

C. A. Biblioteca	
RECIBO	PUBLICACIONES
IVO 1	ANA 1978

04.78.03

CNEA-NT 25/78

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION
(Gerencia de Investigación y Desarrollo)

DIFUSION DE UN COMPONENTE EN UN MEDIO SEMI-INFINITO
CONTENIENDO UNA INTERFASE MOVIL
I. A TEMPERATURA CONSTANTE

Dr.E.A.GARCIA

BUENOS AIRES
1978

DIFUSION DE UN COMPONENTE EN UN MEDIO
SEMI-INFINITO CONTENIENDO UNA INTERFASE MOVIL

I. A TEMPERATURA CONSTANTE

E.A.GARCIA

CNEA-DPTO. MATERIALES

R E S U M E N

El comportamiento de muchas reacciones gas-metal está asociada a la migración del elemento gaseoso a través de las varias fases del sólido, generadas en el transcurso de dicha reacción.

Aparte de la fase gaseosa, invariable en el tiempo, se considera un subsistema sólido semi-infinito, formado por dos fases que, a su vez, están separadas por la respectiva interfase, paralela a la superficie de la probeta (interfase gas-metal). El desplazamiento de dicha interfase define las características de la reacción gas-sólido en consideración.

Existen en la literatura soluciones analíticas exactas para el sistema en cuestión, para casos muy elementales de condiciones iniciales y de contorno. Se propone aquí un método de resolución numérica de las ecuaciones de difusión correspondientes a cualquier problema de interés práctico. En efecto, el método de diferencias finitas, juntamente con la "interpolación parabólica" (DIFIP) ha sido aplicado al cálculo simultáneo del perfil de concentraciones del elemento gaseoso y de la posición relativa de la interfase antes mencionada en función del tiempo y de los diversos parámetros del sistema. El tratamiento de sólido-semiinfinito es luego aplicado como caso particular al de sólido-finito.

La excelente concordancia entre los perfiles de concentración obtenidos mediante las ecuaciones analíticas y el método de diferencias finitas con interpolación parabólica en la interfase (DIFIP), para reacciones isotérmicas, es alentadora y sugiriendo a este último (DIFIP) como una herramienta particularmente útil para el estudio de sistemas similares durante transitorios de temperatura; de mayor interés práctico en la actualidad.

S U M M A R Y

The behaviour of many gas-metal reactions is closely related to gas migration into the several solid phases generated during the reaction.

Apart from the gaseous phase, which is invariant with time, a semi-infinite solid subsystem is considered. This subsystem is formed by two phases separated by an interface parallel to the specimen surface (gas-metal interface). It is this last interface displacement which defines the characteristics of the gas-solid reaction studied.

The literature reports exact analytical solutions for the simplest initial and boundary conditions of the system. In this paper a numerical method is presented applicable to all diffusion equations of practical interest. The finite-difference method together with "parabolic interpolation" (FIDIP) have been used to calculate simultaneously the concentration profile of the gas and the relative position of the above mentioned interface as a function of time, and also to compute the different parameters of the system. The finite-solid case is later given as a particular example of the semi-infinite solid.

The excellent agreement found between the concentration profiles computed from analytical solutions and those derived from the finite-difference method with parabolic interpolation for isothermal reactions, is encouraging enough and suggests that the numerical method could be particularly useful in studying similar systems in temperature transients of more practical interest today.

INTRODUCCION

Las cinéticas de oxidación de metales y aleaciones que absorben grandes cantidades de oxígeno a altas temperaturas, están relacionadas a menudo con la difusión del oxígeno dentro de la capa superficial de óxido formado durante la reacción y por la difusión del mismo en el metal contiguo.

En general, la posibilidad de formación de nuevas fases durante la reacción depende de la presión del gas y de la temperatura a la que aquella tiene lugar. Como nos ocuparemos en este trabajo de reacciones isotérmicas y a presión constante de gas, el número de fases que deben formarse en un proceso controlado por la difusión de un componente, puede extraerse del diagrama de equilibrio respectivo. Por simplicidad, nos ocuparemos de sistemas gas-sólido que a la temperatura de reacción forman dos fases en el sólido.

Cuando el sólido en consideración es un metal, su comportamiento mecánico a altas temperaturas depende de la concentración del oxígeno disuelto en las proximidades de la superficie.

Hemos supuesto que el sistema gas-sólido elegido genera un subsistema sólido formando solo dos fases, estando éstas a su vez separadas por una interfase que se desplaza durante la reacción.

Para obtener las soluciones de tales subsistemas (concentración del elemento gaseoso para toda posición y todo tiempo) hace falta disponer de un algoritmo.

En el presente trabajo se considerará que la reacción es totalmente controlada por la difusión del elemento gaseoso en las dos fases que se van generando, de manera tal que el movimiento de la interfase dependerá de los coeficientes de difusión respectivos y de los valores de la concentración y de sus gradientes de concentración a ambos lados de la interfase.

El propósito de este trabajo consiste en desarrollar un método de cálculo numérico que permita resolver el modelo expuesto de una reacción gas-sólido, controlada por difusión, con la misma exactitud dentro de cierto margen de error, que la solución analítica del mismo. Además, el objetivo ulterior será su aplicación a situaciones de mayor interés tecnológico; por ejemplo, el caso de oxidación durante los transitorios de temperatura (accidente por pérdida de refrigerante -LOCA-) en un reactor nuclear de potencia.

