

JULIA MORAES

Análise numérica da difusão de nitrogênio em aços inoxidáveis austeníticos

São Paulo
2019

JULIA MORAES

Análise numérica da difusão de nitrogênio em aços inoxidáveis austeníticos

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do diploma de
Engenharia de Materiais.

São Paulo
2019

JULIA MORAES

Análise numérica da difusão de nitrogênio em aços inoxidáveis austeníticos

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do diploma de
Engenharia de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Eduardo Franco de Monlevade

São Paulo
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Moraes, Julia

Análise numérica da difusão de nitrogênio em aços inoxidáveis austeníticos / J. Moraes -- São Paulo, 2019.
99 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Nitretação 2.Aço Inoxidável Austenítico 3.Modelamento Matemático
4.Difusão de Nitrogênio 5.Austenita Expandida I.Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
II.t.

Dedico esse trabalho a todos que
me apoiaram nos últimos anos

AGRADECIMENTOS

Colocar em palavras os agradecimentos que gostaria de fazer ao refletir sobre os anos que antecederam a realização desse projeto não é simples. Começo agradecendo a minha família, que me proporcionou as mais diversas oportunidades que tornaram possível estudar na Escola Politécnica.

Agradeço especialmente todos aqueles que estiveram comigo durante esse período, nada seria possível sem vocês. Alguns estiveram comigo desde o ensino médio e me apoiaram até o último momento de produção desse trabalho, outros conheci nos primeiros anos e passamos os anos seguintes convivendo diariamente, durante altos e baixos, e mesmo longe pude continuar contando com o apoio deles. Guardo um agradecimento especial para os que conheci nos últimos anos desse período, que me receberam e acolheram tão bem em seus ambientes. Ainde tive a sorte de conhecer pessoas fora da minha vida acadêmica que sempre me apoiaram e incentivaram meus estudos.

A Escola Politécnica me proporcionou oportunidades pelas quais serei eternamente grata. Agradeço todos seus professores e funcionários que fazem parte desse percurso que construiu um pouco de quem sou hoje.

Ao Professor Eduardo Franco de Monlevade, agradeço em especial pela paciência para responder minhas dúvidas e por concordar com minhas ideias e me apoiar durante todo o processo envolvido na execução desse trabalho durante o último ano.

Gostaria de agradecer também o Professor Fernando Akira Kurokawa, por me ajudar nas formulações matemáticas e na revisão do trabalho.

Alguns nomes que não podem deixar de ser mencionados: Lucas, Marina, Julia, Laura, João, Bruno, Pedro, Fabio, Gabriel, Renato, Fernanda, Ricardo, Borana, Luiza, Jacqueline, Amanda, Guilherme e Felipe.

"I can't do what I do alone, and I need something from everybody. The only thing I know how to do is sketch and come up with a few ideas, but for the rest of it, I need help."

(Karl Lagerfeld)

RESUMO

A utilização de aços inoxidáveis austeníticos está presente em diversas indústrias, como petroquímica, alimentícia, biomédica e nuclear. A resistência à corrosão apresentada pelos aços inoxidáveis, conferida pela presença de átomos de cromo, é uma das propriedades mais importantes para aplicações específicas desse material. No entanto, a baixa resistência mecânica à abrasão desses aços pode comprometer sua utilização em alguns casos. Por esse motivo, estuda-se a introdução de átomos de nitrogênio, que promovem uma expansão do reticulado, formando uma fase conhecida como austenita expandida, que aumenta a dureza da superfície. Diferentes processos de nitretação podem ser utilizados para obter tais resultados, porém eles devem ser realizados em temperaturas inferiores a 500°C, pois próximo dessa temperatura pode ocorrer a precipitação de nitretos de cromo, que retiram o cromo da matriz, responsável por impedir a oxidação desse material. Dessa forma, diferentes modelos foram criados para estudar a nitretação, que essencialmente é dada pela difusão do nitrogênio. Este trabalho teve como objetivo estudar os diferentes mecanismos que influenciam nessa difusão e outros modelos presentes na literatura, para propor um modelo simples que busca representar o perfil de concentração de nitrogênio obtido nos processos de nitretação. Considerou-se que a difusão era influenciada pelo mecanismo de aprisionamento de átomos de nitrogênio em sítios de cromo, devido à afinidade química entre os dois átomos, e duas condições de contornos foram testadas, uma para a nitretação a plasma e outra para a nitretação gasosa. O efeito do aprisionamento se provou condizente com experimentos e modelos presentes na literatura, porém as condições de contorno não corresponderam ao esperado em todos os testes.

Palavras-Chave – Nitretação, Difusão de nitrogênio, Aço inoxidável austenítico, Modelamento matemático, Austenita expandida.

ABSTRACT

Austenitic stainless steels are currently employed in several industries, such as petrochemical, food, biomedical and nuclear. The corrosion resistance associated to stainless steels, which exists due to the presence of chromium atoms, is one of the most important properties for this material as it allows it to be used in specific situations. However, the low mechanical wear resistance of these steels may compromise their use in some cases. For this reason, the introduction of nitrogen atoms is studied. It leads to an expansion of the lattice, forming a phase known as expanded austenite, which increases the hardness of the surface. Different nitriding processes can be used to obtain these results, but they must be performed at temperatures below 500°C, because near this temperature it is possible that precipitation of chromium nitrides occurs, which removes the chromium from the matrix, responsible for preventing oxidation of this material. Thus, different models were created to study nitriding, which is essentially given by nitrogen diffusion. This study aimed to investigate the different mechanisms that influence this diffusion and other models present in the literature to propose a simple model that seeks to represent the nitrogen concentration profile obtained in nitriding processes. Diffusion was considered to be influenced by the trapping mechanism of nitrogen atoms at chromium sites due to the chemical affinity between the two atoms, and two boundary conditions were tested, one for plasma nitriding and one for gas nitriding. The effect of trapping proved to be consistent with experiments and models present in the literature, but the boundary conditions did not correspond to those expected in all tests.

Keywords – Nitriding, Nitrogen diffusion, Austenitic stainless steel, Mathematical Modeling, Expanded austenite.

LISTA DE FIGURAS

1	Perfil de concentração correspondente à primeira lei de Fick	17
2	Perfil de concentração correspondente à segunda lei de Fick	20
3	Esquema para explicar difusão por lacuna	21
4	Esquema para explicar difusão intersticial	22
5	Diagrama de Fases Fe-C	25
6	Diagrama de Fases do Nitrogênio em algumas ligas	27
7	Diagrama de Fases do Nitrogênio em uma liga AISI 316, as linhas cinzas são isóbaras para a pressão de N_2	28
8	Diagrama TTT esquemático	28
9	Malha de discretização	42
10	Resultado da simulação da Segunda Lei de Fick para concentração na superfície constante, até 2 horas	56
11	Resultado da simulação da Segunda Lei de Fick para concentração na superfície constante, até 22 horas	56
12	Resultado da simulação da Segunda Lei de Fick para concentração na superfície variável, considerando nitretação a gás, até 2 horas	57
13	Resultado da simulação da Segunda Lei de Fick para concentração na superfície variável, considerando nitretação a gás, até 22 horas, com resultado experimental de (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008)	58
14	Resultado da simulação da Segunda Lei de Fick para concentração na superfície variável, considerando nitretação a plasma, até 2 horas com resultados experimentais retirados do artigo de (MOSKALIOVIENE et al., 2011)	59
15	Resultado da simulação da Segunda Lei de Fick para concentração na superfície variável considerando nitretação a plasma, até 22 horas	59
16	Resultado da simulação para o modelo de <i>trapping-detraping</i> para concentração na superfície constante, até 2 horas	60

17	Resultado da simulação para o modelo de <i>trapping-detrapping</i> para concentração na superfície constante - Perfil de Concentração de nitrogênio Livre e Aprisionado, após 22 horas, com resultado experimental de (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008)	62
18	Resultado da simulação para o modelo de <i>trapping-detrapping</i> para concentração na superfície constante - Perfil de Concentração de nitrogênio Livre e Aprisionado, após 2 horas	62
19	Resultado da simulação para os dois modelos com concentração superficial constante, após 2 horas	63
20	Resultado simulação para o modelo de <i>trapping-detrapping</i> para nitretação gasosa, até 2 horas	64
21	Resultado simulação para o modelo de <i>trapping-detrapping</i> para nitretação gasosa, até 8 horas, com resultado experimental de (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008)	65
22	Resultado simulação para o modelo de <i>trapping-detrapping</i> para nitreação gasosa - Perfil de Concentração de nitrogênio Livre e Aprisionado ao longo do tempo	65
23	Resultado da simulação para os dois modelos considerando nitretação gasosa, após 2 horas	66
24	Resultado simulação para o modelo de <i>trapping-detrapping</i> para nitretação a plasma, até 2 horas	67
25	Resultado simulação para o modelo de <i>trapping-detrapping</i> para nitretação a plasma - Perfil de Concentração de nitrogênio Livre e Aprisionado, após 2 horas	68

LISTA DE TABELAS

1	Resumo dos Modelos Analisados	30
2	Parâmetros compartilhados pelos modelos	51
3	Parâmetros para o modelo de <i>trapping-detraping</i>	51
4	Volume Molar para alguns elementos	52
5	Transformação de Unidade para concentração	52
6	Parâmetros para concentração na superfície constante	54
7	Parâmetros para concentração na superfície variável - nitretação gasosa	54
8	Parâmetros para a simulação da Seção 4.1.1 - Segunda Lei de Fick com concentração superficial constante	79
9	Parâmetros para a simulação da Seção 4.1.2 - Segunda Lei de Fick com nitretação gasosa	80
10	Parâmetros para a simulação da Seção 4.1.2 - Segunda Lei de Fick com nitretação a plasma	80
11	Parâmetros para a simulação da Seção 4.2.1 - <i>Trapping-Detrapping</i> com concentração constante	81
12	Parâmetros para a simulação da Seção 4.2.2 - <i>Trapping-Detrapping</i> com nitretação gasosa	82
13	Parâmetros para a simulação da Seção 4.2.3 - Segunda Lei de Fick com nitretação a plasma	83

SUMÁRIO

1	Introdução	14
2	Revisão Bibliográfica	16
2.1	Difusão	16
2.1.1	Mecanismos de difusão em sólidos	20
2.1.1.1	Difusão por lacuna	21
2.1.1.2	Difusão intersticial	21
2.1.1.3	Difusão em contorno de grão	22
2.1.2	Fatores que influenciam na difusão	22
2.2	Nitretação	23
2.2.1	Nitretação a gás	23
2.2.2	Nitretação líquida	24
2.2.3	Nitretação por plasma	24
2.3	Aços	25
2.3.1	Aços Austeníticos	25
2.3.2	Nitrogênio em Aços Austeníticos	26
2.3.3	Austenita Expandida	29
2.4	Modelos	29
2.4.1	Modelos <i>trapping-detraping</i>	30
2.4.2	Modelos para coeficiente de difusão dependente da concentração	32
2.4.3	Difusão induzida por Tensão	33
2.4.4	Modelos que combinam fatores	33
2.4.4.1	Coeficiente de Difusão dependente da Concentração + <i>trapping</i>	33

2.4.4.2	Coefficiente de Difusão dependente da Concentração + Tensão	34
3	Materiais e Métodos	36
3.1	Desenvolvimento	36
3.2	Métodos Numéricos e Algoritmos	36
3.2.1	Método das Diferenças Finitas	36
3.2.2	Algoritmo de Thomas	39
3.3	Solução Numérica da Segunda Lei de Fick	41
3.3.1	Composição Superficial Constante	41
3.3.2	Composição Superficial Variável	43
3.3.2.1	Nitretação Gasosa	44
3.3.2.2	Nitretação a Plasma	44
3.4	Modelo de <i>Trapping-Detrapping</i>	46
3.4.1	Desenvolvimento do Modelo	46
3.4.2	Condições de Contorno - Nitretação Gasosa	49
3.4.3	Condições de Contorno - Nitretação a Plasma	49
3.4.4	Discretização	49
3.5	Parâmetros e Constantes	51
3.5.1	Parâmetros	51
3.5.2	Especificações do material	52
3.5.3	Unidades de concentração	52
3.5.4	Concentração de Equilíbrio	53
3.5.5	Parâmetros para Nitretação Gasosa	54
3.5.6	Parâmetros para Nitretação a Plasma	54
4	Resultados	55
4.1	Modelo 1 - Segunda Lei de Fick	55

4.1.1	Concentração na superfície constante	55
4.1.2	Concentração na superfície variável	57
4.1.2.1	Nitretação Gasosa	57
4.1.2.2	Nitretação a Plasma	58
4.2	Modelo 2 - <i>Trapping-Detrapping</i>	60
4.2.1	Concentração na superfície constante	60
4.2.2	Nitretação Gasosa	64
4.2.3	Nitretação a Plasma	67
5	Discussão	69
5.1	Análise dos Resultados	69
5.2	Discussão com a literatura	72
6	Conclusões	75
	Referências	76
	Apêndice	79
	APÊNDICE A - Entradas das simulações	79
	APÊNDICE B - Códigos dos modelos em Python	84

1 INTRODUÇÃO

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis torna-os muito interessante para diversas aplicações e os faz serem amplamente utilizados em diversas indústrias como petroquímica, biomédica, alimentícia e nuclear (PENG et al., 2018). Entretanto, suas propriedades mecânicas, por exemplo sua dureza superficial e resistência, não são altas suficientes para aplicações abrasivas, com altas taxas de desgaste. Por esse motivo é interessante a obtenção de camadas superficiais nitretadas, que aumentam a dureza superficial e permitem que esses aços sejam utilizados em aplicações que exigem maior resistência ao desgaste (MÖLLER et al., 2001).

A descoberta dos aços supersaturados com nitrogênio ocorreu nos anos 1980. Inicialmente obtidos através de nitretação por plasma, passaram a ser estudados até que se concluiu que a presença desse elemento em quantidades colossais provocavam o surgimento de uma fase que passou a ser chamada de fase S, ou austenita expandida (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006). No entanto, a obtenção dessa fase não é simples, uma vez que, para temperaturas maiores que 550°C, ocorre a precipitação de nitretos de cromo. Em função disso, cromo é retirado da solução sólida, o que reduz a resistência à corrosão do aço, uma consequência extremamente indesejada (TSCHIPTSCHIN; PINEDO, 2010).

Dessa forma, diferentes métodos de nitretação foram estudados e diversos modelos matemáticos têm sido criados para entender e prever o comportamento da difusão no nitrogênio nesses aços. Os modelos variam não apenas com relação ao processo de nitretação considerado, como também nos fatores que mais influenciam na difusão. Entre algumas das considerações dos modelos estão as tensões de compressão causada pela expansão do reticulado, a afinidade do cromo e do nitrogênio e efeitos de reações na superfície.

O objetivo do presente trabalho é buscar entender o perfil de concentração de átomos de nitrogênio em aços austeníticos após tratamentos de nitretação, mais especificamente estudar os motivos pelos quais o perfil encontrado não segue as leis clássicas de difusão - como a Segunda Lei de Fick - e criar um modelo matemático que permita simular computacionalmente a concentração do átomo no aço após o processo de nitretação. A ideia é buscar criar um modelo simples e verificar sua validade,

ou seja, examinar se o problema pode ser modelado apenas com as considerações levantadas ou se é necessário adicionar outros fatores ao mesmo para se obter resultados satisfatórios. Além desses objetivos, também buscou-se realizar um trabalho didático, que possa servir de base para futuros estudos na área.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Difusão

A difusão é um processo de transporte de matéria, no qual a matéria é transportada de uma posição no sistema para outro através de movimentos moleculares aleatórios (CRANK et al., 1979). Para que exista difusão, é necessária uma diferença de potencial químico, que atua como força motriz para o fenômeno. Um exemplo é o gradiente de concentração do átomo no meio dado pela eq.(1) [g/cm⁴].

$$\nabla C = \frac{\partial C}{\partial x}e_x + \frac{\partial C}{\partial y}e_y + \frac{\partial C}{\partial z}e_z . \quad (1)$$

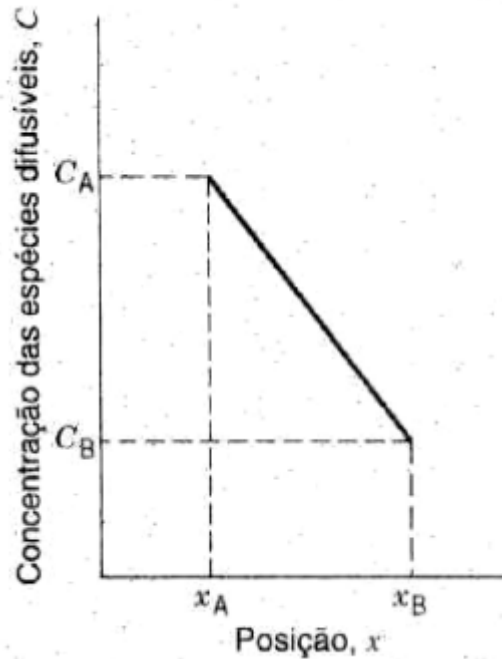
Para quantificar esse processo, define-se um fluxo de difusão, que corresponde à massa difundida por unidade de tempo através de uma área unitária perpendicular à direção do movimento de massa. Quando a difusão ocorre em estado estacionário, isto é, a concentração do elemento não varia com o tempo e consequentemente o fluxo também é constante, o fluxo de difusão de uma determinada espécie química pode ser relacionado à sua diferença de concentração como na eq.(2), também conhecida como Primeira Lei de Fick. O fluxo de difusão ocorre na direção contrária à do gradiente de concentração, ou seja, os átomos se movimentam das regiões de maior concentração para as de menor concentração (CRANK et al., 1979).

$$J = -D\nabla C = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}e_x + \frac{\partial C}{\partial y}e_y + \frac{\partial C}{\partial z}e_z\right) . \quad (2)$$

Na Primeira Lei de Fick, J representa o fluxo de difusão [g/cm².s] e D é o coeficiente de difusão [cm²/s]. Considerando o caso unidimensional e dado que em estado estacionário a concentração não varia com o tempo, também não há variação com a posição, portanto dC/dx é constante e $C(x)$ é uma função linear de x, como mostra a Figura 1.

Para o caso de difusão em regime não estacionário, tanto o gradiente de concentração quanto o fluxo variam com o tempo. Nesse caso, utilizando a equação de conservação das espécies químicas e a Primeira Lei de Fick, é possível definir a Segunda

Figura 1: Perfil de concentração correspondente à primeira lei de Fick



Fonte: Callister, 1940

Lei de Fick dada pela eq.(3) que relaciona a variação da concentração da espécie química no tempo com sua variação de concentração no espaço.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla C) . \quad (3)$$

Quando condições de contorno são identificadas para situações reais é possível obter uma solução para essa equação. Uma forma de encontrar uma solução para a Segunda Lei de Fick é através da utilização de uma variável de similaridade, que consiste em reduzir o número de variáveis independentes para apenas uma variável, dependente das originais. A seguir será destacado uma possível solução retirada de (MARTORANO, 2016).

Considerando que o teor do átomo que se difunde é constante na superfície ao longo do tempo, que o transporte ocorre sob condições isotérmicas, com coeficiente de difusão constante, em um corpo semi infinito, para o caso unidimensional, seguem as condições necessárias para se encontrar uma solução. Seja c_i a concentração inicial no interior do substrato e c_s a concentração na superfície.

$$\text{Condição inicial : } C(x, t = 0) = c_i$$

Condições de contorno (condições de Dirichlet):
$$\begin{cases} C(x = 0, t > 0) = c_s \\ C(x \rightarrow \infty, t > 0) = c_i \end{cases}$$

Para uma dimensão, a eq.(3), com D constante, é dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} . \quad (4)$$

A variável de similaridade η , é dada por:

$$\eta = \eta(x, t) \Rightarrow \eta = Axt^m \begin{cases} C(\eta \rightarrow \infty) = c_i \\ C(\eta = 0) = c_s \end{cases} ,$$

na qual A e m são constantes. Realizando a mudança de variável obtém-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{dC}{d\eta} m A x t^{m-1} = \frac{dC}{d\eta} m \eta t^{-1} \quad (5)$$

$$\Rightarrow \frac{dC}{dx} = \frac{dC}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{dC}{d\eta} A t^m \quad (6)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{dC}{d\eta} A t^m = \frac{d}{d\eta} \left(\frac{dC}{d\eta} \right) \frac{d\eta}{dx} A t^m = \frac{d^2 C}{d\eta^2} A^2 t^{2m} . \quad (7)$$

Substituindo a eq.(5) e a eq.(7) na eq.(4):

$$\frac{dC}{d\eta} m \eta t^{-1} = D \frac{d^2 C}{d\eta^2} A^2 t^{2m} \Rightarrow \frac{d^2 C}{d\eta^2} - \frac{m t^{-1}}{D A^2 t^{2m}} \eta \frac{dC}{d\eta} = 0 . \quad (8)$$

De acordo com (MARTORANO, 2016), considerando que:

$$\frac{t^{-1}}{t^{2m}} = 1 \text{ e}$$

$$4DA^2 = 1 ,$$

então

$$\Rightarrow m = -\frac{1}{2} \text{ e}$$

$$\Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{4D}} .$$

Substituindo as constantes m e A na eq.(8), têm-se:

$$\frac{d^2C}{d\eta^2} + 2\eta \frac{dC}{d\eta} = 0 . \quad (9)$$

em que $\eta = Axt^m = \frac{1}{\sqrt{4D}}xt^{-1/2} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$.

Resolvendo a E.D.O. (9), obtêm-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon = \frac{dC}{d\eta} &\Rightarrow \frac{d\varepsilon}{d\eta} + 2\eta\varepsilon = 0 \\ \Rightarrow \frac{d\varepsilon}{d\eta} = -2\eta\varepsilon &\Rightarrow \int \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = \int -2\eta d\eta + \lambda \Rightarrow \ln\varepsilon = -\eta^2 + \lambda \Rightarrow \frac{dC}{d\eta} = \varepsilon = \lambda' e^{-\eta^2} \\ &\Rightarrow \int_{c_s}^c dC = \int_0^\eta \lambda' e^{-\eta^2} d\eta \\ &\Rightarrow c - c_s = \lambda' \int_0^\eta e^{-\eta^2} d\eta . \end{aligned} \quad (10)$$

Utilizando a condição de contorno: $C(\eta \rightarrow \infty) = c_i$,

$$\begin{aligned} c_i - c_s &= \int_0^\infty \lambda' e^{-\eta^2} d\eta \\ \Rightarrow \int_0^\infty e^{-\eta^2} d\eta &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Rightarrow \lambda' = (c_i - c_s) \frac{2}{\sqrt{\pi}} . \end{aligned}$$

Substituindo λ' na eq.(10):

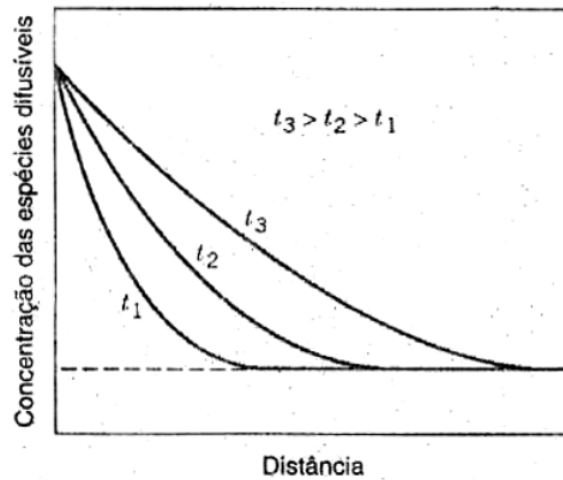
$$\frac{c - c_s}{c_i - c_s} = \frac{2}{\pi} \int_0^\eta e^{-\eta^2} d\eta . \quad (11)$$

A expressão $\frac{2}{\pi} \int_0^\eta \lambda' e^{-\eta^2} d\eta$ é a função erro $erf(\eta)$ e $1 - erf(\eta)$ é seu complementar $erfc(\eta)$. Logo, chega-se que

$$1 - \frac{c - c_s}{c_i - c_s} = \frac{c - c_i}{c_s - c_i} = 1 - erf(\eta) = erfc(\eta) \Rightarrow c = c_i + (c_s - c_i)erfc(\eta) . \quad (12)$$

O perfil de concentração para regime não estacionário ao longo do tempo está representado na Figura 2.

