

**Modelagem Matemática do
Crescimento Competitivo de
Nanoprecipitados em Processos
Controlados pela Reação na
Interface**

por

Gustavo Lotici Hennig

Dissertação de Mestrado

Ijuí, RS, Janeiro de 2007.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE REGIONAL DO NOROESTE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE FÍSICA, ESTATÍSTICA E MATEMÁTICA
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA

**Modelagem Matemática do
Crescimento Competitivo de
Nanoprecipitados em
Processos Controlados pela
Reação na Interface**

por

Gustavo Lotici Hennig

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática da Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul (UNIJUI), como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Modelagem Matemática.

Ijuí, RS, Janeiro de 2007.

UNIVERSIDADE REGIONAL DO NOROESTE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL
DeFEM – DEPARTAMENTO DE FÍSICA, ESTATÍSTICA E MATEMÁTICA
DeTEC – DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação

**“Modelagem Matemática do Crescimento
Competitivo de Nanoprecipitados em Processo
Controlados pela Reação na Interface”**

elaborada por

Gustavo Lotici Hennig

Como requisito para a obtenção do grau de Mestre Modelagem Matemática

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Gerson Feldmann – (Orientador / DeFEM)

Prof. Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner – (UFRGS)

Prof. Dr. Gilberto Carlos Thomas – (DeFEM)

Ijuí, RS, 26 de Janeiro de 2007.

*Aos meu pais,
Osmar Hennig e Aleida Lotici Hennig,
meus grandes mestres na escola da vida.
À Viviane, a pessoa que amarei sempre.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus queridos pais, Osmar Hennig e Aleida Lotici Hennig, pela amizade, carinho, zelo e amor dedicado a mim ao longo da minha vida.

À Viviane, pessoa que me transmitiu carinho, amparo e confiança no momentos adversos. Pessoa que tenho um profundo sentimento de amor, respeito e admiração, enfim, é a mulher que desejo ter comigo todos os dias da minha vida.

À adorável Elisa, minha irmã, que de uma forma ou outra sempre torceu por mim.

Ao Professor Gerson Feldmann, uma pessoa que além de me orientar, tornou-se meu amigo, professor que sempre se mostrou paciente as minhas dificuldades, presente nos momentos difíceis e acima de tudo incentivador nas horas necessárias.

Ao grande amigo Zacarias, o qual participou dessa jornada, pessoa sem a qual esse trabalho não seria possível.

Aos professores do Mestrado em Modelagem Matemática, pelo conhecimento transmitido, ajuda nos momentos de necessidade e pelas amizades formadas

Aos amigos e colegas Delair e Fábio, os quais sempre me confortaram nos momentos adversos dessa jornada.

Aos colegas do curso, os quais no decorrer do tempo se tornaram amigos companheiros e estarão sempre presentes na minha memória.

À CAPES, pelo apoio financeiro através de uma bolsa de estudos.

E a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho acontecesse.

*“É graça divina começar bem.
Graça maior é persistir na caminhada certa.
Mas graças das graças, é não desistir nunca.”*

D. Helder Câmara

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
INTRODUÇÃO	1
1 ESTUDO SOBRE A FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS	6
1.1 Transformações de fase no estado sólido	8
1.2 Processo de nucleação dos precipitados	9
1.3 Formação dos precipitados	13
1.3.1 Crescimento sustentado pelo campo de soluto	13
1.3.2 Crescimento competitivo dos precipitados	13
2 MODELO FÍSICO-MATEMÁTICO PARA O CRESCIMENTO CONTROLADO PELA REAÇÃO	16
2.1 Hipóteses básicas do modelo	16
2.2 Fluxo de átomos através da interface	18
2.2.1 Equação de Gibbs-Thomson	22
2.2.2 Taxa de crescimento dos precipitados	25
2.3 Função distribuição em tamanho dos precipitados (DTP)	28

2.4	Comparação entre os resultados da reação e a difusão	35
3	MÉTODO NUMÉRICO	40
3.1	Distribuição inicial	41
3.2	Evolução do sistema	45
3.2.1	Aplicação do método de Runge-Kutta	46
3.2.2	Variável temporal	47
3.2.3	Repopulação	48
3.3	Erro numérico	49
3.3.1	Prova da consistência do método:	52
3.3.2	Prova da estabilidade do método:	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
4.1	Comparação entre os modelos	65
4.2	Auto-similaridade do sistema	66
4.3	Dependência linear do raio crítico	70
	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	72
4.4	Considerações finais	73
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	(a) Foto de um avião em vôo; (b) micrografia da fuselagem do avião constituída de alumínio, submetida a endurecimento por precipitação. Referência [3]	2
Figura 2	Esquema que representa o processo competitivo dos precipitados.	4
Figura 1.1	Foto microscópica de uma liga supersaturada, obtida na referência [11].	7
Figura 1.2	Esquema ilustrativo da transformação de fase. Onde, em (a) temos uma liga super saturada; em (b) processo difusivo; e em (c) temos a formação de um precipitado em uma matriz	9
Figura 1.3	Contribuições das energias livres de volume e superfície à energia livre total da equação (1.5). Referência [7]	12
Figura 2.1	Esquema da migração através da interface precipitado/matriz de uma superfície planar.	18
Figura 2.2	Esquema de um precipitado esférico de raio inserido em uma matriz α	21
Figura 2.3	Forma da função distribuição de tamanho para os diferentes valores de ν	36
Figura 2.4	Comparação entre as DTP's controlados pelo processo de difusão e reação na interface.	38
Figura 3.1	Diagrama de blocos que descreve o programa realizado nessa dissertação.	41
Figura 3.2	Distribuição inicial desenvolvida numericamente.	44