PLANTEO DEL PROBLEMA

La ecuación de la solución analítica del problema de difusión representado en la Figura 1, donde un elemento gaseoso al difundir

en un sólido origina dos fases sólidas, I y II respectivamente, en los ámbitos de concentración de C_1 y C_2 y de C_3 a $C=0$, ha sido tratada por muchos autores (1-4). A continuación, transcribimos las ecuaciones pertenecientes a Wagner (5) para calcular la concentración del elemento gaseoso en las fases I y II, correspondientes al sólido semi-infinito.

$$C_I = C_1 - \frac{C_1 - C_2}{\operatorname{erf}(\gamma)} \cdot \operatorname{erf}(x) \quad (0 \leq x < \gamma) \quad 1$$

$$C_{II} = \frac{C_3}{\operatorname{erfc}(\gamma\varphi)} \cdot \operatorname{erfc}(x\varphi) \quad (\gamma \leq x \leq \infty) \quad 2$$

estando γ definida por:

$$\gamma = \frac{C_1 - C_2}{C_2 - C_3} \cdot \frac{e^{-\gamma^2}}{\sqrt{\pi} \cdot \operatorname{erf}(\gamma)} - \frac{C_3}{C_2 - C_3} \cdot \frac{e^{-(\gamma\varphi)^2}}{\sqrt{\pi} \cdot \operatorname{erfc}(\gamma\varphi)} \quad 3$$

$$x = \frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_1 \cdot t}}, \quad \gamma = \frac{\xi}{2 \cdot \sqrt{D_1 \cdot t}}, \quad \varphi = \sqrt{D_1/D_2}$$

y el desplazamiento, ξ , de la interfase dado por:

$$\xi = 2 \cdot \gamma \cdot \sqrt{D_1 \cdot t} \quad 4$$

En este trabajo se resuelve las ecuaciones analíticas (1-4) para el caso de un sólido semi-infinito, como base de referencia para la comparación con la solución numérica respectiva por diferencias finitas e interpolación parabólica en la región de la interfase, describiéndose en todo instante el perfil de concentración en las fases I y II así como el desplazamiento de dicha interfase.

La solución para un sólido finito se obtiene como caso particular de un sólido semi-infinito, utilizando el mismo método numérico.

METODO DE DIFERENCIAS FINITAS

Las expresiones analíticas (1-4) resuelven el problema para condiciones muy particulares, -temperatura constante y sólido semi-infinito-, mientras que en los casos donde las reacciones están sujetas a condiciones menos restrictivas o el desplazamiento de la interfase no es parabólico (como consecuencia de la geometría, sólido finito) se hace necesario disponer de otro método para la obtención de los perfiles de concentración y del desplazamiento de la inter-

fase.

Teniendo en cuenta la disponibilidad actual de computadoras, el método de diferencias finitas se hace extremadamente atractivo para sustituir al de las soluciones analíticas, en muchos casos inexistentes, siempre y cuando se disponga de un método de interpolación para el entorno de la interfase.

En lo que sigue, se desarrollará el método de diferencias finitas aplicado a ambos lados de la interfase (fases I y II respectivamente) para resolver las leyes de Fick de difusión unidireccional en un medio homogéneo a temperatura constante y donde los coeficientes de difusión no dependen de la concentración.

$$\frac{\partial c_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 c_I}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial c_{II}}{\partial t} = D_{II} \frac{\partial^2 c_{II}}{\partial x^2} \quad 5$$

La solución por diferencias finitas de las ecuaciones (5) esta dada genéricamente por:

$$C_{x,t+\Delta t} = \frac{1}{M} (C_{x+\Delta x,t} + (M-2) \cdot C_{x,t} + C_{x-\Delta x,t}) \quad 6$$

Esta ecuación permite calcular los valores de concentración en un instante $t + \Delta t$ a partir del valor de la concentración en el instante t , para todo x . Los valores de la concentración definidos en (5) corresponden a abscisas equidistantes, separadas por el espaciado x de la grilla; Δt es el incremento del tiempo y M el módulo definido por:

$$M = \frac{(\Delta x)^2}{D \cdot \Delta t} \quad 7$$

que debe ser, además, $M \geq 2$ por razones de estabilidad.

De esta forma el espaciado de la grilla, Δx y el incremento del tiempo Δt están ligados por la desigualdad.

$$\Delta t \leq \frac{(\Delta x)^2}{2 \cdot D} \quad 8$$

Para los puntos de la grilla a la izquierda de la interfase (fase I) se resuelve el problema por diferencias finitas mediante

la ecuación (6), donde

$$M=M_I = \frac{(\Delta x)^2}{D_I \cdot \Delta t} \quad 9$$

y a la derecha de la interfase, por una ecuación similar

$$M=M_{II} = \frac{(\Delta x)^2}{D_{II} \cdot \Delta t} \quad 10$$

Tanto M_I como M_{II} deben satisfacer la condición de estabilidad mencionada arriba. Como se ha elegido la misma grilla en todo el espacio x , es necesario aplicar la condición de estabilidad para cada una de las fases y para distintos valores de los coeficientes de difusión para cada una de ellas. El parámetro común para ambas fases es el incremento de tiempo Δt que relaciona las ecuaciones de estabilidad (9) y (10). Se analizará dos casos de interés de los tres posibles dado que el tercero $D_I = D_{II}$ es inmediato y determina que $M_I = M_{II} = 2$.

En el caso en que $D_I < D_{II}$, por las eq. (9 y 10) se cumple que $M_I > M_{II}$ y, por lo tanto, para que ambos módulos cumplan con la condición de estabilidad, se elige:

$$M_{II} = 2 \quad 11$$

quedando así M_I definido como

$$M_I = 2 \cdot \frac{D_{II}}{D_I} \quad 12$$

y t acotado

$$t \leq \frac{(\Delta x)^2}{2 \cdot D_{II}} \quad 13$$

En el caso que $D_I > D_{II}$ se tiene:

$$M_I = 2 \quad 14$$

$$M_{II} = 2 \cdot \frac{D_I}{D_{II}} \quad 15$$

$$\Delta t \leq \frac{(\Delta x)^2}{2 \cdot D_1}$$

16

Estas ecuaciones no pueden ser aplicadas en la proximidad de la interfase dado que, en general, ésta no coincide con la grilla.

