

MODELO NUMÉRICO PARA A SIMULAÇÃO DA DIFUSÃO ATÔMICA EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES CONTENDO FASES DISPERSAS: CASO DE ESTUDO DA NITRETAÇÃO DE AÇOS ¹

Carlos Mario Garzón Ospina ²

André Paulo Tschiptschin ³

Resumo

Apresenta-se algoritmo de cálculo para simular numericamente a dissolução ou o crescimento de fases dispersas numa fase contínua que apresenta perfis de concentração química heterogêneos. O algoritmo proposto no presente trabalho é basicamente uma generalização de algoritmo proposto por Engström *et al* [Metall. Mater. Trans. A 25 (1994) 1127-1134], porém modificado para ampliar o campo de aplicação a sistemas multicomponentes contendo fases dispersas onde não há partição atômica de equilíbrio entre a fase matriz e as fases dispersas. O modelo baseia-se no método Calphad e consiste em simular o crescimento, controlado por difusão, de diversos precipitados (fases dispersas) em diferentes localizações de uma fase matriz (fase contínua) quando acontecem simultaneamente reações de difusão de longo e de curto alcance. Após descrever as características do algoritmo de cálculo, este é aplicado à simulação da cinética de precipitação de nitretos de cromo durante a nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis, visando calcular a cinética de precipitação e a partição atômica entre a fase matriz e os nitretos de cromo em função do tempo de tratamento. Uma explicação detalhada do alcance e das limitações do modelo é feita com base nos resultados numéricos e experimentais obtidos no caso de estudo de nitretação de aços.

Palavras-chave: Calphad; Difusão; Termodinâmica computacional; Transformações de fase.

NUMERICAL APPROACH FOR SIMULATING ATOMIC DIFFUSION IN MULTICOMPONENT SYSTEMS CONTAINING DISPERSED PARTICLES: THE EXAMPLE OF GAS NITRIDING OF STEELS

Abstract

An approach for numerically simulating in a one-dimensional system the three-dimensional process of atomic diffusion in multiphase microstructures of multicomponent systems is proposed. This numerical approach is based in the Calphad method and the multicomponent diffusion formalism. A numerical algorithm for implementing the proposed approach was build up by complementing previous model by Engström *et al* [Metall. Mater. Trans. A 25 (1994) 1127-1134] with new features that allow to compute transient states during diffusion when atomic partitioning between matrix phase and dispersed phases is far from the local equilibrium condition. Besides numerical simulations, an experimental case of study is analyzed, which consists on computing the kinetics of chromium nitride precipitation when stainless steels are high temperature gas nitrided. The main characteristics of the proposed approach (their use and their restrictions) are discussed in depth using a case study as a basis.

Key words: Calphad; Diffusion; Computational thermodynamics; Phase transformations.

¹ Contribuição técnica apresentada no 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS – Campinas, SP, Brasil.

³ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo – PMT-USP – São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Mesmo tendo havido recentemente um acentuado progresso na simulação da difusão atômica em sistemas bidimensionais e tridimensionais, os modelos unidimensionais continuam sendo os mais adequados para estudar sistemas constituídos por um grande número de regiões ou de componentes. Isso se deve à baixa demanda em capacidade de computação, típica dos modelos unidimensionais.

Em termos gerais, os modelos numéricos unidimensionais usados para simular a difusão atômica em sistemas multifásicos assumem que a difusão atômica ocorre só numa das fases (a fase matriz), sendo a mobilidade atômica (ou a difusividade) em qualquer ponto do sistema expressa pela mobilidade atômica na fase matriz modificada por um fator equivalente, que depende das características estereológicas das fases dispersas e da partição atômica entre as fases dispersas e a fase matriz. No caso de sistemas binários há uma grande variedade de problemas que podem ser satisfatoriamente resolvidas usando esta aproximação (vide por exemplo [1]). Já no caso dos sistemas multicomponentes, esta aproximação tem um campo de aplicação relativamente restrito, sendo adequada para estudar sistemas onde: (i) a fração volumétrica das fases dispersas é relativamente baixa, (ii) a distância entre as partículas da fase dispersa é muito menor que as dimensões características da fase matriz e (iii) a difusão atômica na fase matriz é lenta o suficiente para que a partição atômica entre a fase matriz e as fases dispersas esteja perto da condição de equilíbrio local. Um algoritmo de cálculo para simular a difusão atômica em sistemas multicomponentes, contendo fases dispersas foi desenvolvido por Engström *et al* [2] e encontra-se implementado no programa computacional DICTRA [3-4]. Este algoritmo tem sido usado com êxito para simular a difusão atômica em sistemas onde as três condições mencionadas acima são respeitadas.