Figura 3.3	(a) Distribuição inicial com $\nu = 2$; (b) Distribuição inicial a partir de uma função quadrática.	44
Figura 3.4	Gráfico que mostra que h está dentro do intervalo de estabilidade: curvas (a-c) no primeiro passo dado pelo programa; curvas (d-f) no final do processo.	60
Figura 4.1	Representação gráfica de Ostwald Ripening.	64
Figura 4.2	Gráfico que compara os modelos propostos nesse trabalho ao modelo encontrado na literatura.	66
Figura 4.3	Gráfico que mostra a auto-similaridade do processo competitivo.	67
Figura 4.4	Evolução de uma DTP com $\nu = 2$	68
Figura 4.5	Evolução de uma DTP com $\nu = 5$	69
Figura 4.6	Variação linear do raio ao quadrado com o tempo.	70
Figura 4.7	(a) Reprodução da figura mostrada no estudo da referência [1]; (b) Reprodução da figura 2.4.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Resultados que comprovam a condição (3.46).	61
Tabela 3.2	Resultados que comprovam a condição (3.47).	62
Tabela 3.3	Resultados que comprovam a condição (3.48).	62

LISTA DE SÍMBOLOS

G - Energia livre de Gibbs

U - Energia interna do sistema

P - Pressão

V - Volume

T - Temperatura

$S(Cap.1)$ - Entropia

β - Fase de precipitados

B - Átomos de soluto

α - Fase matrix

α' - Fase matriz mais precipitados

γ - energia livre por unidade de área da interface

A - Área

$R(Cap.1)$ - Raio do núcleo

R^* - Raio crítico da nucleação, ou raio crítico do precipitado

ΔG^* - Barreira de energia de ativação

ΔG - Variação da energia livre de Gibbs

v_1 e v_2 - Frequência de vibração dos átomos

R_g - Constante universal dos gases

a_1 e a_2 - Probabilidade de acomodação do átomo

n_1 e n_2 - Número de átomos aptos para passar de uma fase para a outra

J_{rede} - Fluxo de átomos em uma superfície planar

Ω - Volume molar

N_a - Número de avogadro

$v(eq.(2.5))$ - Velocidade com que um átomo passa de uma fase para outra

M - Mobilidade da interface precipitado/matriz

$\Delta \nu_i^B$ - Diferença de potencial químico

J_B^α - Fluxo de átomos B na matriz α

J_B^i - Fluxo de átomos B na interface i

$\bar{R}(Cap.1)$ - Raio da interface α

\bar{R} - Raio médio

X_i e X_e - Frações molares de soluto na interface e de equilíbrio

C_i e C_e - Concentrações de soluto na interface e de equilíbrio

\bar{a}_i e \bar{a}_2 - Atividades que parametrizam a dissolução e o crescimento dos precipitados

$S(Cap.2)$ - Energia superficial da partícula

R_i - Raio do i -ésimo precipitado

R^* - Raio crítico

R_0^* - Raio crítico inicial

t - Tempo

r_i e r - Raio do i -ésimo precipitado adimensional

r^* - Raio crítico adimensional

r_0^* - Raio crítico inicial adimensional

t' - Tempo adimensional

ν - parâmetro de forma da DTP analítica auto-similar no OR em controle exclusivo por reação na interface matriz-precipitado

$F(\rho)$ - Função distribuição de tamanho (DTP)

$\rho = \frac{r_i}{r^*}$

$\tau = \ln \left(\frac{r^*}{r_0^*} \right)$

Z - Constante característica do sistema matriz-precipitado e temperatura: $\frac{2C_\alpha^e \gamma \Omega_\beta^2}{R_g T}$