Ello está ilustrado en la figura 2 donde se representan los valores próximos a la interfase en el instante t con la línea llena y en el instante $t + \Delta t$ con la línea punteada. Sobre esta última se ha distinguido con un cuadrado, los puntos a calcular por diferencias finitas, los valores conocidos en el contorno y aquellos a determinar por interpolación.

Por otra parte y para aplicar la ecuación:

$$\frac{d\xi}{dt} = - \frac{D_I}{(C_2 - C_3)} \left(\frac{\partial C_I}{\partial x} \right) + \frac{D_{II}}{(C_2 - C_3)} \left(\frac{\partial C_{II}}{\partial x} \right) \quad 17$$

Hace falta conocer las pendientes de los perfiles de concentración del elemento gaseoso, en la interfase en ambas fases, y obtener la velocidad de desplazamiento de la interfase.

La secuencia de los cálculos a realizar para pasar de un dado perfil de concentración del elemento gaseoso al tiempo t a un instante posterior $t + \Delta t$ son los siguientes:

- i) Se calcula a izquierda y a derecha de la interfase las derivadas de la concentración de la ecuación (17) y mediante ésta se obtiene la velocidad de desplazamiento de la interfase $d\xi/dt$.
- ii) Se calcula el incremento de tiempo Δt máximo compatible con las ecuaciones (11-13) o (14-16), según corresponda.
- iii) Se calcula el desplazamiento de la interfase $\Delta\xi = (d\xi/dt) \cdot \Delta t$.
- iv) Se calcula, mediante la ecuación (6), el valor de las concentraciones al tiempo $t + \Delta t$ tanto en la fase I como en la fase II, con el valor de M correspondiente, salvo en los puntos de la grilla contiguos a la interfase.
- v) Se calcula por interpolación los valores de las concentraciones contiguas a la interfase.

Se repite la secuencia (i-v) incrementando el tiempo en un nuevo valor de Δt .

Para el punto (v) es necesario proponer un tipo de interpolación. Se ensayó la interpolación de Lagrange, propuesta por Crank (2), encontrándose dificultades, dado que la

misma sólo define con exactitud el valor del punto interpolado, no ocurriendo lo propio con la derivada de la función en ese punto. Por consiguiente, se propone la interpolación parabólica que se describe a continuación.

INTERPOLACION PARABOLICA

Con el objeto de resolver las distintas alternativas planteadas en la práctica por una interfase en movimiento en el sentido positivo de las abscisas, como se representa en la figura 2, se considerará dos casos fundamentales a los que son reducibles todos los demás.

a) La interfase coincide con la grilla

En la figura 3a se ha esquematizado dicha situación. Por los puntos $C(m-2)$, $C(m-1)$ y C_2 , y sus respectivas abscisas (en lo sucesivo los puntos serán designados por sus ordenadas solamente) se hace pasar una parábola y se calcula su derivada en el punto C_2 . Se determina también la parábola que pasa por los puntos C_3 , $C(m+1)$ y $C(m+2)$ y se obtiene la derivada de la misma en el punto C_3 . Utilizándose estas derivadas para la ecuación (17), se completa el cálculo propuesto en (i). Se procede entonces al cálculo de los puntos (ii) e (iii), determinándose así la nueva situación descrita en la figura 3a. trazada con puntos y rayas donde la nueva curva pasa por $C(m-2)$, $C(m-1)$, C'_2 , C'_3 , $C(m+1)$, $C(m+2)$ y $C(m+3)$. Conociendo la parábola que pasa por los puntos $C(m-2)$, $C(m-1)$ y C'_2 se interpola el valor de $C(m)$. Entonces, se continúa con el cálculo descrito en el punto (iv), de donde se obtienen los nuevos valores de la concentración, desde: C'_2 a $C'(m-1)$ y desde: $C'(m+1)$ a $C'(m+n)$ inclusive. El punto de la grilla $m+n$ corresponde al valor para el cual la concentración es despreciable. Para estos cálculos se ha considerado $C(m+n) \geq C_2/100$.

Puesto que los valores C_1 , C_2 y C_3 son datos, los únicos valores a calcular son los correspondientes a $C'(m)$ y $C'(m+1)$ y que se obtienen por interpolación parabólica de la siguiente forma: de la parábola determinada por los puntos $C'(m-2)$, $C'(m-1)$ y C'_2 se deduce el valor de la ordenada para $x = \Delta x \cdot m$ y se le asigna el valor a $C'(m)$, y de la parábola determinada por los C'_3 , $C'(m+2)$ y $C'(m+3)$ se obtiene el valor de $C'(m+1)$.

b) La interfase no coincide con la grilla

Procediendo en forma similar a la precedente, y de acuerdo a la figura 3b que ejemplifica el caso, para realizar el cálculo del punto (i) se procede de la siguiente forma:

Se determinan las parábolas que pasan por los puntos $C(m-1)$, $C(m)$ y C_2 y por C_3 , $C(m+1)$ y $C(m+2)$ y se calculan sus derivadas en el punto $x = \Delta x \cdot m + \Delta \xi$. De esta forma se puede concluir los cálculos correspondientes a (i), (ii) e (iii), determinando el

nuevo Δt y su correspondiente $\Delta \xi'$.