No presente trabalho o algoritmo proposto por Engström *et al* é modificado visando a obtenção de um algoritmo mais abrangente para a simulação numérica da difusão atômica em sistemas multicomponentes-multifásicos. Dentre outros, o principal avanço obtido consistiu na possibilidade de calcular estados transitórios, durante o crescimento ou a dissolução de segundas fases, nos quais as condições termodinâmicas numa microrregião contendo várias fases estão longe do equilíbrio local. Como caso de estudo é apresentada a simulação da cinética de precipitação de nitretos de cromo durante a nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis.

2 DESCRIÇÃO DO ALGORITMO DE CÁLCULO

O algoritmo de cálculo aqui proposto tem como base a teoria da difusão em sistemas multicomponentes (vide p.e. [5-6]) e o método Calphad [4].

Os parâmetros de entrada para o processo de simulação são: (i) composição química inicial de cada fase em função da coordenada espacial, (ii) fração volumétrica inicial de $n-1$ fases em função da coordenada espacial, onde n é o número total das fases inicialmente presentes no sistema, (iii) expressões matemáticas para as condições de contorno nas superfícies do sistema, (iv) o ciclo térmico, quer dizer, expressão matemática da temperatura em função do tempo, (v) bases de dados para estimar as grandezas termodinâmicas e cinéticas usando o método Calphad.

Os resultados da simulação numérica consistem numa descrição temporal da fração volumétrica e da composição química de cada fase no sistema como função da coordenada espacial.

Usando-se a técnica de cálculo numérico por diferenças finitas, o tempo total de simulação é dividido em sucessivos intervalos discretos (*time steps*) e a dimensão característica do sistema em nós de uma grade espacial. Adicionalmente, cada intervalo de tempo é dividido em duas tarefas sucessivas: difusão de longo alcance e difusão de curto alcance, tarefas que serão explicadas nos próximos parágrafos.

Durante a difusão de longo alcance se assume que ocorre difusão atômica em cada fase seguindo a mesma direção que define o tamanho do sistema. Nesta etapa assume-se que não há mudanças na fração volumétrica das fases em cada nó da grade espacial, que as interfaces entre a fase matriz e as fases dispersas estão sob o mesmo potencial termodinâmico para difusão e que acontece livre troca de massa em ditas interfaces. A consequência desta etapa de difusão de longo alcance é, portanto, a mudança da composição química de cada fase no sistema como um todo.

Durante a difusão de curto alcance calcula-se a redistribuição de soluto entre a fase matriz e as fases dispersas em cada nó da grade espacial, como também, a consequente mudança de fração volumétrica das fases dispersas. De maneira diferente dos modelos anteriores, a redistribuição local de soluto (em cada nó da grade de cálculo) é calculada supondo condições fora do equilíbrio local numa microrregião. Esta redistribuição de soluto é calculada simulando a migração controlada por difusão da interface *matriz - fase dispersa*, numa direção perpendicular à usada durante os cálculos de difusão de longo alcance. Assume-se uma interface plana e um tamanho do sistema igual à distância entre as partículas da fase dispersa. Quando usado o programa computacional Dictra para implementar o algoritmo de cálculo (que é de fato o programa usado neste trabalho), a condição termodinâmica operante na interface pode ser estabelecida como aquela definida pelo equilíbrio local ou pelo para-equilíbrio local.

A difusão volumétrica que ocorre tanto na difusão de longo alcance como na de curto alcance é calculada por meio da resolução da equação de difusão para sistemas multicomponentes (equação 1). Esta equação é de fato resolvida automaticamente no programa computacional Dictra, usando as grandezas termodinâmicas e cinéticas armazenadas nas bases de dados previamente disponibilizadas na etapa de configuração do problema.

$$J_K = - \sum_{i=1}^n L'_{Ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (\text{eq. 1})$$

onde J_K é o fluxo difusivo de cada componente K; X é a coordenada espacial; μ_i é o potencial químico das várias espécies no sistema, que pode ser expresso em função da composição, $\mu_i = f(c_1, c_2, \dots, c_i, \dots, c_n)$; e L'_{Ki} é um fator de proporcionalidade que depende da mobilidade de cada espécie.