Figura 2: Perfil de concentração correspondente à segunda lei de Fick



Fonte: Callister, 1940

A variável \sqrt{Dt} é chamada de distância de difusão e representa a distância percorrida por um átomo com coeficiente de difusão D , após um tempo t . Considerando a solução encontrada (eq.(12)), para $c = c_x = cte$, tem-se

$$\frac{c_x - c_s}{c_i - c_s} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = cte \Rightarrow \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = cte \Rightarrow \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = cte .$$

Portanto,

$$\therefore x \propto \sqrt{Dt} . \quad (13)$$

2.1.1 Mecanismos de difusão em sólidos

Existem diferentes mecanismos de difusão, isto é, diferentes formas em que um átomo pode mudar de posição em um reticulado cristalino. Em geral, em sólidos cristalinos com reticulados bem definidos, a difusão ocorre na forma de movimentos atômicos. A probabilidade de um átomo se deslocar em uma determinada direção e uma dada distância é função da microestrutura do material e das forças interatômicas (GLICKSMAN, 2000).

As direções possíveis para o movimento aleatório em materiais cristalinos são limitadas pela sua cristalografia, mais especificamente são as direções paralelas aos vetores que ligam pontos vizinhos do reticulado ou espaços intersticiais. Diferentes mecanismos de difusão podem existir mutuamente sendo que alguns fatores determinam qual será mais frequente, como por exemplo o tamanho do átomo com relação ao átomo hospedeiro. De forma geral, para que ocorra mudança de posição de um

átomo é necessário que haja uma posição livre adjacente a sua posição atual e o mesmo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações químicas existentes com seus vizinhos e causar uma distorção no reticulado durante seu deslocamento.

Os principais mecanismos de difusão são:

2.1.1.1 Difusão por lacuna

A difusão por lacuna ocorre quando um átomo se desloca de uma posição normal do reticulado para uma posição vazia, uma lacuna, que em si é um defeito presente na rede cristalina. Quanto maior a quantidade desses defeitos maior a possibilidade de difusão por esse mecanismo (CALLISTER; RETHWISCH et al., 1940). Ele predomina no caso de difusão de átomos substitucionais e até mesmo na autodifusão. Nessa difusão ocorre uma distorção do reticulado quando o átomo muda de posição, o que torna necessário que haja uma energia mínima envolvida nesse processo. A Figura 3 esquematiza esse mecanismo.

Figura 3: Esquema para explicar difusão por lacuna



Fonte: Adaptado de Callister, 1940

2.1.1.2 Difusão intersticial

Nesse mecanismo o átomo se desloca de uma posição intersticial do reticulado para outra que se encontra vazia. É importante que o átomo possua energia suficiente para deslocar o reticulado entre as duas posições, pois para alcançar o outro interstício ele precisa superar as forças de repulsão do reticulado no plano que separa os dois interstícios. Quando o átomo se encontra entre duas posições fala-se que ele está no estado ativado, que é o ponto em que ele possui maior energia. Caso não haja energia cinética e momento suficiente, o átomo retorna à posição de origem (GLICKSMAN, 2000). A Figura 4 representa esse mecanismo.

Esse tipo de difusão é relevante para átomos que apresentam raios menores que os dos átomos que constituem a rede cristalina. A energia do átomo em função da sua posição é mínima quando ele se encontra em um interstício e máxima quando se encontra no estado ativado. Esse costuma ser um mecanismo mais rápido que o de lacunas, pois a ocorrência de interstícios é maior que a de lacunas e os átomos menores conseguem se deslocar com mais facilidade (MURTY; CHARIT, 2013).

Figura 4: Esquema para explicar difusão intersticial



Fonte: Adaptado de Callister, 1940

2.1.1.3 Difusão em contorno de grão

A difusão em contorno de grão é mais rápida que os outros mecanismos (assim como ocorre com a difusão em outros defeitos como discordâncias e superfícies externas). Isso se deve ao fato que o espaço disponível nessas regiões é maior do que aquele no volume do reticulado cristalino. Mas pode se tornar pouco significativo dado que a seção transversal das áreas é relativamente menor que comparada ao interior do material (CALLISTER; RETHWISCH et al., 1940).

2.1.2 Fatores que influenciam na difusão

A difusão depende da espécie do átomo em difusão e da espécie que constitui o meio em que ele se difunde. Isso ocorre pois o tamanho do átomo e o espaço que ele tem para se locomover influenciam na difusão, assim como a interação química entre ambos, pois esses fatores afetam qual será o mecanismo predominante da difusão (CALLISTER; RETHWISCH et al., 1940). A temperatura também influencia a difusão à medida que um aumento da temperatura aumenta a vibração dos átomos e consequentemente sua mobilidade e difusão, além de aumentar também a concentração de lacunas.

Dada a influência dos diferentes fatores na difusão, como a espécie em difusão, o material hospedeiro e a temperatura, o Coeficiente de Difusão D pode ser dado pela

eq.(14) (CALLISTER; RETHWISCH et al., 1940):

$$D = D_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} . \quad (14)$$

Os termos das eq.(14) estão listados a seguir:

D_0 : constante pré-exponencial independente da temperatura [m^2/s]

E_A : energia de ativação para difusão [J/mol ou $eV/átomo$]

R : constante universal dos gases [$8,31 J/mol.K$ ou $8,6210^{-5} eV/átomo.K$]

T : temperatura absoluta [K]

Também é possível utilizar a constante de boltzmann k_B [J/mol] no lugar da constante universal dos gases se a energia de ativação estiver em *Joule*.

A energia de ativação é a energia necessária para movimentar um mol de átomos por difusão, quanto maior for, menor será o coeficiente de difusão D . Com relação à temperatura, pode-se observar que quanto mais elevada, maior será o termo exponencial, logo maior o coeficiente de difusão.

2.2 Nitretação

A nitretação é um processo de tratamento térmico que promove a adição de nitrogênio através da superfície de metais através da difusão. Esse tratamento é frequentemente utilizado para melhorar as propriedades mecânicas do material, em especial, a sua dureza. No caso de aços austeníticos, também é utilizado para aumentar a resistência ao desgaste sem prejudicar a resistência à corrosão (BARANOWSKA, 2010). Aplicações importantes desse processo são materiais da indústria petrolífera, que são utilizados para a extração de petróleo. Existem diferentes métodos de nitretação, que podem ser divididos em três categorias: nitretação a gás, nitretação líquida e nitretação por plasma.

2.2.1 Nitretação a gás

A nitretação a gás utiliza um gás rico em nitrogênio (como amônia), que se dissocia ao entrar em contato com a peça que é aquecida e então consegue se difundir através da superfície, criando uma camada nitretada que possui maior dureza (ZIMMERMANN, 2014).

Esse processo permite controle do potencial químico do nitrogênio através do fluxo do gás, permite também realizar o tratamento em peças de grande volume e possui um custo baixo comparado a outros métodos. Porém, é sensível às condições da superfície e pode ser necessário fazer um tratamento prévio da superfície para remover camadas de óxidos, por exemplo.

2.2.2 Nitretação líquida

Para a nitretação líquida, utiliza-se um banho de sal que contém nitrogênio (como por exemplo cianetos). O nitrogênio difunde para o interior da peça quando esta é mergulhada no banho em temperaturas entre 550 e 570°C. Posteriormente a peça é retirada, lavada e esfriada (ZIMMERMANN, 2014). Em geral esse método é rápido, com duração de aproximadamente 4 horas e simples de ser executado pois basta mergulhar a peça no banho. Apresenta como desvantagem a toxicidade dos sais utilizados, o que aumenta os custos relativos a segurança e leis ambientais.

2.2.3 Nitretação por plasma

O método de nitretação por plasma consiste na utilização de plasma de nitrogênio para promover a adição dessa espécie no material da peça.

O plasma é um estado da matéria que ocorre quando um gás é ionizado, isto é, os seus átomos perdem ou ganham elétrons, o que o torna condutor elétrico. Esse estado pode ser alcançado quando a substância é exposta a temperaturas suficientemente altas ou a um campo eletromagnético intenso. Na nitretação o plasma utilizado é uma mistura de átomos de nitrogênio e hidrogênio ou gás nitrogênio puro.

Para a preparação da superfície, camadas superficiais podem ser removidas por *sputtering*, que consiste da remoção de átomos devido à colisão dos íons no material, que podem colidir com energia maior que a energia de ligação desses átomos.

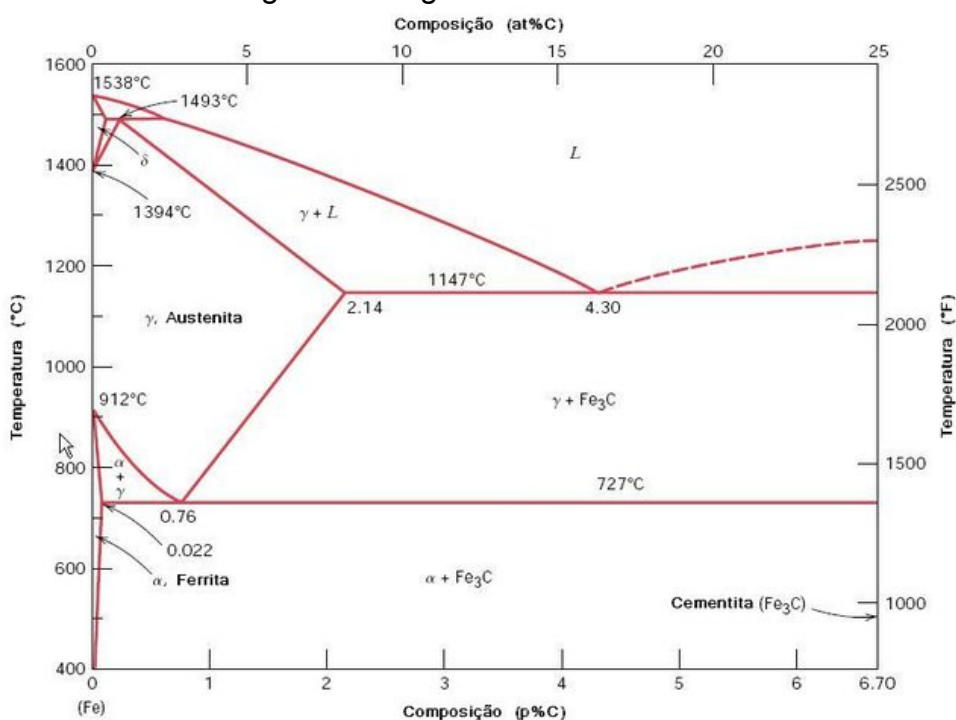
Esse processo permite um controle da espessura e da camada nitretada, requer uma temperatura de tratamento menor que outros métodos - com valores entre 320 e 550°C, apresenta tempo de trabalho menor que outros processos e consequentemente representa uma economia no consumo de gás e de energia (ZIMMERMANN, 2014). Uma grande vantagem desse método é que ele não promove a formação de nitretos de cromo como alguns outros, o que o torna interessante para aplicação em aços inoxidáveis.

2.3 Aços

Aços são ligas metálicas constituídas essencialmente de ferro e carbono, com teor de carbono entre 0,008 e 2,11% em peso. A microestrutura dos aços varia com o teor de carbono presente e também com os elementos de liga e suas quantidades. Os principais elementos de liga utilizados em aços são cromo, molibdênio, níquel e nitrogênio. Eles definem diferentes propriedades da liga e também influenciam na estabilização de diferentes microestruturas desse material.

As principais estruturas cristalinas dos aços segundo o diagrama de fases ferro-carbono são a ferrita (ferro α) de estrutura CCC, a austenita (ferro γ) de estrutura CFC e a ferrita δ também CCC. A cementita (Fe_3C) é um carbeto de ferro que se forma para concentrações de carbono superiores a 6,70% em peso. Na Figura 5 está representado um diagrama de fases para a liga ferro-carbono, que relaciona as concentrações de carbono para uma dada temperatura com a fase correspondente no equilíbrio.

Figura 5: Diagrama de Fases Fe-C



Fonte: (HNEDA, 2016)

2.3.1 Aços Austeníticos

Aços austeníticos são aqueles que apresentam estrutura austenítica a temperatura ambiente, porém durante a solidificação da liga, as fases ferrita (α e γ) podem

se formar, assim como martensita durante o resfriamento. A definição da fase formada depende da quantidade de diferentes elementos de liga presente e dos átomos intersticiais presentes. Os elementos de liga que estabilizam a austenita são o níquel, manganês e cobalto e os principais intersticiais são carbono e nitrogênio. Esses aços costumam ter alta resistência à corrosão, por isso fala-se bastante de aços inoxidáveis austeníticos.

2.3.2 Nitrogênio em Aços Austeníticos

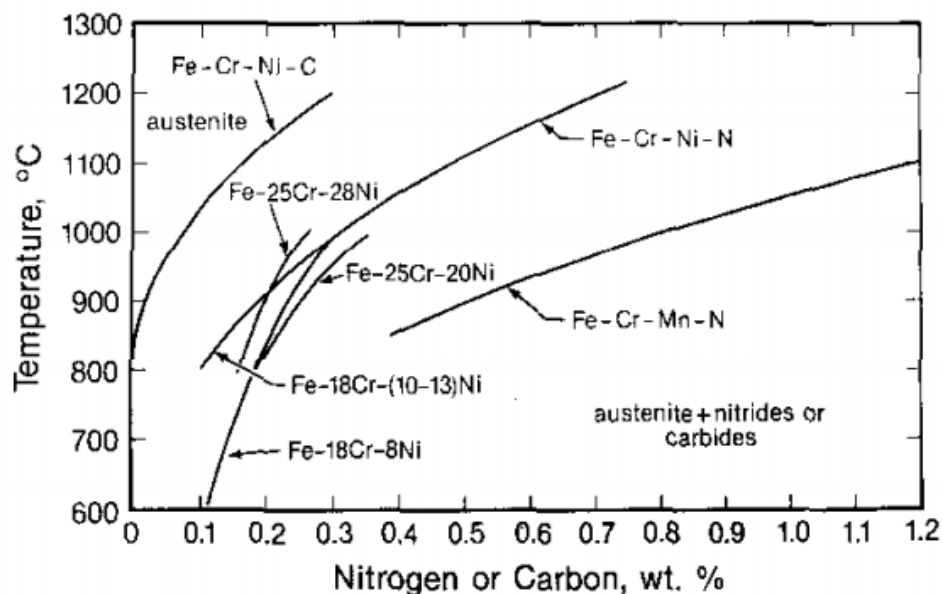
A adição de nitrogênio em aços estabiliza a austenita, melhora as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão. A sua presença aumenta a resistência ao escoamento mais do que a adição de carbono ou outros elementos de liga e ele é mais solúvel que carbono em temperaturas médias e altas, o que reduz a formação de precipitados. Além disso, reduz a formação de carbeto, o que reduz sensitização e dado que é um elemento que existe em abundância, possui baixo custo (REED, 1989).

Os interstícios predominantemente ocupados pelo nitrogênio no reticulado FCC são os octaédricos (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006). A solubilidade intersticial do nitrogênio em aços austeníticos inoxidáveis é baixa, de forma que nos casos aonde a quantidade de nitrogênio na liga excede o limite de solubilidade, pode ocorrer a precipitação de Cr_2N . Tal substância reduz a resistência a corrosão pois diminui a quantidade disponível de cromo que poderia originar a camada passiva que protege o material da corrosão (SOMERS; CHRISTIANSEN; WINTHER, 2018), o que não é desejado nas aplicações comuns desses aços. O efeito da adição de nitrogênio para algumas ligas pode ser observado na Figura 6, quanto maior a quantidade de nitrogênio ou carbono, maior o campo de formação de precipitados.

A dissolução do nitrogênio na austenita ocorre para quantidades relevantes, sem que haja formação de precipitados, apenas em temperaturas elevadas, a partir de aproximadamente 1000°C , como visto na Figura 6 e na Figura 7.

A formação de nitretos de cromo pode ser evitada pela adição de nitrogênio a temperaturas mais baixas, como mostra o diagrama TTT na Figura 8. Nessas temperaturas, os átomos de nitrogênio se difundem pelos interstícios octaédricos do reticulado da austenita, enquanto o cromo dissolve em uma taxa inferior por ser um substitucional e por isso apresenta um mecanismo de difusão mais lento. Dessa forma, é possível alcançar profundidades de difusão maiores sem que se formem nitretos.

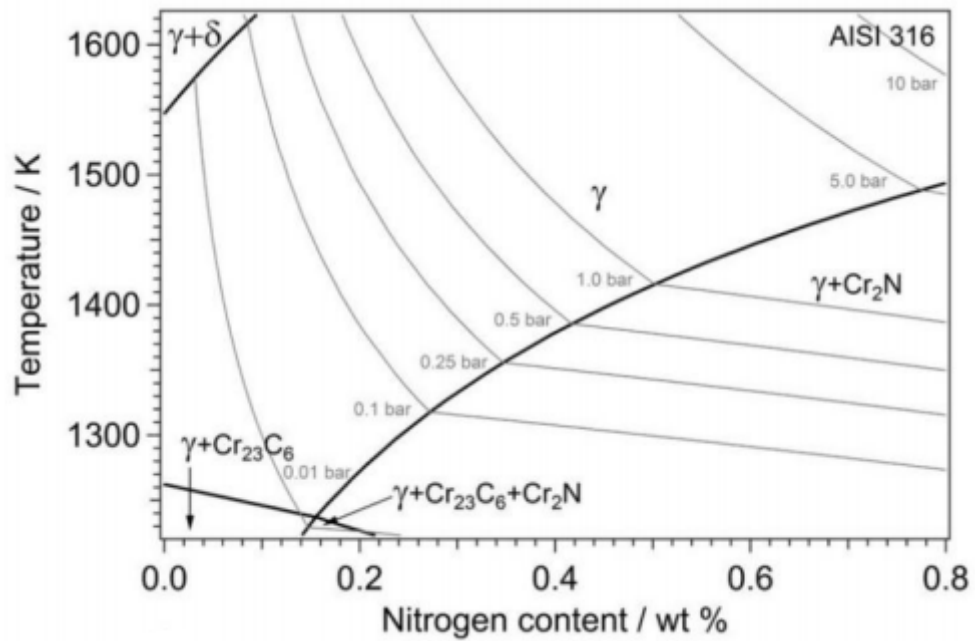
Figura 6: Diagrama de Fases do Nitrogênio em algumas ligas



Fonte: Reed, 1989

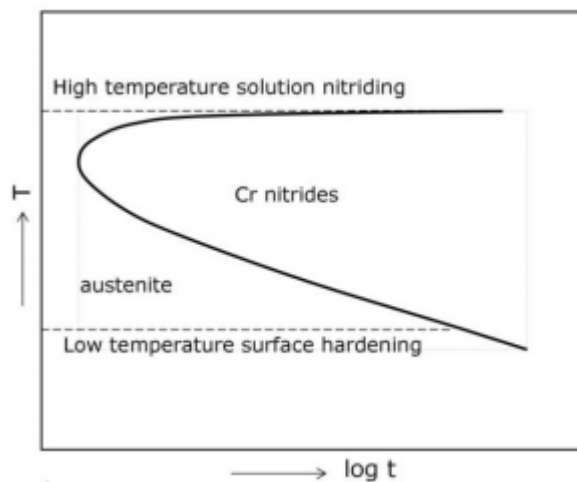
A temperatura ideal para obtenção de um material com as propriedades desejadas deve ser inferior a 450°C para evitar a precipitação de CrN (MOSKALIOVIENE et al., 2011). Em soluções sólidas CFC, o cromo atrai o máximo de átomos de nitrogênio possível nos interstícios octaédricos vizinhos. Alguns dados experimentais mostram uma relação Cr:N entre 1:3 até 1:5 (SOMERS; CHRISTIANSEN; WINTHER, 2018). Devido à grande afinidade entre esses dois elementos, é possível que ocorra uma solubidade metaestável de nitrogênio que supera o teor de nitrogênio que poderia estar na forma de nitretos ou dissolvido na matriz gerando uma solução sólida fortemente supersaturada.

Figura 7: Diagrama de Fases do Nitrogênio em uma liga AISI 316, as linhas cinzas são isóbaras para a pressão de N_2



Fonte: SOMERS;CHRISITANSE;WINTHER, 2018

Figura 8: Diagrama TTT esquemático



Fonte: SOMERS;CHRISITANSE;WINTHER, 2018

2.3.3 Austenita Expandida

A austenita expandida (γ_N), também chamada de fase S, é uma solução supersaturada de átomos intersticiais (como nitrogênio e carbono) em austenita com concentrações de nitrogênio variando entre 9 a 20% (WILLIAMSON et al., 1994) ou até 30% (MOSKALIOVIENE et al., 2011). Ela é caracterizada por ser uma microestrutura desenvolvida durante processos de endurecimento da superfície em temperaturas entre 350 e 400°C (MÄNDL et al., 2003).

Como consequência dos interstícios supersaturados, essa fase apresenta uma expansão do reticulado cristalino, de até 11% do parâmetro de rede e uma tensão residual de compressão associada elevada (SOMERS; CHRISTIANSEN; WINTHER, 2018). Essa expansão pode facilitar a transferência de átomos de nitrogênio de um interstício octaédrico para um tetraédrico do reticulado CFC. Dessa forma, a energia de ativação para a difusão do nitrogênio é reduzida. Por outro lado, o aumento do teor de nitrogênio aumenta a ocupância dos interstícios, reduzindo a probabilidade do átomo em estado ativado conseguir mudar de uma posição para outra, o que reduz sua difusão (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008).

As propriedades da austenita expandida que a tornam interessante economicamente são a elevada dureza, de até 15 GPa (MÄNDL et al., 2003) e a redução da taxa de desgaste em 5 ordens de grandeza.

2.4 Modelos

Os estudos do transporte de nitrogênio em aços austeníticos com formação de camadas superficiais constataram que o perfil de concentração dessa espécie não é consistente com o perfil obtido pela resolução clássica da 2ª Lei de Fick, que considera o coeficiente de difusão independente da concentração para um sólido semi-infinito e concentração na superfície constante, como visto na seção 2.1. Na realidade, o perfil obtido é caracterizado por um platô seguido de uma queda brusca da concentração de nitrogênio (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000).

Na literatura encontram-se alguns modelos matemáticos que estudam a difusão do nitrogênio nos aços austeníticos, cada qual considerando um mecanismo predominante, um processo de nitretação e condições de contorno próprias. Os modelos podem ser divididos em algumas categorias, são elas: modelos que consideram um mecanismo de *trapping-detraping* dos átomos de nitrogênio perante o cromo (PA-

Tabela 1: Resumo dos Modelos Analisados

Trabalho	Método de Nitretação	Coefficiente de Difusão dependente da Concentração	Tensões	Trapping-Detrapping	Seção
(PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000)	Plasma (400°C)			X	2.4.1
(MOSKALIOVIENE et al., 2011)	Plasma (400°C)			X	2.4.1
(MÖLLER et al., 2001)	Implantação iônica (400°C)			X	2.4.1
(MÄNDL et al., 2003)	Implantação iônica (380°C e 400°C)	X			2.4.2
	Implantação iônica de Baixa Energia (400°C)				
(GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2010)	Plasma (400°C)		X		2.4.3
(CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008)	Gás (445°C)	X		X	2.4.4.1
(GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2011)	Plasma (400°C)	X	X		2.4.4.2

RASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000; MÖLLER et al., 2001; MOSKALIOVIENE et al., 2011), modelos que consideram difusão com coeficiente de difusão dependente da concentração (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2002; MÄNDL et al., 2003), aqueles que levam em consideração que a difusão é influenciada por tensões (GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2010) e outros que combinam dois ou mais desses fatores (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008; MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2012). Um resumo dos modelos analisados está disponível na Tabela 1.

Outros fatores que influenciam na difusão do nitrogênio em aços e podem alterar os resultados no modelamento são o tratamento superficial anterior à nitretação (BARANOWSKA, 2010), o método utilizado nos experimentos em que se obteve um perfil para a concentração de nitrogênio (MOSKALIOVIENE et al., 2011), a orientação cristalina (MOSKALIOVIENE et al., 2011), alterações da superfície, tensões de compressão e rotação do reticulado (MOSKALIOVIENE et al., 2011), camada superficial de óxido e segregação e dessegregação de elementos de liga próximos da superfície (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2002).

2.4.1 Modelos *trapping-detrapping*

O mecanismo de *trapping-detrapping* considera que os átomos de cromo aprisionam átomos de nitrogênio devido à alta afinidade entre ambos, criando camadas superficiais enriquecidas em nitrogênio com concentrações próximas ou maiores que

as de cromo (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000). Segundo esse modelo, quando todos os átomos de cromo já estão associados a átomos de nitrogênio, os novos átomos que difundem pela superfície difundem rapidamente pela camada formada até a região aonde os átomos de cromo ainda não estão saturados de nitrogênio.

