
Introdução ao modelamento de difusão por Termodinâmica Computacional - DICTRA

**André Luiz V. da Costa e Silva
EEIMVR-UFF, Semana Acadêmica
Novembro 2008**

Roteiro

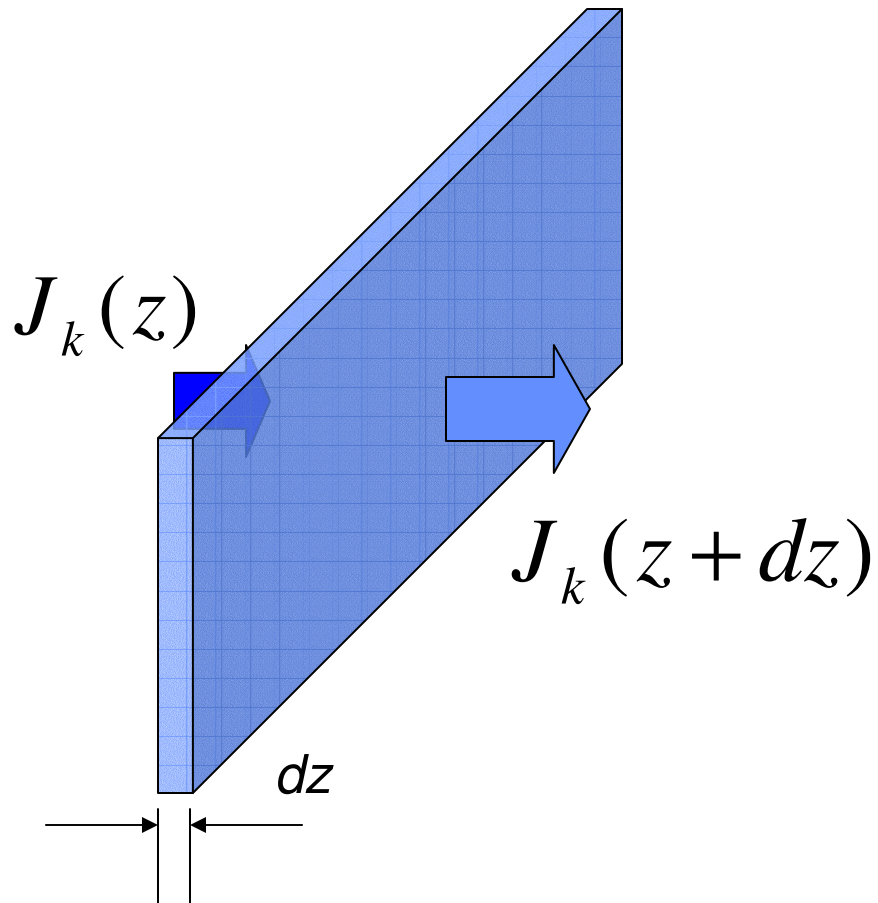
- **Introdução**
- **Difusão – o que sabemos e o que “confunde”**
- **Transformações difusivas em aço**
- **Exemplos**
 - Experimento de Darken em Fe-C-Si
 - Formação de ferrita a partir da austenita

Difusão



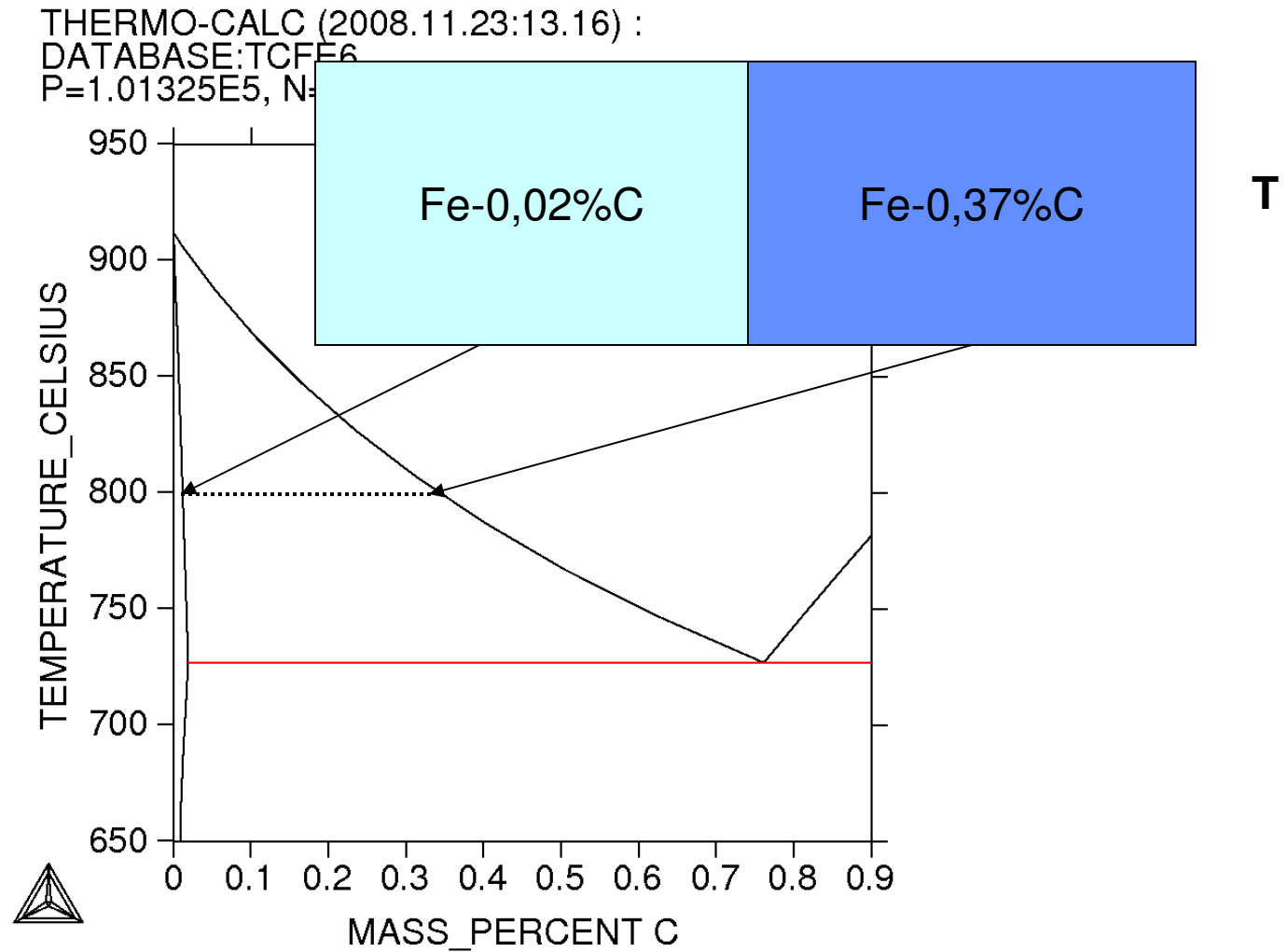
$$J_k = -D_k \frac{\partial c_k}{\partial z}$$