A taxa de migração da interface *matriz - fase dispersa* durante cada etapa de difusão de curto alcance é calculada assumindo que a migração desta interface é controlada pelo balanço de massa obtido a partir do fluxo difusivo de cada espécie através da mesma (equação 2).

$$v^{Matriz/FD} (c_k^{Matriz} - c_k^{FD}) = J_k^{Matriz} - J_k^{FD}, k = 1, 2, \dots, n \quad (\text{Eq. 2})$$

onde $v^{Matriz/FD}$ é a taxa de migração da interface entre a fase matriz e a fase dispersa (FD), c_k^{Matriz} e c_k^{FD} são as concentrações de cada componente K na fase matriz e na fase dispersa, respectivamente, perto da interface, e J_k^{Matriz} e J_k^{FD} são os respectivos fluxos difusivos.

3 ESTUDO DE CASO: PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS DE CROMO DURANTE A NITRETAÇÃO GASOSA EM ALTA TEMPERATURA DE UM AÇO INOXIDÁVEL UNS S41008

A nitretação gasosa em alta temperatura é um tratamento termoquímico onde elevados teores de nitrogênio (~ 0,4 - 3,0 %) são dissolvidos na região superficial de aços inoxidáveis, após exposição à atmosferas gasosas de N₂, em temperaturas variando tipicamente entre 1250 e 1500 K [7].

A absorção de nitrogênio na região superficial da peça nitretada gera mudanças na microestrutura e na composição química da mesma. No caso do aço ferrítico –martensítico UNS S41008 (13%Cr; 0,07%C; 0,4%Mn; 0,1%Ni, %-massa) a absorção de nitrogênio na região superficial promove a formação de uma camada martensítica (camada superficial austenítica nas temperaturas de nitretação, que se transforma em martensita após tempera) dissolvendo a microestrutura bifásica martensita-ferrita do material não nitretado (Figura 1).

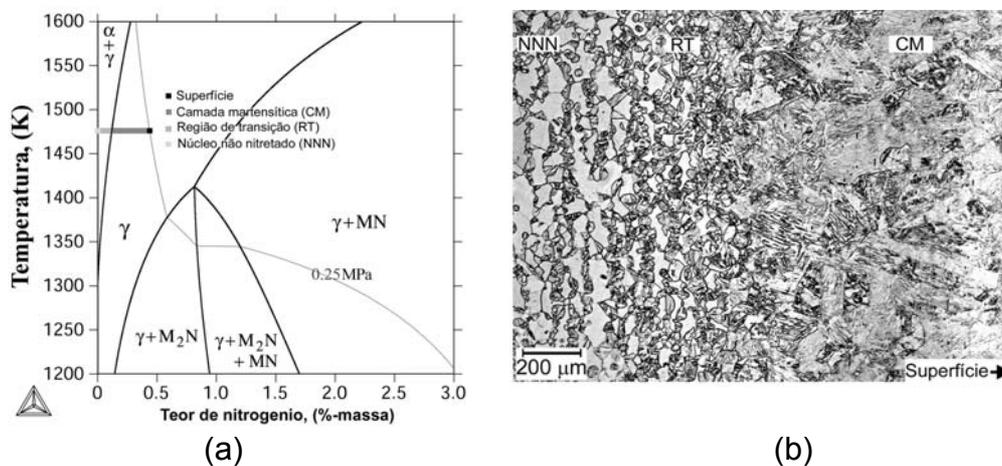


Figura 1. (a) Isopleta do diagrama de equilíbrio de um aço UNS S41008, com uma linha isobárica de 0,25 MPa pressão parcial de nitrogênio; (b) micrografia óptica da seção transversal de um aço AISI 410S nitretado a 1473 K sob 0,25 MPa por 21,6 ks [7].