No modelo de (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000), assumiu-se que a difusão de N em aços inoxidáveis austeníticos ocorria por meio da influência de regiões de aprisionamento representados por átomos de cromo na matriz austenítica estacionária formada por elementos substitucionais (ou seja, a difusão desses elementos não é considerada, o que se justifica pela baixa distância de difusão do cromo estimada e pela ausência de precipitação de CrN a 400°C). Além disso, considerou-se que o nitrogênio é aprisionado em interstícios da solução, sendo que cada região de aprisionamento pode deter um átomo desse elemento. Destaca-se que o fenômeno em questão segue cinética de primeira ordem. O fato de se considerar o desaprisionamento (*detrapping*) possui como objetivo obter uma previsão mais quantitativa do transporte.

Os autores (MÖLLER et al., 2001) analisam o caso onde o processo de nitretação é a implantação iônica a plasma, que apresenta íons com energia entre 0-10keV com alta capacidade de penetração da superfície. No estudo realizado para esse modelo constatou-se a importância do *sputtering* na nitretação dos aços inoxidáveis, uma vez que reduz a camada passiva de óxido que atua como uma barreira para o nitrogênio sendo implantado. Busca-se então relacionar o *sputtering* com a cinética da nitretação e conclui-se que a nitretação com íons energéticos apresenta uma desvantagem perante a nitretação a plasma pois limita-se a espessura máxima nitretada devido ao *sputtering*.

O modelamento desenvolvido por (MOSKALIOVIENE et al., 2011) considerou o mecanismo de *trapping-detraping* em aços inoxidáveis austeníticos policristalinos que foram tratados por nitretação a plasma com temperaturas próximas de 400°C, buscando considerar a anisotropia da difusão do nitrogênio. Para isso utilizaram-se diferentes coeficientes de difusão para diferentes orientações cristalográficas. Algumas considerações feitas nesse modelo são: o nitrogênio pode estar localizado em uma região na qual pode difundir ou em uma região de aprisionamento na qual não ocorre sua difusão, existe apenas um tipo de aprisionamento, a concentração de pontos de aprisionamento é constante no espaço e tempo, cada sítio pode aprisionar um único átomo, a energia de desaprisionamento é independente da fração de pontos potenciais ocupados, existe equilíbrio local entre nitrogênio em regiões livres e em regiões de aprisionamento e o aprisionamento e desaprisionamento são controlados por difusão

e seguem cinética de primeira ordem.

Críticas aos modelos que consideram o fenômeno de *trapping-detraping* afirmam que não é possível relacionar a mudança de comportamento no transporte de nitrogênio com o teor de cromo, visto que apesar de alguns experimentos mostrarem uma transição para concentrações de nitrogênio coincidentes com as de cromo, em outros a transição correspondia a teores de nitrogênio inferiores a de cromo e visto que a magnitude da energia de interação entre Cr-C é significativamente menor que a do Cr-N, assumir que esse mecanismo atua para ambos átomos deve ser questionada (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2002).

2.4.2 Modelos para coeficiente de difusão dependente da concentração

Ao desenvolver o modelo que considera um coeficiente de difusão do nitrogênio em aço inoxidável austenítico, (MÄNDL et al., 2003) utilizou diferentes ligas e parâmetros experimentais com o objetivo de correlacionar a difusividade com a composição da liga de forma a prever o comportamento dos aços quando nitretados. As simplificações adotadas foram que a concentração de nitrogênio na superfície era constante e apenas o nitrogênio é móvel em uma matriz estacionária (não há difusão de outros componentes).

Os diferentes parâmetros adotados foram:

- Para o aço X6CrNiMoTi17.12.2—DIN 1.4571/AISI 316Ti - de composição 0.06 p.% C, 17 p.% Cr, 12 p.% Ni, 2 p.% Mo, 0.5 p.% Ti:
 - Tratamento por implantação iônica a plasma a 380°C por 4 horas com pulsos de 5 μ s a 40kV
- Para o aço X5CrNi18.10 (DIN 1.4301), com 18 p.% Cr (sempre a 400°C):
 - Implantação iônica de baixa energia com 1keV e corrente de 0,5 mA/cm²
 - Implantação iônica a plasma por 3 horas com pulsos de 100 μ s a 40 kV

Possíveis fontes de erro para esse modelo são a expansão do reticulado e a erosão da superfície causada pelo processo de *sputtering*. Analisando o mecanismo de difusão do ponto de vista macroscópico, infere-se no artigo que o perfil de nitrogênio observado corresponde à difusão em duas fases distintas: a difusão na superfície corresponderia à difusão do nitrogênio na austenita expandida e aquela mais distante da superfície seria a difusão na austenita.

2.4.3 Difusão induzida por Tensão

Para construção desse modelo, levou-se em consideração que a expansão do reticulado na formação de austenita expandida promove tensões induzidas pelo gradiente de concentração do nitrogênio e que influencia na sua difusão. Tensão é um dos fatores que determinam o potencial químico de componentes de um sistema sólido (GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2010).

A força motriz do transporte de nitrogênio em aço está associado ao gradiente de potencial químico, que pode ser associado ao fluxo de difusão. Para utilizar essa informação, considerou-se que não há gradiente de temperatura, a atividade do nitrogênio na matriz de aço é igual a 1 (solução ideal) e que o transporte ocorre em uma dimensão.

O modelo se limita a estudar a distribuição de nitrogênio em aços inoxidáveis austeníticos para temperaturas inferiores à formação de nitretos de cromo (400°C), onde o teor de nitrogênio na superfície não deve ultrapassar 35 at.% dado que a partir desse valor podem precipitar nitretos e não pode ser aplicado para casos de correntes de alta densidade devido aos efeitos de *sputtering* e surgimento de defeitos que não são previstos no trabalho em questão. Considerou-se que o coeficiente de difusão não depende da concentração ou da profundidade e para definir o seu valor foram testados diferentes valores até encontrar o que apresentava melhor correlação aos dados experimentais.

2.4.4 Modelos que combinam fatores

2.4.4.1 Coeficiente de Difusão dependente da Concentração + *trapping*

Nesse modelo, elaborado por (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008), a difusão do nitrogênio é abordada considerando que o coeficiente de difusão é dependente da concentração do átomo e considera-se relevante para a construção do modelo a ordenação a curta distância entre o nitrogênio e o cromo (mecanismo de *trapping* dos átomos de nitrogênio pelos de cromo). Para isso o coeficiente de difusão foi aproximado por uma série de coeficientes efetivos em diferentes faixas de composição e posteriormente foi utilizado o método de Boltzmann-Matano para obter a solução da equação com dependência da concentração. Esse modelo foi baseado naquele apresentado por (SUN; BELL, 1997) para a difusão do nitrogênio em ligas de ferrita.

O efeito do *trapping* foi modelado considerando que a constante termodinâmica de

solubilidade é dada pelo produto das composições de nitrogênio e cromo, acima da qual ocorre aprisionamento do nitrogênio pelo cromo.

Nesse modelo foi considerado nitretação a gás (utilizando misturas de NH_3/H_2) sob o pretexto de que esse método permite um controle do potencial químico do nitrogênio através da fase gasosa, enquanto no tratamento a plasma o potencial depende também de fatores associados ao plasma e a propriedades relacionadas ao substrato catódico. Aconselha-se evitar o uso de plasma na análise do coeficiente de difusão pois a aceleração na implantação de íons pode promover o surgimento de defeitos que afetam o transporte.

Assumiu-se que na interface entre as fases gasosa e sólida há equilíbrio de composição, apesar de dados experimentais apontarem que a composição na superfície é menor que no caso em que há equilíbrio. Quando considerando uma concentração superficial constante, esta corresponde a concentração total devido ao aprisionamento, que aumenta a concentração total. Isto significa que quando o produto de solubilidade muda, a concentração de nitrogênio na superfície também muda para esse caso. Outras hipóteses consideradas são que não há precipitação de nitretos, dado que esse é o pretexto da metaestabilidade da austenita expandida em nitretação a baixas temperaturas, e que a difusão ocorre em um sistema com uma única fase.

O artigo ainda aponta uma possível influência das tensões residuais de compressão da austenita expandida que pode influenciar no mecanismo de difusão e constata que a determinação do coeficiente de difusão utilizando o método de Boltzmann-Matano resulta em valores não condizentes com dados reais possivelmente dado a omissão do mecanismo de aprisionamento.

2.4.4.2 Coeficiente de Difusão dependente da Concentração + Tensão

Complementando o modelo criado para difusão dependente da tensão (GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2010), adicionou-se a dependência da concentração no coeficiente de difusão de acordo com a relação de Einstein-Smoluchowski $D(C_N)=f(1/C_N)$ (MOSKALIOVIENE; GALDIKAS, 2012) e assumiu-se que o teor de nitrogênio aumenta com o tempo de tratamento, ou seja $C_N \sim (t^b)$, logo $D \sim (1/t^b)$ com $b \approx 1$. As condições dos experimentos de nitretação a plasma utilizados para comparação com os dados calculados - que são também as condições consideradas para os cálculos - são:

- Composição do gás: 60% N_2 + 40% H_2

- Pressão de trabalho de 7.5 Pa e amplificador de potência de 700 W
- Temperatura do substrato de 400°C
- Duração da nitretação de 1h, 3h e 8h
- Energia dos íons inferior à 15 eV (que é menor que o limite de *sputtering* para muitos materiais)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Desenvolvimento

Primeiramente foi simulada a solução clássica da Segunda Lei de Fick com coeficiente de difusão constante e concentração de átomos na superfície constante (Seções 3.3.1/4.1.1). Em seguida foi feito um modelo considerando a variação da concentração de átomos na superfície (Seções 3.3.2/4.1.2). Posteriormente o modelo foi incrementado para melhor satisfazer a realidade da difusão do nitrogênio utilizando a teoria dos sítios de *trapping-detraping*, considerando concentração superficial constante (Seções 3.4/4.2.1) e variável (Seções 3.4.2/3.4.3/4.2.2/4.2.3). O código elaborado para o trabalho foi feito em python e pode ser observado no Apêndice B.

3.2 Métodos Numéricos e Algoritmos

Nessa seção serão descritos os métodos numéricos e algoritmos utilizados para a elaboração do trabalho. Foi consultado o livro (FORTUNA, 2009) para a elaboração dessa seção.

3.2.1 Método das Diferenças Finitas

Uma forma de encontrar a solução de equações diferenciais é pelo método das diferenças finitas. A ideia fundamental desse método é aproximar a derivada de uma função ao redor de um dado ponto utilizando valores desta função em pontos vizinhos, criando uma malha de nós sobre o domínio da função.

Considerando um problema de equações diferenciais com condições de Dirichlet (onde são conhecidos os valores nas extremidades do domínio) representada pelo sistema (S), podemos discretizar o intervalo $[a, b]$ no pontos $x_i = a + ih$ para $i \in [0, n + 1]$, sendo $h = \frac{b - a}{n + 1}$, a distância entre os nós.

$$(S) \begin{cases} -u'' + p(x)u + q(x)u = g(x) & x \in [a, b] \\ u(a) = \alpha & p, q, g \in C^0([a, b]) \\ u(b) = \beta & q \geq 0 \text{ em } [a, b] \end{cases}$$

Seja u_i o valor aproximado de $u(x_i)$ que deseja-se calcular e $U = (u_1, \dots, u_n)^T$, $u_0 = \alpha$ e $u_{n+1} = \beta$. Aproxima-se $u''(x_i)$ e $u'(x_i)$ utilizando a série de Taylor de u em torno de x_i .

A série de Taylor é a representação de uma função na forma de uma soma infinita cujos termos são calculados pelas derivadas da função em um único ponto. A eq.(15) é a série de Taylor da função $f(x)$ em torno de x_i .

$$f(x_i) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(x_i)}{n!} (x - x_i)^n = f(x_i) + \frac{f'(x_i)(x - x_i)}{1!} + \frac{f''(x_i)(x - x_i)^2}{2!} + \dots \quad (15)$$

Pode-se escrever a série de Taylor de u em torno de x_i como visto na eq.(16).

$$u(x) = u(x_i) + u'(x_i)(x - x_i) + \frac{u''(x_i)}{2!}(x - x_i)^2 + \dots \quad (16)$$

As expansões de Taylor para u em torno e x_i , para $x = x_{i-1}$ e $x = x_{i+1}$ estão descritas nas equações eq.(17) e eq.(18), respectivamente.

$$u(x_{i-1}) = u(x_i - h) = u(x_i) - hu'(x_i) + \frac{h^2 u''(x_i)}{2!} - \frac{h^3 u^{(3)}(x_i)}{3!} + O(h^4) \quad (17)$$

$$u(x_{i+1}) = u(x_i + h) = u(x_i) + hu'(x_i) + \frac{h^2 u''(x_i)}{2!} + \frac{h^3 u^{(3)}(x_i)}{3!} + O(h^4) \quad (18)$$

Subtraindo a eq.(17) da eq.(18), obtém-se:

$$\frac{u(x_{i+1}) - u(x_{i-1})}{2h} = u'(x_i) + O(h^2) \quad (19)$$

E somando as mesmas equações:

$$\frac{u(x_{i+1}) - 2u(x_i) + u(x_{i-1}))}{h^2} = u''(x_i) + O(h^2) \quad (20)$$

Substituindo as equações eq.(19) e eq.(20) em (S), obtém-se:

$$\frac{u(x_{i+1}) - 2u(x_i) + u(x_{i-1}))}{h^2} + p(x_i) \frac{u(x_{i+1}) - u(x_{i-1}))}{2h} + q(x_i)u(x_i) - g(x_i) = e_i . \quad (21)$$

para todo $i = 1, \dots, n$ com $e_i = O(h^2)$ chamado de erro de truncamento.

Logo, utilizando a notação $p_i = p(x_i)$, $q_i = q(x_i)$, $g_i = g(x_i)$, o problema (S) pode ser reescrito como:

$$(S) \begin{cases} \frac{-u_{i+1} + 2u_i - u_{i-1}}{h^2} + p_i \frac{u_{i+1} - u_{i-1}}{2h} + q_i u_i - g_i = 0 \\ u_0 = \alpha \\ u_{n+1} = \beta \end{cases} \quad i = 1, \dots, n .$$

O problema dado por (S) consiste de um sistema de n equações lineares com n incógnitas que pode ser escrito de forma matricial: $AU=B$, com $A=M_n(\mathbb{R})$, $U=(u_1, u_2, \dots, u_n)^T$ e $B \in \mathbb{R}^n$.

$$A = \begin{bmatrix} 2 + h^2 q_1 & -1 + \frac{h}{2} p_1 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ -1 + \frac{h}{2} p_2 & 2 + h^2 q_2 & -1 + \frac{h}{2} p_2 & 0 & \dots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & -1 + \frac{h}{2} p_{n-1} \\ 0 & \dots & \dots & \dots & -1 + \frac{h}{2} p_n & 2 + h^2 q_n \end{bmatrix}$$

$$U = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ u_{n-1} \\ u_n \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} h^2 g_1 + \alpha(1 + \frac{h}{2} p_1) \\ h^2 g_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ h^2 g_{n-1} \\ h^2 g_n + \beta(1 + \frac{h}{2} p_n) \end{bmatrix}$$

Esse sistema de equações pode ser resolvido utilizando o algoritmo da matriz tri-diagonal (algoritmo de Thomas), apresentado na seção 3.2.2.

O método das diferenças finitas amplifica erros causados pelos truncamentos e arredondamentos a cada passo de tempo. Para identificar instabilidade escreve-se a equação para um nó de forma que ao seu lado esquerdo esteja somente a incógnita para a variável dependente daquele nó, se algum coeficiente das variáveis dependentes ao seu lado direito for negativo, é instável. O método explícito é semi-instável, o método implícito é incondicionalmente estável como será demonstrado na seção 3.3.1

3.2.2 Algoritmo de Thomas

O Algoritmo de Thomas é um algoritmo de resolução de sistemas de equações representados por uma matriz tridiagonal e é uma simplificação da Eliminação Gaussiana ($\frac{2}{3}O(n^3)$), com custo $O(n)$.

Um sistema de equações cujo conjunto de equações possa ser representado pela eq.(22), também pode ser escrita matricialmente, na forma de matriz tridiagonal.

$$a_i x_{i-1} + b_i x_i + c_i x_{i+1} = d_i \quad i = 1, \dots, n \quad (22)$$

$$\begin{bmatrix} b_1 & c_1 & 0 & \dots & 0 \\ a_2 & b_2 & c_2 & & \vdots \\ 0 & a_3 & b_3 & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & c_{n-1} \\ 0 & \dots & \dots & a_n & b_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ \vdots \\ d_n \end{bmatrix}$$

Com algumas operações chega-se ao algoritmo em si - seja L_i a linha i do sistema:

$$L'_1 = L_1 \div b_1 \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & \frac{c_1}{b_1} & 0 & \dots & 0 \\ a_2 & b_2 & c_2 & & \vdots \\ 0 & a_3 & b_3 & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & c_{n-1} \\ 0 & \dots & \dots & a_n & b_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{d_1}{b_1} \\ d_2 \\ d_3 \\ \vdots \\ d_n \end{bmatrix}$$

$$L'_2 = L_2 - a_2 L'_1 \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & \frac{c_1}{b_1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & b_2 - a_2 \frac{c_1}{b_1} & c_2 & & \vdots \\ \vdots & a_3 & b_3 & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & c_{n-1} \\ 0 & \dots & \dots & a_n & b_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{d_1}{b_1} \\ d_2 - a_2 \frac{d_1}{b_1} \\ d_3 \\ \vdots \\ d_n \end{bmatrix}$$

Seja $c'_1 = \frac{c_1}{b_1}$ e $d'_1 = \frac{d_1}{b_1}$:

$$L''_2 = L'_2 \div (b_2 - a_2 c'_1) \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & c'_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \frac{c_2}{b_2 - a_2 c'_1} & & \vdots \\ \vdots & a_3 & b_3 & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & c_{n-1} \\ 0 & \dots & \dots & a_n & b_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d'_1 \\ \frac{d_2 - a_2 d'_1}{b_2 - a_2 c'_1} \\ d_3 \\ \vdots \\ d_n \end{bmatrix}$$

De forma análoga para as outras linhas, chega-se que:

$$c'_i = \begin{cases} \frac{c_i}{b_i} & i = 1 \\ \frac{c_i}{b_i - a_i c'_{i-1}} & i = 2, \dots, n-1 \end{cases}$$

$$d'_i = \begin{cases} \frac{d_i}{b_i} & i = 1 \\ \frac{d_i - a_i d'_{i-1}}{b_i - a_i c'_{i-1}} & i = 2, \dots, n \end{cases}$$

Dessa forma, a solução para o sistema de equações pode ser obtida encontrando $x_n, x_{n-1}, x_{n-2}, \dots$, até x_1 utilizando:

$$x_n = d'_n ,$$

$$x_i = d'_i - c'_i x_{i+1} \text{ para } i = 1, \dots, n-1 .$$

3.3 Solução Numérica da Segunda Lei de Fick

Nessa seção será demonstrado os passos para obter uma solução numérica para a Segunda Lei de Fick.

3.3.1 Composição Superficial Constante

Recordando a Segunda Lei de Fick mencionada na seção 2.1, estuda-se uma solução numérica para a equação diferencial eq.(23).

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D(C) \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} . \quad (23)$$

Para essa solução, considera-se o coeficiente de difusão constante (independente da concentração, $D(C) = D$). Utilizando o método das diferenças finitas apresentado na seção 3.2.1, a discretização do espaço será dada por um espaçamento Δx , e representa-se por i o i -ésimo nó do eixo x . Para o passo do tempo, utilizou-se um passo Δt , e j nota o j -ésimo instante de tempo. Assim, tem-se a representação discretizada da eq.(23) dada pela eq.(24) e um esquema dessa malha ilustrado na Figura 9. Destaca-se que foi utilizado o método implícito das diferenças finitas para essa parte do trabalho.

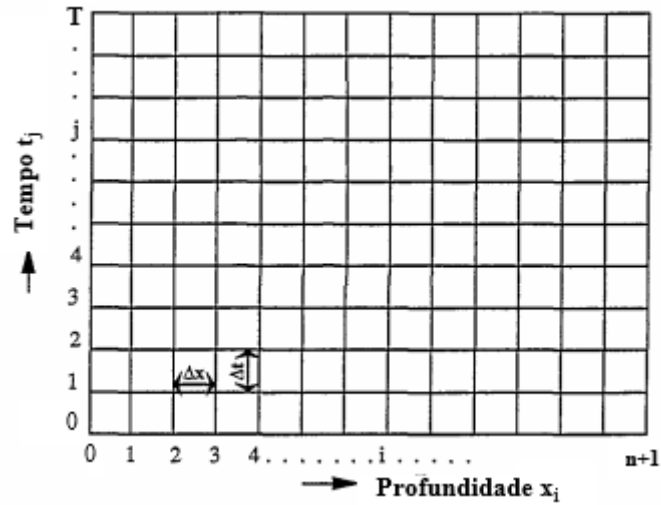
$$\frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\Delta t} = D \frac{C_{i+1}^{j+1} - 2C_i^{j+1} + C_{i-1}^{j+1}}{(\Delta x)^2} . \quad (24)$$

As condições de contorno adotadas serão as mesmas apresentadas na seção 2.1, isto é, a concentração inicial de nitrogênio no interior do material é nula e a concentração na superfície se mantém constante ao longo do tempo. Essas condições podem ser descritas da seguinte forma:

$$\text{Condição Inicial : } C(x, t = 0) = c_i^0 = 0 \quad i \in [0; n + 1] .$$

$$\text{Condições de Contorno : } \begin{cases} C(x = 0, t > 0) = C_0^j = C_s \\ C(x \rightarrow \infty, t > 0) = C_{n+1}^j = 0 \end{cases} \quad j \in [0, T] .$$

Figura 9: Malha de discretização



Fonte: adaptado de Y.Sun; T.Bell, 1997

A eq.(24) pode ser reescrita como:

$$C_i^{j+1} - \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2}(C_{i+1}^{j+1} - 2C_i^{j+1} + C_{i-1}^{j+1}) = C_i^j. \quad (25)$$

A relação $\frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2}$ é um número adimensional chamado de número de Fourier. Seja $Fo = \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2}$, a eq.(25) é reescrita substituindo com Fo , isolando a incógnita ao lado esquerdo:

$$\begin{aligned} -FoC_{i+1}^{j+1} + (1 + 2Fo)C_i^{j+1} - FoC_{i-1}^{j+1} &= C_i^j \\ C_i^{j+1} &= \frac{1}{(1 + 2Fo)}C_i^j + \frac{Fo}{(1 + 2Fo)}C_{i-1}^{j+1} + \frac{Fo}{(1 + 2Fo)}C_{i+1}^{j+1}. \end{aligned}$$

Segundo o critério de estabilidade mencionado na seção 3.2.1, como $Fo > 0$, o esquema implícito é sempre estável.

Agora desenvolve-se o sistema de equações para resolver o problema diferencial.

$$\begin{aligned}
i = 1 : \quad & -FoC_0^{j+1} + (1 + 2Fo)C_1^{j+1} - FoC_2^{j+1} - C_1^j = 0 \\
& (1 + 2Fo)C_1^{j+1} - FoC_2^{j+1} = FoC_s^{j+1} + C_1^j \\
i = 2 : \quad & -FoC_1^{j+1} + (1 + 2Fo)C_2^{j+1} - FoC_3^{j+1} - C_2^j = 0 \\
& (1 + 2Fo)C_2^{j+1} - FoC_3^{j+1} - FoC_1^{j+1} = C_2^j \\
& \vdots \\
i = n : \quad & -FoC_{n-1}^{j+1} + (1 + 2Fo)C_n^{j+1} - FoC_{n+1}^{j+1} - C_n^j = 0 \\
& (1 + 2Fo)C_n^{j+1} - FoC_{n-1}^{j+1} = C_n^j
\end{aligned}$$

Seja o sistema de equações dado por $AC^{j+1} = B^j$, A, C e B podem ser definidos por:

$$A = \begin{bmatrix} (1 + 2Fo) & -Fo & 0 & \dots & 0 \\ -Fo & (1 + 2Fo) & -Fo & & \vdots \\ 0 & -Fo & (1 + 2Fo) & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & -Fo \\ 0 & \dots & \dots & -Fo & (1 + 2Fo) \end{bmatrix}$$

$$C^{j+1} = \begin{bmatrix} c_1^{j+1} \\ c_2^{j+1} \\ c_3^{j+1} \\ \vdots \\ c_n^{j+1} \end{bmatrix} \quad B^j = \begin{bmatrix} Fo c_s + c_1^j \\ c_2^j \\ c_3^j \\ \vdots \\ c_n^j \end{bmatrix}$$

A é uma matriz tridiagonal, $AC^{j+1} = B^j$ é um sistema de n equações lineares com n incógnitas. Logo, pode-se utilizar o algoritmo de Thomas visto na seção 3.2.2 para solucionar o problema.