Para llevar a cabo lo especificado en el punto (vi), se corrige previamente los valores de $C(m)$ y $C(m+1)$, de acuerdo al nuevo desplazamiento de la interfase por interpolación de la parábola determinada por los puntos $C(m-2)$, $C(m-1)$ y C'_2 , se obtiene el valor corregido de $C^C(m)$ y de la parábola que pasa por C'_3 , $C(m+2)$ y $C(m+3)$ se obtiene el valor corregido de $C^C(m+1)$. Una vez concluido el cálculo del punto (iv) se pasa al punto (v), en donde los nuevos valores de $C'(m)$ y $C'(m+1)$ se determinan a partir de las parábolas que pasan por los puntos $C'(m-2)$, $C'(m-1)$ y C'_2 a los efectos de interpolar el valor de $C'(m)$ y C'_3 , $C'(m+2)$, $C'(m+3)$ y, luego, interpolar el valor de $C'(m+1)$, dándose por finalizado el ciclo de cálculo en ese caso.

Los cálculos correspondientes a (b) se repiten hasta que la interfase alcanza un nuevo valor de la grilla. Si hay coincidencia, se está otra vez en el caso (a), pero luego de haber avanzado hasta un nuevo nodo de la grilla. Si no hay coincidencia y el nuevo valor sobrepasa el nodo de la grilla, es necesario disminuir el valor de Δt de forma tal que el nuevo $\Delta \xi'$ coincida con el nodo de la grilla, y de esa manera se está nuevamente en el caso (a).

DESCRIPCION DEL PROGRAMA DE CALCULO

El programa de cálculo para una reacción isotérmica requiere una solución aproximada previa pues el mismo permite obtener la solución en cualquier instante $t + \Delta t$, conocida la solución en un instante t .

Para ello se utiliza la concentración obtenida de las ecuaciones analíticas (1-4) para un instante t tal que la interfase se encuentre a la distancia de $1 \mu m$ de la superficie, figura 1. Los valores utilizados para el cálculo son los siguientes:

$$D_1 = 1.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{seg.}, D_2 = 3.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

$$C_1 = 3,00 \text{ gr/cm}^3, C_2 = 2,25 \text{ gr/cm}^3, C_3 = 1.50 \text{ gr/cm}^3$$

Se define en forma arbitraria y de acuerdo a las necesidades del caso, el espaciado de la grilla, que aquí se tomó $x=0,1 \mu m$.

Esta elección de la distribución inicial de la concentración hace que el programa de cálculo se inicie a partir del caso (a). Los incrementos de tiempos utilizados siempre fueron los máximos compatibles con las ecuaciones (12) y (16) salvo en los casos que fué necesario reducirlo para obtener una coincidencia con un nodo de la grilla.

El programa de cálculo está preparado para dar la distribución de la concentración cada diez nodos, es decir $1 \mu m$.

RESULTADOS

I) Sólido Semi-infinito

En la figura 4 se muestran los perfiles de concentración obtenidos con este método de cálculo y la parábola que describe el desplazamiento de la interfase en función del tiempo para el caso en que $D_1 < D_2$.

El perfil de concentración en el que la interfase se encuentra a la profundidad de $1 \mu\text{m}$ es el que ha sido determinado por las ecuaciones analíticas (1-4) y que ha sido utilizado por el programa de cálculo de diferencias finitas e interpolación parabólica (DIFIP) para generar los otros perfiles de concentración, que se muestran también en la figura 4a. La figura 4b también está compuesta de dos partes: la calculada analíticamente hasta la profundidad de $1 \mu\text{m}$ y su continuación efectuada por DIFIP.

En la figura 5a. se muestran las diferencias entre los perfiles de concentración calculados por DIFIP y los obtenidos por las ecuaciones analíticas en función de la concentración. Puede apreciarse el bajo margen de error que este método de cálculo introduce en los resultados.

En la misma forma se ha representado en la figura 5b. las diferencias entre los tiempos en que la interfase alcanza un nodo de la grilla obtenidos mediante el programa de cálculo DIFIP y los calculados mediante las ecuaciones analíticas.

También aquí el error del método es pequeño.

Cuando $D_1 > D_2$, las conclusiones son similares y el error del método sigue siendo el mismo.

II) Sólido Finito

Como un caso particular del sólido semi-infinito es posible obtener para el sólido finito plano con un espesor L los perfiles de concentración y la curva cinética del avance de la interfase.

Las ecuaciones analíticas se complican en demasía en este caso (ver Pawel (4)) mientras que para el método por diferencias finitas la resolución es extremadamente simple, como veremos a continuación.

El DIFIP debe resolver el perfil de concentración entre la superficie de la placa y $L/2$, dado que el perfil es simétrico respecto de un plano que pasa por ese punto.

Para introducir la condición de derivada nula en $L/2$, se debe cumplir para todo t que $C(N-1) = C(N+1)$, puesto que $C(N)$ es la concentración en el punto N de la grilla coincidente con la abscisa del centro de la placa.

Para probar el DIFIP en estas condiciones, se eligió una placa de 40 μm de espesor (como puede observarse en la figura 6a.) habiéndose utilizado el perfil de concentración inicial correspondiente a la solución analítica para un sistema similar pero en el caso de un sólido semi-infinito.

Cuando la concentración en el centro de la placa puede considerarse nula ($C(L/2) \leq C_3/100$) las soluciones para un sólido semi-infinito y finito son equivalentes. Evidentemente esta condición se cumple para el conjunto de parámetros elegido $C_1, C_2, C_3, D_1, D_2, L$, cuando la interfase se encuentra a 1 μm de la superficie de la placa.

En la figura 6b se representa el desplazamiento de la interfase en función del tiempo hasta el instante en que la misma llega al centro de la placa y el sistema deja de ser bifásico para transformarse en monofásico (fase I) a partir de ese instante.