$\Delta \rho_i$ - Tamanho de cada intervalo

q_i - Quantidade de intervalos entre ρ_i e ρ_{i+1}

$\delta \rho_i$ - Subintervalo de $\Delta \rho_i$

N - Número de precipitados desejados para a distribuição inicial

h - Tamanho do passo temporal

r_{min} - Menor raio da distribuição em um determinado tempo

$K(Cap.3)$ - Constante em um passo temporal: $\frac{1}{r^*}$

RESUMO

No presente trabalho realizamos um estudo sobre o crescimento competitivo de precipitados em processos controlados pela reação na interface precipitado/matriz. Apresentamos um modelo matemático que descreve o crescimento competitivo em função do fluxo de átomos através da interface. Obtivemos a taxa de crescimento de cada precipitado e a função de distribuição em tamanho (DTP). A forma da distribuição auto-similar foi obtida diretamente do modelo. Esse trabalho também apresenta um método numérico para a resolução do problema proposto, baseado em uma modificação do método de diferenças finitas para incluir passos temporais variáveis. Foi realizada uma análise do erro, convergência e estabilidade deste método na região de interesse do estudo. Os resultados mostram que o crescimento de precipitados controlados por reação apresenta um comportamento auto-similar, com a forma da distribuição diferente daquela conhecida para processos controlados por difusão. Foi obtido o parâmetro de crescimento que determina a forma desta função, com valor de $\nu = 4$. Foi mostrado que o raio crítico da distribuição apresenta uma dependência temporal com $t^{1/2}$, também diferente do valor conhecido para difusão.

Palavras-chaves: precipitados, crescimento competitivo, processo controlado pela reação na interface precipitado/matriz, modelagem matemática.

ABSTRACT

In the present work we present results of our study on the reaction controlled growth of precipitates. A mathematical model is obtained, that describes the process in terms of the flux of solute atoms through the interface. From this model the precipitate-growth rate and the precipitate size distribution were obtained. Also we present a numerical method based on a modification of the finite difference approach to include variable time steps. A detailed analysis showed the convergence and stability of this method within the region of interest. Our results show that reaction controlled growth presents a steady-state evolution with a self-similar distribution function distinct from that of diffusion-controlled growth. It was possible to obtain the value of the parameter growth that was $\nu = 4$. The time-dependence of the critical radius was $t^{1/2}$, different from the diffusion case.

INTRODUÇÃO

A sociedade humana esta em constante evolução. Devido a essa evolução as necessidades do homem se alteram. O bem que hoje é de grande utilidade, no futuro pode ter que se adaptar as novas exigências do homem.

Um exemplo simples que mostra a evolução das necessidades humanas pode ser descrito através da panela. No início, a única necessidade que o homem tinha era de produzir um bem que servisse para esquentar, logo era necessário um material que tivesse uma condutividade térmica boa, por isso foi utilizado o ferro. Passado o estágio inicial, o homem ansiou por uma panela que, além de esquentar, fosse leve. Nesse contexto, podemos afirmar que a indústria também esta em constante evolução, buscando sempre novos materiais para atender as necessidades que a sociedade impõem. No exemplo da panela a indústria passou a criar panelas de inox, de alumínio, de vidro, entre outras.

A indústria hoje atingiu tal nível tecnológico, que consegue misturar dois ou mais materiais existentes na natureza, para dessa forma, obter um material com várias propriedades físicas e ou químicas. Por exemplo, a mistura de alumínio com cobre, produz um material que traz as características de leveza do alumínio e de dureza do cobre.

O nosso estudo esta voltado para as misturas que se encontram no estado sólido. Tais materiais são de grande aplicação nos mais variados ramos da indústria, como a indústria automobilística, a indústria de cerâmicas, entre outras.

Essas ligas metálicas, observadas a olho nu, se apresentam em forma homogênea e estável, mas uma observação microscópica nos revela que isso não é verdade. Assim como em uma mistura supersaturada entre líquido e sólido, esses compostos, quando supersaturados, irão formar pequenos grãos em suas estruturas, esses grãos irão se desenvolver até um estágio final, aonde serão precipitados. Esses precipitados se encontrarão dispersos na matriz em uma fase estável ou meta estável.

Diferentemente das misturas líquido/sólido, os precipitados não se encontram no fundo da mistura, pois nas ligas metálicas a ação da gravidade não está tão presente como em uma mistura líquido/sólido.

O processo de formação de ligas metálicas, através da ativação térmica é altamente usada na indústria. Tal processo acarreta no surgimento do estado de precipitação do material. Em muitos casos o comportamento do material é extremamente dependente da sua microestrutura. Por isso, ao submetermos um material ao processo de precipitação devemos ter certos cuidados para não estragar tal material. Por exemplo, ao realizarmos esse processo na indústria cerâmica, podemos criar rachaduras no material, e esse fica inviável para a comercialização.

Na figura 1(a) temos a foto de um avião em vôo. Assim como na foto, se observarmos a fuselagem de um avião, não iremos notar qualquer falha, ou seja, aparentemente temos uma liga homogênea.