Lei de Fick: Fluxo é proporcional ao gradiente de concentração



$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_k \frac{\partial c_k}{\partial z} \right)$$

A concentração é a força motriz?



Usando o potencial químico como Força Motriz

$$J_k^K = -M_k c_k \frac{\partial \mu_k}{\partial z}$$

Fluxo de k

$$M_k = \frac{M_k^0}{RT} \exp\left(\frac{-\Delta G_k^*}{RT}\right)$$

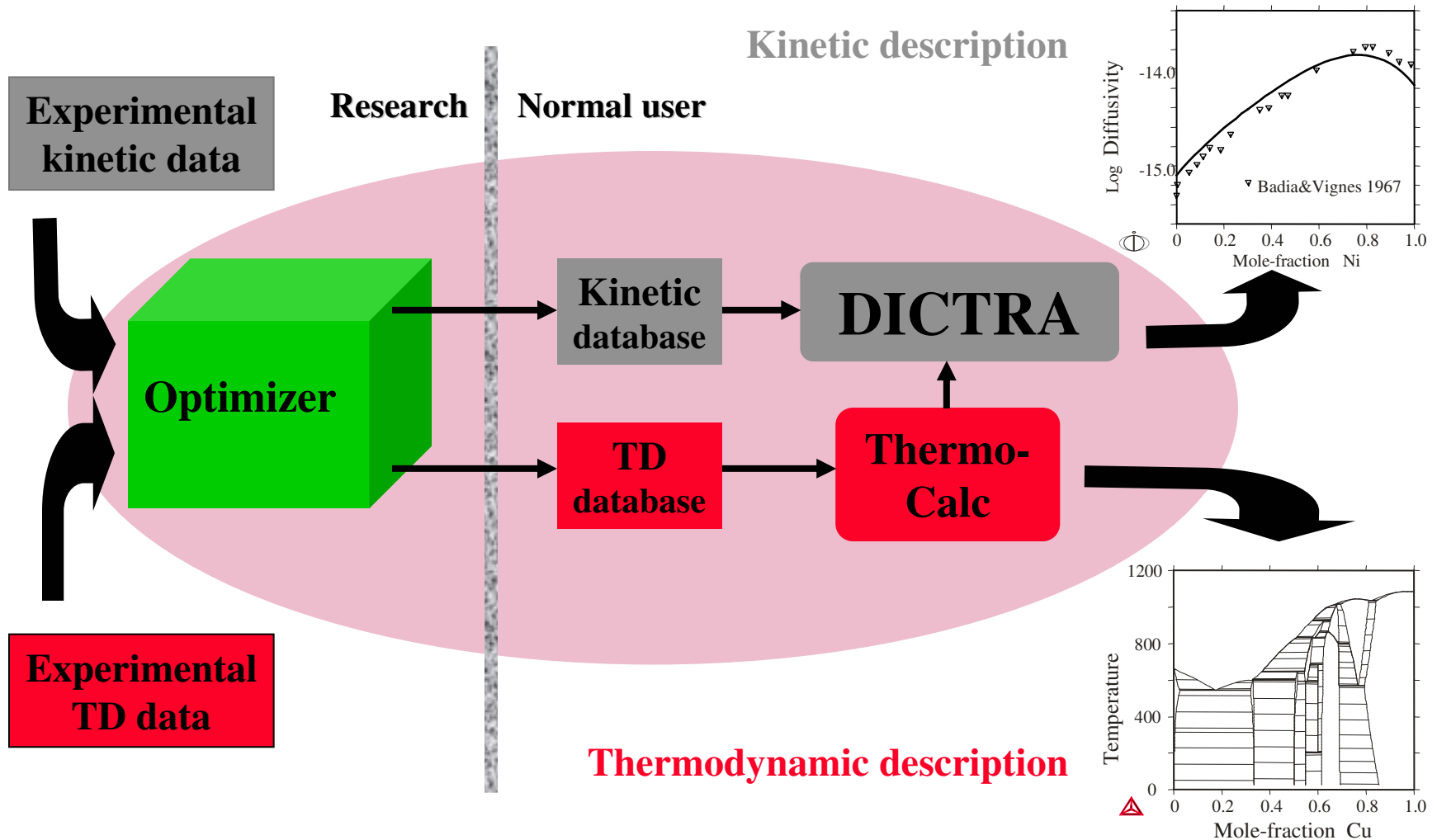
Mobilidade de k

Não incluído na discussão “simplicada”:

Sistema de coordenadas de referência

Efeitos de i sobre k

O enfoque CALPHAD aplicado a difusão



O experimento de Darken

Diffusion of Carbon in Austenite with a Discontinuity in Composition

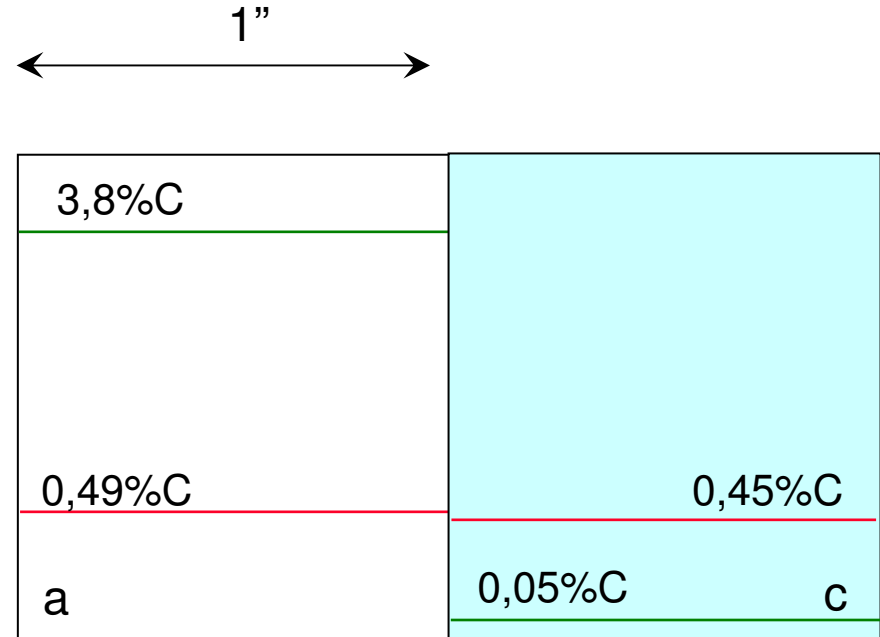
BY L. S. DARKEN,* MEMBER AIME
 [(Philadelphia Meeting October, 1948)]

TABLE 1—Composition of Steels Used

Designation	Per Cent C	Per Cent Mn	Per Cent Si	Per Cent P	Per Cent S	Per Cent Cr	Per Cent Mo
a	0.49	0.25	3.80	0.011	0.006	0.31	
b	0.04	0.28	4.78	0.006	0.011		
c	0.45	0.88	0.05	0.020	0.008		
d	0.58	6.45	0.14	0.035	0.008		
e	1.19	0.28	0.20				0.02
f	1.34	0.20	0.07				6.07

TABLE 2—Data on Welds

Weld Number	Steels Welded	Diameter (In.)	Time of Diffusion, Seconds	Temperature during Diffusion
1	a - b	3/8	1.210 × 10 ⁶	1050°C
2	a - c	1/2		
3	a - d	1/2		
4	e -	3/8		

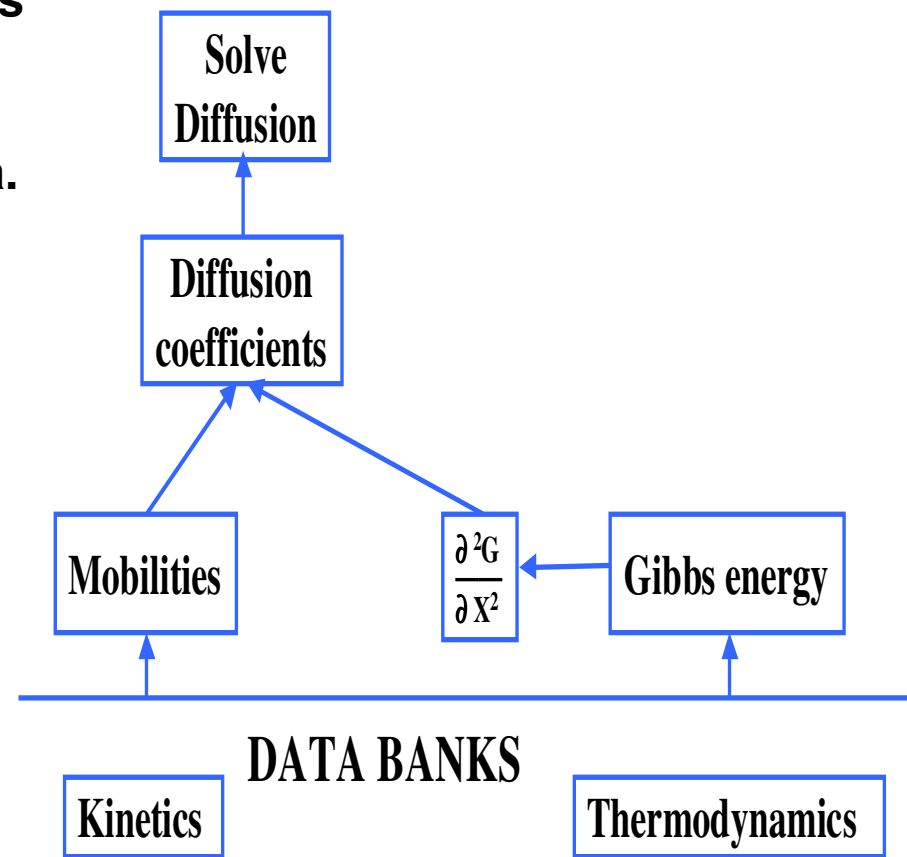


1050+273=1323K



DICTRA – Problema monofásico

1. Dados cinéticos e termodinâmicos são combinados para calcular “coeficientes de difusão” que dependem da composição química.
2. O espaço é “discretizado”
3. Um procedimento numérico é usado para resolver as equações de difusão resultantes em cada ponto (“diferenças finitas”)



