oi</sub> = 800 μm
	TEMPO DE CONTAMINAÇÃO	TEMPO DE CONTAMINAÇÃO	TEMPO DE CONTAMINAÇÃO
1 x 10 <sup>-13</sup>	16 DIAS	215 DIAS	3,5 ANOS
1 x 10 <sup>-14</sup>	160 DIAS	6 ANOS	35 ANOS
1 x 10 <sup>-15</sup>	4,3 ANOS	60 ANOS	350 ANOS

Tabela 6.1 - Resultados dos tempos necessários para que o agente contaminante inicie o processo de degradação da fibra óptica.

res diâmetros para o revestimento protetor. Por outro lado verifica-se que quando o coeficiente de difusão do agente contaminante é mais elevado, aumentos no diâmetro do revestimento protetor promovem alterações não muito significativas nos tempos de contaminação no entanto, para um coeficiente de difusão duas ordens de grandeza inferior, os mesmos aumentos de diâmetro proporcionam consideráveis elevações nestes tempos. Apenas como forma de ilustração dos resultados indicados na Tabela 6.1 a Figura 6.2 mostra, para o caso em que o diâmetro do revestimento protetor é igual a  $400\mu\text{m}$ , a variação da camada do mesmo submetida à difusão atômica em função do tempo para cada um dos valores do coeficiente de difusão do agente contaminante. Como a dimensão atribuída ao diâmetro da fibra óptica equivale a  $120\mu\text{m}$  os tempos apresentados nesta Figura foram determinados somente até uma camada de material ( $r_{01} - r_{s1}$ ) igual a  $140\mu\text{m}$ . Na Figura 6.3 são mostrados os perfis de concentrações do agente contaminante em relação à posição alcançada no revestimento protetor estimados com a aplicação do método analítico (equação 4.51), correspondentes ao tempo de contaminação igual a duzentos e quinze dias fornecido pela Tabela 6.1.

Esta análise demonstra que, apesar da simplicidade de aplicação, o método proposto permite o estudo do fenômeno da difusão atômica em processos de elevada importância tecnológica exercendo um controle imediato sobre a influência dos diversos parâmetros envolvidos no mesmo.

Além deste existem outros exemplos de aplicação prática de caráter específico em que o método analítico apresentado, para os casos dos sistemas radiais cilíndrico e esférico, pode ser utilizado. Entre estes podem ser citados os seguintes:

- (a) Maior controle de processos de fabricação baseados no fenômeno da difusão atômica no estado sólido empregados na obtenção de determinados produtos, por exemplo da indústria microeletrônica, onde seja importante a precisão e confiabilidade dos resultados desejados (sistema radial cilíndrico e sistema radial esférico).
- (b) Estimativa do tempo de vida útil e da variação de concentrações de soluto em tubos de seções transversais reduzidas submetidos a atmosferas de carbono em temperaturas elevadas durante longos períodos de operação, normalmente quinze anos, encontrados tipicamente em aplicações da indústria petroquímica (sistema radial cilíndrico).