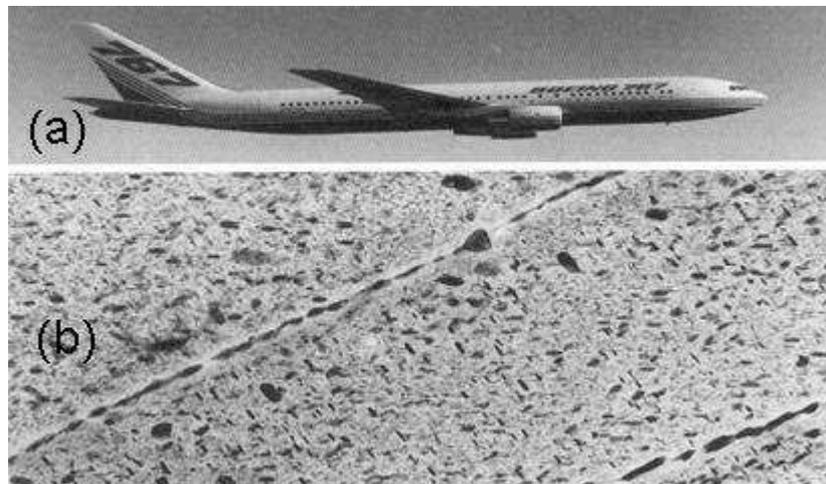


Figura 1: (a) Foto de um avião em vôo; (b) micrografia da fuselagem do avião constituída de alumínio, submetida a endurecimento por precipitação. Referência [3]

Agora na parte (b) da figura 1, temos uma foto microscópica dessa fuselagem. Nessa foto podemos notar pelo menos duas fases do material. A parte mais clara é a fase estável da mistura, rica em solvente. Uma segunda fase, nessa figura,

é caracterizada por diversos precipitados (pontos pretos da foto). Essa fase é altamente instável, e sua estabilidade depende de várias constantes, como temperatura e pressão. Sobre essa segunda fase, ainda podemos afirmar que ela é altamente rica em átomos de soluto.

A fuselagem de um avião, como o da figura, é composta por alumínio em suas camadas superiores. Tais camadas são endurecidas através de precipitação dos metais de Zn, Cu, Mg e Zr, tais compostos dão a rigidez necessária a fuselagem do avião.

Em uma liga supersaturada, ocorre a formação de pequenos núcleos de uma segunda fase dispersa, os quais irão evoluir até se tornarem precipitados. Em uma fase inicial, esses precipitados são sustentados pela supersaturação da liga. Mas chega um momento em que todo material de soluto disperso na liga vai estar em forma de precipitado. Nesse momento os precipitados entram em competição, processo conhecido como Ostwald ripening (O.R.), ou processo de crescimento competitivo.

O processo competitivo é explicado pelo modelo LSW, que recebe esse nome devido aos seus autores Lifshitz e Slyozov [6] e Wagner [13]. Tal teoria é muito importante, pois através dela podemos analisar a evolução do número de precipitados e do tamanho dos mesmos. E dessa forma, obter a influência que o sistema terá dos precipitados, após o tratamento realizado na formação da liga.

O modelo LSW considera três fases no processo competitivo: a fase controlada pela difusão, a fase controlada pela reação na interface precipitado/matriz e a fase controlada pelo processo misto (que ocorre em casos excepcionais, onde o processo é controlado pela difusão e pela reação na interface ao mesmo tempo).

O fundamento do processo competitivo é a diminuição da energia livre de interface. A busca da redução da energia livre de Gibbs propicia ao sistema a eliminação dos precipitados pequenos e o aumento dos precipitados maiores, graças ao soluto depositado na matriz, esse material de soluto é oriundo da diluição dos

precipitados menores. Um esquema desse processo é mostrado na figura 2, onde a partir de uma distribuição inicial, à qual é composto por vários precipitados com raios pequeno, evolui para um estágio final, onde a quantidade de precipitados é pequena, porém o raio dos precipitados que permanecem no sistema é grande, quando comparados com os raios iniciais.

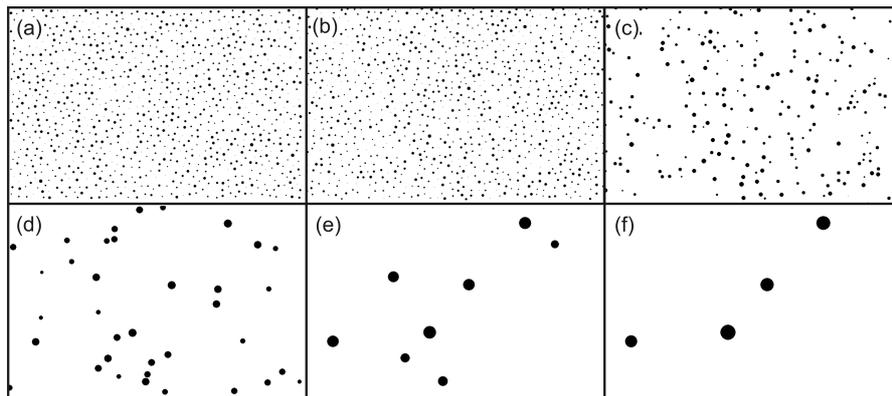


Figura 2: Esquema que representa o processo competitivo dos precipitados.