Como fazer uma simulação em DICTRA

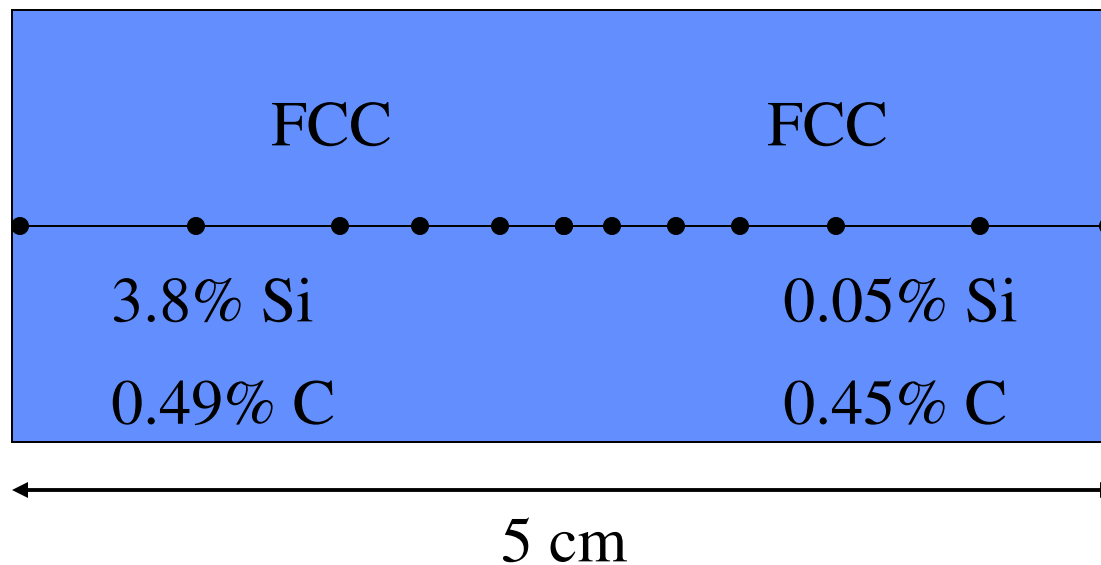
- **LER DADOS Termodinâmicos e Cinéticos**
- **FORMULAR O PROBLEMA DE DIFUSÃO** (condições termodinâmicas, geometria, etc.)
- **Realizar a SIMULAÇÃO** (cálculos em função do tempo)
- **APRESENTAR OS RESULTADOS.**

Como Formular um Problema em DICTRA

- **ENTER REGION** (Criar, pelo menos, uma região para simulação).
- **ENTER GRID** (estabelecer um sistema de pontos coordenados).
- **ENTER PHASE** (informar qual(is) as fases que existem ou podem existir em uma região).
- **ENTER COMPOSITION** (informar a composição inicial da(s) fase(s))

DICTRA Setup EXEMPLO 3A

- One single region entered.
- Only FCC entered into this region.
- Closer spacing between grid points towards the center.
- Composition profiles entered using HS functions.
- Global conditions: Constant temperature, $T=1323\text{K}$.
- Boundary conditions: Zero-flux (= closed system).



Após 13 dias ($13 \times 24 \times 60 \times 60 = 1,1232E6$ s)