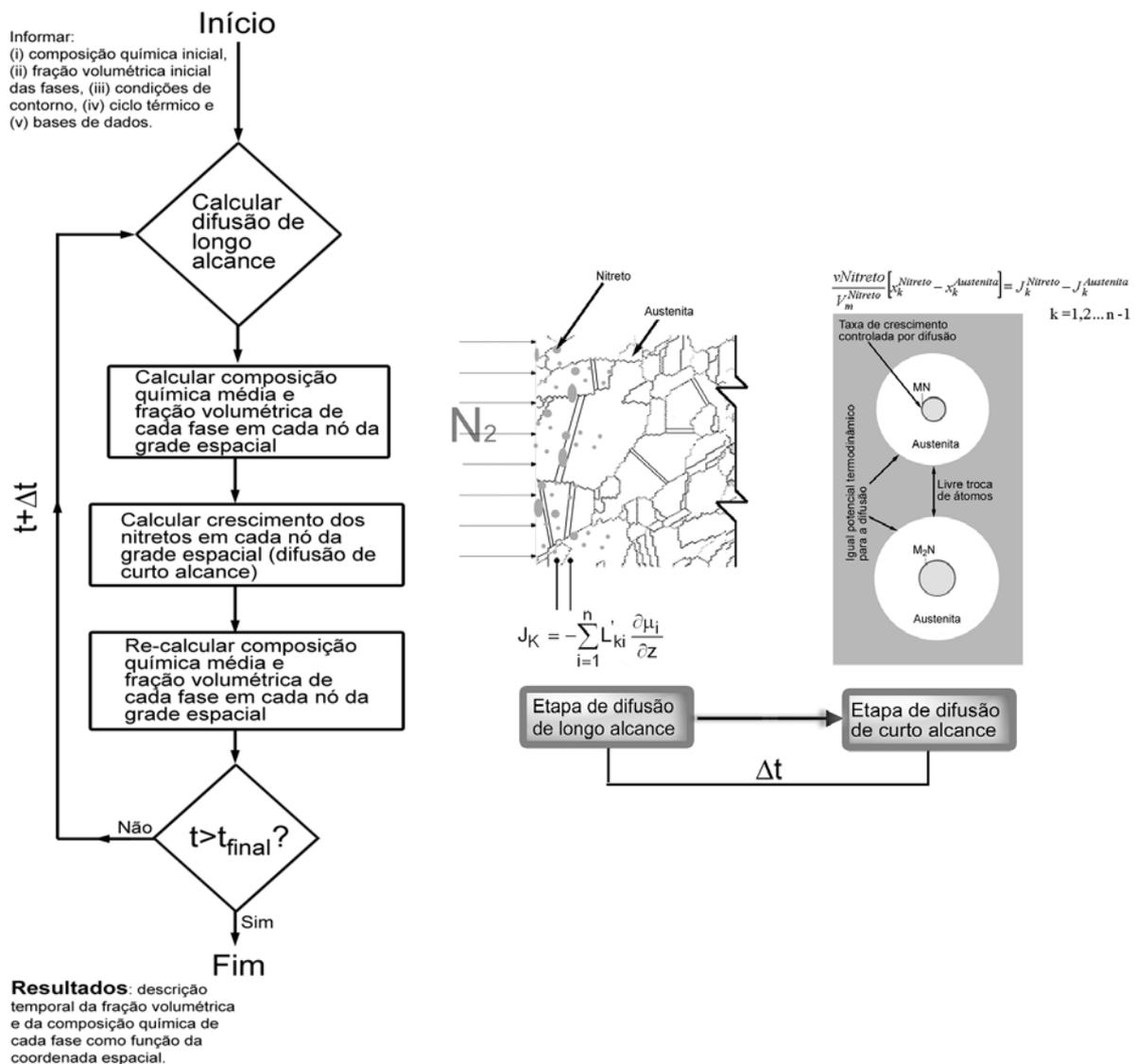
Como regra geral, a formação de nitretos de cromo durante a nitretação é inibida, pois a mesma diminui o potencial efeito benéfico na resistência à corrosão que o nitrogênio pode exercer em solução sólida. No entanto, Berns *et al* [8] observaram que uma moderada precipitação de nitretos de cromo pode levar a significativo aumento da resistência ao desgaste sem prejudicar excessivamente a resistência à corrosão, característica que é adequada para fabricar componentes que trabalham sob severas condições de desgaste em fluidos medianamente corrosivos.