Ainda sobre a figura 2, afirmamos que se trata de um esquema gráfico, logo não é uma configuração real. Esse esquema foi desenvolvido numericamente para uma visualização do fenômeno. A partir de uma simulação numérica a figura mostra os vários estágios da evolução do crescimento competitivo.

Esse trabalho tem o objetivo de fazer uma análise matemática para descrever o processo de crescimento competitivo controlado pela reação na interface precipitado/matriz. Para tanto utilizamos as ferramentas de modelagem matemática e estatística (a qual nos dá a distribuição de tamanho dos precipitados, debatida com maiores detalhes no decorrer da dissertação).

Ainda nesse trabalho apresentamos um modelo numérico para simular o processo de crescimento competitivo de uma liga. Além do método, apresentamos o erro e a convergência de tal método.

Esse trabalho foi dividido em quatro capítulos, sendo que o primeiro é dedicado a conceitos físicos da formação de núcleos e de precipitados, além de apresentar a teoria LSW. No capítulo dois foi desenvolvido o modelo físico matemático

que descreve o processo competitivo controlado pela reação na interface além do modelo, deduzimos a função distribuição de tamanho (DTP). O capítulo três é dedicado ao programa desenvolvido para o problema proposto, nesse capítulo temos o modelo numérico, o método numérico e a análise de erro e convergência. E por fim no capítulo quatro temos os resultados e discussões do trabalho realizado.

1 ESTUDO SOBRE A FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS

Esse capítulo, tem o objetivo de apresentar o problema dessa dissertação, através da descrição de alguns fenômenos termodinâmicos. Será considerado nesse capítulo, uma liga supersaturada formada por dois elementos metálicos, Al-Cu, conforme ilustrado na figura 1.1. A seção 1.1 faz uma abordagem sobre a transformação de fase em um estado sólido, na seção 1.2 debatemos a formação dos núcleos em uma matriz enquanto que na seção 1.3 mostramos como surgem os precipitados, e as etapas de desenvolvimento.

Liga metálica é definida como um composto formado por dois ou mais elementos químicos metálicos, como por exemplo um material composto por Al-Cu. A substância que possui maior concentração no composto é denominada solvente da liga, enquanto que os outros elementos que compõem a liga são ditos soluto do composto.

A olho nu, a liga metálica parece ser um material homogêneo, mas uma observação microscópica, nos revela as descontinuidades do sistema, assim como matizes de coloração, formas e brilhos. Isso nos indica que a solução não é homogênea e a existência de fases distintas no sistema, tais características, devem-se a não completa miscibilidade dos compostos químicos. Quanto a saturação, o composto pode se apresentar em três estágios:

- i) **insaturado:** Esse estágio ocorre, quando a concentração de soluto na liga é baixa, ou seja, a liga suporta a adição de mais elementos de soluto sem sofrer alterações na sua estrutura;
- ii) **saturado:** Aqui o composto atinge o limite de saturação, ou seja, o sistema ainda não apresenta precipitação, porém com a adição de elementos de soluto, o sistema irá saturar e conseqüentemente irá formar precipitados;

iii) **super saturado:** Nesse estágio a quantidade de solvente do composto é insuficiente para absorver os elementos de soluto do mesmo, e assim ocorre o fenômeno da precipitação no sistema.

As soluções super saturadas são altamente instáveis, e qualquer alteração de pressão ou de temperatura, ou outra alteração física do meio, pode acarretar na formação de pequenos núcleos no composto, os quais tem alta concentração do material de soluto.

A figura 1.1, é uma foto tirada em laboratório, e ilustra a micrografia de uma liga Al-Cu, nessa liga ocorre supersaturação de cobre, nela foi realizado um tratamento a uma temperatura de 190°C durante 30 horas.