3.3.2 Composição Superficial Variável

Foram consideradas duas diferentes condições nas quais a composição da superfície é variável, uma para nitretação gasosa e outra para nitretação a plasma.

3.3.2.1 Nitretação Gasosa

Para o caso de nitretação gasosa, segundo o artigo de (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008), uma forma de simular a concentração na superfície é utilizando a relação dada pela eq.(26). Na qual t é o instante de tempo, β determina a velocidade com que a concentração na superfície atinge a concentração em equilíbrio e C_{eq} é a concentração de equilíbrio entre o gás e o aço.

$$C_s(t) = C_{eq}(1 - e^{-\beta t}) . \quad (26)$$

Sendo assim, basta substituir $C_s^{j+1} = C_{eq}(1 - e^{-\beta j \Delta t})$ no desenvolvimento realizado na Seção 3.3.1, de forma que o sistema apresentado ($AC^{j+1} = B^j$) tenha uma equação para c_0 :

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ -Fo & (1 + 2Fo) & -Fo & & \vdots \\ 0 & -Fo & (1 + 2Fo) & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & -Fo \\ 0 & \dots & \dots & -Fo & (1 + 2Fo) \end{bmatrix}$$

$$C^{j+1} = \begin{bmatrix} c_0^{j+1} \\ c_1^{j+1} \\ c_2^{j+1} \\ \vdots \\ c_n^{j+1} \end{bmatrix} \quad B^j = \begin{bmatrix} C_{eq}(1 - e^{-\beta j \Delta t}) \\ c_1^j \\ c_2^j \\ \vdots \\ c_n^j \end{bmatrix}$$

Assim como os outros sistemas tridiagonais obtidos, pode ser resolvido utilizando o Algoritmo de Thomas.

3.3.2.2 Nitretação a Plasma

Para considerar a variação na concentração da superfície quando o processo de nitretação é a plasma, pode-se utilizar um termo de adsorção na condição de contorno, como foi utilizado por (GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2011), dado por $\frac{j}{qH_{superficie}} (H_0 - C(0, t))$, onde j representa a densidade de corrente média do íon de nitrogênio (A/m^2), q é a carga elementar (equivalente a $1,602 \cdot 10^{-19}C$), $H_{superficie}$ é a concentração de áto-

mos hospedeiros na superfície (em átomos/m²), H_0 é concentração de átomos hospedeiros (átomos/m³) e $C(0, t)$ é a concentração de átomos de nitrogênio na superfície (átomos/m³).

As equações da seção 3.3.1 se mantêm as mesmas, exceto pelo contorno que define a superfície pela qual ocorre adsorção, que é descrito pela eq.(27).

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D(C) \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} + \frac{j}{qH_{superficie}} (H_0 - C(0, t)) . \quad (27)$$

As condições iniciais e a condição de contorno para $x \rightarrow \infty$ não se alteram.

Discretizando a eq.(27), utilizando $j_0 = \frac{j}{qH_{superficie}}$ obtêm-se:

$$\frac{C_0^{j+1} - C_0^j}{\Delta t} = D \frac{C_{i+1}^{j+1} - C_i^{j+1}}{(\Delta x)^2} + j_0 (H_0 - C(0, t)) .$$

$$C_0^{j+1} = C_0^j + Fo(C_1^{j+1} - C_0^{j+1}) + j_0 \Delta t (H_0 - C_0^{j+1}) \quad j \in [0, T] . \quad (28)$$

Para resolver o problema diferencial, desenvolve-se o sistema de equações:

$$\begin{aligned} i = 0 : \quad & (1 + Fo + j_0 \Delta t) C_0^{j+1} - Fo C_1^{j+1} = C_0^j + j_0 \Delta t H_0 \\ i = 1 : \quad & -Fo C_0^{j+1} + (1 + 2Fo) C_1^{j+1} - Fo C_2^{j+1} - C_1^j = 0 \\ & (1 + 2Fo) C_1^{j+1} - Fo C_2^{j+1} - Fo C_0^{j+1} = C_1^j \\ i = 2 : \quad & -Fo C_1^{j+1} + (1 + 2Fo) C_2^{j+1} - Fo C_3^{j+1} - C_2^j = 0 \\ & (1 + 2Fo) C_2^{j+1} - Fo C_3^{j+1} - Fo C_1^{j+1} = C_2^j \\ & \vdots \\ i = n : \quad & -Fo C_{n-1}^{j+1} + (1 + 2Fo) C_n^{j+1} - Fo C_{n+1}^{j+1} - C_n^j = 0 \\ & (1 + 2Fo) C_n^{j+1} - Fo C_{n-1}^{j+1} = C_n^j \end{aligned}$$

Analogamente ao que foi feito na seção 3.3.1, considerando o sistema de equações dado por $AC^j + 1 = B^j$, A, C e B podem ser definidos por:

$$A = \begin{bmatrix} (1 + Fo + j_0 \Delta t) & -Fo & 0 & \dots & 0 \\ -Fo & (1 + 2Fo) & -Fo & & \vdots \\ 0 & -Fo & (1 + 2Fo) & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & -Fo \\ 0 & \dots & \dots & -Fo & (1 + 2Fo) \end{bmatrix}$$

$$C^{j+1} = \begin{bmatrix} c_0^{j+1} \\ c_1^{j+1} \\ c_2^{j+1} \\ \vdots \\ c_n^{j+1} \end{bmatrix} \quad B^j = \begin{bmatrix} c_0^j + j_0 \Delta t H_0 \\ c_1^j \\ c_2^j \\ \vdots \\ c_n^j \end{bmatrix}$$

A é uma matriz tridiagonal, $AC^{j+1} = B^j$ é um sistema de n equações lineares com n incógnitas. Logo, também é possível utilizar o algoritmo de Thomas visto na seção 3.2.2 para solucionar o problema.

3.4 Modelo de *Trapping-Detrapping*

O modelo de *Trapping-Detrapping* será descrito nas seções a seguir.

3.4.1 Desenvolvimento do Modelo

Segundo Hu em (M.-J. et al., 2000), a nitretação pode ser considerada um processo unidimensional porque em geral a espessura da camada nitretada é inferior a 0,5 mm, o que é bastante menor que a espessura total dos componentes. Como descrito na seção 2.4.1, o modelo de *trapping-detrapping* considera que os átomos de cromo em solução sólida nos aços agem como sítios de aprisionamento de nitrogênio. Isso ocorre devido à alta afinidade ente os dois átomos.

Para considerar esse fenômeno foi adicionado um termo adicional à equação da Segunda Lei de Fick (eq.(23)), $\frac{\partial N_{trap}(x,t)}{\partial t}$ que permite considerar os efeitos do aprisionamento.

Os principais artigos que auxiliaram na elaboração desse modelo foram: (MOSKALIOVIENE et al., 2011), (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000), (MÖLLER, 1983), (PENG et al., 2018) e (MÖLLER et al., 2001).

Nessa seção será utilizada a seguinte notação: N_{dif} corresponde à concentração de nitrogênio disponível para difusão (não aprisionado), N_{trap} será a concentração de nitrogênio no estado aprisionado e N é a concentração total de nitrogênio em solução.

Segundo o artigo de Parascandola, o transporte de nitrogênio pode ser descrito pelo seguinte conjunto de equações:

$$\frac{\partial N_{dif}(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N_{dif}(x, t)}{\partial x^2} - \frac{\partial N_{trap}(x, t)}{\partial t} . \quad (29)$$

$$\frac{\partial N_{trap}(x, t)}{\partial t} = k_t \left[N_{dif}(x, t) (H_t - N_{trap}(x, t)) \right] - k_d N_{trap}(x, t) . \quad (30)$$

Onde k_t é o coeficiente de *trapping* e k_d é o coeficiente de *detrapping*. Na difusão assistida por *trapping* e *detrapping*, k_t é proporcional ao coeficiente de difusão $D = D_0 e^{\frac{-E_A}{k_B T}}$ e k_d é proporcional a $e^{\frac{-E_B}{k_B T}}$. Ainda segundo Parascandola, os coeficientes k_t e k_d têm pouca influência na difusão não estacionária e o aprisionamento segue uma cinética de primeira ordem, ou seja, a taxa de aprisionamento é proporcional ao produto da concentração de nitrogênio e da concentração de sítios de aprisionamento livres (não ocupados). A eq.(30) modela o processo de aprisionamento, permitindo calcular a concentração de nitrogênio ocupando sítios de *trap*. A expressão $k_t \left[N_{dif}(x, t) (H_t - N_{trap}(x, t)) \right]$ descreve o processo de *trapping* de nitrogênio livre na matriz, sendo $H_t - N_{trap}(x, t)$ a concentração de traps disponíveis (inocupados) e a expressão $k_d N_{trap}(x, t)$ descreve o nitrogênio aprisionado pelos traps de cromo que podem se manter aprisionados ou serem liberado para a matriz, dependendo de fatores como a energia de ativação.

As hipóteses tomadas para a construção do modelo são: existe apenas um tipo de aprisionamento causado pelos átomos de cromo, cada sítio de aprisionamento pode reter apenas um átomo de nitrogênio, a concentração de sítios de aprisionamento é constante no tempo e espaço, a energia de ativação para *detrapping* não depende da fração de traps ocupados, existe equilíbrio local entre o nitrogênio nos sítios de difusão e aqueles nos sítios de aprisionamento e o fenômeno de *trapping-detraping* é controlado por difusão e segue cinética de primeira ordem.

O primeiro termo da eq.(29) $\left(D \frac{\partial^2 N_{dif}(x, t)}{\partial x^2} \right)$ se refere à difusão do nitrogênio da matriz de aço, como visto na Segunda Lei de Fick. Essa equação, juntamente com as equações eq.(30) e eq.(31) formam um conjunto de equações que descrevem o transporte de massa do nitrogênio considerando o mecanismo estudado.

A última equação desse conjunto apenas relaciona as três concentrações de Nitrogênio, mostrando que a variação da concentração total é a soma das variações do átomos disponível para a difusão e a variação de átomos aprisionados.

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial N_{dif}(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial N_{trap}(x, t)}{\partial t} . \quad (31)$$

Para $k_t = 4\pi R_t D$ e $k_d = 4\pi R_t D H_0$, a eq.(30) apresentada por (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000) se iguala a equação apresentada por (MOSKALIOVIENE et al., 2011) para a taxa de aprisionamento de nitrogênio, como mostra a eq.(32).

$$\frac{\partial N_{trap}(x, t)}{\partial t} = K \left[N_{dif}(x, t) (H_t - N_{trap}(x, t)) - H_0 N_{trap}(x, t) e^{\frac{-E_B}{k_B T}} \right] . \quad (32)$$

Segue o que representa cada termo da eq.(32):

$$K = 4\pi R_t D$$

R_t : raio de aprisionamento de um único sítio de aprisionamento

$D = D_0 e^{\frac{-E_A}{k_B T}}$: coeficiente de difusão (D_0 - fator pré-exponencial de difusão)

E_A : energia de ativação de difusão

k_B : constante de Boltzmann

T : temperatura

H_t : concentração de sítios de aprisionamento

H_0 : concentração de átomos hospedeiros

E_B : energia de ativação para *detrapping*

Para efeito desse trabalho, com o objetivo de desenvolver um modelo simples e levando em conta que os coeficientes não tem grande influência como dito por Parascandola, foram considerados os seguintes valores para k_t e k_d :

$$k_t = R_t D = R_t D_0 e^{\frac{-E_A}{k_B T}} .$$

$$k_d = R_t D H_0 = R_t D_0 e^{\frac{-E_A}{k_B T}} H_0 .$$

Para os quais a eq.(30) pode ser escrita como:

$$\frac{\partial N_{trap}(x, t)}{\partial t} = K \left[N_{dif}(x, t) (H_t - N_{trap}(x, t)) - H_0 N_{trap}(x, t) e^{\frac{-E_B}{k_B T}} \right] . \quad (33)$$

Com $K = R_t D$.

3.4.2 Condições de Contorno - Nitretação Gasosa

Utilizando a condição de contorno para nitretação gasosa vista na Seção 3.3.2, considerando que a concentração da superfície é a soma da concentração de nitrogênio livre com a concentração de nitrogênio aprisionado, pode-se escrever as seguintes equações:

$$N(0, t) = C_{eq}(1 - e^{-\beta t}) . \quad (34)$$

$$\frac{\partial N_{trap}(0, t)}{\partial t} = K \left[N_{dif}(0, t) (H_t - N_{trap}(0, t)) - H_0 N_{trap}(0, t) e^{\frac{-E_B}{k_B T}} \right] . \quad (35)$$

$$\frac{\partial N(0, t)}{\partial t} = \frac{\partial N_{dif}(0, t)}{\partial t} + \frac{\partial N_{trap}(0, t)}{\partial t} . \quad (36)$$

Que podem ser resolvidas numericamente aplicando diferenças finitas.

3.4.3 Condições de Contorno - Nitretação a Plasma

Considerando o fluxo de difusão unidirecional, apenas do exterior para o interior do sólido, as condições de contorno podem ser expressas pelo conjunto de equações visto na Seção 3.4.2, substituindo a eq.(34) pela eq.(37).

$$\frac{\partial N_{dif}(0, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N_{dif}(0, t)}{\partial x^2} - \frac{\partial N_{trap}(0, t)}{\partial t} + j_0 (H_0 - N_{dif}(0, t) - N_{trap}(0, t)) . \quad (37)$$

A eq.(37) se refere à difusão de nitrogênio na interface, na qual o termo dado por $j_0 (H_0 - N_{dif}(0, t) - N_{trap}(0, t))$ descreve a adsorção de nitrogênio, e j_0 é o fluxo incidente de átomos de Nitrogênio, previamente explicado na Seção 3.3.2

3.4.4 Discretização

Seja

$$\gamma_i^j = \Delta j \left[k_t \left(N_{dif_i}^j (H_t - N_{trap_i}^j) \right) - k_d N_{trap_i}^j \right] .$$

Para o coeficiente de difusão constante, a discretização das eq.(29) e eq.(30) pelo método explícito segue:

Para a concentração de nitrogênio em solução sólida:

$$\frac{N_{dif_i}^{j+1} - N_{dif_i}^j}{\Delta j} = D \frac{N_{dif_{i+1}}^j - 2N_{dif_i}^j + N_{dif_{i-1}}^j}{(\Delta i)^2} - \frac{N_{trap_i}^{j+1} - N_{trap_i}^j}{\Delta j} .$$

$$N_{dif_i}^{j+1} = N_{dif_i}^j + Fo(N_{dif_{i+1}}^j - 2N_{dif_i}^j + N_{dif_{i-1}}^j) - \gamma_i^j . \quad (38)$$

Para a concentração de nitrogênio aprisionado:

$$\frac{N_{trap_i}^{j+1} - N_{trap_i}^j}{\Delta j} = k_t \left[N_{dif_i}^j (H_t - N_{trap_i}^j) \right] - k_d N_{trap_i}^j .$$

$$N_{trap_i}^{j+1} = N_{trap_i}^j + \gamma_i^j . \quad (39)$$

Com relação às condições de contorno, seguem as equações discretizadas.

Para a eq.(35):

$$\frac{N_{trap_0}^{j+1} - N_{trap_0}^j}{\Delta j} = k_t \left[N_{dif_0}^j (H_t - N_{trap_0}^j) \right] - k_d N_{trap_0}^j .$$

$$N_{trap_0}^{j+1} = N_{trap_0}^j + \gamma_0^j . \quad (40)$$

Pelas outras equações do conjunto 34, 35 e 36, temos:

$$N_{dif_0}^{j+1} = N_{trap_0}^{j+1} - C_{eq}(1 - e^{-\beta t}) . \quad (41)$$

Para a eq.(37):

$$\frac{N_{dif_0}^{j+1} - N_{dif_1}^j}{\Delta j} = D \frac{N_{dif_1}^j - N_{dif_0}^j}{(\Delta i)^2} - \frac{N_{trap_0}^{j+1} - N_{trap_0}^j}{\Delta j} + j_0 (H_0 - N_{dif_0}^j - N_{trap_0}^j) .$$

$$N_{dif_0}^{j+1} = N_{dif_1}^j - Fo(N_{dif_1}^j - N_{dif_0}^j) - \gamma_0^j + j_0 (H_0 - N_{dif_0}^j - N_{trap_0}^j) . \quad (42)$$

Com as eqs.(38) e (39) e as condições dados pelas eq.(40) e eq.(41) ou eq.(42) é

possível resolver computacionalmente o problema.

3.5 Parâmetros e Constantes

Os diferentes valores para os parâmetros envolvidos nos modelos e as constante utilizadas estão definidas nas seções a seguir.

3.5.1 Parâmetros

Os parâmetros compartilhados por todos os modelos estão definidos na Tabela 2, e aqueles utilizados para o modelo de *trapping-detrapping* estão explicitados na Tabela 3. Todos os valores de parâmetros que não são conhecidos da literatura foram retirados de (MOSKALIOVIENE et al., 2011).

Tabela 2: Parâmetros compartilhados pelos modelos

Parâmetro	Descrição	Valor
E_A	Energia de ativação de Difusão	$1,7622 \times 10^{-19} J$
D_0	Fator pré-exponencial de difusão	$8,37 \times 10^{-8} m^2/s$
k_B	Constante de Boltzmann	$1,38064852 \times 10^{-23} J/K$

Tabela 3: Parâmetros para o modelo de *trapping-detrapping*

Parâmetro	Descrição	Valor	Obs
E_B	Energia de ativação de <i>detrapping</i>	$4,48609 \times 10^{-20} J$	
H_0	Concentração de Átomos Hospedeiros	$H_0 = 4(1/R_t)^3 = 7,29 \times 10^{28} m^{-3}$	o fator 4 aparece pois existem 4 átomos hospedeiros por célula unitária (PENG et al., 2018)
H_t	Concentração de Sítios de Aprisionamento	$H_t = 0.18H_0 = 1,31 \times 10^{28} m^{-3}$	
k_B	Constante de Boltzmann	$1,38064852 \times 10^{-23} J/K$	
R_t	Raio de aprisionamento	$0,38 \times 10^{-9} m$	

3.5.2 Especificações do material

Para a execução das simulações foi considerado que o aço em questão é um AISI 316L com composição 11,3 at.%Ni, 19,5 at.%Cr (e restante Fe, para efeito dos cálculos). Essa escolha foi feita pois foi o material utilizado por (MOSKALIOVIENE et al., 2011) e (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008) usa um AISI 316 com composição similar.

3.5.3 Unidades de concentração

Na aplicação foram utilizadas as concentrações em átomos/m³, mas para melhor entendimento dos resultados e conformidade com os artigos estudados, a concentração é mostrada em at.%. Para isso, foram utilizados os volumes molares dos elementos do material, definidos na Tabela 4 e o número de Avogadro ($N_A = 6,0221409 \times 10^{23}$).

Tabela 4: Volume Molar para alguns elementos

Elemento	Valor	Fonte
Fe	$7,09 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$	(SINGMAN, 1984)
Cr	$7,23 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$	(SINGMAN, 1984)
Ni	$6,59 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$	(SINGMAN, 1984)

A partir desses volumes molares, é possível obter a concentração em at.% utilizando a concentração em m³/mol.

Tabela 5: Transformação de Unidade para concentração

Elemento	at. %	Volume Molar (m ³ /mol)	átomos/m ³
Fe	69,2%	$7,09 \times 10^{-6}$	$1,032 \times 10^{28}$
Cr	19,5%	$7,23 \times 10^{-6}$	$1,624 \times 10^{28}$
Ni	11,3%	$6,59 \times 10^{-6}$	$5,877 \times 10^{28}$
TOTAL (multiplicado pela composição)			$8,534 \times 10^{28}$

Sendo assim, a composição de nitrogênio em at.% pode ser obtida utilizando a

eq.(43).

$$N(at.\%) = \frac{N(m^{-3})}{N(m^{-3}) + 8,534 \times 10^{28}} \cdot \quad (43)$$

3.5.4 Concentração de Equilíbrio

Para definir um valor para a concentração da superfície para implementação da solução com as condições de contorno descritas na Seção 3.3.1, foi utilizado o artigo (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008), que possui o valor da ocupância de átomos de nitrogênio y_N^S (mais especificamente a fração de interstícios octaédricos do reticulado cúbico de face centrada ocupada por nitrogênio) para o estado de equilíbrio, com $K_N = 2,49 \text{ bar}^{-1/2}$ (valor para o qual os dados experimentais do artigo em questão mostravam-se mais próximos dos dados do modelo), para 445°C (718K). A variável $K_N = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}}$ é o potencial de nitretação para uma mistura gasosa de NH_3/H_2 .

A partir do valor de y_N^{eq} , para uma temperatura de 718K, é possível definir a concentração em mols/m^3 de nitrogênio utilizando a relação apresentada no apêndice A2 do artigo (JESPERSEN; HATTEL; SOMERS, 2016), dada pela eq.(44).

$$C = \frac{4}{N_A} \cdot y_N \cdot \frac{1}{V(y_N)} \cdot \quad (44)$$

O fator 4 é o número de interstícios octaédricos de uma célula unitária CFC, N_A é o número de Avogadro ($N_A = 6,0221409 \times 10^{23}(\text{mol}^{-1})$) e $V(y_N)$ é o volume da célula unitária (em m^3) para uma dada ocupância de nitrogênio.

A função $V(y_N)$ foi aproximada por uma função linear:

$$V(y_N) = 2,8147 \times 10^{-29} \cdot y_N + 4,7134 \times 10^{-29} \cdot$$

Sendo assim, pode-se reescrever a eq.(44) como:

$$C = \frac{4}{6,0221409 \times 10^{23}} \cdot \frac{y_N}{2,8147 \times 10^{-29} \cdot y_N + 4,7134 \times 10^{-29}} \cdot \quad (45)$$

Dessa forma, para as condições especificadas acima, o valor de y_N é 0,28 e a concentração é $33.805 \text{ mol}/m^3$ ($2,0358 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$). O valor final pode ser visto na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros para concentração na superfície constante

Parâmetro	Descrição	Valor
C_{eq}	Concentração de equilíbrio entre gás e aço	33.805 mol/m ³ ($2,0358 \times 10^{28}$ m ⁻³)

3.5.5 Paramêtros para Nitretação Gasosa

Para simular a concentração na superfície durante nitretação gasosa de acordo com a descrição dada na Seção 3.3.2.1, foram utilizados os parâmetros dados pela Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros para concentração na superfície variável - nitretação gasosa

Parâmetro	Descrição	Valor
β	Coeficiente para relacionar velocidade em que se atinge o equilíbrio	0,0001
C_{eq}	Concentração de equilíbrio entre gás e aço	33.805 mol/m ³ ($2,0358 \times 10^{28}$ m ⁻³)

Os valores da Tabela 7 foram retirados de (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008). O valor de β foi definido testando o melhor *fit* em dados experimentais e C_{eq} foi definido como descrito na seção 3.5.4.

3.5.6 Paramêtros para Nitretação a Plasma

Para a densidade de corrente média (j) da Seção 3.3.2.2, foi utilizado o valor encontrados no artigo (GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2011), de 0,44mA/cm².

4 RESULTADOS

Foram simulados dois modelos distintos - um dado pela Segunda Lei de Fick e outro dado pelo mecanismo de *trapping-detraping*, para três condições de contorno distintas: concentração superficial constante, nitretação gasosa e nitretação a plasma.

Com o objetivo de validar o modelo, foram utilizados dados experimentais obtidos de artigos de autores referenciados anteriormente. No caso da nitretação gasosa, foi disponibilizado pelo Dr Marcel Somers o resultado do experimento utilizado no artigo (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008) e para a nitretação a plasma foram retirados os dados do artigo (MOSKALIOVIENE et al., 2011) utilizando o software WebPlotDigitizer.

Para cada simulação, todas as entradas podem ser consultadas nas tabelas correspondentes encontradas no Apêndice A.