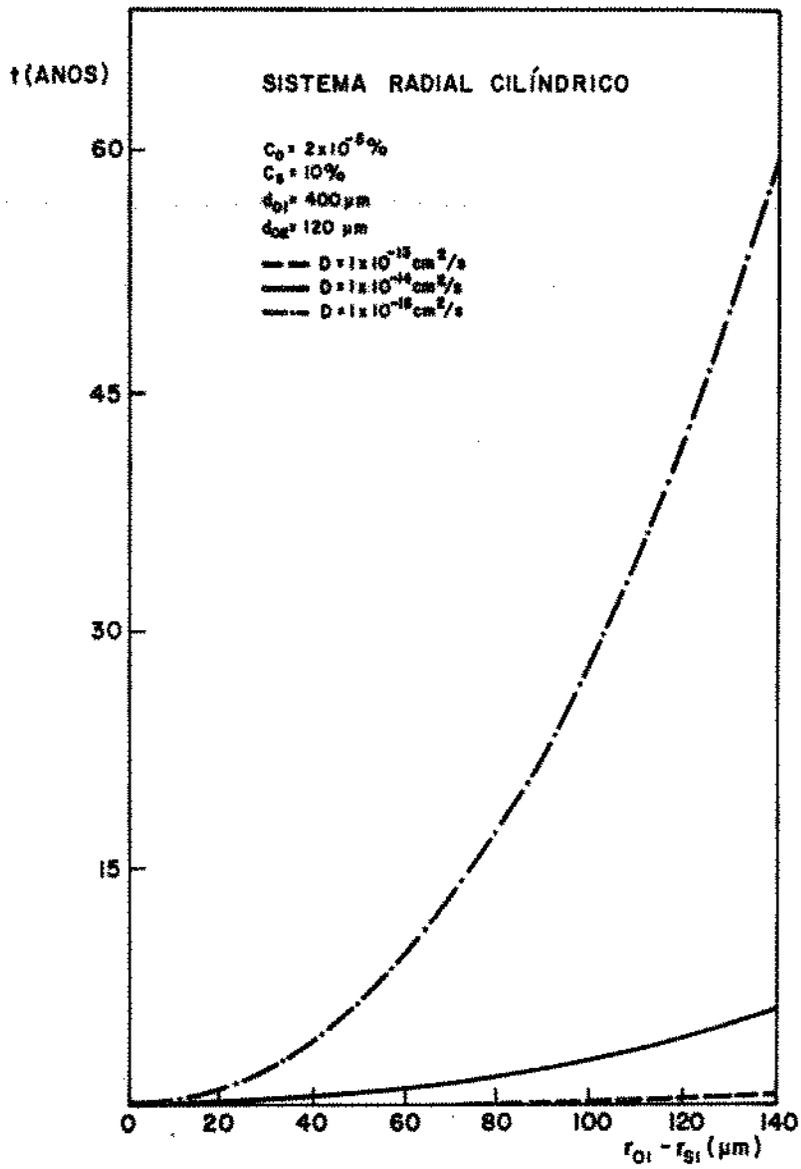


Figura 6.2 - Resultados da variação da camada do revestimento protetor submetida à difusão atômica do agente contaminante em função do tempo.

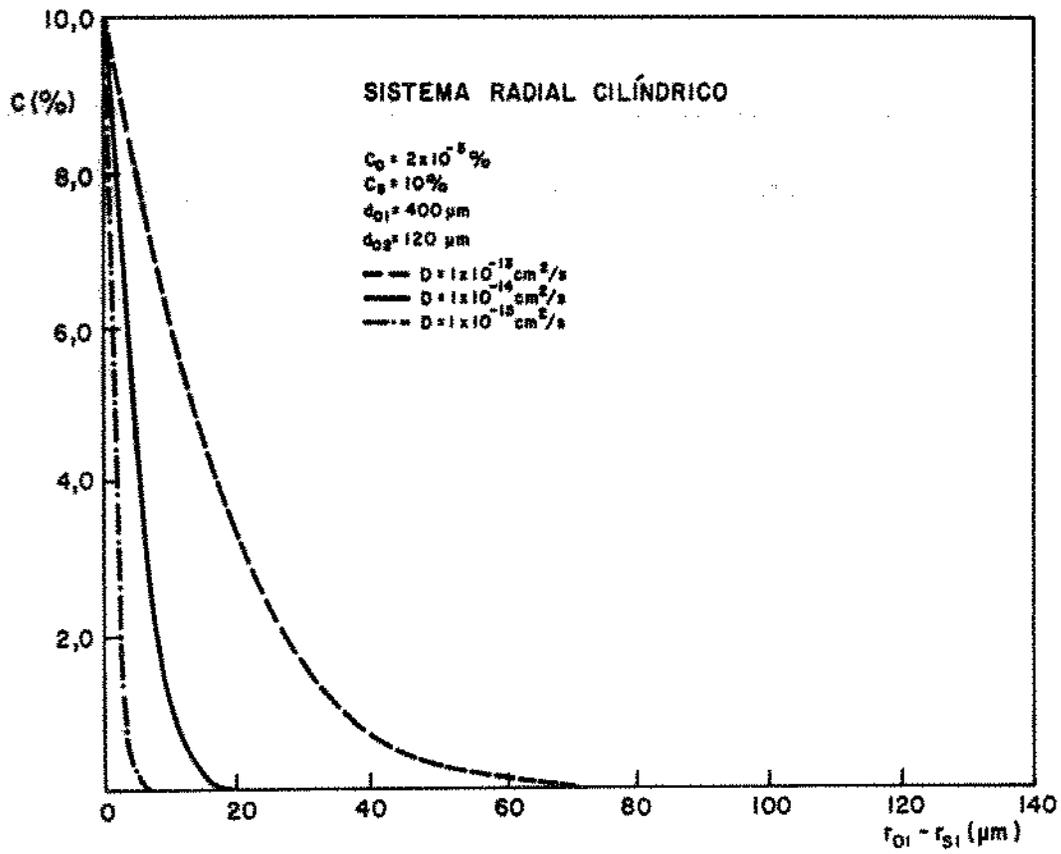


Figura 6.3 – Resultados dos perfis de concentrações do agente contaminante em função da posição alcançada no revestimento protetor.

- (c) Análise da estabilidade de fibras utilizadas como reforço em materiais compósitos obtidos através de metalurgia do pó ou de técnicas de aglomeração envolvendo elevadas taxas de pressão e temperatura (sistema radial cilíndrico).
- (d) Otimização de processos de homogeneização de misturas compactadas de pós de metais que constituem sistemas de ligas isomorfas (sistema radial esférico).