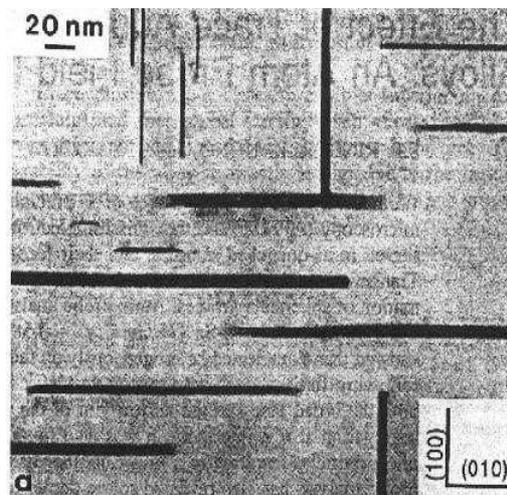


Figura 1.1: Foto microscópica de uma liga supersaturada, obtida na referência [11].

Na figura 1.1 é observado pelo menos duas fases. Uma rica em solvente, região mais clara e ao fundo da foto, essa fase será chamada nesse trabalho de fase α . As regiões mais escuras dispersas no sistema serão chamadas de fase β . Essas regiões são ricas em átomos de soluto.

1.1 Transformações de fase no estado sólido

A engenharia requer materiais que contenham variadas propriedades físicas. Por exemplo, a engenharia da aeronáutica, precisa de materiais duros e leves para compor a fuselagem dos aviões. Nesse sentido, ligas metálicas formadas por cobre (material duro) e por alumínio (material leve) são muito utilizadas. Com a evolução tecnológica, podemos criar, através de tratamento térmico, materiais com o conjunto de propriedades desejável à aplicação em questão. Para tanto faz-se necessário da transformação de fase.

A transformação de fase nada mais é que, alterar uma fase α' em uma fase composta por duas ou mais fases, em um caso de duas fases será composta, por exemplo, por $\alpha + \beta$.

As transformações de fase que ocorrem em estado sólido, podem ser classificadas em transformações difusionais ou adifusionais. Uma transformação de fase adifusional é caracterizada pelo não movimento difusivo de átomos na matriz durante a transformação. Como exemplo, citamos a formação da martensita no sistema composto por Fe-C. Já uma transformação difusional é caracterizada pelo movimento atômico termicamente ativado, que pode ser de longo alcance, como nas reações de precipitação, ou de curto alcance como nas transformações estimuladas por processos como a irradiação ou implantação de íons.

Esse trabalho irá fazer a análise em cima de materiais supersaturados, onde ocorre uma transformação de fase difusional de longo alcance. Imaginando um sistema Al-Cu, consideramos que a solução supersaturada α' irá originar um sistema composto por duas fases $\alpha + \beta$, onde a fase α é rica em átomos de solvente (Al), encontra-se na forma sólida e estável e possui mesma estrutura cristalina de α' , enquanto que a fase β está dispersa na matriz em forma de precipitados estáveis ou metaestáveis e é rica em átomos de soluto (Cu).

Conforme exposto acima, definimos essa transformação de fase da seguinte forma:

$$\alpha' = \alpha + \beta. \quad (1.1)$$

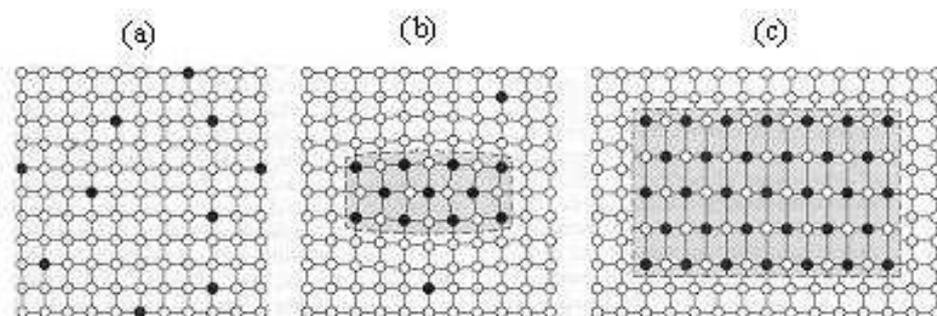


Figura 1.2: Esquema ilustrativo da transformação de fase. Onde, em (a) temos uma liga super saturada; em (b) processo difusivo; e em (c) temos a formação de um precipitado em uma matriz

A figura 1.2 ilustra de forma esquemática a transformação de fase em uma liga binária. Podemos observar que no início do processo, figura 1.2(a), encontramos uma liga supersaturada, representada na equação (1.1) por α' , onde as esferas claras representam os átomos de solvente, enquanto que as esferas escuras os átomos de soluto. A figura 1.2(b) trata-se de uma fase intermediária, aonde ainda temos o processo difusivo. Já a figura 1.2(c), mostra duas fase distintas, sendo que a externa é rica em átomos de solvente e de acordo com a equação (1.1) é a fase α , e a parte interna, rica em átomos de soluto é a fase β .