Visando otimizar os parâmetros de nitretação gasosa em alta temperatura do aço ferrítico –martensítico UNS S41008, utilizou-se o algoritmo de cálculo proposto nas seções anteriores deste trabalho para simular o tratamento de nitretação do aço S41008 sob condições de temperatura e pressão parcial de nitrogênio que induzem à precipitação de nitretos de cromo. Como condição de contorno foi usada uma expressão matemática representativa do fluxo de nitrogênio na superfície do aço (equações 3 e 4). Adicionalmente usaram-se as bases de dados TCFE e Mob2. A Figura 2 mostra a representação esquemática do algoritmo de cálculo.

$$J_N = \alpha_N (a_N^{\text{gás}} - a_N^{\text{dissolvidono aço}}) \quad (3)$$

$$\alpha_N = 0.0694 \exp\left(\frac{-23837}{T + 273}\right) \quad (\text{mol/s}) \quad (4)$$

onde $a_N^{\text{gás}}$ é a atividade do nitrogênio na fase gasosa, $a_N^{\text{dissolvidono aço}}$ é a atividade do nitrogênio na superfície do aço e α_N é o coeficiente de transferência de massa na interface metal-gás, que depende da temperatura T.



Os tratamentos termoquímicos do presente estudo de caso foram realizados a 1273 K sob 0,25 MPa por tempos que variaram entre 1,8 e 86,4 ks (entre 0,5 e 24 h). A Figura 3.a. mostra um diagrama de fases sólido-gás que relaciona a temperatura e a pressão de nitrogênio com os microconstituintes e o teor de nitrogênio na superfície do aço exposto ao N₂, quando atingidas condições de equilíbrio na superfície da peça. A Figura 3.b. mostra uma isopleta que relaciona a temperatura e o teor de nitrogênio com a fração de equilíbrio de nitretos no interior de peças nitretadas. Pode se observar nesta Figura 3 que a solubilidade do nitrogênio relativa à precipitação de nitretos (limite de solubilidade do nitrogênio na austenita) aumenta com o aumento da temperatura, ao contrário da solubilidade do nitrogênio com relação à evolução de nitrogênio gasoso. De maneira geral, quando ultrapassado o limite de solubilidade do nitrogênio na austenita podem precipitar tanto nitretos do tipo MN como do tipo M₂N. Na superfície, o domínio de estabilidade onde são simultaneamente esperados os nitretos MN e M₂N é muito pequeno, esperando-se, portanto, a não coexistência de ambos nitretos quando o equilíbrio é atingido. Por outro lado, no interior das peças espera-se a presença de ambos nitretos.