4.1 Modelo 1 - Segunda Lei de Fick

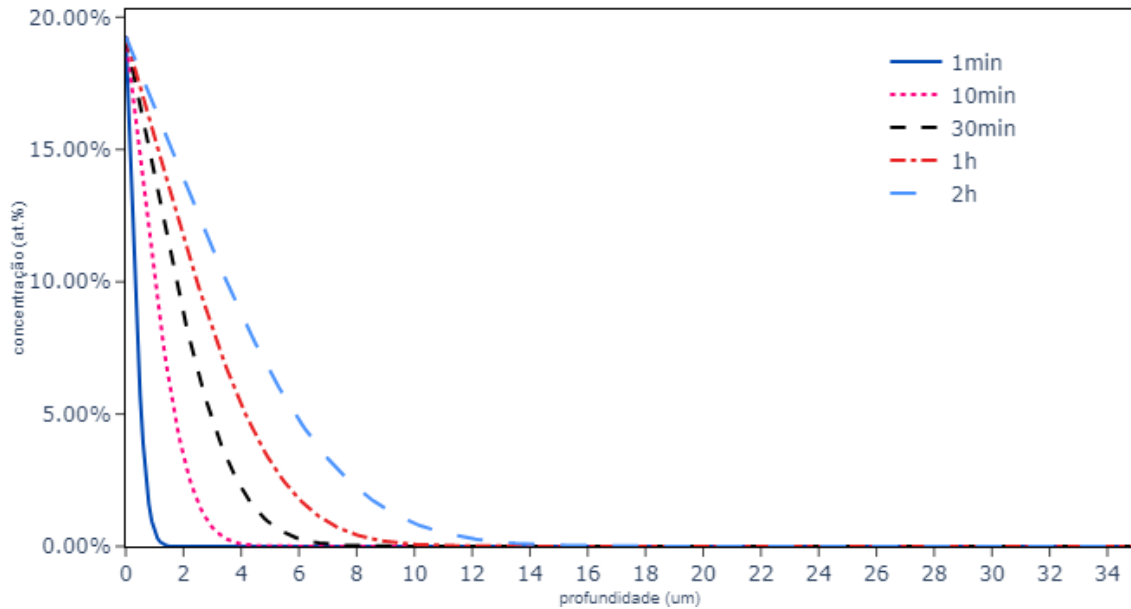
A Segunda Lei de Fick foi simulada considerando concentração superficial constante e concentração superficial variável com duas condições de contorno distantes: uma para nitretação gasosa e outra para nitretação a plasma. Nas seções a seguir serão apresentados os resultados para cada uma condições da concentração superficial.

4.1.1 Concentração na superfície constante

Para a simulação da solução clássica da Segunda Lei de Fick (Seção 3.3.1), foram utilizados os parâmetros da Tabela 2 e a concentração de equilíbrio obtida na Seção 3.5.4. Os valores de Δt e Δx utilizados foram 0,01s e 0,1 μm , para um tempo total de 22 horas e 35 μm de profundidade, com temperatura igual a 718K.

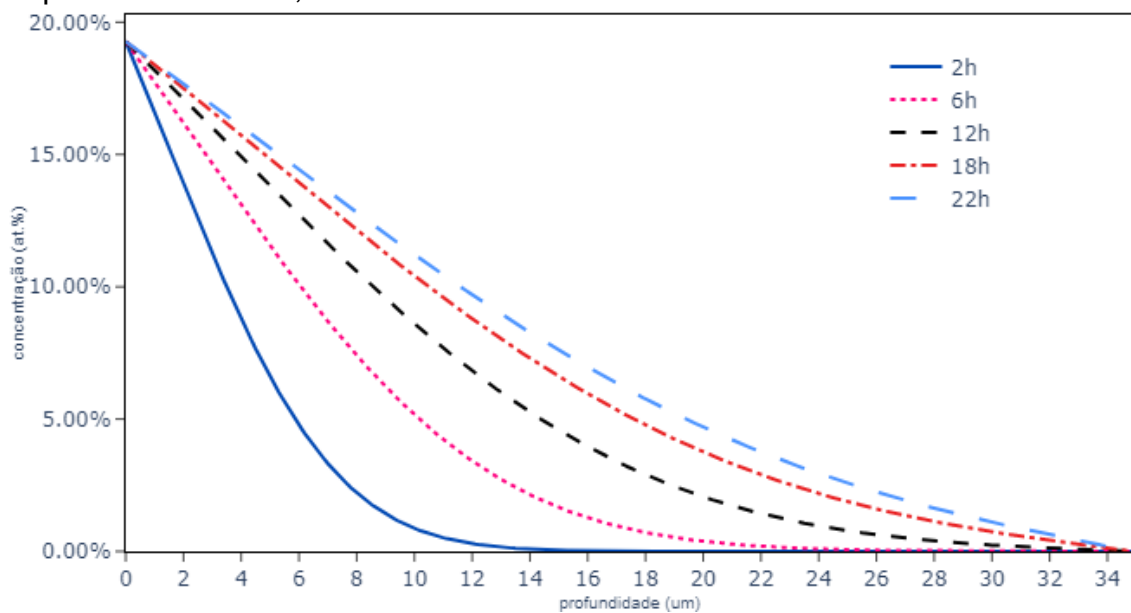
As Figuras 10 e 11 mostram o perfil de concentração de nitrogênio obtido para alguns intervalos de tempo ao longo da simulação.

Figura 10: Resultado da simulação da Segunda Lei de Fick para concentração na superfície constante, até 2 horas



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 11: Resultado da simulação da Segunda Lei de Fick para concentração na superfície constante, até 22 horas



Fonte: Elaborado pela autora

4.1.2 Concentração na superfície variável

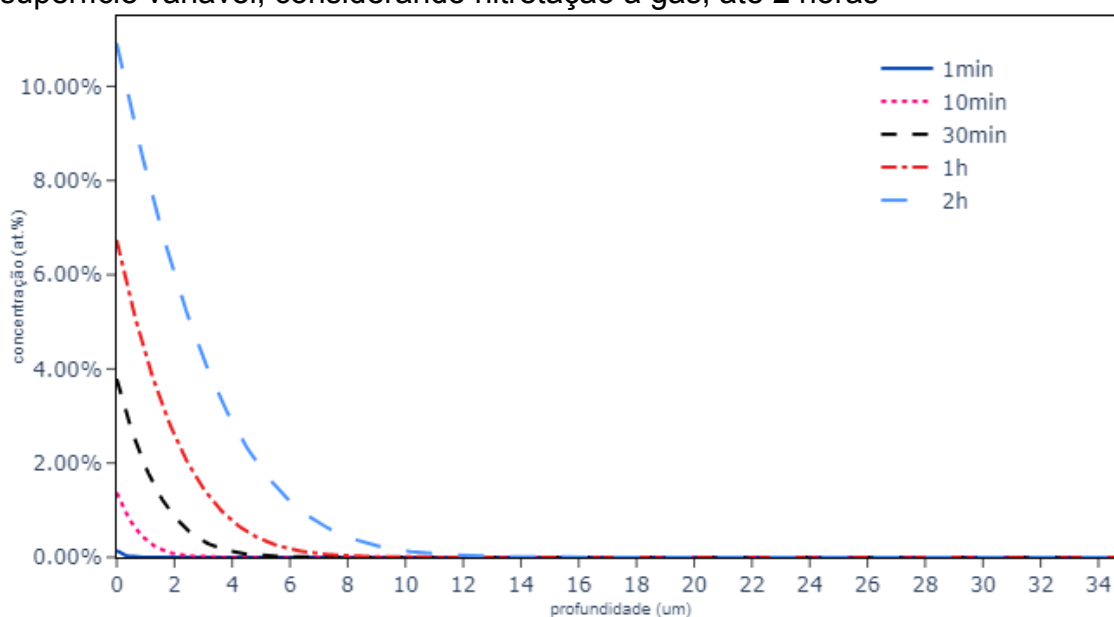
As duas seções a seguir expõem o resultador obtido para a simulação da Segunda Lei de Fick para nitretação gasosa e nitretação a plasma.

4.1.2.1 Nitretação Gasosa

Para a simulação com condições de contorno dadas para a nitretação gasosa foram utilizados os parâmetros vistos na Seção 3.5.5, além daqueles comuns dados pela Tabela 2. Os valores de Δt e Δx utilizados foram 0,01s e 0,1 μm , para um tempo total de 22 horas e 35 μm de profundidade, com temperatura igual a 718K.

Os resultados mostrando a concentração de nitrogênio em função da profundidade ao longo do tempo para a simulação com concentração superficial variável, para nitretação gasosa, estão representados nas Figuras 12 e 13.

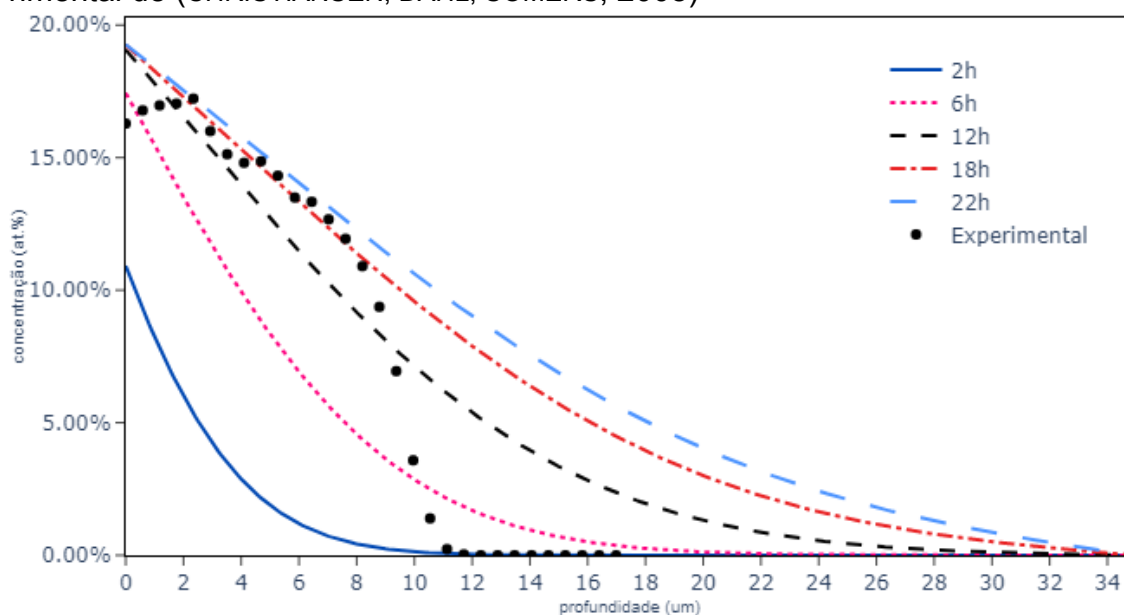
Figura 12: Resultado da simulação da Segunda Lei de Fick para concentração na superfície variável, considerando nitretação a gás, até 2 horas



Fonte: Elaborado pela autora

Na Figura 13 estão também representados os dados experimentais do artigo (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008). No artigo, o experimento foi realizado com aço AISI 316, à 440°C, durante 23 horas, com potencial de nitretação de 1,41 $bar^{-1/2}$.

Figura 13: Resultado da simulação da Segunda Lei de Fick para concentração na superfície variável, considerando nitretação a gás, até 22 horas, com resultado experimental de (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008)



Fonte: Elaborado pela autora

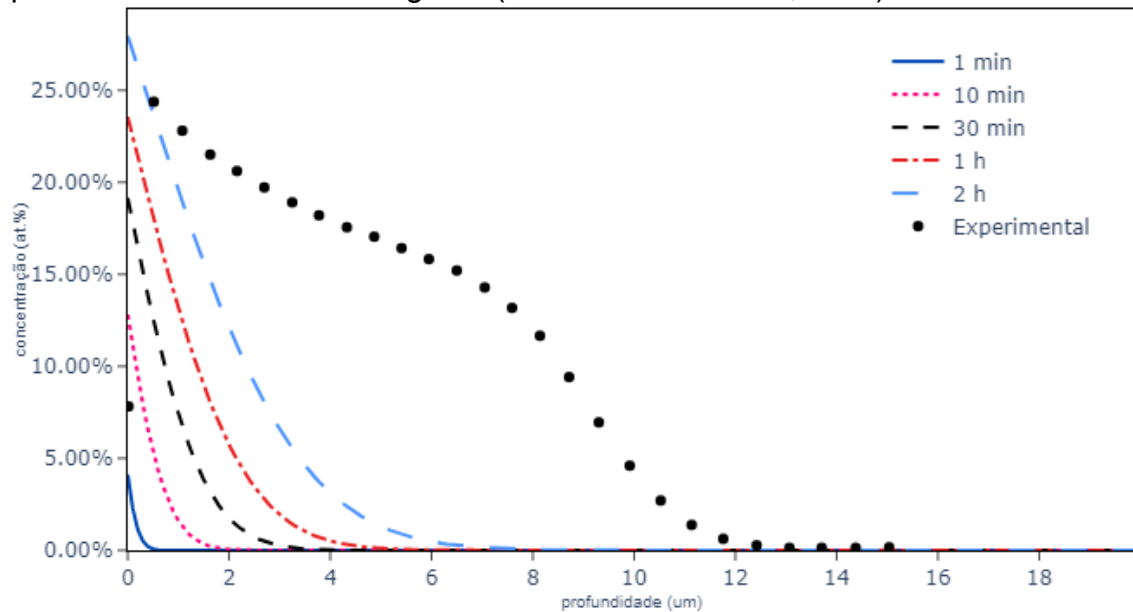
4.1.2.2 Nitretação a Plasma

Para a nitretação a plasma aplicada à Segunda Lei de Fick, foram utilizados os parâmetros da Tabela 2, a corrente média igual a $0,44 \text{ mA/cm}^2$, $H_0 = 7,29 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ e $H_{\text{superfície}} = 1,6 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}$ (este último obtido pelo melhor *fit*). Os valores de Δt e Δx utilizados foram 0,01s e $0,1 \text{ } \mu\text{m}$, para um tempo total de 22 horas e $35 \text{ } \mu\text{m}$ de profundidade, com temperatura igual a 718K.

O resultado experimental para uma nitretação a plasma, obtido de (MOSKALIOVIENE et al., 2011), corresponde a um experimento realizado em aço AISI 316L, à 400°C , durante 2 horas.

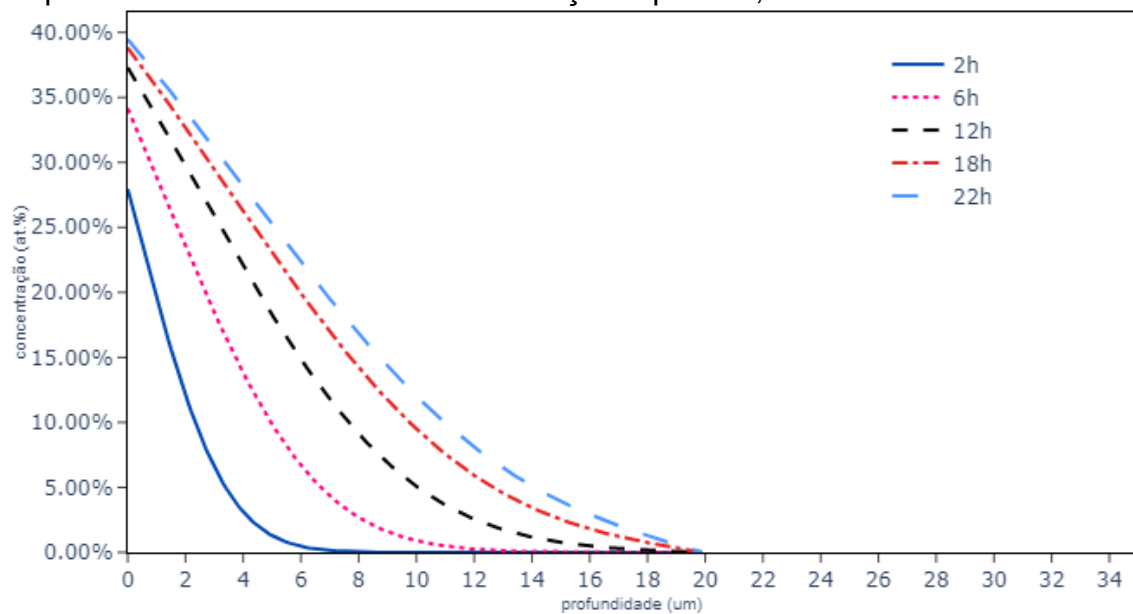
Os resultados mostrando a concentração de nitrogênio em função da profundidade ao longo do tempo para a simulação considerando nitretação a plasma estão representados nas Figuras 14 e 15. Os dados experimentais mencionados anteriormente estão visíveis na Figura 14.

Figura 14: Resultado da simulação da Segunda Lei de Fick para concentração na superfície variável, considerando nitretação a plasma, até 2 horas com resultados experimentais retirados do artigo de (MOSKALIOVIENE et al., 2011)



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 15: Resultado da simulação da Segunda Lei de Fick para concentração na superfície variável considerando nitretação a plasma, até 22 horas



Fonte: Elaborado pela autora

4.2 Modelo 2 - *Trapping-Detrapping*

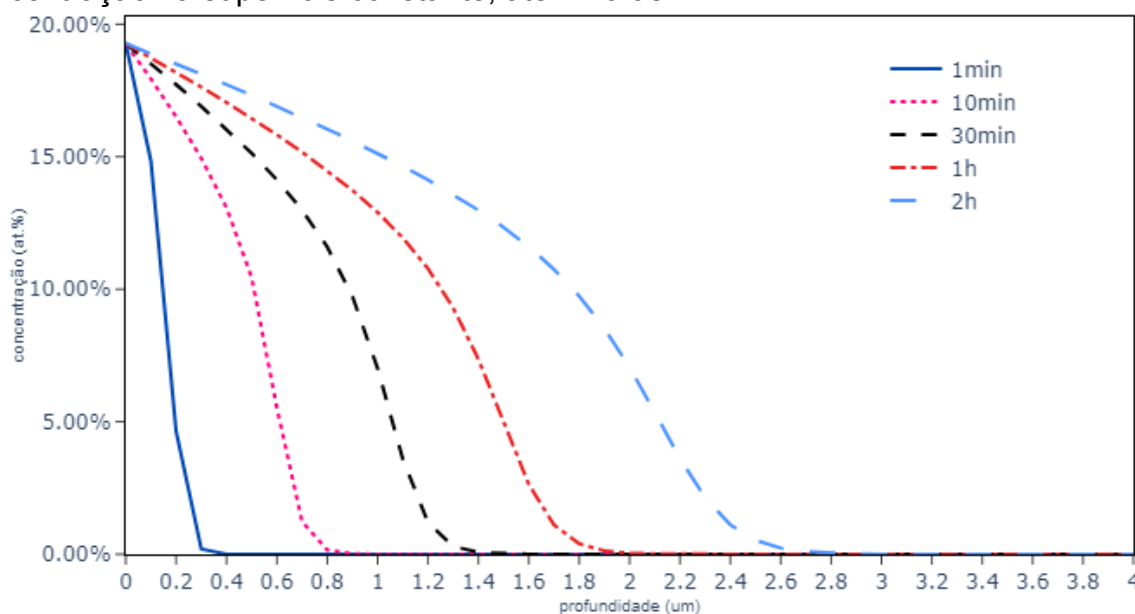
As profundidades obtidas pelas simulações de *trapping-detrapping* foram menores que as obtida pela Segunda Lei de Fick - esperado devido à redução do fluxo de difusão decorrente do aprisionamento de átomos, como será abordado na Seção 5.2. Para melhor visulizar o perfil de concentração, utilizaram-se outras escalas no gráfico.

4.2.1 Concentração na superfície constante

A simulação para o modelo de *trapping-detrapping* explicado na Seção 3.4 com concentração da superfície constante, ou seja $N(0,t) = C_{eq}$ (similar à condição de contorno para nitretação gasosa da Seção 3.4.2), utilizou os parâmetros mencionados na Seção 3.5.1, a concentração de equilíbrio definida na Seção 3.5.4, temperatura de 673K e os seguinte valores para a aplicação do método numérico: Δt e Δx utilizados foram 0,0001s e 0,1 μm , para um tempo total de 22 horas e 20 μm de profundidade.

Os resultados dessa simulação estão representados nas Figuras 16, 17 e 18, as duas primeiras mostram o desenvolvimento do perfil de concentração de nitrogênio no tempo e a última mostra o perfil de concentração de nitrogênio livre, aprisionado e total após 2 horas.

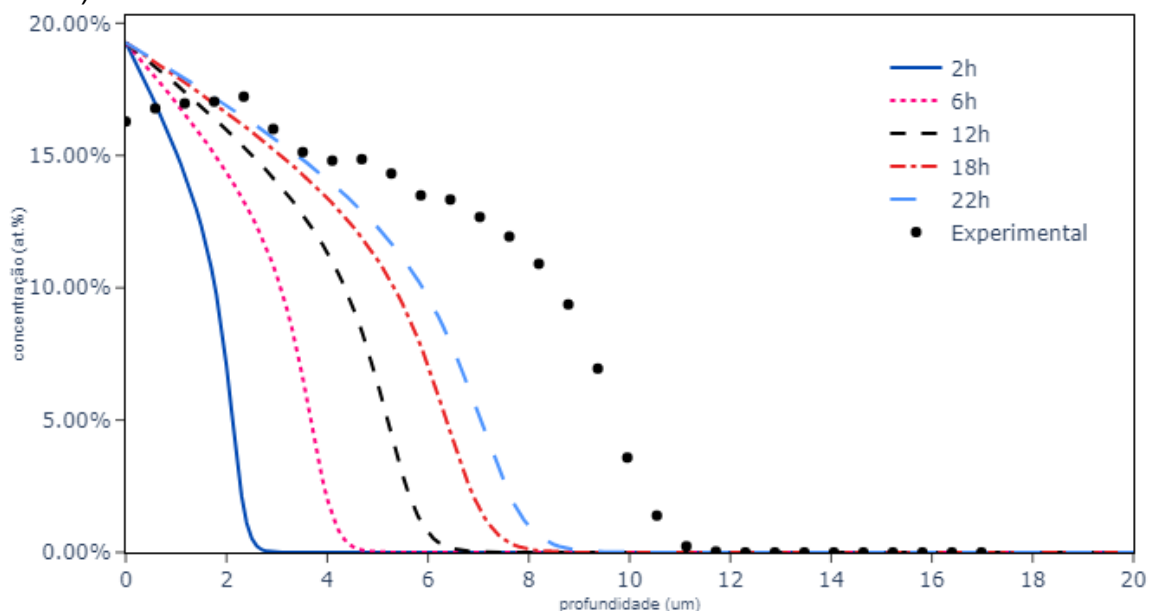
Figura 16: Resultado da simulação para o modelo de *trapping-detrapping* para concentração na superfície constante, até 2 horas



Fonte: Elaborado pela autora

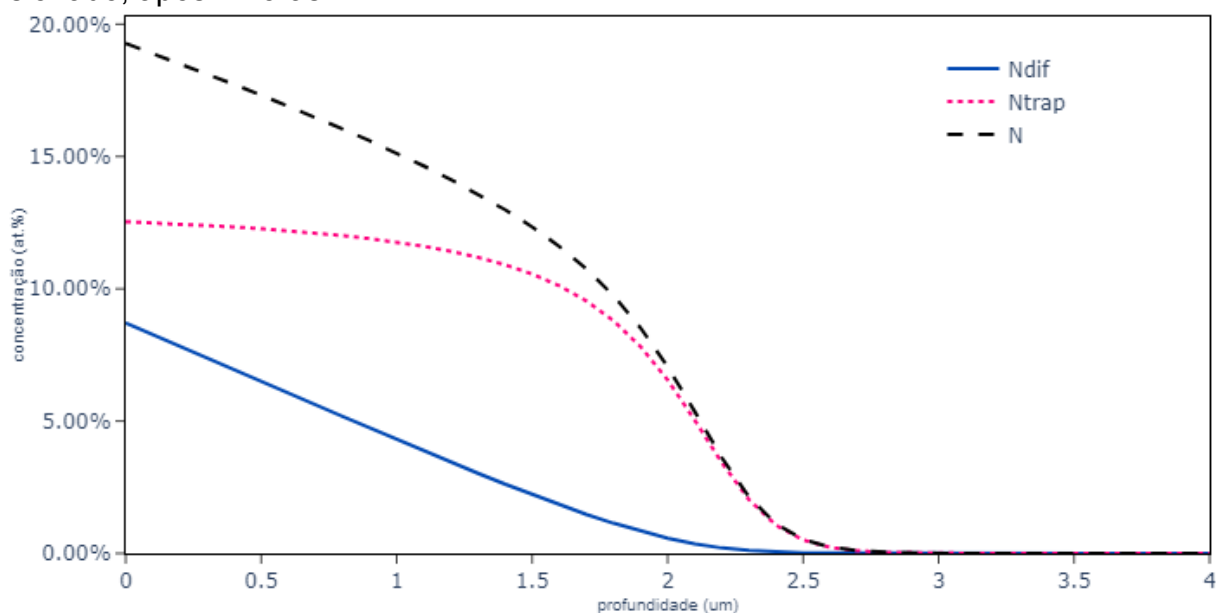
Na Figura 19, foram plotadas ambas as soluções dos dois modelos estudados, para concentração da superfície constante, mostrando o perfil de concentração de nitrogênio após 2 horas obtido para cada um.