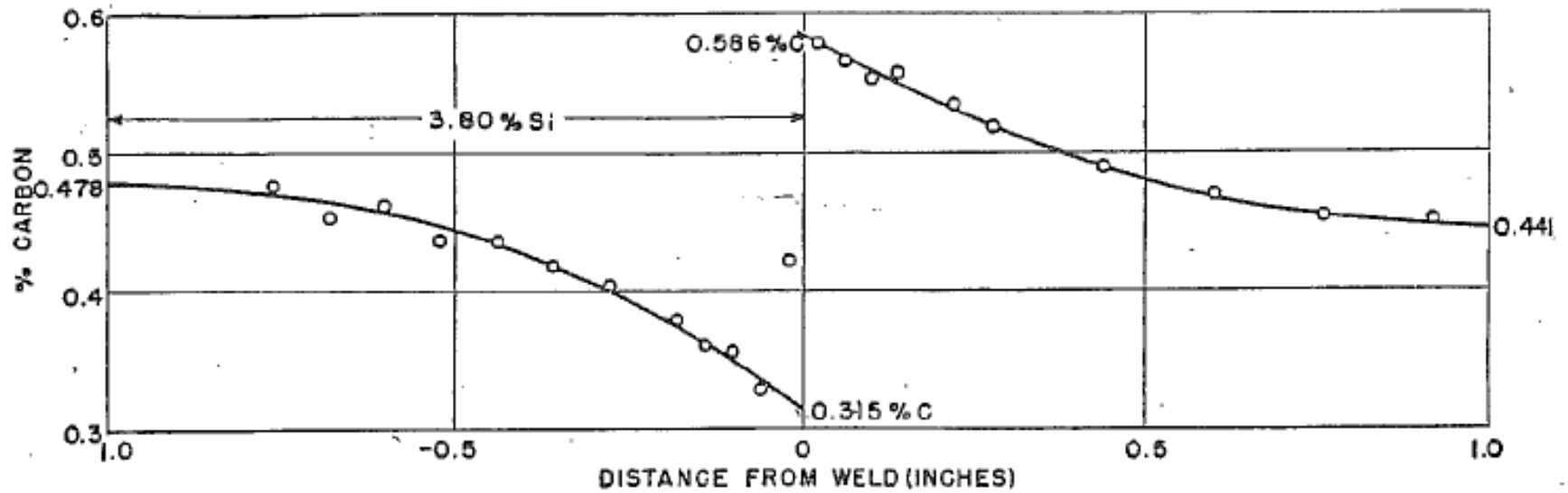


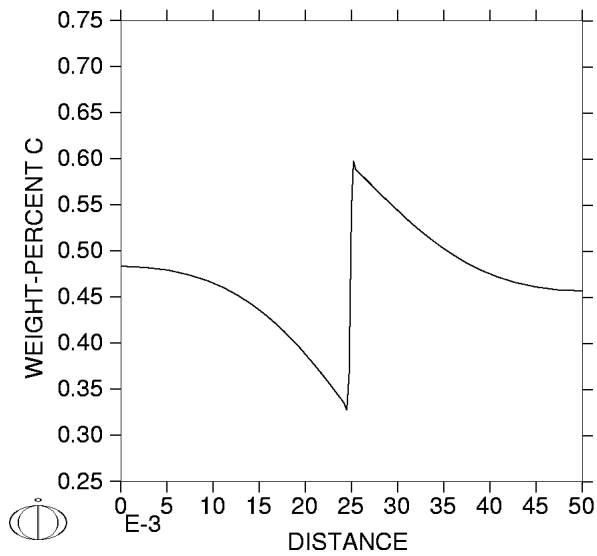
FIG 2—CARBON DISTRIBUTION IN WELDED SPECIMEN NO. 2 AFTER 13 DAYS AT 1050°C.

Uphill diffusion

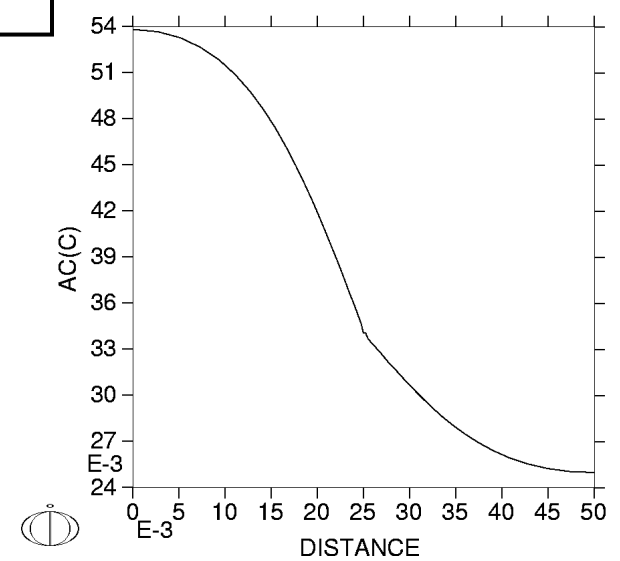
$$J_k = -\sum_{j=1}^{n-1} D_{kj}^n \frac{\partial c_j}{\partial z} \Rightarrow J_C = -D_{CC}^{Fe} \frac{\partial c_C}{\partial z} - D_{CSi}^{Fe} \frac{\partial c_{Si}}{\partial z}$$