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSÕES

A análise dos resultados apresentados neste trabalho permite que sejam obtidas as seguintes conclusões:

1. O fenômeno da difusão atômica no estado sólido em sistemas binários com fluxos atômicos radial cilíndrico e radial esférico com somente uma fase, nos quais não ocorram transformações de fases, pode ser estudado utilizando-se a equação diferencial que representa a difusão atômica unidirecional desde que sejam introduzidos fatores geométricos de correção adequados e realizadas mudanças de variáveis convenientes na mesma.
2. Aplicando-se uma solução analítica exata conhecida para o sistema unidirecional, baseada na função erro, na equação diferencial modificada são determinadas equações que possibilitam facilmente o cálculo da camada de material submetida à difusão atômica em função do tempo assim como a estimativa da distribuição de concentrações de soluto em função da posição e do tempo em cada um dos sistemas considerados.
3. A comparação entre resultados obtidos com as equações desenvolvidas e valores fornecidos por soluções numéricas baseadas em diferenças finitas demonstra que a precisão do método analítico proposto é bastante boa.
4. Os tempos estimados em função da posição da interface de difusão a partir de diferentes valores para a concentração de soluto na superfície do material ( $C_S$ ) e para a concentração inicial de soluto no mesmo ( $C_0$ ) são inversamente proporcionais aos valores de  $\lambda$ , relação definida pelo quociente entre estas concentrações de soluto. No entanto, como diferentes valores para cada uma destas concentrações apresentam a mesma variação para os tempos em relação à posição da frente de difusão quando o valor de  $\lambda$  é mantido constante, é possível então a

obtenção de uma curva que permite a determinação gráfica da constante de difusão  $\psi$  em função de  $\lambda$  uma vez que no caso específico de sistemas binários com somente uma fase, não havendo um plano de descontinuidade na posição correspondente à interface de difusão, não existe um gradiente de concentração que possibilite um balanço de fluxo de massa que permita o cálculo analítico da mesma.

5. A análise comparativa realizada, utilizando-se o método analítico desenvolvido, entre os parâmetros de difusão atômica característicos de cada um dos sistemas estudados mostra que:
  - (a) Quando são considerados sistemas com relações  $(V_s/A_0)$  equivalentes os tempos de difusão atômica da esfera são maiores que os do cilindro e estes maiores que os da placa.
  - (b) Quando são considerados sistemas com dimensões equivalentes, ou seja, se o sistema unidirecional tiver o fluxo atômico penetrando através de somente uma das faces e apresentar um comprimento igual ao raio dos sistemas radiais então os tempos de difusão atômica da placa são maiores que os do cilindro e estes maiores que os da esfera.
  - (c) Os efeitos impostos pela diferença de geometria dos sistemas radiais cilíndrico e esférico em relação ao sistema unidirecional durante o processo de difusão atômica no estado sólido são mais acentuados nos instantes finais do mesmo.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos, as discussões realizadas e as conclusões apresentadas neste trabalho as principais linhas de pesquisa sugeridas a partir do mesmo, para a análise do fenômeno da difusão atômica no estado sólido em sistemas binários com fluxos atômicos unidirecional, radial cilíndrico e radial esférico, são as seguintes:

- (a) Estudo de sistemas que apresentem inicialmente somente uma fase nos quais ocorram transformações de fases durante o processo.
- (b) Análise de sistemas que apresentem inicialmente mais de uma fase.
- (c) Estudo de sistemas admitindo-se coeficientes de difusão variáveis.
- (d) Análise de sistemas considerando-se uma resistência de contato na interface entre o fluxo de átomos de soluto e a superfície do material.
- (e) Desenvolvimento de técnicas de simulação do fenômeno da difusão atômica, utilizando-se compostos orgânicos adequados, em diferentes geometrias.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CLARK, D.S., VARNEY, W.R. *Physical metallurgy for engineers*. 2.ed. New York : Van Nostrand, 1962. Cap.11, p.248-280. Casehardening and surface treatment.
2. KRISHTAL, M.A. Diffusion processes in metals. *Metal Science and Heat Treatment*, v.19, n.9/10, p.833-837, 1977. Tradução de: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotks Metallov, n.10, p.9-12, Oct. 1977.
3. SMALLMAN, R.E. *Modern physical metallurgy*. 3.ed. London : Butterworths, 1970. Cap.3, p.128-135. Diffusion.
4. THOMPSON, M.S., MORRAL, J.E. The effect of composition on interdiffusion in ternary alloys. *Acta Metallurgica*, v.34, n.2, p.339-346, 1986.
5. CARSLAW, H.S., JAEGER, J.C. *Conduction of heat in solids*. 2.ed. London : Oxford University Press, 1959. Cap.11, p.282-296. Change of state.
6. JOST, W. *Diffusion in solids, liquids, gases*. 2.ed. New York : Academic Press, 1960.
7. SHEWMON, P.G. *Diffusion in solids*. New York : McGraw Hill, 1963.
8. ———. *Transformations in metals*. New York : McGraw Hill, 1969. Cap 2, p.36-68. Diffusion.
9. CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. 2.ed. London : Oxford University Press, 1975.
10. SANTOS, R.G. *Solidificação sob condições de fluxo de calor radial*. Tese de Livre Docência. Campinas : Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 1985. 112p.