1.2 Processo de nucleação dos precipitados

O processo de nucleação, é uma transformação de fase que consiste na formação de pequenos núcleos no sistema, sendo que esses núcleos tem a capacidade de crescer no decorrer do tempo. A formação desses núcleos depende da característica da matriz. Se a matriz se apresenta sem falhas, a formação desses núcleos irá ocorrer de forma aleatória, com uma probabilidade igual para qualquer ponto da matriz, isso resultará em uma distribuição uniforme. Porém, situações como

essa, são quase improváveis na natureza, as matrizes apresentam defeitos pontuais (vacâncias ou impurezas) ou defeitos estendidos (como por exemplo discordâncias e fronteiras de grão). Matrizes com essas características, irão formar precipitação preferencialmente nesses defeitos, e serão denominadas heterogêneas.

A força motriz para o processo de formação de núcleos de uma segunda fase a partir de uma solução supersaturada mantida com temperatura e pressão constantes é a redução da energia livre de Gibbs ($\Delta G < 0$). Sendo que a equação de Gibbs é dada pela seguinte expressão:

$$G = U + PV - TS, \quad (1.2)$$

onde, G representa a energia livre de Gibbs, T a temperatura, P a pressão, U energia interna do sistema devido ao movimento atômico, V o volume e S a entropia.

A condição de equilíbrio termodinâmico diz que a variação de energia energia livre é nula, e ainda, admitindo que a variação do volume do sistema é aproximadamente nula, podemos reescrever a equação (1.2) da seguinte forma:

$$\partial G = dU - TdS = 0. \quad (1.3)$$

Como as transformações de fase somente ocorrem quando a energia livre de Gibbs é reduzida, afirmamos que a energia interna associada às ligações interatômicas entre átomos do mesmo elemento químico (X-X ou Y-Y) tem que ser menor que a energia interna das ligações entre átomos de elementos distintos (X-Y). Quando o sistema está nessa situação, a formação de aglomerados atômicos maximiza o número de ligações químicas de menor energia, acarretando na redução de energia de Gibbs, a qual se deve a redução da energia interna. Por outro lado, para que ocorra nucleação de precipitados na fase β , é necessário que haja migração dos átomos de soluto pela matriz, para assim em um dado local da matriz (nas falhas se a matriz possuir tais falhas, ou em qualquer ponto da matriz se essa for homogênea) formar um pequeno volume com a composição β , o que acarreta na criação de uma

interface precipitado/matriz e um acréscimo na energia livre. Ainda podemos citar as diferenças entre as estruturas cristalinas do precipitado e da matriz como um fator que influencia o aumento na energia livre, devido a formação de campos elásticos. Assim, conforme a referência [4], a variação de energia livre associada ao processo de nucleação possui três componentes:

- i) redução na energia livre devido à formação de um núcleo de β com o volume V , dada por $V\Delta G_V$;
- ii) aumento na energia livre devido à criação de uma interface de área A , dado por $A\gamma$, (onde γ é a energia livre por unidade de área da interface);
- iii) aumento na energia livre devido às deformações elásticas causadas pelo desajuste entre as estruturas da matriz e do precipitado, dado por $V\Delta G_S$ (por simplicidade considerado proporcional apenas ao volume do precipitado).

A soma dessas três componentes resulta na variação de energia livre:

$$\Delta G = -V\Delta G_V + A\gamma + V\Delta G_S. \quad (1.4)$$

Ainda conforme a referência [4], temos que nas reações de estado sólido o desajuste (*misfit*) pode ser diferente para diferentes planos atômicos, mas o termo $A\gamma$ representa a simplificação do caso mais geral $\sum A_i\gamma_i$. Se ignorarmos essa variação, e considerarmos núcleos esféricos de raio r , a equação 1.4 toma a forma:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi R^3(\Delta G_V - \Delta G_S) + 4\pi R^2\gamma. \quad (1.5)$$

A partir da equação (1.5), podemos verificar que a variação da energia livre de um precipitado é determinada pela competição entre o termo de volume e o termo de superfície, sendo que o termo de volume favorece a formação de um núcleo e o termo de superfície favorece a dissolução do núcleo.

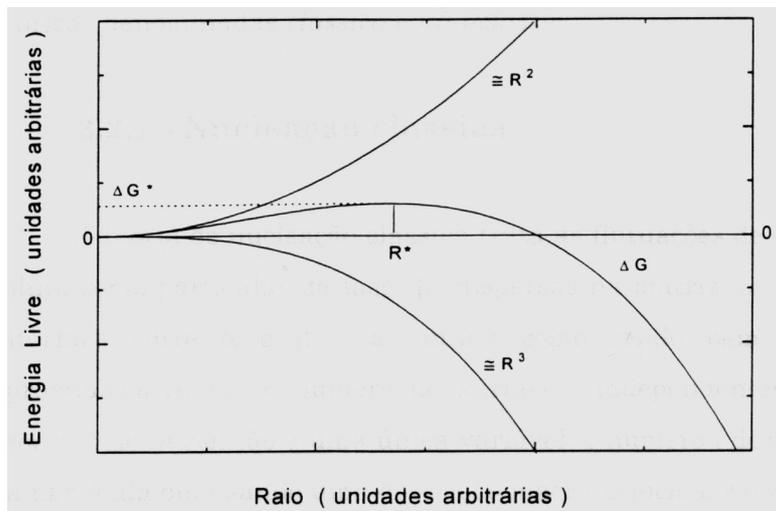


Figura 1.3: Contribuições das energias livres de volume e superfície à energia livre total da equação (1.5). Referência [7]