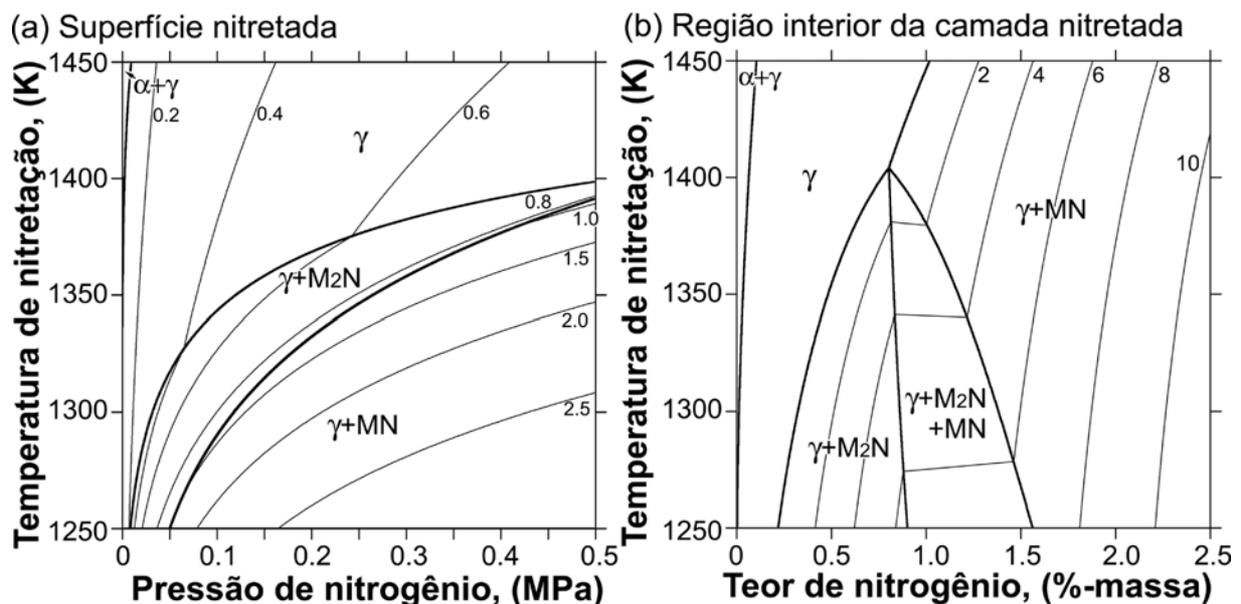


Figura 3. Diagramas de equilíbrio que: (3.a.) relacionam a temperatura e a pressão de nitrogênio com os domínios de estabilidade (linhas grossas) e o teor de nitrogênio (linhas finas) na superfície do aço e (3.b) relacionam a temperatura e o teor de nitrogênio com os domínios de estabilidade (linhas grossas) e a fração volumétrica de nitretos (linhas finas) no interior de peças nitretadas.

3.1 Cinética de Precipitação dos Nitretos

A Figura 4 mostra a fração volumétrica dos nitretos e o teor superficial de nitrogênio na superfície do aço nitretado em função do tempo de tratamento. Mostram-se tanto valores calculados por simulação numérica como resultados experimentais. Ao contrário do predito no diagrama de equilíbrio (Fig. 3.a.), a simulação cinética prevê a coexistência de nitretos M₂N e MN na superfície do aço. No entanto, o intervalo previsto para a precipitação de M₂N é maior que o verificado experimentalmente. Adicionalmente, nos primeiros estágios da nitretação, a cinética de precipitação de nitretos, verificada experimentalmente, é mais rápida que a prevista numericamente. O desvio entre os valores calculados e as observações experimentais será analisado na seção 4 de este trabalho.