11. SANTOS, R.G., GARCIA, A. Analytical technique for the determination of solidification rates during the inward freezing of cylinders. *Journal of Material Science*, v.18, p. 3578-3590, 1983.
12. SANTOS, R.G. Determinação das variações de temperatura no sistema metal/molde durante a solidificação de metais em moldes cilíndricos. In: SEMINÁRIO SOBRE METALURGIA FÍSICA E TRATAMENTOS TÉRMICOS, 10, 1989, Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Metais, 1989. 465p. p.431-442.
13. RUDDLE, R.W. *The solidification of castings*. 2.ed. London : The Institute of Metals, 1957.
14. ARPACI, V.S. *Conduction heat transfer*. New York : Addison-Wesley, 1966.
15. GEIGER, G.H., POIRIER, D.R. *Transport phenomena in metallurgy*. Reading, Mass. : Addison-Wesley, 1973. Cap. 10, p.329-360. Solidification heat transfer.
16. KREITH, F. *Princípios da transmissão de calor*. 3.ed. São Paulo : Edgard Blücher, 1977.
17. BILONI, H. Transferência calórica en el sistema metal/molde. *Siderurgia*, v.2, p.51-71, jul./set. 1975.
18. GAUTSCHI, W. Error function and Fresnel integrals. In: ABRAMOWITZ, M., STEGUN, I.A. *Handbook of mathematical functions*. New York : Dovers, 1965. Cap. 7, p.295-329.
19. BOLTZMANN, L. Zur Integration der Diffusionsgleichung bei variablen Diffusions-coefficienten. *Annalen der Physik und Chemie*, Leipzig, v.53, p.959-964, 1894.
20. WAGNER, C. Diffusion of lead chloride dissolved in solid silver chloride. *Journal of Chemical Physics*, v.18, n.9, p.1227-1230, Sept. 1950.

21. KIRKALDY, J.S. Diffusion in multicomponent metallic systems. III. The motion of planar phase interfaces. *Canadian Journal of Physics*, v.36, n.7, p.917-925, 1958.
22. KIDSON, G.V. Some aspects of the growth of diffusion layers in binary systems. *Journal of Nuclear Materials*, Amsterdam, v.3, n.1, p.21-29, 1961.
23. McNABB, A., FOSTER, P.K. A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.227, p.618-627, June 1963.
24. PRESSOUYRE, G.M. A classification of hydrogen traps in steel. *Metallurgical Transactions A*, v.10A, n.10, p.1571-1573, Oct. 1979.
25. VÖLKL, J., ALEFELD, G. Hydrogen diffusion in metals. In: NOWICK, A.S., BURTON, J.J. (eds.) *Diffusion in solids: recent developments*. New York : Academic Press, 1975. Cap.5, p.240-246.
26. ROY, U. Phase boundary motion and polyphase diffusion in binary metal-interstitial systems. *Acta Metallurgica*, v.16, p.243-253, Feb. 1968.
27. PELTON, A.D., ETSSELL, T.H. Analytical solution of Fick's second law when the diffusion coefficient varies directly as concentration. *Acta Metallurgica*, v.20, p.1269-1274, Nov. 1972.
28. HOUSKA, C.R., UNNAM, J. Iterative approaches describing atomic diffusion in finite single and two-phase systems. *Journal of Applied Physics*, v.47, n.10, p.4325-4335, Oct. 1976.
29. CHOW, M., HOUSKA, C.R. Iterative solutions for one-dimensional diffusion with time varying surface composition and composition-dependent diffusion coefficient. *Metallurgical Transactions A*, v.11A, n.1, p.111-115, 1980.
30. UNNAM, J. Planar approximation for diffusion in large cylinders and spheres. *Metallurgical Transactions A*, v.12A, n.7, p.1353-1356, July 1981.

31. LEBLOND, J.B., DUBOIS, D. A general mathematical description of hydrogen diffusion in steels. I. Derivation of diffusion equations from boltzmann-type transport equations. *Acta Metallurgica*, v.31, n.10, p.1459-1469, 1983.
32. KIRKALDY, J.S. Diffusion in multicomponent metallic systems. I. Phenomenological theory for substitutional solid solution alloys. *Canadian Journal of Physics*, v.36, n.7, p.899-906, 1958.
33. ———. Diffusion in multicomponent metallic systems. II. Solutions for two-phase systems with applications to transformations in steel. *Canadian Journal of Physics*, v.36, n.7, p.907-916, 1958.
34. CASTLEMAN, L.S. An analytical approach to the diffusion banding problem. *Nuclear Science and Engineering*, v.4, p.209-226, 1958.
35. HECKEL, R.W. An analysis of homogenization in power compacts using the concentric-sphere diffusion model. *Transactions of the ASM*, v.57, p.443-462, 1964.
36. LANGFORD, D. New analytic solutions of the one-dimensional heat equation for temperature and heat flow rate both prescribed at the same fixed boundary (with applications to the phase change problem). *Quarterly of Applied Mathematics*, v.24, n.4, p.315-322, Jan. 1967.
37. ORIANI, R.A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta Metallurgica*, v.18, n.1, p.147-158, Jan. 1970.
38. OSINOVSKIY, M.Y. Features of the diffusion motion of non-spherical inclusions in metals and alloys. *Physics of Metals and Metallography*, v.33, n.3, p.53-63, 1972. Tradução de: *Fizika Metallov i Metallovedenie*, v.33, n.3, p.508-518, 1972.
39. ALLEN-BOOTH, D.M., HEWITT, J. A mathematical model describing the effects of micro voids upon the diffusion of hydrogen in iron and steel. *Acta Metallurgica*, v.22, p.171-175, Feb. 1974.
40. UNNAM, J., HOUSKA, C.R. Non-parabolic interface motion resulting from atomic diffusion in a finite two-phase system. *Scripta Metallurgica*, v. 8, p.61-64, 1974.