Figura 17: Resultado da simulação para o modelo de *trapping-detrapping* para concentração na superfície constante - Perfil de Concentração de nitrogênio Livre e Aprisionado, após 22 horas, com resultado experimental de (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008)



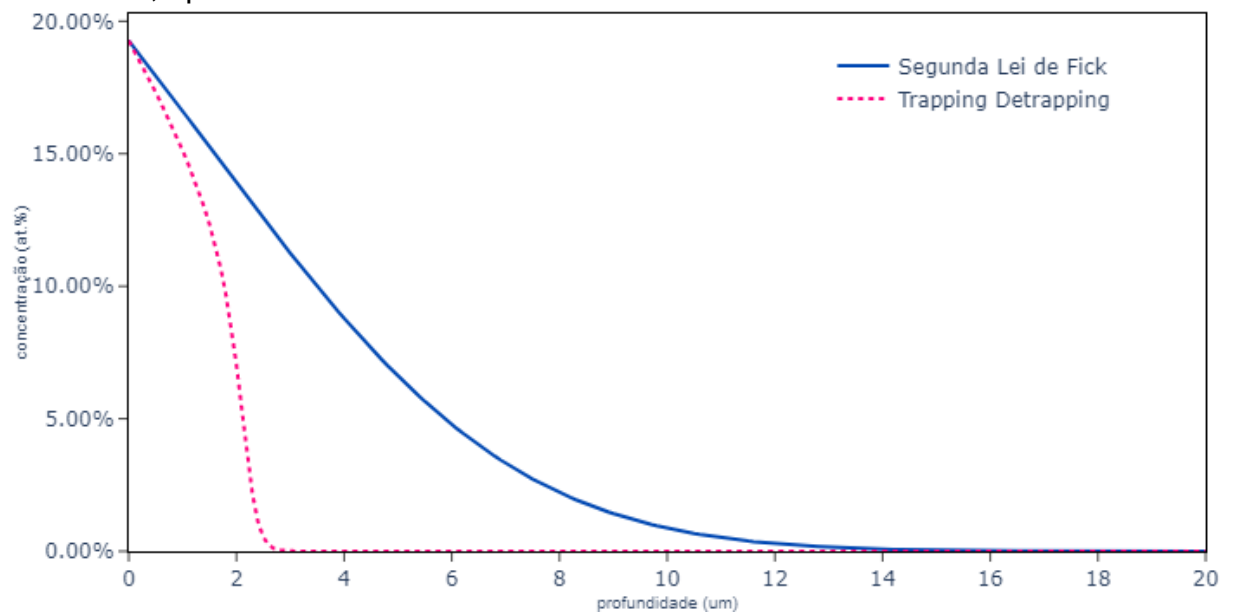
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 18: Resultado da simulação para o modelo de *trapping-detrapping* para concentração na superfície constante - Perfil de Concentração de nitrogênio Livre e Aprisionado, após 2 horas



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 19: Resultado da simulação para os dois modelos com concentração superficial constante, após 2 horas



Fonte: Elaborado pela autora

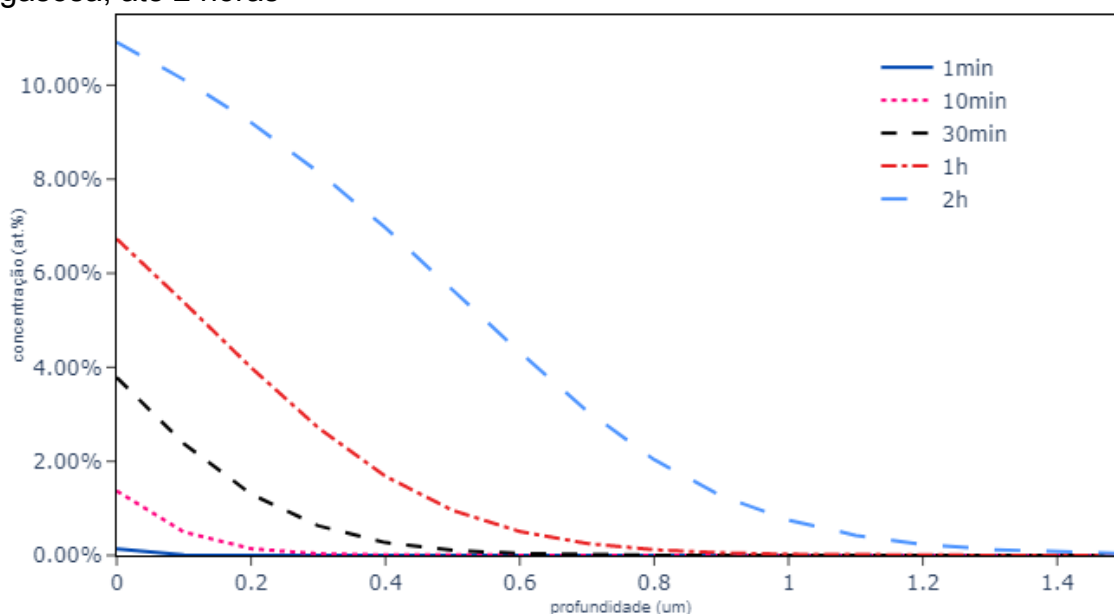
4.2.2 Nitretação Gasosa

A simulação para o modelo de *trapping-detraping* explicado na Seção 3.4.2 com concentração da superfície dada pela condição de nitretação gasosa, utilizou os parâmetros mencionados na Seção 3.5.1, os parâmetros para nitretação a gás da Seção 3.5.5, temperatura de 673K e os seguintes valores para a aplicação do método numérico: Δt e Δx utilizados foram 0,0001s e 0,1 μm , para um tempo total de 8 horas e 20 μm de profundidade.

Os resultados dessa simulação estão representados nas Figuras 20, 21 e 22, as duas primeiras mostram o desenvolvimento do perfil de concentração de nitrogênio no tempo e a última mostra a evolução do perfil de concentração de nitrogênio livre, aprisionado e total.

Na Figura 21 está também representada os dados experimentais do artigo (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008). No artigo, o experimento foi realizado com aço AISI 316, à 440°C, durante 23 horas, com potencial de nitretação de $1,41 \text{ bar}^{-1/2}$.

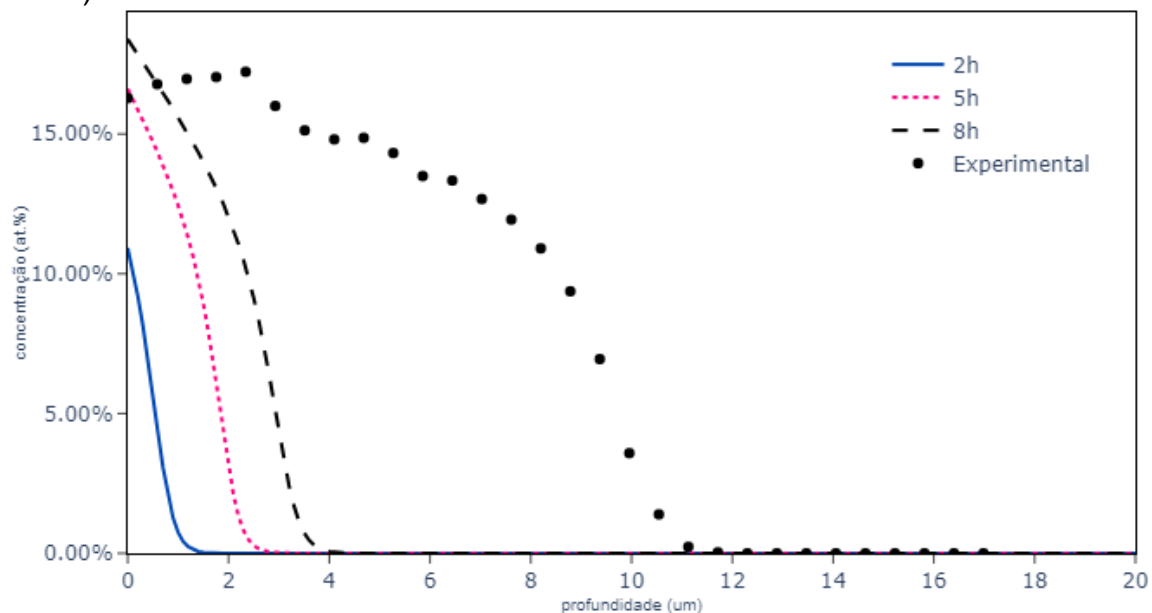
Figura 20: Resultado simulação para o modelo de *trapping-detraping* para nitretação gasosa, até 2 horas



Fonte: Elaborado pela autora

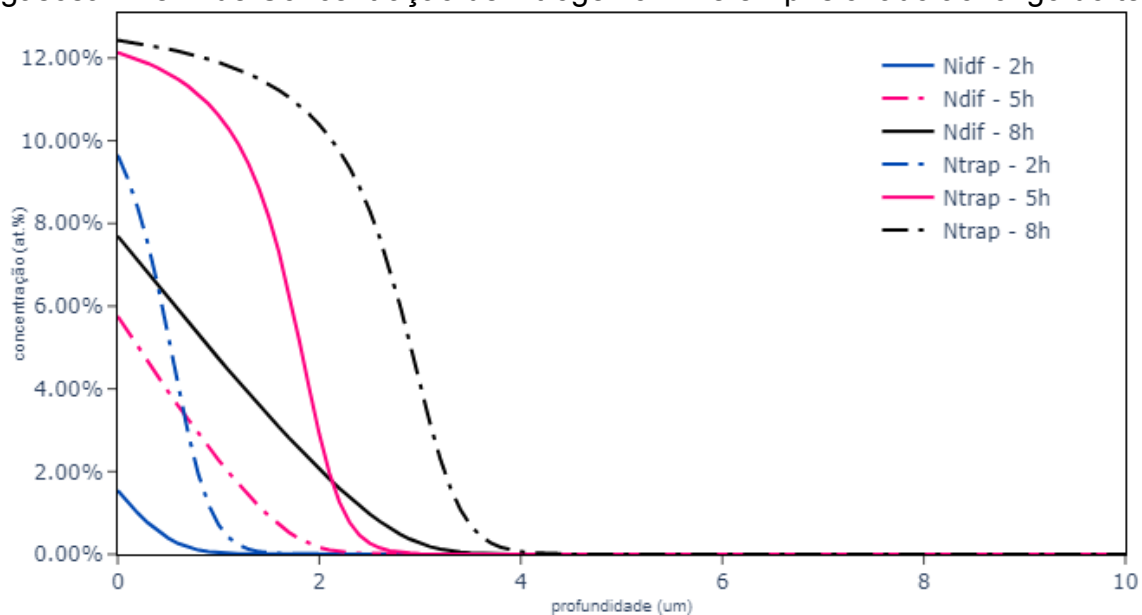
Na Figura 23, foram plotadas ambas as soluções dos dois modelos estudados, para nitretação gasosa, mostrando o perfil de concentração de nitrogênio após 2 horas obtido para cada um.

Figura 21: Resultado simulação para o modelo de *trapping-detraping* para nitretação gasosa, até 8 horas, com resultado experimental de (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008)



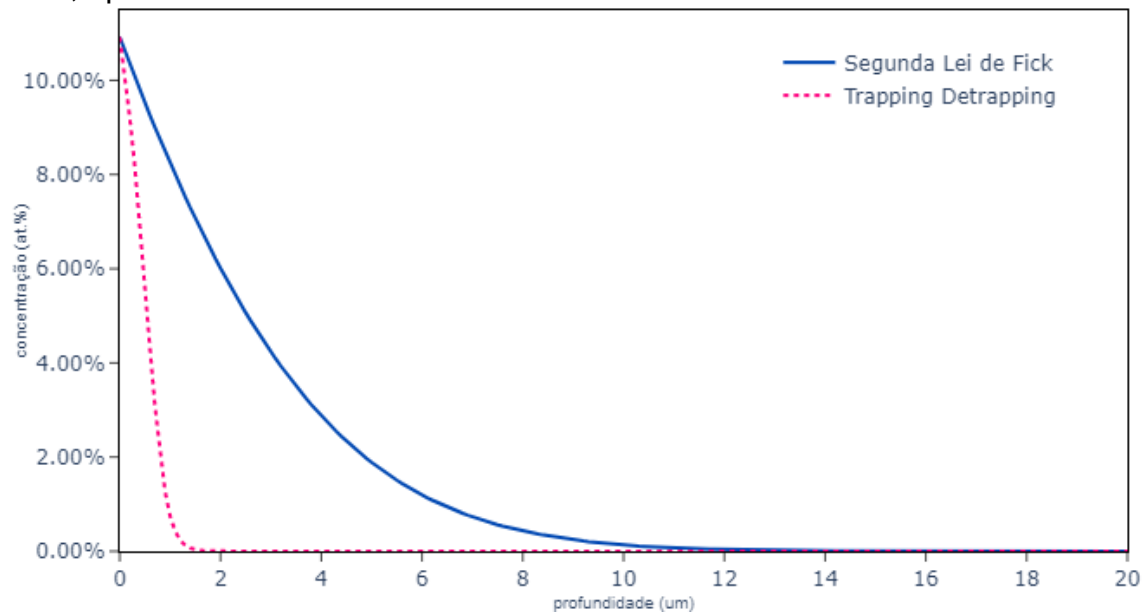
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 22: Resultado simulação para o modelo de *trapping-detraping* para nitreação gasosa - Perfil de Concentração de nitrogênio Livre e Aprisionado ao longo do tempo



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 23: Resultado da simulação para os dois modelos considerando nitretação gasosa, após 2 horas



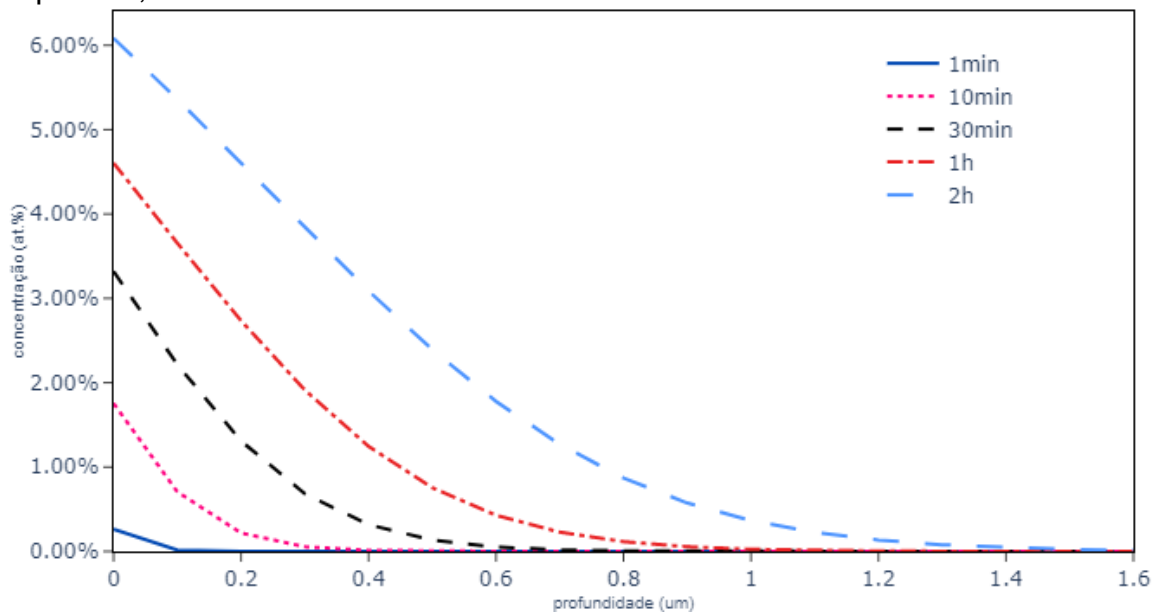
Fonte: Elaborado pela autora

4.2.3 Nitretação a Plasma

A simulação para o modelo de *trapping-detraping* explicado na Seção 3.4.3 com concentração da superfície dada pela condição de nitretação por plasma, utilizou os parâmetros mencionados na Seção 3.5.1, os parâmetros para nitretação à gás da Seção 3.5.6, $H_{superfície} = 5,0 \times 10^{23} m^{-2}$ (obtido pelo melhor *fit*) temperatura de 673K e os seguintes valores para a aplicação do método numérico: Δt e Δx utilizados foram 0,0001s e 0,1 μm , para um tempo total de 2 horas e 20 μm de profundidade.

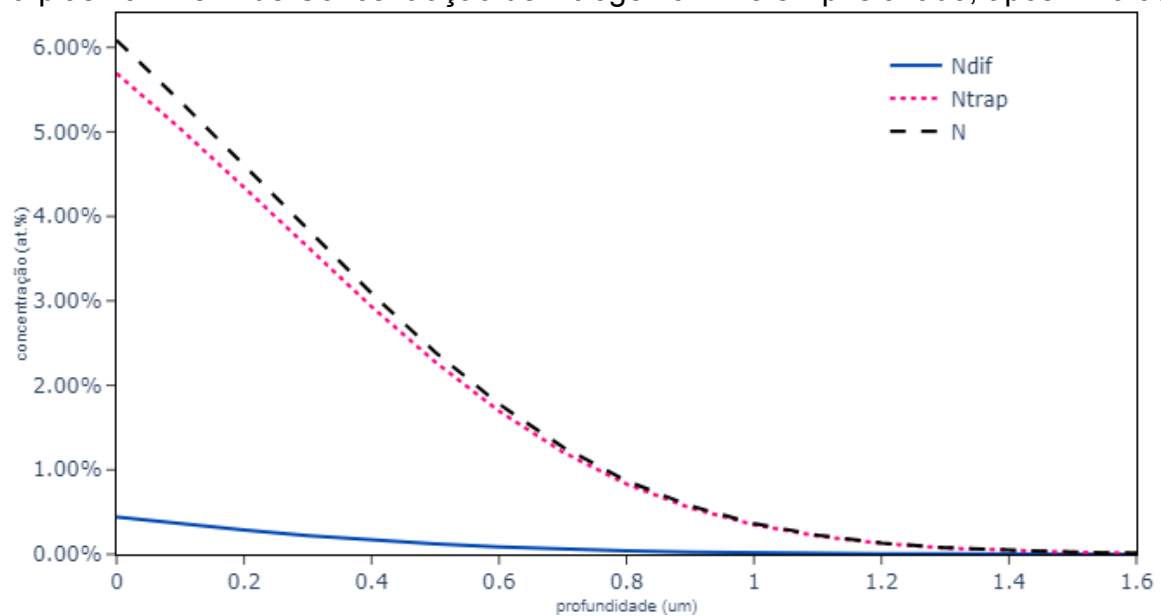
As Figuras 24 e 25 mostram as soluções da simulação após 2 horas de nitretação. Os resultados experimentais de (MOSKALIOVIENE et al., 2011) não foram adicionados por conta da grande diferença nos valores, que tornariam o gráfico pouco informativo.

Figura 24: Resultado simulação para o modelo de *trapping-detraping* para nitretação a plasma, até 2 horas



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 25: Resultado simulação para o modelo de *trapping-detraping* para nitretação a plasma - Perfil de Concentração de nitrogênio Livre e Aprisionado, após 2 horas



Fonte: Elaborado pela autora

5 DISCUSSÃO

Nessa seção serão analisados os resultados com base no que era esperado, utilizando resultados experimentais e modelos disponíveis na literatura e também será feita uma discussão acerca de melhorias que poderiam ser feitas ao modelo desenvolvido.

5.1 Análise dos Resultados

Os primeiros resultados obtidos para a simulação da Segunda Lei de Fick estavam de acordo com o esperado como pode ser visto pelas figuras das Seção 4.1.1. As curvas de concentração de nitrogênio em função da profundidade apresentaram um comportamento exponencial, com seu valor máximo na superfície, diminuindo quanto maior a distância da superfície. Quanto maior o tempo, menor a inclinação da curva, esperado como um resultado do decorrer da difusão.

Para os resultados da Seção 4.1.2, na qual foi considerada que o efeito da nitretação gasosa na concentração superficial é que com o decorrer do tempo, a concentração tende àquela do equilíbrio, pode-se notar que o resultado obtido (ainda que correto conforme a Segunda Lei de Fick) não possui boa correlação com os resultados experimentais. Isso pode ser observado na Figura 13, na qual para uma profundidade de aproximadamente $8\mu m$ o perfil obtido experimentalmente apresenta uma queda brusca enquanto a solução dada pela Segunda Lei de Fick segue seu formato exponencial. Esse comportamento era esperado, dado que o pressuposto original era justamente que o mecanismo atuante na difusão do nitrogênio no aço não é dado pelo equacionamento de Fick.

Como pode ser visto na Figura 13, a concentração de nitrogênio para profundidades maiores que uma dada distância, apresentaram concentração inferior à esperada pela solução da equação de difusão de Fick. Esse comportamento pode estar associado ao aprisionamento dos átomos de nitrogênio, dado que na ocorrência desse fenômeno o número de interstícios ocupados na camada superficial é maior, reduzindo assim a probabilidade de saltos e o fluxo de átomos, causando um atraso na propagação da difusão para dentro do material.

Para a nitretação a plasma aplicada à Segunda Lei de Fick visto na Seção 4.1.2, os valores obtidos para a concentração superficial superaram os obtidos pelo mesmo modelo considerando nitretação a gás, ainda que parecem convergir para um valor após algumas horas de simulação. O valor obtido na superfície, próximo de 40% após 22 horas, superestimam também os valores encontrados na literatura para a concentração de nitrogênio na austenita expandida - valor para o qual a possibilidade de precipitação deve ser considerada, outro motivo que não torna o resultado satisfatório para esse caso. Na Figura 14, os dados experimentais mostram uma penetração de nitrogênio para profundidades maiores do que mostram os resultados da simulação. Uma possível explicação para isso está na complexidade de modelar o processo de nitretação a plasma, pois este envolve diversos fatores que serão explorados em seguida.

As simulações para o modelo de *trapping-detraping*, apresentados na Seção 4.2, apresentaram o formato de curva esperado, no sentido que o perfil de concentração se inicia com uma leve inclinação, definida por uma região identificada normalmente como um platô, seguida de uma mudança brusca da inclinação indicando uma queda da concentração do átomo. Esse comportamento pode ser visto para a concentração superficial constante na Figura 16 e na Figura 17, para concentração superficial em caso de nitretação gasosa na Figura 20. No caso da nitretação a plasma, esse resultado está representado na Figura 24, porém suas características não ficaram muito visíveis para esse caso.

Na Figura 17, estão os resultados para alguns instantes da simulação, até 22 horas para concentração na superfície constante, e o resultado experimental apresentado por Christiansen e Somers em (CHRISTIANSEN; DAHL; SOMERS, 2008). Observa-se que as curvas parecem se aproximar da curva experimental ao longo do tempo, no entanto, o resultado final subestima a profundidade total obtida experimentalmente. Uma possível razão pode ser a ausência da influência das tensões de compressão no modelo, que promove um fluxo de difusão mais acelerado ao interior do material, como será discutido na Seção 5.2.

As Figuras 18, 22 e 25 mostram o perfil de nitrogênio livre, nitrogênio aprisionado e nitrogênio total após 2 horas, para concentração superficial constante, para nitretação gasosa e nitretação a plasma, respectivamente. Nelas, observa-se que a concentração de nitrogênio em sítios de aprisionamentos é maior que a de nitrogênio livre e que a primeira possui uma queda mais brusca, enquanto a segunda possui um comportamento mais parecido com o da difusão clássica dada pela Segunda Lei de Fick. A somatória das duas concentrações resulta na curva com o comportamento conhecido

da difusão de nitrogênio em aços, mencionada anteriormente. Destaca-se que os resultados estão dentro do esperado, pois o comportamento observado é o mesmo que foi obtido pelo modelo de Galdikas e Moskalioviene em (MOSKALIOVIENE et al., 2011).