Puede observarse para este caso, en que $D_1 < D_2$, que, el desplazamiento de la interfase sigue dos parábolas. La primera corresponde a la solución de un sólido semi-infinito, dado que la concentración en el centro de la placa es nula. A partir del instante en que esta deja de ser nula, el desplazamiento de la interfase se aparta de la primer parábola aumentando su velocidad hasta que comienza a acercarse a la segunda parábola que corresponde a la solución del sistema de la figura 7. como consecuencia de encontrarse la fase II a una concentración constante, correspondiente a su límite de solubilidad. La solución para este caso es: (2):

$$\frac{C_1 - C_2}{C_2 - C_3} = \sqrt{\pi} \cdot z \cdot \exp(z^2) \cdot \text{erf}(z) \quad 18$$

donde el desplazamiento de la interfase es:

$$\xi = 2 \cdot z \cdot \sqrt{D_1} \cdot \sqrt{t} \quad 19$$

siendo también una función parabólica. Esta parábola resultante ha sido graficada en la figura 6, con el origen de los tiempos desplazados, al fin de mostrar que los resultados calculados por DIFIP tienden asintóticamente a esta otra solución analítica. Por consiguiente puede afirmarse que en un sólido finito el desplazamiento de la interfase deja de ser parabólico en el intervalo t_A a t_B , (figura 6). El instante t_A corresponde a una concentración no nula en el centro de la placa y t_B al momento en que dicha concentración alcanza el valor de saturación C_3 .

Estos resultados no concuerdan con los obtenidos por Pawel (4) que obtuvo una solución analítica aproximada para un sólido finito plano y en donde la interfase se desplazaba como en un sólido semi-infinito. Es decir:

$$\xi \approx \sqrt{t} \quad 20$$

Pawel encuentra dos soluciones, una rápidamente convergente para tiempos grandes $\frac{D \cdot t}{L^2} > 1$, (4) ec.6,p.284 y la otra aplicable

para tiempos pequeños $\frac{D \cdot t}{L^2} < 1$, ec.13,p.258. Ambas ecuaciones de-

ben cumplir con la condición de contorno en la interfase $x = \xi$ ec.7,p.258 y ec.14p.286. Ambas se pueden resumir en la siguiente forma:

$$C_3 = C_0 + B_1 \cdot f(\xi, t) \quad 21$$

que debe ser válida para todo t . C_0 es la concentración inicial distribuida uniformemente en la placa y C_3 es la concentración en la interfase $x = \xi$ considerada constante. La ecuación (21) define en forma implícita la relación funcional entre el tiempo y la posición de la interfase, $\xi = \xi(t)$ y como C_3 , C_0 y B_1 son constantes:

$$f(\xi, t) = \frac{C_3 - C_0}{B_1} = \text{cte.} \quad 22$$

La función $\xi(t)$ debe ser tal que cumpla con la condición anterior para todo t y, evidentemente, no puede ser que, $\xi(t) = \sqrt{t}$, salvo para pequeños tiempos, donde la solución se confunde con la correspondiente a la de un sólido semi-infinito. Obsérvese en la figura 6 que el error que se puede cometer al considerar que la interfase siempre se mueve en forma parabólica aumenta con el tiempo y puede llegar a valores superiores al 100%.

CONCLUSIONES

El método DIFIP resultó una herramienta particularmente útil para la resolución numérica del problema de la difusión en un medio finito o semi-infinito con una interfase móvil. La extensión de este método a más de dos fases es inmediata y promete ser particularmente efectiva para resolver ciertos problemas de difusión de un solo componente en un sólido, cuando hay formación de varias fases durante el proceso de oxidación, como ocurre en ciertos metales a altas temperaturas, especialmente en el Zr y sus aleaciones (6, 7), actualmente de mucho interés.

Conviene destacar que este método puede ser particularmente efectivo en el estudio de la oxidación de metales durante transitorios de temperatura; (tema directamente ligado con el problema de accidentes por pérdida de refrigerante (LOCA)* en reactores nucleares)

* Loss of coolant accident.

En relación a los pequeños valores de Δt que impone el método, el cálculo por DIFIP puede tornarse excesivamente largo aún para una computadora moderna cuando se trate de resolver procesos de oxidación cuya duración estimada sea del orden de x^2/D segundos, (x penetración y D coeficiente de difusión). Ejemplo: $x=1$ mm, $D=3.0 \cdot 10^{-10}$ cm²/seg. se obtiene un tiempo aproximado de $t=3.3 \cdot 10^7$ seg. El Δt en este caso, considerando una separación de la grilla de $1 \mu\text{m}$, resulta $t=0.17$ seg., es decir $2 \cdot 10^6$ iteraciones.

En cambio, muy pocas iteraciones son necesarias para un transitorio de temperatura de los considerados en los casos de LOCA, puesto que su duración no excedería los 60 seg.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la colaboración prestada por el Dr. E. Zuzek para la revisión de los manuscritos de este trabajo.

B I B L I O G R A F I A

- 1) Carslaw, H.S. y Jaeger, J.C. (1959). Conduction of heat in Solids. Clarendon Press, Oxford.
- 2) Crank, J. (1975). The Mathematics of Diffusion. Clarendon Press. Oxford.
- 3) Jost, W. (1952). Diffusion. Academic Press, New York.
- 4) Pawel, R.E. Journal of Nuclear Materials, 49, (1973/1974) 281.
- 5) Wagner, C. Ver referencia (3) pag. 71.
- 6) Pawel, R.E., Perkins, R.A., McKee, R.A., Cathcart, J.V., Yurek, G.J. y Druschel, R.E. "Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 633 (1977).
- 7) Dobson, W.G., Biederman, R.R. y Ballinger, R.G. "Zirconium in the Nuclear Industry", ASTM 10 a 12, de Agosto 1976, Québec, Canadá.