41. KOIWA, M. Trapping effect in diffusion of interstitial impurity atoms in B.C.C. lattices. *Acta Metallurgica*, v.22, p.1259-1268, Oct. 1974.
42. DAYANANDA, M.A. Phenomenological analysis of diffusion coefficients, correlation and vacancy flux effects in binary substitutional alloys. *Acta Metallurgica*, v.29, p.1151-1157, 1981.
43. TSUMURAYA, K., MIYATA, Y. Coarsening models incorporating both diffusion geometry and volume fraction of particles. *Acta Metallurgica*, v.31, n.3, p.437-452, 1983.
44. COHEN, D.S. Diffusive fronts of penetrants in glassy polymers. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, v.12D, n.1/3, p.369-374, July 1984.
45. KATH, W.L. Waiting and propagating fronts in nonlinear diffusion. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, v.12D, n.1/3, p.375-381, July 1984.
46. SIMMICH, O. Diffusion controlled phase transformations in finite regions; and exact time-dependent analytic solution. *Physica Status Solidi (A): Applied Research*, v.93, n.1, p.105-112, Jan. 1986.
47. BRICE, D.K. An approximate analytical solution to one-dimensional hydrogen diffusion in a temperature gradient and a field of traps. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B. Beam Interactions with Materials and Atoms*, v.B16, n.6, p.493-505, July 1986.
48. TSANG, T., HAMMARSTROM, C.A. Nonlinear diffusion in solids. *Physica Status Solidi (B): Basic Research*, v.136, n.2, p.k85-k89, Aug. 1986.
49. VIOLLAZ, P., SUAREZ, C. Diffusion with shrinking in slabs: an approximate analytical solution. *Chemical Engineering Journal*, v.37, n.2, p.85-91, Feb. 1988.
50. LEE, Wei-Yu, WANG, Way-Seen. Approximation to the two-step diffusion profile by a series of gaussian functions. *Applied Physics A: Solids and Surfaces*, v.46, n.4, p.281-283, Aug. 1988.

51. FORSYTHE, G.E., WASOW, W.R. *Finite-difference methods for partial differential equations*. New York : John Wiley, 1960.
52. FOX, L. *Introduction to numerical linear algebra*. London : Oxford University Press, 1964.
53. SMITH, G.D. *Numerical solution of partial differential equations*. London : Oxford University Press, 1965.
54. CARNAHAN, B., LUTHER, H.A., WILKES, J.O. *Applied numerical methods*. New York : Wiley & Sons, 1969.
55. VON ROSENBERG, D.V. *Methods for the numerical solution of partial differential equations*. Amsterdam : Elsevier, 1969.
56. STRANG, G., FIX, J. *An analysis of the finite element method*. Englewood Cliffs, N.J. : Prentice-Hall, 1973.
57. DAHLQUIST, G., BJORCK, A. *Numerical methods*. Englewood Cliffs, N.J. : Prentice-Hall, 1974.
58. CROFT, D.R., LILLEY, D.G. *Heat transfer calculations using finite difference equations*. London : Applied Science Publishers, 1977.
59. ZIENKIEWICZ, O.C. *The finite element method*. London : McGraw-Hill, 1977.
60. PATANKAR, S. *Numerical heat transfer and fluid flow*. New York : McGraw-Hill, 1980.
61. GUY, A.G. Interstitial diffusion. part 1. Analysis of experimental data. *Transactions of the ASM*, v.44, p.382-396, 1952.
62. KASS, W., O'KEEFFE, M. Numerical solution of Fick's equation with concentration-dependent diffusion coefficients. *Journal of Applied Physics*, v.37, n.6, p.2377-2379, May, 1966.
63. ATKINSON, C. The numerical solution of problems of planar growth where the diffusion coefficient is concentration dependent. *Acta Metallurgica*, v.16, p.1019-1022, Aug. 1968.