”Off-diagonal” term
Can cause uphill diffusion

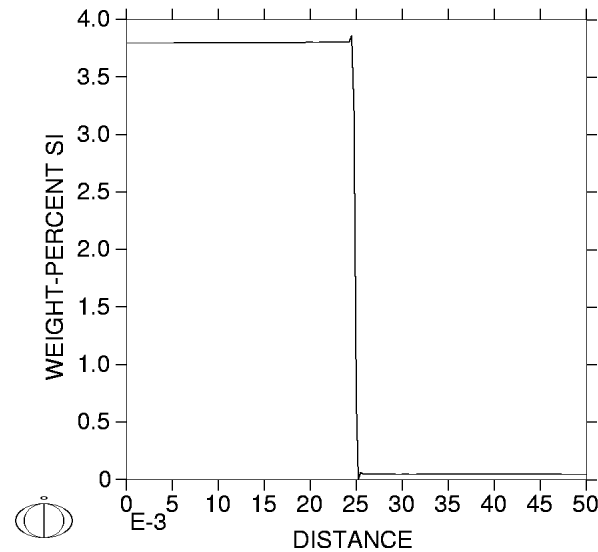
Concentration-profile for C



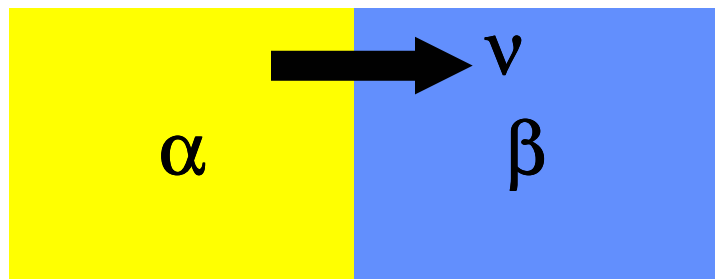
Activity-profile for C



Concentration-profile for Si



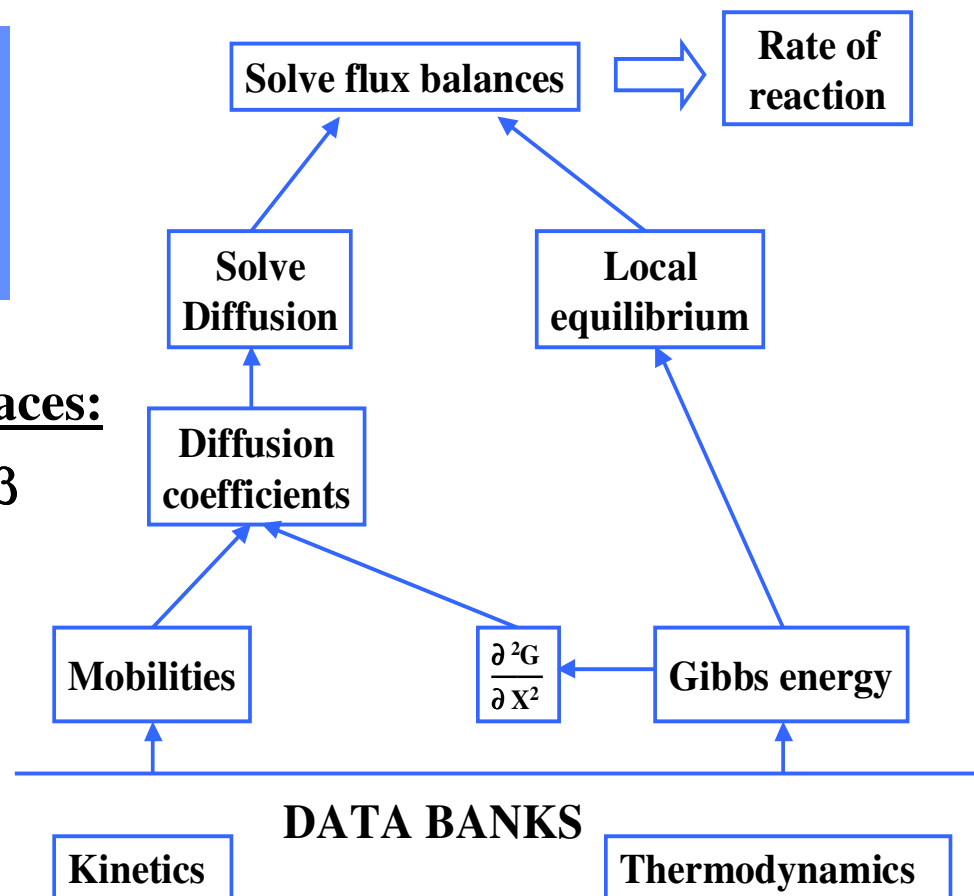
DICTRA – Problema Bi-fásico



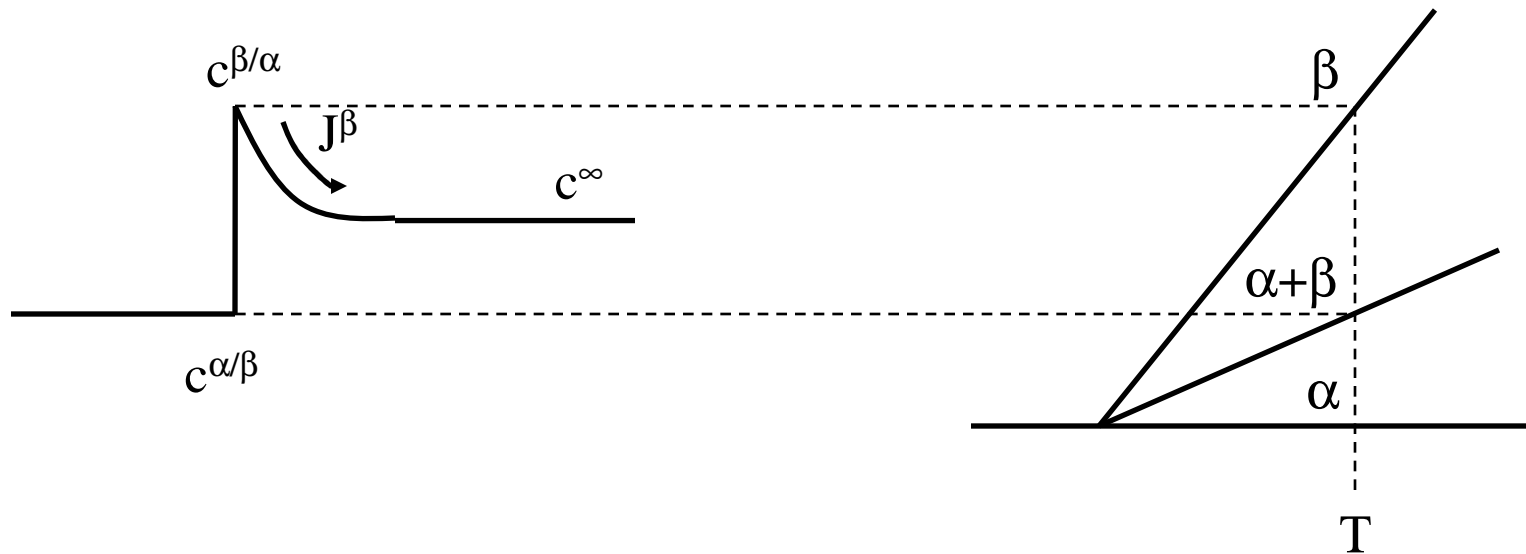
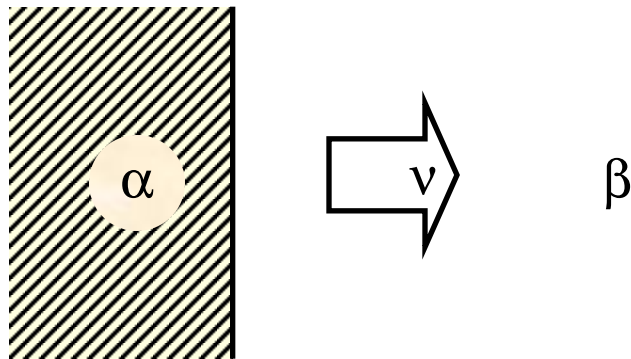
Conservação de massa nas interfaces:

$$v^{\alpha} c_k^{\alpha} - v^{\beta} c_k^{\beta} = J_k^{\alpha} - J_k^{\beta}$$

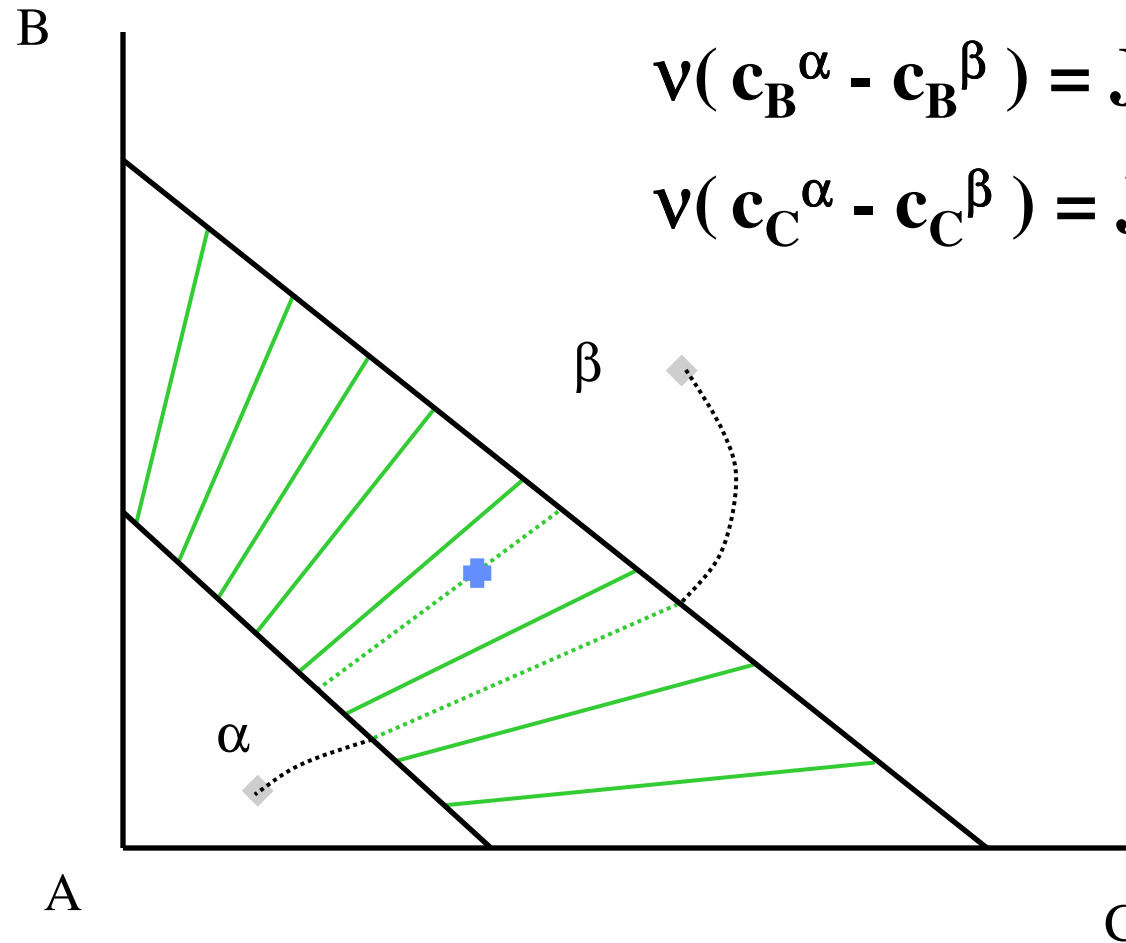
Resolver as equações de fluxo assumindo equilíbrio local nas interfaces.