COMENTARIOS DE LAS FIGURAS

Figura 1. Esquema de un sistema de dos fases sólidas, I y II, con una interfase móvil en ξ .

C_0 es la concentración inicial distribuida uniformemente en el sólido.

C_1 , C_2 y C_3 son las concentraciones de equilibrio entre las fases: gas-fase I, fase I-fase I+II y fase I+II-fase II respectivamente.

Figura 2. Esquema del sistema de la figura 1 donde se ha representado el perfil de concentración en el entorno de la interfase móvil correspondiente a los instantes t y $t+\Delta t$, juntamente con la grilla espacial, utilizado para el cálculo numérico.

- _____ Perfil en el instante t .
- Perfil en el instante $t+\Delta t$.
- o Valores del perfil de concentración a determinar por diferencias finitas.
- Valores a determinar por interpolación.
- Valores conocidos.

Figura 3. Esquema en el entorno de la interfase móvil cuando esta coincide con un nodo de la grilla.

a) En el instante t (línea llena). C_m valor intermedio para $x=\Delta x.m$ cuando la interfase se ha desplazado $\Delta \xi$, y en el instante $t+\Delta t$ (línea punteada). C'_m valor definitivo de la concentración en $\Delta x.m$.

b) Esquema en el entorno de la interfase cuando ésta no coincide con la grilla en el instante t (línea llena). C^C_m y C^C_{m+1} valores corregidos para las abscisas $\Delta x.m$ y $\Delta x.(m+1)$ respectivamente cuando la interfase se ha desplazado en $\Delta \xi'$. C'_m y C'_{m+1} valores definitivos de la concentración en dichas abscisas en el instante $t+\Delta t$ (línea punteada).

Figura 4. Resultados obtenidos por DIFIP para un sólido semi-infinito.

a) Representación de los perfiles de concentración cuando la interfase coincide con las abscisas correspondientes a 2,3,4 y 5 μm . El perfil para el cual la interfase se encuentra a 1 μm es el calculado por la solución analítica y el utilizado como perfil inicial por DIFIP.

- b) Representación de ξ como función del tiempo. Solución analítica desde $t=0$ a $t=t_1$, continuación calculada por DIFIP para $t > t_1$.

Figura 5. Representación del error del método DIFIP.

- a) Concentración calculada mediante las ecuaciones analíticas para $t=6.400$ seg. en función del error $C_A - C_{DIFIP}$.
b) Error en el tiempo $t_D - t_A$ en función de tiempo calculado mediante las ecuaciones analíticas a partir de t_1 .

Figura 6. Resultados obtenidos por DIFIP para un sólido finito.

- a) Representación de los perfiles de concentración cuando la interfase coincide con las abscisas correspondientes a 2,3,4,5,6,7,8 y 10 μm . El perfil para el cual la interfase se encuentra a 1 μm de profundidad es el calculado por la solución analítica y es utilizado como perfil inicial por DIFIP.
b) Representación de ξ como función del tiempo (línea llena) solución analítica de $t=0$ a $t=t_1$. Continuación calculada por DIFIP para $t > t_1$. Parábola A: Solución para un sólido semi-infinito de un sistema bifásico similar. Parábola B: Solución para un sólido semi-infinito para el sistema de la figura 7.

Figura 7. Esquema de un sistema obtenido a partir del diagrama de la figura 1 cuando la fase II se encuentra saturada.