64. TANZILLI, R.A., HECKEL, R.W. Numerical solutions to the finite, diffusion-controlled, two-phase, moving-interface problem (with planar, cylindrical, and spherical interfaces). *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.242, n.11, p.2313-2321, 1968.
65. GUY, A.G., OIKAWA, H. Calculations of two-phase diffusion in metallic systems including the interfacial reactions. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.245, p.2293-2297, Oct., 1969.
66. GOLDSTEIN, J.I., MOREN, A.E. Diffusion modeling of the carburization process. *Metallurgical Transactions A*, v.9A, n.11, p.1515-1525, Nov. 1978.
67. TENNEY, D.R., UNNAM, J. Interfacial geometry and D-variation effects in two-phase systems. *Scripta Metallurgica*, v.13, n.9, p.777-780, 1979.
68. BONGARTZ, K., LUPTON, D.F., SCHUSTER, H. A model to predict carburization profiles in high temperature alloys. *Metallurgical Transactions A*, v.11A, p.1883-1893, Nov. 1980.
69. AGREN, J. Numerical treatment of diffusional reactions in multicomponent alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.43, n.4, p.385-391, 1982.
70. CHRIST, H.J., ILSCHNER, B. Calculation of diffusion processes in the presence of a temperature gradient. *Scripta Metallurgica*, v.17, n.5, p.631-634, 1983.
71. CASTLEMAN, L.S., WO, G. Ternary diffusion. Solutions with diffusion coefficients linearly dependent on concentrations. *Metallurgical Transactions A*, v.15A, p.1359-1366, July 1984.
72. YANG, K. et al. Modeling of hydrogen diffusion in metals. *Scripta Metallurgica*, v.23, n.2, p.203-206, 1989.
73. SEIDER, W.D., CHURCHILL, S.W. The effect of insulation on freezing front motion. *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, v.61, n.59, p.179-184, 1965.

74. TELLER, A.S., CHURCHILL, S.W. Freezing outside a sphere. *Chemical Engineering Progress Symposium Serie*, v.61, n.59, p.185-189, 1965.
75. TIEN, L.C., CHURCHILL, S.W. Freezing front motion and heat transfer outside an infinite, isothermal cylinder. *AIChE Journal*, v.11, n.5, p.790-793, Sept. 1965.
76. CABLE, M., EVANS, D.J. Spherically symmetrical diffusion-controlled growth or dissolution of a sphere. *Journal of Applied Physics*, v.38, n.7, p.2899-2906, June 1967.
77. MOLLARD, F.R., FLEMINGS, M.C. Growth of composites from the melt-part 1. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.239, p.1526-1532, Oct. 1967.
78. ROPER, G.W., WHITTLE, D.P. Theoretical diffusion profiles in single-phase ternary systems. *Metal Science*, v.14, n.11, p.541-549, Nov. 1980.
79. DEVAUX, J.C., DUBOIS, D., LEBLOND, J.B. Computer simulation of hydrogen diffusion in stainless clad low-alloy steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CURRENT SOLUTIONS TO HYDROGEN PROBLEMS IN STEELS, 1, 1982, Washington DC. p. 45-52.
80. METSCH, P., SPIT, F.H.M., BAKKER, H. Computer simulation of simultaneous bulk, grain-boundary, and surface diffusion. *Physica Status Solidi (A): Applied Research*, v. 93, n.2, p.543-547, Feb. 1986.
81. RAI, K.N., DUBE, S.N. Limited diffusion processes in a body of simple geometry. *Indian Journal of Technology*, v.25, p.164-170, Apr. 1987.
82. TURNBULL, A., CARROLL, M.W., FERRISS, D.H. Analysis of hydrogen diffusion and trapping in a 13% chromium martensitic stainless steel. *Acta Metallurgica*, v.37, n.7, p.2039-2046, 1989.
83. GUPTA, D., TU, K.N., ASAI, K.W. Diffusion in the amorphous phase of Pd-19-at.-%-Si metallic alloy. *Physical Review Letters*, v.35, n.12, p.796-799, 22 Sept. 1975.

84. VALENTA, P. et al. Self-diffusion of phosphorus in the amorphous alloy  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ . *Physica Status Solidi (B): Basic Research*, v.105, p.537-542, 1981.
85. ———. Self-diffusion of iron in the amorphous alloys  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  and  $Fe_{80}B_{20}$ . *Physica Status Solidi (B): Basic Research*, v.106, p.129-133, 1981.
86. CHERIET, L., HUNTINGTON, H.B. Effect of indium on lead self-diffusion. *Acta Metallurgica*, v.35, n.7, p.1649-1651, 1987.
87. NEUHAUS, P., HERZIG, C., GUST, W. Grain boundary diffusion of indium in nickel and nickel-indium. *Acta Metallurgica*, v.37, n.2, p.587-595, 1989.
88. CHEN, H.S. et al. Diffusion in a Pd-Cu-Si metallic glass. *Applied Physics Letters*, v.32, n.8, p.461-463, 15 Apr. 1978.
89. AKHTAR, D., CANTOR, B., CAHN, R.W. Measurements of diffusion rates of Au in metal-metal and metal-metalloid glasses. *Acta Metallurgica*, v.30, p.1571-1577, 1982.
90. SHARMA, S.K. et al. Diffusion measurements in the  $Fe_{82}B_{18}$  amorphous alloys by Rutherford backscattering spectrometry. *Acta Metallurgica*, v.36, n.7, p.1683-1690, 1988.
91. RUNNSJÖ, G. The determination of carbon concentration gradients in surface layers of carbonitrided or carburised low-alloy steels by electron probe microanalysis. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, v.9, p.205-210, 1980.
92. SCHUMACHER, S. et al. Diffusion of silver in nanocrystalline copper between 303 and 373 K. *Acta Metallurgica*, v.37, n.9, p.2485-2488, 1989.
93. CAHN, R.W. et al. Direct measurement by secondary-ion mass spectrometry of self-diffusion of boron on  $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$  glass. *Journal of Materials Science*, v.15, p.702-710, 1980.