A Figura 21 mostra o decorrer da simulação para intervalos maiores de tempo e o resultado experimental de Somers para 23 horas de experimento. Pode-se observar que a concentração na superfície ultrapassa àquela do resultado que se espera obter, porém o restante do perfil de concentração parece condizente com a experiência.

Observa-se na Figura 22 que a concentração de átomos em sítios de aprisionamento tende ao limite mais rapidamente que a concentração de nitrogênio livre para difundir. Inicialmente, o aumento da concentração de átomos aprisionados é maior que o de átomos aptos a difundir, o que demonstra que existe uma tendência maior dos átomos de ocupar os sítios do que de difundir. No entanto, conforme os sítios de cromo são ocupados, a tendência é que a concentração de nitrogênio livre comece a aumentar enquanto a outra concentração se mantém constante pois a possibilidade dos átomos estarem aprisionados é maior do que estarem livres, porém uma vez aprisionados é difícil deixarem essa posição. Esse comportamento é esperado pois os *trap sites* tendem a ficar saturados com o tempo, logo, quanto maior a concentração total de nitrogênio, maior a concentração do mesmo livre para difundir.

As Figuras 19 e 23 mostram como o perfil de concentração obtido se diferencia da Segunda Lei de Fick, principalmente devido ao platô no próximo da superfície.

Para a duração de 2 horas, os resultados obtidos para o perfil de concentração de nitrogênio no modelo de *trapping-detraping* considerando nitretação a plasma subestimou a concentração real obtida por (MOSKALIOVIENE et al., 2011) como visto na Figura 24. Pode-se notar que nenhum modelo obteve valores próximos daqueles obtidos por Moskalioviene e Galdikas para um intervalo de tempo pequeno como 2 horas. Possíveis explicações estão nas características do processo que não foram levadas em conta no modelo desse trabalho e também devido às simplificações feitas ao modelo, que serão discutidas na Seção 5.2.

Uma simplificação feita para a simulação do modelo de *trapping-detraping* desse trabalho foi a omissão do fator 4π dos coeficientes de *trapping* e *detraping*. Essa escolha pode ter trazido diferenças na velocidade com que a difusão ocorre para dentro do material, provocando divergências quando comparadas com outros resultados encontrados na literatura.

Outro fator relacionado à condição de contorno aplicada para a nitretação a plasma

foi o valor da concentração de átomos hospedeiros na superfície. Devido à dificuldade de achar um valor, optou-se por utilizar um valor que proporcionasse um resultado próximo do esperado. Porém, dada a inconsistência dos resultados comparado aos dados experimentais e resultados de outros modelos obtidos na literatura, o modelamento dessa condição deve ser revisto.

Com relação ao processo utilizado no artigo de Moskalioviene e Galdikas, observa-se que a nitretação a plasma foi feita sem a realização de *sputtering* na superfície. Segundo os autores, a energia de aceleração dos íons utilizada foi inferior a 15 eV, que é menor que o limite de *sputtering* para a maioria dos materiais. Devido à ausência de *sputtering*, observou-se um aumento de volume, para o qual foi medida uma taxa relativa a esse processo (chamada de *swelling*). Para considerar os efeitos desse fenômeno, os autores optaram por adicionar um termo de *swelling* ao modelo, o qual não foi considerado para a realização do modelo no trabalho em questão, logo pode representar mais uma fonte de divergência.

5.2 Discussão com a literatura

Uma questão a ser levantada é a diferença nos resultados experimentais dos artigos utilizados para validação dos modelos. No experimento de Galdikas e Moskalioviene, para uma duração de 2 horas a profundidade da camada nitretada é de aproximadamente 12 μm , enquanto para Somers essa profundidade só é obtida após 23 horas. A principal diferença entre os processos é que o primeiro utilizou nitretação a plasma enquanto o segundo utilizou nitretação gasosa. Ainda assim, outros artigos para aços com composição similares também não chegam próximo ao resultado obtido por Galdikas e Moskalioviene em (MOSKALIOVIENE et al., 2011). Em (GALDIKAS; MOSKALIOVIENE, 2011), uma profundidade similar foi obtida para 4 horas de experimento. Esse fato pode indicar uma influência do processo, que deve ser adicionada às condições de contorno do modelo e possivelmente pode causar grandes diferenças nos resultados.

Os principais fatores levados em consideração nos estudos da difusão do nitrogênio nos aços são a afinidade do cromo (que provoca o fenômeno de *trapping-detraping*), as tensões residuais, os efeitos de *sputtering* do processo a plasma, efeitos das reações na superfície e a dependência do coeficiente de difusão com a concentração.

Dessa forma o modelo desenvolvido possui algumas limitações, das quais algumas serão mencionadas a seguir. Ele não pode ser utilizado para processos de nitretação

com temperaturas superiores à 450°C, pois para tais temperaturas existe a possibilidade de precipitação de nitretos de cromo que não estão previstas no modelo. Não foram levadas em consideração os efeitos da taxa de sputtering e do surgimento de defeitos causados pelo bombardeamento de íon de alta energia no processo a plasma ou similares. Não foram consideradas possíveis reações na superfície durante os processos de nitretação. Não foi analisado a influência de tensões causadas pela expansão do reticulado durante a incorporação de nitrogênio e não considerou-se a influência da composição no coeficiente de difusão.

Difusão nos contornos de grão pode ser desconsiderada pois a concentração de nitrogênio é maior dentro dos grãos do que no contorno segundo (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000).

O fluxo de átomos na superfície depende de muitos fatores e é influenciado pelo tipo de processo e todas as variáveis nele envolvidas, como temperatura, pressão, potencial, densidade de corrente, etc. A primeira simplificação feita nesse estudo foi que a concentração na superfície se mantinha constante do início ao fim do processo de nitretação. Nesse caso, considera-se que existe equilíbrio termodinâmico entre a mistura gasosa e o metal em tratamento. Em seguida, utilizou-se uma condição de contorno que simulava a tendência ao equilíbrio termodinâmico e por último buscou-se simular o fluxo de um processo de nitretação a plasma, que não rendeu resultado satisfatório.

Como alternativa ao modelamento da nitretação a plasma, poderia ser utilizado uma condição de contorno utilizando a fração volumétrica da mistura gasosa do processo, como visto em (GARZON; TSCHIPTSCHIN, 2006) e similarmente em (FRANCO; OSPINA; TSCHIPTSCHIN, 2003). Nesses artigos o fluxo de nitrogênio na superfície é dado pela eq.46. Na qual $\%N_2$, corresponde à concentração de nitrogênio na superfície do metal, ρ é a densidade do metal, A é uma constante determinada pelas reações diretas e B é uma constante determinada pelas reações inversas.

$$J = \left[-D \frac{\partial N}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{A}{\rho} - \frac{B}{\rho} \%N_2 \quad (46)$$

O processo de *sputtering* utilizado na nitretação a plasma é relevante pois é necessário remover a camada passiva de óxido de cromo dos aços inoxidáveis. Em (MÖLLER et al., 2001) discute-se que o *sputtering*, além de remover a camada que impediria a penetração dos átomos, também possui influência na cinética do processo pois a profundidade alcançada pela difusão que é usualmente função da raiz quadrada do tempo,

com sputtering apresenta comportamento linear.

Na nitretação a gás diferentes métodos podem ser utilizados (químicos, mecânicos ou físicos) para preparar a superfície. Alguns estudos mostram que os fatores associados à ativação da superfície podem interferir em características da camada nitretada, como por exemplo, sua morfologia (BARANOWSKA, 2010). Em um estudo recente, Ömer estuda o efeito da cinética das reações na superfície no perfil de concentração de nitrogênio durante processos de nitretação, na qual observa que assim como para a nitretação gasosa, a nitretação a plasma pode ser caracterizada do ponto de vista de uma reação superficial, porém mais rápida do que no caso gasoso (KÜCÜKYILDIZ et al., 2019).

Em (TSCHIPTSCHIN; PINEDO, 2010), conclui-se que a expansão da célula unitária na austenita (próximo de 10%), provoca tensões residuais de compressão, que são responsáveis pelo endurecimento da superfície. Segundo os resultados de Moskalioviene e Galdikas em (MOSKALIOVIENĖ; GALDIKAS, 2011), com o aumento da tensão no reticulado, menor o coeficiente de difusão, ou seja, menor a influência do mecanismo dado pela Segunda Lei de Fick na difusão. Em (KÜCÜKYILDIZ et al., 2019), o autor discute o efeito do gradiente de tensão, apontando que esta é uma força motriz adicional para a difusão e que aumenta a espessura da camada de difusão (como pode ser visto em (LI et al., 2017) - a difusão se estende para profundidades maiores, mas a concentração da superfície é reduzida) e argumenta-se que devido às altas tensões de compressão presentes na superfície com a introdução de nitrogênio, não é razoável desprezar seus efeitos. Sendo assim, as tensões de compressão presentes no fenômeno sendo estudado devem possuir influência relevante para entender melhor o comportamento observado e poderiam ser adicionados ao modelo do trabalho para melhorar a coerência dos resultados.

Com base nessas análises, possibilidades de melhorias do modelo desenvolvido seriam incorporar termos que considerem o efeito das tensões internas na difusão e utilizar diferentes modelamentos para a condição de contorno da superfície, levando em conta processos de preparação da superfície como *sputtering*, ou outros efeitos relacionados à introdução do átomo como *swelling*. Além disso, a utilização de outros valores como entrada para a simulação, como por exemplo energia de ativação, concentração de átomos e fator pré-exponencial de difusão, podem afetar os resultados das simulações ou podem servir para aplicá-las para materiais ou diferentes composições.

6 CONCLUSÕES

Após analisar alguns modelos que buscam entender e prever os resultados da difusão de nitrogênio em diversos processos de nitretação de aços, foi possível criar um modelo simples a partir dos que foram utilizados para conhecer melhor o problema em questão e testar sua validade.

Analisando os resultados obtidos para o perfil de concentração de nitrogênio considerando diferentes condições de contorno, foi possível verificar a validade do modelo com relação ao comportamento da difusão no interior do material. Dessa forma, conclui-se que a afinidade entre o cromo e o nitrogênio que provoca um efeito de aprisionamento do nitrogênio em sítos de cromo, pode ser modelada matematicamente considerando que o fenômeno segue cinética de primeira ordem.

Com relação às diferentes condições de contorno utilizadas, pode-se concluir que para a nitretação gasosa os resultados estão razoavelmente satisfatórios quando comparados aos experimentos e outros modelos da literatura. No entanto, para a nitretação a plasma, a utilização de determinados parâmetros e simplificações realizadas podem ter comprometido a obtenção de resultado mais próximos dos obtidos por outros autores.

Dessa forma, levando em conta as limitações do modelo e os possíveis parâmetros envolvidos, são sugeridos possíveis aspectos que podem ser estudados mais profundamente e melhorados no modelo atual para que os resultados sejam mais próximos da realidade. Alguns desses aspectos são os parâmetros da condição de contorno para nitretação a plasma, o equacionamento dessa condição de contorno, os valores de entrada do modelo como as energias de ativação e coeficiente de difusão e os efeitos das tensões no processo de difusão.

REFERÊNCIAS

- BARANOWSKA, J. Importance of surface activation for nitrided layer formation on austenitic stainless steel. **Surface Engineering**, Taylor & Francis, v. 26, n. 4, p. 293–298, 2010.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. et al. **Materials science and engineering: an introduction**. [S.l.]: John Wiley & Sons New York, 1940. v. 7. 105-113 p.
- CHRISTIANSEN, T.; DAHL, K. V.; SOMERS, M. A. Nitrogen diffusion and nitrogen depth profiles in expanded austenite: experimental assessment, numerical simulation and role of stress. **Materials Science and Technology**, Taylor & Francis, v. 24, n. 2, p. 159–167, 2008.
- CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. A. Controlled dissolution of colossal quantities of nitrogen in stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, Springer, v. 37, n. 3, p. 675–682, 2006.
- CRANK, J. et al. **The mathematics of diffusion**. [S.l.]: Oxford university press, 1979.
- FORTUNA, A. d. O. **Técnicas Computacionais para Dinâmica dos Fluidos: Conceitos e Aplicações**. [S.l.]: EDUSP, 2009. 73–91, 142–147 p.
- FRANCO, A.; OSPINA, C. M. G.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Numerical and experimental study on plasma nitriding kinetics of tool steels. In: **Anais do 58 DG Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**. [S.l.: s.n.], 2003. p. 3324–3333.
- GALDIKAS, A.; MOSKALIOVIENE, T. Stress induced nitrogen diffusion during nitriding of austenitic stainless steel. **Computational Materials Science**, Elsevier, v. 50, n. 2, p. 796–799, 2010.
- GALDIKAS, A.; MOSKALIOVIENE, T. Modeling of stress induced nitrogen diffusion in nitrided stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 205, n. 12, p. 3742–3746, 2011.
- GARZON, C. M.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Modelamento termodinâmico e cinético por meio do método calphad do processamento térmico e termoquímico de aços. **Revista Matéria**, v. 11, n. 2, p. 70–87, 2006.
- GLICKSMAN, M. **Diffusion in solids: field theory, solid-state principles, and applications**. [S.l.: s.n.], 2000. 220-225 p.
- HNEDA, M. **Moagem do sistema Fe(1-x)C(x) sob diferentes tempos**. 2016.
- JESPERSEN, F. N.; HATTEL, J. H.; SOMERS, M. A. Modelling the evolution of composition-and stress-depth profiles in austenitic stainless steels during low-temperature nitriding. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, IOP Publishing, v. 24, n. 2, p. 025003, 2016.

KÜCÜKYILDIZ, Ö. C. et al. Thermo-chemical-mechanical simulation of low temperature nitriding of austenitic stainless steel; inverse modelling of surface reaction rates. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, p. 125145, 2019.

LI, W. et al. The effect of applied compressive stress on the diffusion of carbon in carbon supersaturated s-phase layer. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 331, p. 1–6, 2017.

M.-J., H. et al. Mathematical modelling and computer simulation of nitriding. **Materials science and Technology**, Taylor & Francis, v. 16, n. 5, p. 547–550, 2000.

MÄNDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Concentration dependent nitrogen diffusion coefficient in expanded austenite formed by ion implantation. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 91, n. 12, p. 9737–9742, 2002.

MÄNDL, S. et al. Nitrogen diffusivity in expanded austenite. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 174, p. 1191–1195, 2003.

MARTORANO, M. A. **Modelos Matemáticos e Simulação. Notas de aula da disciplina PMT3304**, São Paulo, 2016.

MÖLLER, W. Pidat-a computer program for implant diffusion and trapping. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 1983.

MÖLLER, W. et al. Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 136, n. 1-3, p. 73–79, 2001.

MOSKALIOVIENĖ, T.; GALDIKAS, A. Stress induced nitrogen diffusion in nitrided austenitic stainless steel. **Materials Science**, v. 17, n. 1, p. 11–15, 2011.

MOSKALIOVIENE, T.; GALDIKAS, A. Stress induced and concentration dependent diffusion of nitrogen in plasma nitrided austenitic stainless steel. **Vacuum**, Elsevier, v. 86, n. 10, p. 1552–1557, 2012.

MOSKALIOVIENE, T. et al. Modeling of nitrogen penetration in polycrystalline aisi 316l austenitic stainless steel during plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 205, n. 10, p. 3301–3306, 2011.

MURTY, K. L.; CHARIT, I. **An introduction to nuclear materials: fundamentals and applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013.

PARASCANDOLA, S.; MÖLLER, W.; WILLIAMSON, D. The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderate temperatures. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 76, n. 16, p. 2194–2196, 2000.

PENG, Y. et al. Numerical analysis of stress gradient and traps effects on carbon diffusion in aisi 316l during low temperature gas phase carburization. **Metals**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 4, p. 214, 2018.

REED, R. P. Nitrogen in austenitic stainless steels. **Jom**, Springer, v. 41, n. 3, p. 16–21, 1989.

SINGMAN, C. N. Atomic volume and allotropy of the elements. **Journal of Chemical Education**, ACS Publications, v. 61, n. 2, p. 137, 1984.

SOMERS, M. A.; CHRISTIANSEN, T. L.; WINTHER, G. Expanded austenite; from fundamental understanding to predicting composition-and stress-depth profiles. In: **2018 European Conference on Heat Treatment (ECHT 2018)**. [S.l.: s.n.], 2018.

SUN, Y.; BELL, T. A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels. **Materials Science and Engineering: A**, Elsevier, v. 224, n. 1-2, p. 33–47, 1997.

TSCHIPTSCHIN, A. P.; PINEDO, C. E. Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico aisi 316l grau astm f138 nitretado sob plasma à baixa temperatura. **Rem: Revista Escola de Minas**, Universidade Federal de Ouro Preto, v. 63, n. 1, p. 137–141, 2010.

WILLIAMSON, D. et al. Metastable phase formation and enhanced diffusion in fcc alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 65, n. 1-3, p. 15–23, 1994.

ZIMMERMANN, M. R. B. **Nitretação a plasma de um aço inoxidável duplex 2205**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2014.

APÊNDICE

APÊNDICE A - Entradas das simulações

Tabela 8: Parâmetros para a simulação da Seção 4.1.1 - Segunda Lei de Fick com concentração superficial constante

Parâmetro	Descrição	Valor
C_s	Concentração na superfície	$47.318,64 \text{ mol/m}^3 (2,0358 \times 10^{28} \text{ m}^{-3})$
T	Temperatura	718 K
E_A	Energia de ativação de Difusão	$1,7622 \times 10^{-19} \text{ J}$
D_0	Fator pré-exponencial de difusão	$8,37 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$
k_B	Constante de Boltzmann	$1,38064852 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
dt	Passo no tempo	$0,01 \text{ s}$
dx	Passo no espaço	$0,1 \mu\text{s}$
T	Intervalo de tempo da simulação	22 horas
n	Profundidade total da simulação	$35 \mu\text{s}$

Tabela 9: Parâmetros para a simulação da Seção 4.1.2 - Segunda Lei de Fick com nitretação gasosa

Parâmetro	Descrição	Valor
C_{eq}	Concentração de equilíbrio	$47.318,64 \text{ mol/m}^3 (2,0358 \times 10^{28} \text{ m}^{-3})$
T	Temperatura	718 K
E_A	Energia de ativação de Difusão	$1,7622 \times 10^{-19} \text{ J}$
D_0	Fator pré-exponencial de difusão	$8,37 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$
k_B	Constante de Boltzmann	$1,38064852 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
β	Coefficiente de relação de alcance do equilíbrio	$0,1$
dt	Passo no tempo	$0,01 \text{ s}$
dx	Passo no espaço	$0,1 \mu\text{s}$
T	Intervalo de tempo da simulação	22 horas
n	Profundidade total da simulação	$35 \mu\text{s}$

Tabela 10: Parâmetros para a simulação da Seção 4.1.2 - Segunda Lei de Fick com nitretação a plasma

Parâmetro	Descrição	Valor
T	Temperatura	673 K
E_A	Energia de ativação de Difusão	$1,7622 \times 10^{-19} \text{ J}$
D_0	Fator pré-exponencial de difusão	$8,37 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$
k_B	Constante de Boltzmann	$1,38064852 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
H_0	Concentração de Átomos Hospedeiros	$7,29 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$
$H_{superfície}$	Concentração de Átomos Hospedeiros na superfície	$1,6 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}$
j	Densidade de corrente média	$4,4 \text{ A/m}^2$
q	Carga elementar	$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
dt	Passo no tempo	$0,01 \text{ s}$
dx	Passo no espaço	$0,1 \mu\text{s}$
T	Intervalo de tempo da simulação	22 horas
n	Profundidade total da simulação	$20 \mu\text{s}$

Tabela 11: Parâmetros para a simulação da Seção 4.2.1 - *Trapping-Detrapping* com concentração constante

Parâmetro	Descrição	Valor
C_s	Concentração na superfície	$47.318,64 \text{ mol/m}^3 (2,0358 \times 10^{28} \text{ m}^{-3})$
T	Temperatura	673 K
E_A	Energia de ativação de Difusão	$1,7622 \times 10^{-19} \text{ J}$
E_B	Energia de ativação de <i>detrapping</i>	$4,48609 \times 10^{-20} \text{ J}$
R_t	Raio de aprisionamento	$0,38 \times 10^{-9} \text{ m}$
D_0	Fator pré-exponencial de difusão	$8,37 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$
k_B	Constante de Boltzmann	$1,38064852 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
H_0	Concentração de Átomos Hospedeiros	$7,29 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$
H_t	Concentração de Sítios de Aprisionamento	$1,31 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$
dt	Passo no tempo	$0,0001 \text{ s}$
dx	Passo no espaço	$0,1 \mu\text{s}$
T	Intervalo de tempo da simulação	22 horas
n	Profundidade total da simulação	$20 \mu\text{s}$

Tabela 12: Parâmetros para a simulação da Seção 4.2.2 - *Trapping-Detrapping* com nitretação gasosa

Parâmetro	Descrição	Valor
C_{eq}	Concentração de equilíbrio	$47.318,64 \text{ mol}/\text{m}^3 (2,0358 \times 10^{28} \text{ m}^{-3})$
T	Temperatura	673 K
E_A	Energia de ativação de Difusão	$1,7622 \times 10^{-19} \text{ J}$
E_B	Energia de ativação de <i>detrapping</i>	$4,48609 \times 10^{-20} \text{ J}$
R_t	Raio de aprisionamento	$0,38 \times 10^{-9} \text{ m}$
D_0	Fator pré-exponencial de difusão	$8,37 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$
k_B	Constante de Boltzmann	$1,38064852 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
H_0	Concentração de Átomos Hospedeiros	$7,29 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$
H_t	Concentração de Sítios de Aprisionamento	$1,31 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$
β	Coefficiente de relação de alcance do equilíbrio	0,0001
dt	Passo no tempo	$0,0001 \text{ s}$
dx	Passo no espaço	$0,1 \mu\text{s}$
T	Intervalo de tempo da simulação	22 horas
n	Profundidade total da simulação	$20 \mu\text{s}$

Tabela 13: Parâmetros para a simulação da Seção 4.2.3 - Segunda Lei de Fick com nitretação a plasma

Parâmetro	Descrição	Valor
T	Temperatura	$673K$
E_A	Energia de ativação de Difusão	$1,7622 \times 10^{-19} J$
E_B	Energia de ativação de <i>detrapping</i>	$4,48609 \times 10^{-20} J$
R_t	Raio de aprisionamento	$0,38 \times 10^{-9} m$
D_0	Fator pré-exponencial de difusão	$8,37 \times 10^{-8} m^2/s$
k_B	Constante de Boltzmann	$1,38064852 \times 10^{-23} J/K$
H_0	Concentração de Átomos Hospedeiros	$7,29 \times 10^{28} m^{-3}$
H_t	Concentração de Sítios de Aprisionamento	$1,31 \times 10^{28} m^{-3}$
$H_{superfície}$	Concentração de Átomos Hospedeiros na superfície	$5 \times 10^{25} m^{-2}$
j	Densidade de corrente média	$4,4A/m^2$
q	Carga elementar	$1,602 \times 10^{-19} C$
dt	Passo no tempo	$0,0001s$
dx	Passo no espaço	$0,1\mu s$
T	Intervalo de tempo da simulação	$2horas$
n	Profundidade total da simulação	$20\mu s$