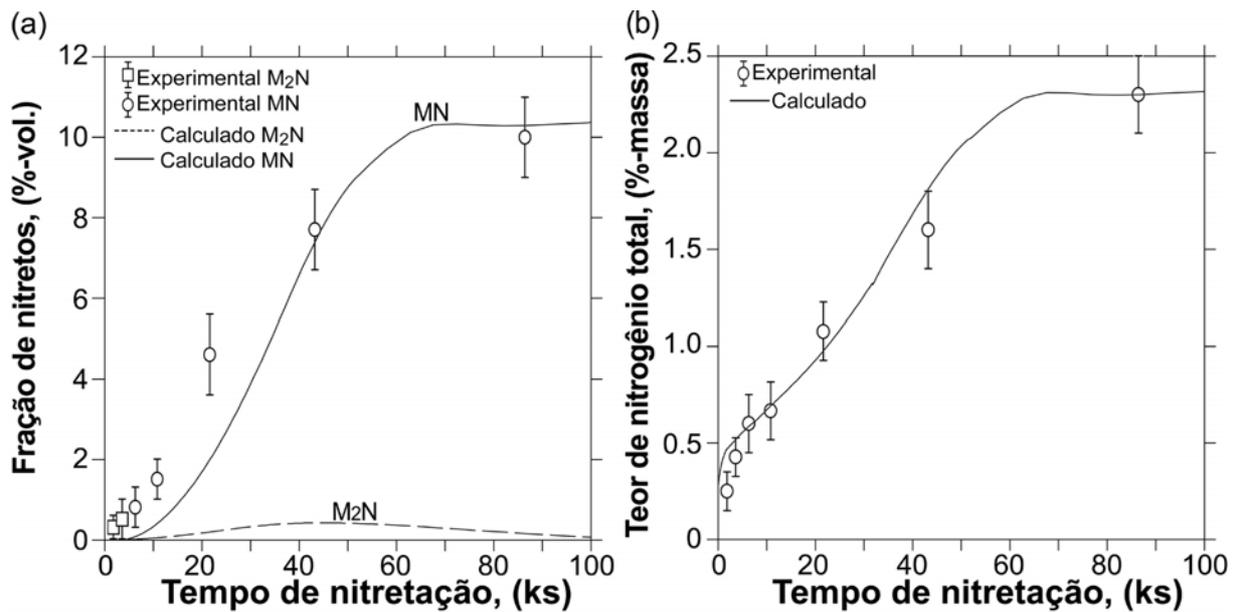


Figura 4. Fração volumétrica de nitretos e teor total de nitrogênio (nitrogênio médio na microestrutura martensita+nitretos) em função do tempo de nitretação para a superfície de amostras nitretadas a 1273 K sob 0.25 MPa.

3.2 Teores de Nitrogênio e Cromo Dissolvidos Intersticialmente na Fase Matriz

A Figura 5 mostra os teores de nitrogênio e cromo dissolvidos na fase matriz, na superfície do aço, em função do tempo de tratamento. Mostram-se tanto valores calculados por simulação numérica como resultados experimentais. Observa-se que inicialmente o teor de nitrogênio na fase matriz aumenta com o tempo de nitretação até atingir um valor máximo, a partir do qual diminui continuamente, tendendo ao teor de nitrogênio que corresponde ao equilíbrio metal-gás. Por outro lado, o teor de cromo diminui continuamente com o tempo de nitretação, a partir do tempo onde a precipitação de nitretos começa a ser intensa, tendendo ao teor de cromo que corresponde ao equilíbrio metal-gás. A relação não monotônica observada entre o teor de nitrogênio dissolvido intersticialmente e o tempo de tratamento deve-se à ocorrência de empobrecimento em cromo na fase matriz, como consequência do elevado teor de cromo dos nitretos, que foi calculado entre 81 e 79 %-massa. O empobrecimento em cromo da matriz faz com que a atividade do nitrogênio dissolvido intersticialmente seja muito diferente à que corresponde para uma matriz não empobrecida em cromo e, conseqüentemente, leva a uma menor solubilidade do nitrogênio na matriz para uma mesma pressão de nitrogênio.

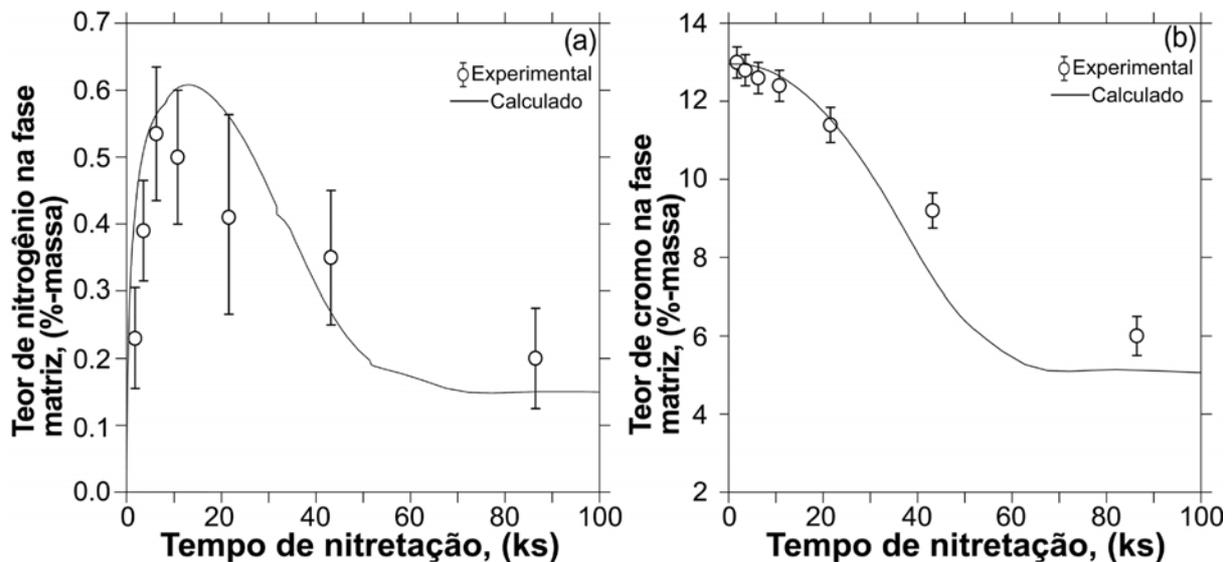


Figura 5. Teores de nitrogênio (5.a) e cromo (5.b) dissolvidos na fase matriz (martensita) em função do tempo de nitretação para a superfície de amostras nitretadas a 1273 K sob 0.25 MPa.