94. TENNEY, D.R., CARPENTER, J.A., HOUSKA, C.R. X-Ray diffraction technique for the investigation of small diffusion zones. *Journal of Applied Physics*, v.41, n.11, p.4485-4492, Oct. 1970.
95. LUBORSKY, F.E. Diffusion of silicon into amorphous  $Fe_xB_{100-x}$ . *Journal of Applied Physics*, v.54, n.10, p.5732-5738, Oct. 1983.
96. POPOV, V.V. et al. Investigation of processes of diffusion interaction of molybdenum and molybdenum carbide  $Mo_2C$  with iron and steel. *Physics of Metals and Metallography*, v.58, n.5, p.129-135, 1984. Tradução de: *Fizika Metallov i Metallovedenie*, v.58, n.5, p.973-979, 1984.
97. CHANG, P.L., BENNETT, W.D.G. Diffusion of hydrogen in iron and iron alloys at elevated temperatures. *Journal of the Iron and Steel Institute*, v.170, p.205-213, Mar. 1952.
98. SIPPEL, R.F. Diffusion measurements in the system  $Cu - Au$  by elastic scattering. *Physical Review*, v.115, n.6, p.1441-1445, 15 Sept. 1959.
99. PAXTON, H.W., KUNITAKE, T. Diffusion in the iron-chromium system. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.218, p.1003-1009, Dec. 1960.
100. JOHNSON, E.W., HILL, M.L. The diffusivity of hydrogen in alpha iron. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.218, p.1104-1112, Dec. 1960.
101. PAWEL, R.E., LUNDY, T.S. Diffusion of  $Nb^{95}$  into tantalum single crystals. *Acta Metallurgica*, v.13, p.345-351, Mar. 1965.
102. EIFERT, J.R. et al. Interface compositions, motion, and lattice transformations in multiphase diffusion couples. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.242, p.66-71, Jan. 1968.
103. BONZEL, H.P., GJOSTEIN, N.A. Diffraction theory of sinusoidal gratings and application to in situ surface self-diffusion measurements. *Journal of Applied Physics*, v.39, n.7, p.3480-3491, June 1968.

104. GOMER, R. Current fluctuations from small regions of adsorbate covered field emitters; a method for determining diffusion coefficients on single crystal planes. *Surface Science*, v.38, p.373-393, 1973.
105. KELLOGG, G.L., TSONG, T.T., COWAN, P. Direct observation of surface diffusion and atomic interactions on metal surfaces. *Surface Science*, v.70, p.485-519, 1978.
106. VALIEV, A.N. et al. Study of the diffusion of hydrogen in materials by the method of elastic scattering of fast neutrons. *Soviet Atomic Energy*, v.58, n.1, p.32-37, Jan. 1985.
107. TSAO, J.Y., ZEIGER, H.J., EHRLICH, D.J. Measurement of surface diffusion by laser-beam-localized surface photochemistry. *Surface Science*, v.160, p.419-442, 1985.
108. ISHIKAWA, T., McLELLAN, R.B. The diffusivity of hydrogen in aluminium. *Acta Metallurgica*, v.34, n.6, p.1091-1095, 1986.
109. YANG, K. et al. An improved calculation method of hydrogen diffusion coefficient in lattice of metals. *Scripta Metallurgica*, v.22, p.355-357, 1988.
110. LIN, Tzer-Shen, CHUNG, Yip-Wah. Measurement of gold surface self-diffusion by scanning tunneling microscopy. *Superlattices and Microstructures*, v.4, n.6, p.709-712, 1988.
111. LIN, Tien-hui et al. An investigation on hydrogen diffusion in a titanium alloy with dilatometry. *Scripta Metallurgica*, v.23, p.891-896, 1989.
112. TARENTO, R.J., BLAISE, G. Studies of the first steps of thin film interdiffusion in the Al-Ni system. *Acta Metallurgica*, v.37, n.9, p.2305-2312, 1989.
113. MIDWINTER, J.E. *Optical fibers for transmission*. New York : Wiley & Sons, 1979. Cap.5, p.54-80. Circular dielectric waveguide – the optical fiber. Cap.12, p.277-294. Surface protection of fiber.

114. GLOGE, D. Optical-fiber packaging and its influence on fiber straightness and loss. In: KAO, C.K. (ed.) *Optical fiber technology, II*. New York : IEE Press, 1980. Part 5, p.154-162.
115. MAURER, R.D. Glass fibers and optical communications. *Proceedings of the IEEE*, v.61, n.4, p.452-462, Apr. 1973.