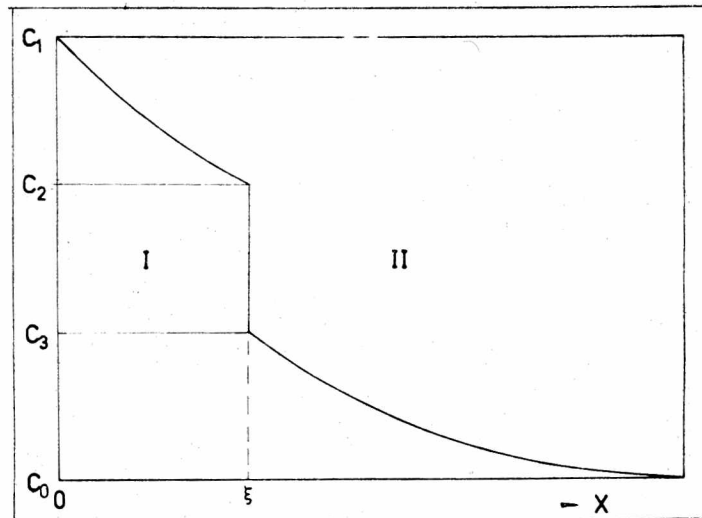


Figura 1

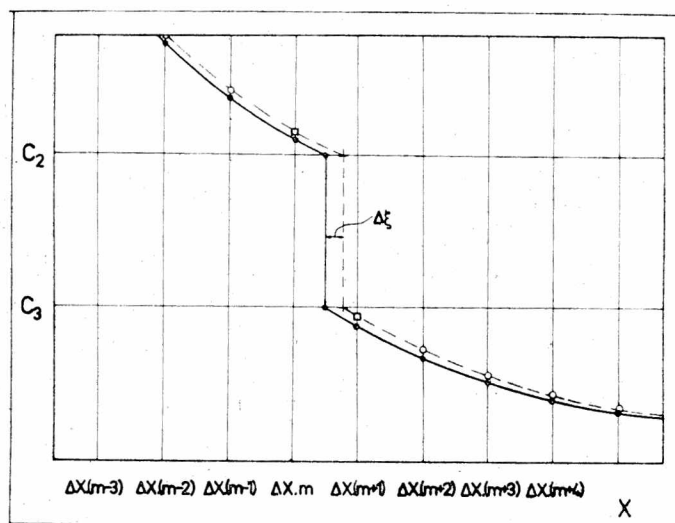


Figura 2

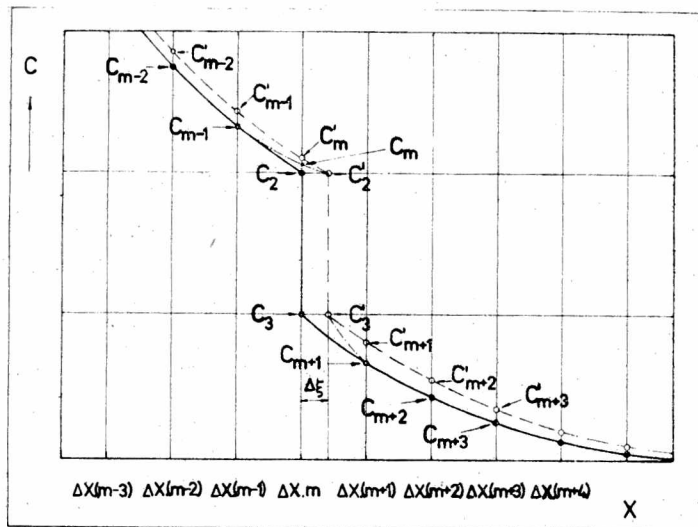


Figura 3a

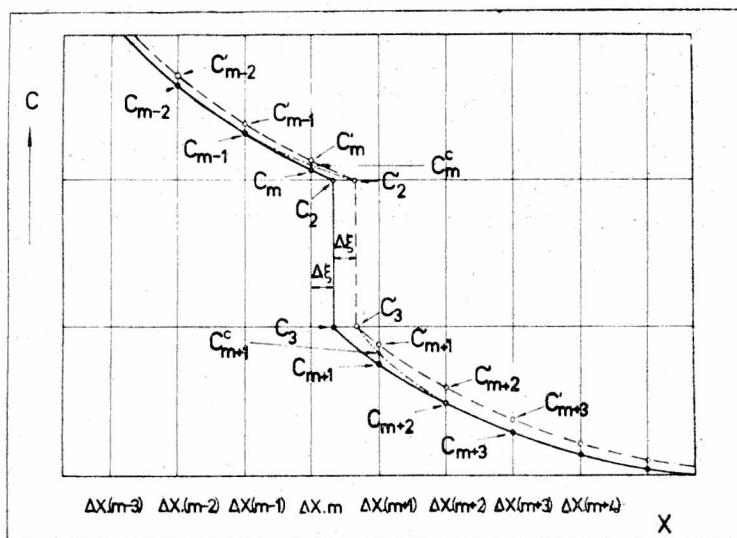


Figura 3b

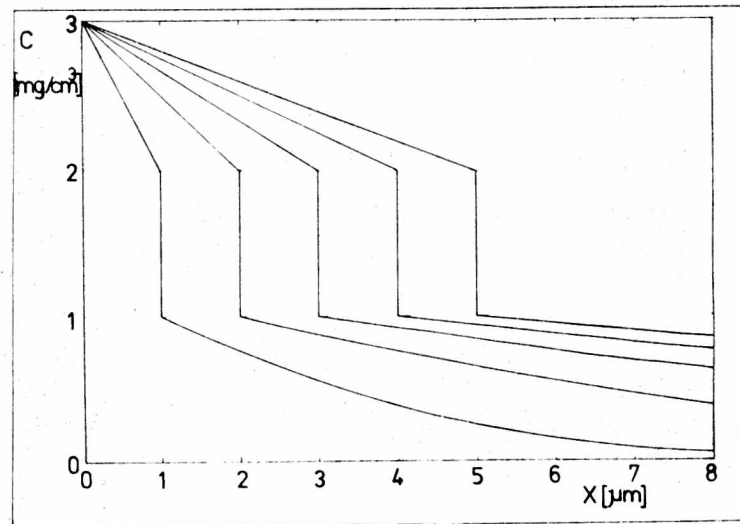


Figura 4a

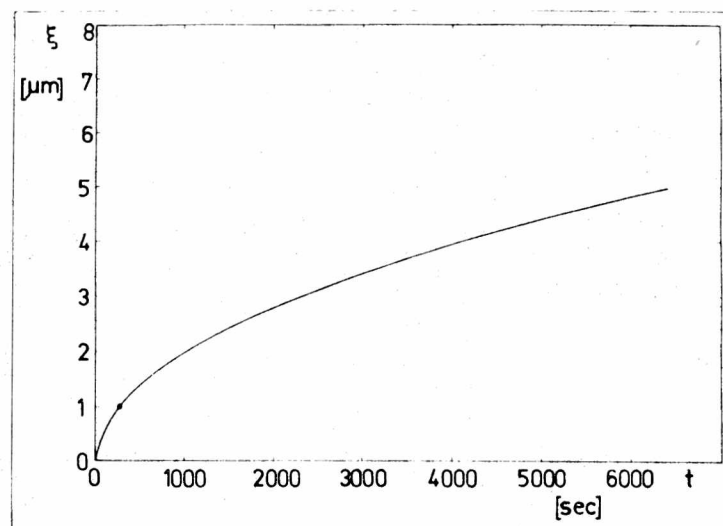