4 ANÁLISE CRÍTICA DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO ALGORITMO DE CÁLCULO PROPOSTO

Observa-se uma correlação razoável entre os resultados experimentais e os valores calculados numericamente para o estudo de caso analisado; esses resultados indicam a possibilidade de calcular estados transitórios, durante o crescimento ou a dissolução de segundas fases, nos quais as condições termodinâmicas numa microrregião contendo várias fases se encontram longe do equilíbrio local.

Os resultados experimentais apresentaram alguns desvios com relação aos valores simulados numericamente. Provavelmente, estes desvios podem ser devido à: (i) representação de um sistema tridimensional usando só uma dimensão espacial, (ii) incerteza nas grandezas termodinâmicas e cinéticas calculadas a partir das bases de dados usadas (TCFE e Mob2) e (iii) fonte sistemática de erro numérico gerada pela seqüência alternada de tarefas de difusão de longo e de curto alcance.

O principal efeito negativo de representar numa dimensão espacial um sistema tridimensional provem de: (i) o número de partículas de segunda fase por unidade de área (parâmetro que define as distâncias operantes durante a tarefa de difusão de curto alcance) não é constante na microestrutura real e (ii) a geometria das partículas de segunda fase não pode ser representada adequadamente através de somente uma dimensão espacial (como por exemplo esferas, cilindros e placas de comprimento infinito).

5 CONCLUSÕES

Foi formulado um algoritmo de cálculo para simular numericamente a dissolução ou o crescimento de fases dispersas numa fase contínua que apresenta perfís de concentração química heterogêneos. Diferente dos algoritmos disponíveis até então o algoritmo proposto permite analisar sistemas onde: (i) não há uma fase com fração volumétrica predominante, (ii) a distância entre as partículas da fase dispersa é comparável às dimensões características do tamanho do sistema e (iii) a partição atômica entre a fase matriz e as fases dispersas bem como a proporção de fases está longe da condição de equilíbrio local. O algoritmo foi usado para descrever

adequadamente a precipitação de nitretos de cromo durante a nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis. Observou-se que a partição atômica entre os nitretos e a fase matriz e a proporção de nitretos estiveram em geral longe da condição que corresponde ao equilíbrio local, o que levou ao estabelecimento tanto de precipitação simultânea de nitretos MN e M₂N na superfície das amostras nitretadas quanto de uma relação não monotônica entre o tempo de nitretação e o teor de nitrogênio dissolvido na fase matriz.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP e do CNPq.

REFERÊNCIAS

- 1 Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*. 2 ed. Oxford, Clarendon Press, 1975.
- 2 Engström A., Höglund L., Ågren J. – “*Computer simulation of diffusion in multiphase systems*” – Metallurgical and Materials Transactions A, 1994. pp 1127 – 1134.
- 3 Borgenstam A., Engström A., Hoglund L., Ågren J. – “*Dictra a tool for simulation of diffusional transformations in alloys*” - J. of Phase Equilibria, 2000. pp 269-280.
- 4 Andersson J-O., Helander T., Höglund L., Shi P. Sundmand B. – “*Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science*” - Calphad 2002. pp. 273-312.
- 5 Andersson J.O., Ågren J. - *Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases*” - J. Appl. Phys. 1992. pp 1350-1355.
- 6 Kirkaldy J.S., Young, D.J.- “*Diffusion in the condensed state*” – Institute of metals, Londres, 1987.
- 7 Garzón C.M., Tschiptschin A.P. – “*Nitretação Gasosa em alta Temperatura de Aços Inoxidáveis*” - Revista Matéria 2005. pp 502-525.
- 8 Gavriljuk, V.G., Berns, H., *High Nitrogen Steels*, Berlin, Springer-Verlag, 1999.