## APÊNDICE 1

### SIMBOLOGIA UTILIZADA

#### 1. Parâmetros Dimensionais

$a$  - coeficiente de difusividade térmica

$A_0$  - área da superfície do material submetida à difusão atômica ou área da interface metal/molde no método analítico de R.G. Santos

$A_S$  - área da interface de difusão

$B_1$  e  $B_2$  - constantes da solução da equação diferencial da difusão atômica unidirecional

$c$  - calor específico

$C$  - concentração de soluto

$C'$  - concentração de soluto no instante  $t + \Delta t$

$C_0$  - concentração inicial de soluto no material

$C_S$  - concentração de soluto na superfície do material

$C_{OA}$  - concentração inicial de soluto no sólido  $A$

$C_{OB}$  - concentração inicial de soluto no sólido  $B$

$C_{AB}$  e  $C_{BA}$  - concentrações de equilíbrio entre as fases  $A$  e  $B$

$C_{BC}$  e  $C_{CB}$  - concentrações de equilíbrio entre as fases  $B$  e  $C$

$D$  - coeficiente de difusividade atômica

$d_{01}$  - diâmetro do revestimento protetor

$d_{02}$  - diâmetro da fibra óptica

$J$  - fluxo de átomos

- $k$  – condutibilidade térmica
- $K$  – relação entre o coeficiente de difusividade atômica, intervalo de tempo e comprimento de malha
- $L$  – altura do sistema radial cilíndrico
- $n$  – número de malhas
- $q$  – fluxo de calor
- $r$  – posição nos sistemas radiais
- $r_0$  – raio do cilindro ou da esfera
- $r_{01}$  – raio do revestimento protetor
- $r_S$  – raio da interface de difusão nos sistemas radiais ou raio da interface sólido/líquido nos sistemas radiais no método analítico de R.G. Santos
- $r_{S1}$  – raio da interface de difusão no revestimento protetor
- $\Delta r$  – comprimento de malha nos sistemas radiais
- $R$  – relação entre o volume de material em cada posição e a área da superfície do mesmo submetida à difusão atômica ou relação entre o volume de metal em cada posição e a área da interface metal/molde no método analítico de R.G. Santos
- $R_S$  – relação entre o volume de material afetado pela difusão atômica e a área da superfície do mesmo submetida à difusão atômica ou relação entre o volume de metal sólido e a área da interface metal/molde no método analítico de R.G. Santos
- $t$  – tempo
- $\Delta t$  – intervalo de tempo
- $T$  – temperatura
- $V$  – volume de material em cada posição ou volume de metal em cada posição no método analítico de R.G. Santos

- $V_R$  - volume de material não afetado pela difusão atômica
- $V_S$  - volume de material afetado pela difusão atômica ou volume de metal sólido no método analítico de R.G. Santos
- $V_T$  - volume total de material
- $x$  - posição no sistema unidirecional
- $x_0$  - comprimento da placa plana
- $x_S$  - posição da interface de difusão no sistema unidirecional ou posição da interface sólido/líquido no sistema unidirecional no método analítico de R.G. Santos
- $x_{S1}$  e  $x_{S2}$  - posições das interfaces de difusão em sistemas unidirecionais binários que apresentam três fases
- $\Delta x$  - comprimento de malha no sistema unidirecional
- $\theta$  - fator geométrico
- $\lambda$  - relação constante fornecida pelo quociente entre a concentração de soluto na superfície do material e a concentração inicial de soluto no mesmo
- $\rho$  - densidade
- $\tau$  - tempo modificado
- $\psi$  - constante de difusão atômica

## 2. Parâmetros adimensionais

- $C^*$  - concentração de soluto
- $r^*$  - posição nos sistemas radiais
- $r_S^*$  - raio da interface de difusão nos sistemas radiais
- $t^*$  - tempo

$x^*$  - posição no sistema unidirecional

$x_s^*$  - posição da interface de difusão no sistema unidirecional

### 3. Sub-índices

$C$  - sistema radial cilíndrico

$E$  - sistema radial esférico

$r$  - direção radial

$U$  - sistema unidirecional

$i, j$  - posição  $i$  em um instante  $j$  no conjunto de malhas representativo do método numérico

### 4. Funções matemáticas

$\text{erf}(x)$  - função erro

$\text{erfc}(x)$  - função erro complementar

$\text{exp}(x)$  - função exponencial

## APÊNDICE 2

Definição e propriedades da função erro ( $\text{erf}$ ) e da função erro complementar ( $\text{erfc}$ )<sup>18</sup>.

(a) Definição:

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du$$

$$\text{erfc}(z) = 1 - \text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty \exp(-u^2) du$$

(b) Propriedades:

$$\text{erf}(-z) = -\text{erf}(z)$$

$$\text{erf}(0) = 0$$

$$\text{erf}(\infty) = 1$$

$$\text{erf}(-\infty) = -1$$

(c) Derivada:

$$\frac{d}{dz} \text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-z^2)$$