Figura 4b

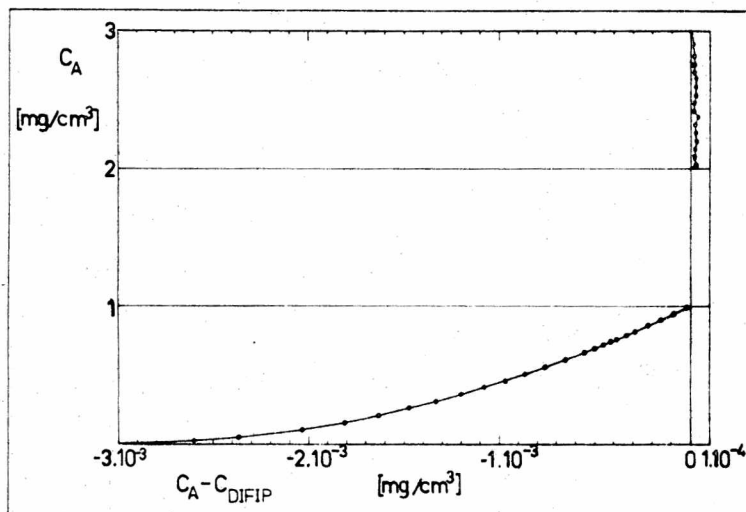


Figura 5a

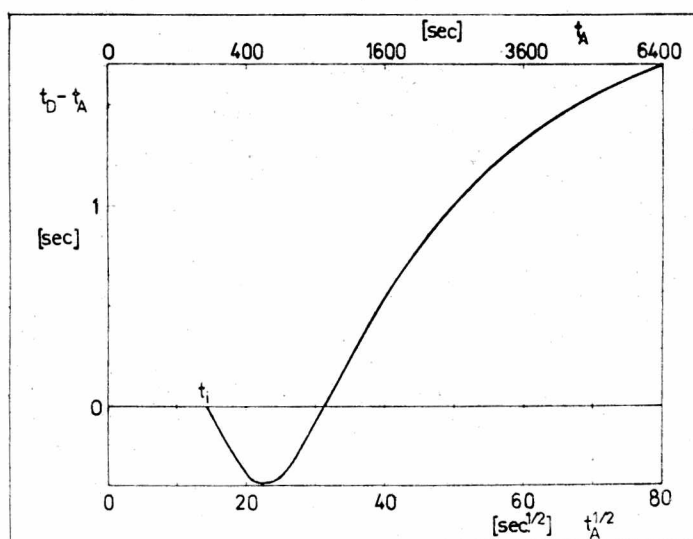


Figura 5b

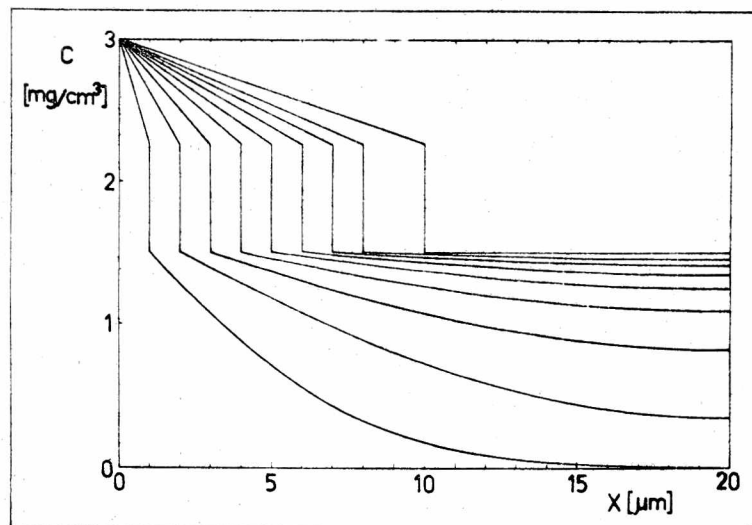


Figura 6a

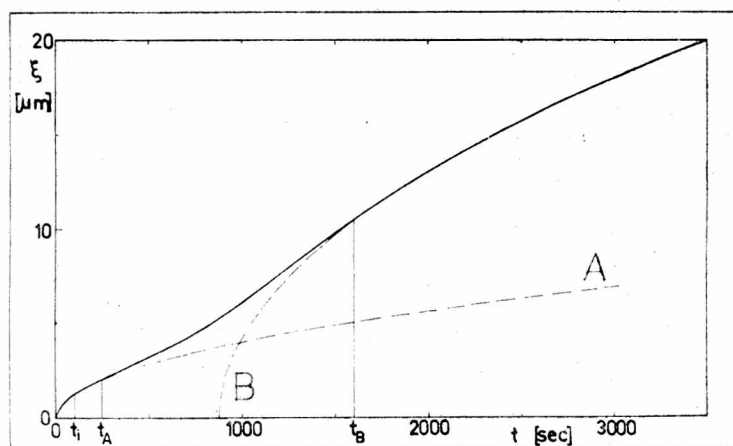


Figura 6b

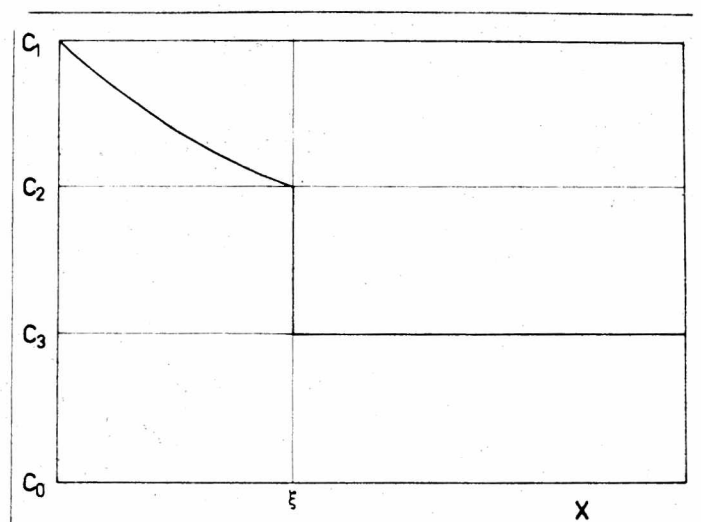


Figura 7