APÊNDICE B - Códigos dos modelos em Python

simulation.py - classe comum às simulações

```
#!/usr/bin/env python

import pandas as pd

class Simulation:

    def __init__(self, dt, dx, T, n):
        self.dt = dt
        self.dx = dx
        self.T = T
        self.n = n
        self.nodes: int = int(n / dx)
        self.iterations: int = int(T / dt)
        self.results = pd.DataFrame()

if __name__ == "__main__":
    pass
```

classicFick.py - simulação da Segunda lei de Fick com concentração superficial constante

```
#!/usr/bin/env python
import argparse

import numpy as np
import pandas as pd
import openpyxl
import math

from simulations.simulation import Simulation
from methods import TDMA_solver, create_d

class ClassicFick(Simulation):

    def __init__(self, dt, dx, T, n, lower, upper):
        """
        :type D: float
        """
```

```

super().__init__(dt, dx, T, n)
self.temperature = 718 # K
self.diffusion_energy = 1.7622 * (10 ** (-19)) # J
self.boltzmann_constant = 1.38064852 * (10 ** (-23)) # m2 kg s-2 K-1 = (J/K)
self.D_zero = 8.37 * (10 ** (-8)) # m2/s
self.D_coef = self.D_zero * math.exp(-self.diffusion_energy / (self.
                                     boltzmann_constant * self.temperature))
self.boundary_conditions(lower, upper)

def boundary_conditions(self, lower, upper):
    self.lower_bound = lower
    self.upper_bound = upper

def run(self, outdir: str):
    a = self.D_coef * dt / (dx ** 2)

    C = [[0] * int(self.nodes)]
    main_diag = [-(1 + 2 * a)] * (self.nodes - 2)
    secondary_diag = [a] * (self.nodes - 3)
    l_diag = [0] + secondary_diag
    u_diag = secondary_diag + [0]

    for i in range(1, int(T / dt) + 1):
        d = create_d(C[i % 1000 - 1][1:-1], a, self.lower_bound)
        solution = TDMA_solver(main_diag, l_diag, u_diag, d)
        solution.insert(0, self.lower_bound)
        solution.append(self.upper_bound)
        C.append(solution)

        if i % 1000 == 0:
            print("solving t={}s --> {}".format(i, i / int(T / dt)))
            C = C[-1:]

        if i * dt in [60.0, 600.0, 1800.0] or i * dt % 3600 == 0:
            final_solution = pd.DataFrame(C)
            final_solution.to_excel(
                r"{0}\classicFickCsCte_{0}.xlsx".format(outdir, i * dt),
                index=False, header=[x for x in range(0, self.nodes)])

if __name__ == "__main__":
    parser = argparse.ArgumentParser(description='Classic Fick - Constant boundary')
    parser.add_argument('outdir', type=str, help='Output dir for results')
    args = parser.parse_args()

```

```

lower_bound = 2.0358 * (10 ** 28) # m^-3
upper_bound = 0
dt = 0.01 # s
dx = 0.1 * (10 ** (-6)) # micro -> m
T = 22 * 60 * 60 # s (22horas)
n = 35 * (10 ** (-6)) # micro -> m
simulation = ClassicFick(dt, dx, T, n, lower_bound, upper_bound)

simulation.run(args.outdir)

```

classicFick-gas.py - simulação da Segunda lei de Fick com concentração superficial de nitretação gasosa

```

#!/usr/bin/env python
import argparse

import numpy as np
import pandas as pd
import math
import openpyxl

from simulations.simulation import Simulation
from methods import TDMA_solver, create_d

class ClassicFickGas(Simulation):

    def __init__(self, dt, dx, T, n, lower, upper):

        super().__init__(dt, dx, T, n)
        self.temperature = 718 # K
        self.diffusion_energy = 1.7622 * (10 ** (-19)) # J
        self.boltzmann_constant = 1.38064852 * (10 ** (-23)) # m2 kg s-2 K-1 = (J/K)
        self.D_zero = 8.37 * (10 ** (-8)) # m2/s
        self.beta = 0.0001
        self.c_eq = 2.0358 * (10 ** 28) # m^-3
        self.D_coef = self.D_zero * math.exp(-self.diffusion_energy / (self.
                                                                    boltzmann_constant * self.temperature))
        self.boundary_conditions(lower, upper)

    def boundary_conditions(self, lower, upper):
        self.lower_bound = lower
        self.upper_bound = upper

```



```

def get_surface_conc(self, t):
    return self.c_eq*(1-math.exp(-self.beta*t))

def run(self, outdir: str):
    D = self.D_coef
    a = D * dt / (dx ** 2)

    # condicoes de contorno:
    C = [[0] * int(self.nodes)]

    print('total iterations', T // dt)
    main_diag = [-(1 + 2 * a)] * (self.nodes - 2)
    secondary_diag = [a] * (self.nodes - 3)
    l_diag = [0] + secondary_diag
    u_diag = secondary_diag + [0]

    for i in range(1, int(T / dt) + 1):

        d = create_d(C[i % 1000 - 1][1:-1], a, self.get_surface_conc(i*self.dt))
        solution = TDMA_solver(main_diag, l_diag, u_diag, d)
        solution.insert(0, self.get_surface_conc(i*self.dt))
        solution.append(self.upper_bound)
        C.append(solution)

        if i % 1000 == 0:
            print("solving t={}s --> {}".format(i, i / int(T / dt)))
            C = C[-1:]
        if i*dt in [60.0, 600.0, 1800.0] or i*dt % 3600 == 0:
            final_solution = pd.DataFrame(C)
            final_solution.to_excel(
                r"{}\classicFickGas_{}.xlsx".format(outdir, i*dt),
                index=False, header=[x for x in range(0, self.nodes)])

if __name__ == "__main__":
    parser = argparse.ArgumentParser(description='Classic Fick - Gas boundary')
    parser.add_argument('outdir', type=str, help='Output dir for results')
    args = parser.parse_args()

    upper_bound = 0
    lower_bound = 0
    dt = 0.01 # s
    dx = 0.1 * (10 ** (-6)) # micro -> m

```

```

T = 22 * 60 * 60 # s (22horas)
n = 35 * (10 ** (-6)) # micro -> m
simulation = ClassicFickGas(dt, dx, T, n, lower_bound, upper_bound)

simulation.run(args.outdir)

```

classicFick-plasma.py - simulação da Segunda lei de Fick com concentração superficial de nitretação a plasma

```

#!/usr/bin/env python
import argparse

import numpy as np
import pandas as pd
import math
import openpyxl

from simulations.simulation import Simulation
from methods import TDMA_solver

class ClassicFickBoundary(Simulation):

    def __init__(self, dt, dx, T, n, lower, upper):
        """
        :type D: float
        """
        super().__init__(dt, dx, T, n)
        self.temperature = 673 # K
        self.j = 4.4 # A/m2
        self.q = 1.602 * (10 ** (-19)) # C = A/s
        self.host_surface_concentration = 1.6 * (10 ** 22) # at/m2
        self.host_atom_concentration = 7.29 * (10 ** 28) # m-3
        self.diffusion_energy = 1.7622 * (10 ** (-19)) # J
        self.boltzmann_constant = 1.38064852 * (10 ** (-23)) # m2 kg s-2 K-1 = (J/K)
        self.D_zero = 8.37 * (10 ** (-8)) # m2/s
        self.D_coef = self.D_zero * math.exp(-self.diffusion_energy / (self.
                                                    boltzmann_constant * self.temperature))
        self.j_zero = self.j / (self.q * self.host_surface_concentration)
        self.flux_term = self.j_zero * self.dt
        self.boundary_conditions(lower, upper)

    def boundary_conditions(self, lower, upper):
        self.lower_bound = lower

```

```

self.upper_bound = upper

def create_d(self, c):
    d = [element for element in c]
    d[0] = d[0] + self.flux_term * self.host_atom_concentration
    return d

def run(self, outdir: str):

    D = self.D_coef
    a = D * dt / (dx ** 2)

    # condicoes de contorno:
    C = [[0] * int(self.nodes)]

    print('total iterations', T // dt)
    main_diag = [1 + a + self.flux_term] + [(1 + 2 * a)] * (self.nodes - 2)
    secondary_diag = [-a] * (self.nodes - 2)

    u_diag = secondary_diag + [0]
    l_diag = [0] + secondary_diag
    for i in range(1, self.iterations + 1):
        d = self.create_d(C[i % 1000 - 1][0:-1]) # %1000 because we only maintain a
                                                    1000 len sized list
        solution = TDMA_solver(main_diag, l_diag, u_diag, d)
        solution.append(self.upper_bound)
        C.append(solution)

    if i % 1000 == 0:
        print("solving t={}%s --> {}".format(i, i / int(T / dt)))
        C = C[-1:]
    if i * dt in [60.0, 600.0, 1800.0] or i * dt % 3600 == 0:
        final_solution = pd.DataFrame(C)
        final_solution.to_excel(
            r"{ }\classicFickPlasma{ }.xlsx".format(outdir, i * dt),
            index=False, header=[x for x in range(0, self.nodes)])

if __name__ == "__main__":
    parser = argparse.ArgumentParser(description='Classic Fick - Plasma boundary')
    parser.add_argument('outdir', type=str, help='Output dir for results')
    args = parser.parse_args()

```

```

lower_bound = None
upper_bound = 0

dt = 0.01 # s
dx = 0.1 * (10 ** (-6)) # micro -> m
T = 22 * 60 * 60 # s (22horas)
n = 20 * (10 ** (-6)) # micro -> m
simulation = ClassicFickBoundary(dt, dx, T, n, lower_bound, upper_bound)

simulation.run(args.outdir)

```

trap-detrap.py - simulação do modelo de *trapping-detraping* com concentração superficial constante

```

#!/usr/bin/env python
import argparse

import numpy as np
import pandas as pd
import math
import openpyxl
import xlrd

from simulations.simulation import Simulation

class TrapDetrap(Simulation):
    def __init__(self, dt, dx, T, n, temperature, trap_concentration,
                  host_atom_concentration, detrapping_energy,
                  diffusion_energy, capture_radius, D_zero):
        super().__init__(dt, dx, T, n)

        # input values
        self.temperature = temperature # K
        self.trap_concentration = trap_concentration # m-3
        self.host_atom_concentration = host_atom_concentration # m-3
        self.detrapping_energy = detrapping_energy # J
        self.diffusion_energy = diffusion_energy # J
        self.capture_radius = capture_radius # m
        self.D_zero = D_zero # m2/s

        # constants and calculated values
        self.boltzmann_constant = 1.38064852 * (10 ** (-23)) # m2 kg s-2 K-1 = (J/K)
        self.D_coef = self.D_zero * math.exp(-1 * self.diffusion_energy / (self.
                                                                              boltzmann_constant * self.temperature))

```

```

self.k_d = math.exp(-1 * self.detrapping_energy / (self.boltzmann_constant * self.
                                                    temperature))

self.K = self.capture_radius * self.D_coef
self.Fo = self.D_coef * self.dt / (self.dx ** 2)
self.upper_bound = 0

def run(self, outdir: str):
    N_dif = [[0] * int(self.nodes)]
    N_trap = [[0] * int(self.nodes)]

    for j in range(self.iterations + 1):

        N_dif_solution = [0] * int(self.nodes)
        N_trap_solution = [0] * int(self.nodes)

        for i in range(0, self.nodes - 2):
            gamma = ((N_dif[-1][i] * (self.trap_concentration - N_trap[-1][i])) -
                     (self.k_d * self.host_atom_concentration * N_trap[-1][i])
                     ) * self.K * self.dt
            N_trap_solution[i] = gamma + N_trap[-1][i]
            if i == 0:
                N_dif_solution[i] = 2.0358 * (10 ** 28) - N_trap_solution[i]
            else:
                N_dif_solution[i] = N_dif[-1][i] + self.Fo * (
                    N_dif[-1][i + 1] - 2 * N_dif[-1][i] + N_dif[-1][i - 1]) -
                    gamma

        N_dif_solution.append(self.upper_bound)
        N_trap_solution.append(self.upper_bound)

        N_dif.append(N_dif_solution)
        N_trap.append(N_trap_solution)

    #save results
    if j % 1000 == 0:
        print("solving t={}s --> {}".format(j * dt, j / int(T / dt)))
        N_dif = N_dif[-5:]
        N_trap = N_trap[-5:]
    if j * dt in [60.0, 600.0, 1800.0] or j * dt % 3600 == 0:
        writer = pd.ExcelWriter(
            r"{0}\trapDetrapCsCte_{0}.xlsx".format(outdir, j * dt))
        df_N_dif = pd.DataFrame(N_dif_solution).T
        df_N_trap = pd.DataFrame(N_trap_solution).T

```

```

df_N_dif.to_excel(writer, 'N_dif', index=False, header=[x for x in range(0,
                                                                    self.nodes + 1)])
df_N_trap.to_excel(writer, 'N_trap', index=False, header=[x for x in range(0
                                                                    , self.nodes + 1)])

writer.save()

if __name__ == "__main__":
    parser = argparse.ArgumentParser(description='Trapping-Detrapping - Constant boundary')
    parser.add_argument('outdir', type=str, help='Output dir for results')
    args = parser.parse_args()

    temperature = 673 # K
    trap_concentration = 1.31 * (10 ** 28) # m-3
    host_atom_concentration = 7.29 * (10 ** 28) # m-3
    detrapping_energy = 4.48609 * (10 ** (-20)) # J
    diffusion_energy = 1.7622 * (10 ** (-19)) # J
    capture_radius = 0.38 * (10 ** (-9)) # m
    D_zero = 8.37 * (10 ** (-8)) # m2/s

    dt = 0.0001 # s
    dx = 0.1 * (10 ** (-6)) # micro -> m
    T = 22 * 60 * 60 # s (22horas)
    n = 20 * (10 ** (-6)) # micro -> m

    simulation = TrapDetrap(dt, dx, T, n, temperature, trap_concentration,
                            host_atom_concentration, detrapping_energy,
                            diffusion_energy, capture_radius, D_zero)
    simulation.run(args.outdir)

```

trap-detrapp-gas.py - simulação do modelo de *trapping-detrapping* com concentração superficial de nitre-
tação gasosa

```

#!/usr/bin/env python
import argparse

import numpy as np
import pandas as pd
import math
import openpyxl
import xlrd

```

```

from simulations.simulation import Simulation

class TrapDetrap(Simulation):
    def __init__(self, dt, dx, T, n, temperature, trap_concentration,
                  host_atom_concentration, detrapping_energy,
                  diffusion_energy, capture_radius, D_zero, c_eq):
        super().__init__(dt, dx, T, n)

        # input values
        self.temperature = temperature # K
        self.trap_concentration = trap_concentration # m-3
        self.host_atom_concentration = host_atom_concentration # m-3
        self.detrapping_energy = detrapping_energy # J
        self.diffusion_energy = diffusion_energy # J
        self.capture_radius = capture_radius # m
        self.D_zero = D_zero # m2/s
        self.c_eq = c_eq # m^-3

        # constants and calculated values
        self.beta = 0.0001
        self.boltzmann_constant = 1.38064852 * (10 ** (-23)) # m2 kg s-2 K-1 = (J/K)
        self.D_coef = self.D_zero * math.exp(-1 * self.diffusion_energy / (self.
                                                                              boltzmann_constant * self.temperature))
        self.k_d = math.exp(-1 * self.detrapping_energy / (self.boltzmann_constant * self.
                                                            temperature))
        self.K = self.capture_radius * self.D_coef
        self.Fo = self.D_coef * self.dt / (self.dx ** 2)
        self.upper_bound = 0

    def run(self, outdir: str):
        N_dif = [[0] * int(self.nodes)]
        N_trap = [[0] * int(self.nodes)]

        for j in range(self.iterations + 1):

            N_dif_solution = [0] * int(self.nodes)
            N_trap_solution = [0] * int(self.nodes)

            a = self.k_d * self.host_atom_concentration
            b = self.K * self.dt
            for j in range(int(10801 / self.dt), self.iterations + 1):

```

```

N_dif_solution = [0] * int(self.nodes)
N_trap_solution = [0] * int(self.nodes)

for i in range(0, self.nodes - 2):
    gamma = ((N_dif[-1][i] * (self.trap_concentration - N_trap[-1][i])) -
              (a * N_trap[-1][i])
              ) * b
    N_trap_solution[i] = gamma + N_trap[-1][i]
    if i == 0:
        N_dif_solution[i] = self.c_eq * (1 - math.exp(-self.beta * j * self.
                                                         dt)) - N_trap_solution[i]
    else:
        N_dif_solution[i] = N_dif[-1][i] + self.Fo * (
            N_dif[-1][i + 1] - 2 * N_dif[-1][i] + N_dif[-1][i - 1]) -
            gamma
    if N_dif_solution[i] < 10 ** (-6):
        break

N_dif_solution.append(self.upper_bound)
N_trap_solution.append(self.upper_bound)

N_dif.append(N_dif_solution)
N_trap.append(N_trap_solution)

#save results
if j % 100000 == 0:
    print("solving t={s} --> {}".format(j * dt, j / int(T / dt)))
    N_dif = N_dif[-5:]
    N_trap = N_trap[-5:]
if j * dt in [60.0, 600.0, 1800.0] or j * dt % 3600 == 0:
    writer = pd.ExcelWriter(
        r"{}\trapDetrapGas_{}.xlsx".format(outdir, j * dt))
    df_N_dif = pd.DataFrame(N_dif_solution).T
    df_N_trap = pd.DataFrame(N_trap_solution).T

    df_N_dif.to_excel(writer, 'N_dif', index=False, header=[x for x in range(0,
                                                                    self.nodes + 1)])
    df_N_trap.to_excel(writer, 'N_trap', index=False, header=[x for x in range(0
                                                                    , self.nodes + 1)])

    writer.save()

```



```

if __name__ == "__main__":
    parser = argparse.ArgumentParser(description='Trapping-Detrapping - Gas Nitriding
                                                boundary')
    parser.add_argument('outdir', type=str, help='Output dir for results')
    args = parser.parse_args()

    temperature = 673 # K
    trap_concentration = 1.31 * (10 ** 28) # m-3
    host_atom_concentration = 7.29 * (10 ** 28) # m-3
    detrapping_energy = 4.48609 * (10 ** (-20)) # J
    diffusion_energy = 1.7622 * (10 ** (-19)) # J
    capture_radius = 0.38 * (10 ** (-9)) # m
    D_zero = 8.37 * (10 ** (-8)) # m2/s
    c_eq = 2.0358 * (10 ** 28) # m-3

    dt = 0.0001 # s
    dx = 0.1 * (10 ** (-6)) # micro -> m
    T = 22 * 60 * 60 # s (22horas)
    n = 20 * (10 ** (-6)) # micro -> m

    simulation = TrapDetrap(dt, dx, T, n, temperature, trap_concentration,
                           host_atom_concentration, detrapping_energy,
                           diffusion_energy, capture_radius, D_zero, c_eq)
    simulation.run(args.outdir)

```

trap-detrap-plasma.py - simulação do modelo de *trapping-detrapping* com concentração superficial de nitretação a plasma

```

#!/usr/bin/env python
import argparse

import numpy as np
import pandas as pd
import math
import openpyxl

from simulations.simulation import Simulation

class TrapDetrap(Simulation):
    def __init__(self, dt, dx, T, n, temperature, trap_concentration,
                 host_atom_concentration, detrapping_energy,
                 diffusion_energy, capture_radius, D_zero, c_eq, j,
                 host_surface_concentration):

```

```

super().__init__(dt, dx, T, n)

# input values
self.temperature = temperature # K
self.trap_concentration = trap_concentration # m-3
self.host_atom_concentration = host_atom_concentration # m-3
self.host_surface_concentration = host_surface_concentration # at/m2
self.detrapping_energy = detrapping_energy # J
self.diffusion_energy = diffusion_energy # J
self.capture_radius = capture_radius # m
self.D_zero = D_zero # m2/s
self.c_eq = c_eq # m^-3
self.j = j

# constants and calculated values
self.boltzmann_constant = 1.38064852 * (10 ** (-23)) # m2 kg s-2 K-1 = (J/K)
self.q = 1.602 * (10 ** (-19)) # C
self.j_zero = self.j / (self.q * self.host_surface_concentration)
self.flux_term = self.j_zero * self.dt
self.D_coef = self.D_zero * math.exp(-1 * self.diffusion_energy / (self.
                                boltzmann_constant * self.temperature))
self.k_d = math.exp(-1 * self.detrapping_energy / (self.boltzmann_constant * self.
                                temperature))

self.K = self.capture_radius * self.D_coef
self.Fo = self.D_coef * self.dt / (self.dx ** 2)
self.upper_bound = 0

def run(self, outdir: str):
    N_dif = [[0] * int(self.nodes)]
    N_trap = [[0] * int(self.nodes)]

    for j in range(self.iterations + 1):

        N_dif_solution = [0] * int(self.nodes)
        N_trap_solution = [0] * int(self.nodes)

        for i in range(0, self.nodes - 1):
            gamma = ((N_dif[-1][i] * (self.trap_concentration - N_trap[-1][i])) -
                    (self.k_d * self.host_atom_concentration * N_trap[-1][i])
                    ) * self.K * self.dt
            N_trap_solution[i] = gamma + N_trap[-1][i]
            if i == 0:
                cc = max(self.host_atom_concentration - N_dif[-1][i] - N_trap[-1][i], 0)

```

```

        N_dif_solution[i] = N_dif[-1][i] - self.Fo * (N_dif[-1][i + 1] - N_dif[-1][i]) - gamma + \
            self.flux_term * cc
    else:
        N_dif_solution[i] = N_dif[-1][i] + self.Fo * (N_dif[-1][i + 1] - 2 *
            N_dif[-1][i] + N_dif[-1][i - 1]) \
            - gamma

    N_dif_solution.append(self.upper_bound)
    N_trap_solution.append(self.upper_bound)

    N_dif.append(N_dif_solution)
    N_trap.append(N_trap_solution)

# save results
if j % 100000 == 0:
    print("solving t={s} --> {}".format(j * dt, j / int(T / dt)))
    N_dif = N_dif[-5:]
    N_trap = N_trap[-5:]
    if j * dt in [60.0, 600.0, 1800.0] or j * dt % 3600 == 0:
        writer = pd.ExcelWriter(
            r"{}\trapDetrapPlasma_{}.xlsx".format(outdir, j * dt))
        df_N_dif = pd.DataFrame(N_dif_solution).T
        df_N_trap = pd.DataFrame(N_trap_solution).T

        df_N_dif.to_excel(writer, 'N_dif', index=False, header=[x for x in range(0,
            self.nodes + 1)])
        df_N_trap.to_excel(writer, 'N_trap', index=False, header=[x for x in range(0,
            self.nodes + 1)])

        writer.save()

if __name__ == "__main__":
    parser = argparse.ArgumentParser(description='Trapping-Detrapping - Plasma Nitriding
        boundary')
    parser.add_argument('outdir', type=str, help='Output dir for results')
    args = parser.parse_args()

    temperature = 673 # K
    trap_concentration = 1.31 * (10 ** 28) # m-3
    host_atom_concentration = 7.29 * (10 ** 28) # m-3
    detrapping_energy = 4.48609 * (10 ** (-20)) # J

```

```

diffusion_energy = 1.7622 * (10 ** (-19)) # J
capture_radius = 0.38 * (10 ** (-9)) # m
D_zero = 8.37 * (10 ** (-8)) # m2/s
c_eq = 2.0358 * (10 ** 28) # m-3
j = 4.4 # A/m2
host_surface_concentration = 5 * (10 ** 23) # at/m2

dt = 0.0001 # s
dx = 0.1 * (10 ** (-6)) # micro -> m
T = 22 * 60 * 60 # s (22horas)
n = 20 * (10 ** (-6)) # micro -> m

simulation = TrapDetrap(dt, dx, T, n, temperature, trap_concentration,
                        host_atom_concentration, detrapping_energy,
                        diffusion_energy, capture_radius, D_zero, c_eq, j,
                        host_surface_concentration
                        )

simulation.run(args.outdir)

```

methods.py - funções para aplicar os métodos numéricos

```

# Tri Diagonal Matrix Algorithm(a.k.a Thomas algorithm) solver
def TDMA_solver(diag, l_diag, u_diag, d):
    """
    :param diag: main diagonal
    :param l_diag: lower diag
    :param u_diag: upper
    :param d: right side
    :return:
    """
    u_diag_copy = u_diag.copy()
    d_copy = d.copy()
    n = len(d) # number of equations
    u_diag_copy[0] = u_diag_copy[0] / diag[0]
    d_copy[0] = d[0] / diag[0]
    for eq in range(1, n - 1):
        u_diag_copy[eq] = u_diag_copy[eq] / (diag[eq] - l_diag[eq] * u_diag_copy[eq - 1])
        d_copy[eq] = (d_copy[eq] - l_diag[eq] * d_copy[eq - 1]) / (diag[eq] - l_diag[eq] *
                                                                u_diag_copy[eq - 1])

    eq = n - 1
    d_copy[eq] = (d_copy[eq] - l_diag[eq] * d_copy[eq - 1]) / (diag[eq] - l_diag[eq] *
                                                                u_diag_copy[eq - 1])

    xn = [None] * n

```

```
xn[-1] = d_copy[-1]
for x in range(n - 2, -1, -1):
    xn[x] = (d_copy[x] - u_diag_copy[x] * xn[x + 1])

return xn

def create_d(c, a, lb):
    d = [-1 * element for element in c]
    d[0] = d[0] - a * lb
    return d
```