Equilíbrio local em sistema binário

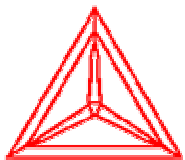


Equilíbrio local em sistema multi-componente



$$v(c_B^\alpha - c_B^\beta) = J_B^\alpha - J_B^\beta$$

$$v(c_C^\alpha - c_C^\beta) = J_C^\alpha - J_C^\beta$$

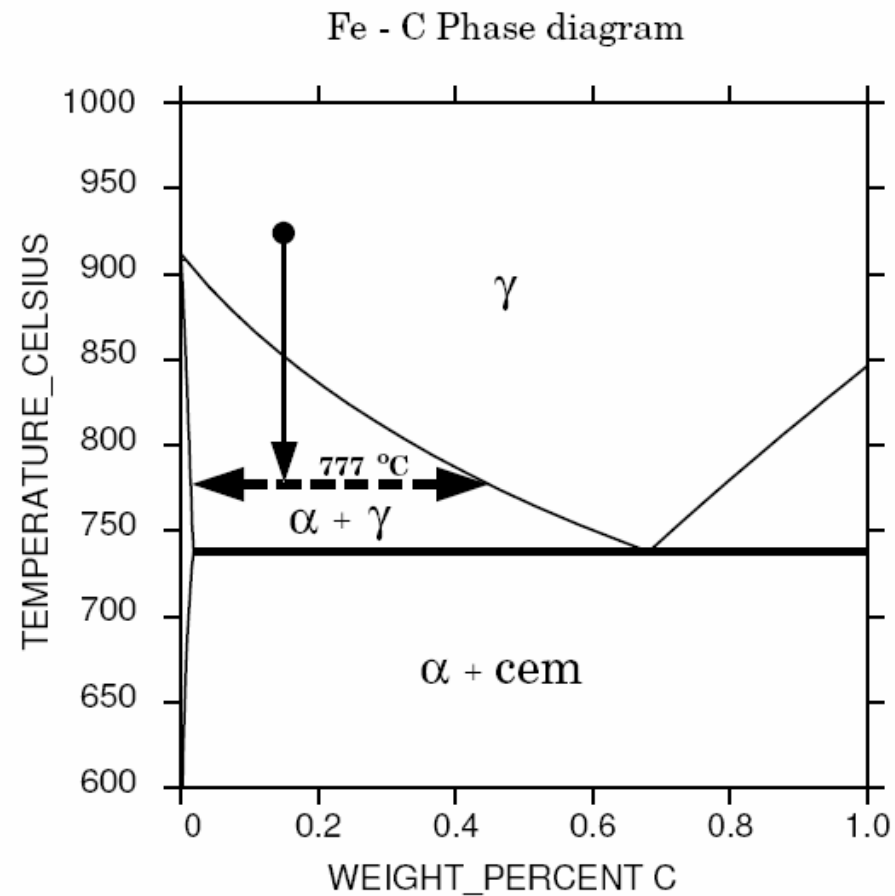


Thermo-Calc AB

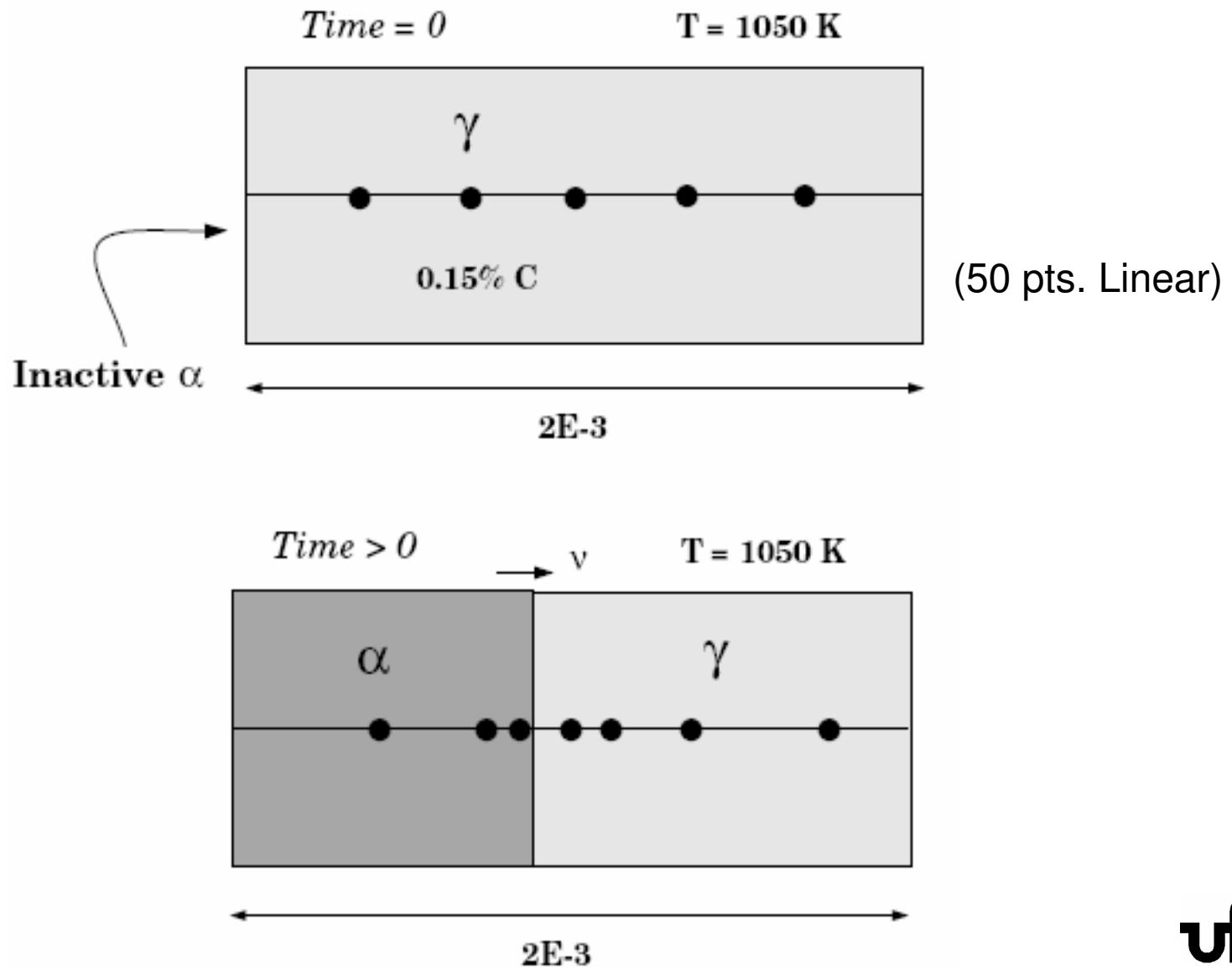
uff

Formação de Ferrita Isotérmica

γ to α transformation in a binary Fe - C alloy



DICTRA Set-up - Exemplo B1B



O que ocorre se o sistema contiver Mn, também?