Conforme a figura 1.3 verificamos que para pequenos valores do raio a contribuição positiva da energia de superfície é a dominante, ou seja o precipitado tem a contribuição da diluição. Enquanto que os precipitados com raio grande sofrem influência maior da energia negativa, ou seja do termo de volume. O para o qual a soma das contribuições atinge valor igual a zero, é denominado raio crítico da nucleação (R^*). O núcleo que possui raio inferior ao raio crítico, tende reduzir a energia livre através da diminuição do seu raio até a diluição completa. Já núcleos com raio maior ao raio crítico, reduzem a energia livre através do aumento do seu raio. Dessa forma, concluímos que somente os núcleos com raio maior ao raio crítico são estáveis, e quando $R = R^* \rightarrow \Delta G = \Delta G^*$, onde ΔG^* é denominada a barreira de energia para a nucleação, ou seja, quando $R = R^*$ o núcleo não altera seu tamanho.

No estágio da nucleação, o volume total dos núcleos é tão pequeno que a formação e o aumento dos núcleos não tem grande efeito sobre a supersaturação da matriz, ou seja, o raio crítico para a nucleação será constante. Ainda podemos dizer que, nesse estágio os núcleos serão formados pelo soluto dissolvido na matriz e os núcleos próximos não exercem influência no processo de crescimento e formação desses núcleos.

1.3 Formação dos precipitados

Através da absorção do material de soluto existente na matriz, os núcleos que estão depositados na matriz, em algum dado tempo, irão começar a crescer. Uma pequena variação no volume de tais núcleos, é suficiente para acarretar a diminuição da super saturação do sistema. Tal diminuição é suficiente para cessar o processo de formação de núcleos. Apesar disso, nada impede que os núcleos já existentes continuem a se desenvolver. A evolução desses núcleos pode ser dividida em duas fases: crescimento sustentado pelo campo de soluto (processo estudado na seção 1.3.1) e o crescimento competitivo (fenômeno descrito na seção 1.3.2).

1.3.1 Crescimento sustentado pelo campo de soluto

Após o processo de formação dos núcleos na matriz, começa o processo de crescimento dos mesmos, sustentado por um campo de soluto. Um resumo do que foi exposto até aqui, diz que, em uma liga supersaturada irá ocorrer uma transformação de fase, na qual surgirão pequenos núcleos na matriz. Esse núcleos serão formados até o momento em que alguns núcleos começam a crescer através da absorção do material de soluto existente nessa matriz supersaturada, o que ocasiona uma pequena diminuição na supersaturação da liga. Os núcleos existentes irão começar a absorver o soluto em excesso que existe na matriz, caracterizando dessa forma o crescimento sustentado pelo campo de soluto. Nessa etapa os núcleos passam a formar precipitados, estruturas maiores que os núcleos e altamente ricas em material de soluto.

1.3.2 Crescimento competitivo dos precipitados

Os precipitados existentes na matriz irão crescer através da absorção de soluto que existente na substância. Porém, como o material não recebe soluto de forma contínua, chegará um momento em que a matriz não tem mais soluto para ceder aos precipitados. Na busca da redução de energia livre os precipitados entrarão

em competição entre si. Esse processo é conhecido como crescimento competitivo, ou ainda Ostwald Ripening (OR). Esse processo ocorre através de interações difusivas entre os precipitados.

A competição dos precipitados é justificada pela busca do sistema ao estágio de menor energia livre. A redução da energia livre pode ser alcançada através da redução da área superficial total. Isso significa dizer que o sistema irá diminuir o número de precipitados. Como há conservação de matéria, o volume total do sistema permanece inalterado. Logo, na busca da redução da energia livre, o número de precipitados diminui (redução da área superficial) enquanto que o volume dos precipitados aumenta (conservação da matéria).

Nesse contexto, afirmamos que o processo competitivo consiste na competição entre os precipitados existentes na matriz, onde haverá precipitados crescendo através da absorção de soluto depositado na matriz, e precipitados diluindo, os quais irão fornecer soluto para a matriz.

No processo competitivo observamos duas etapas, sendo uma controlada pela difusão e a outra controlada pela reação na interface precipitado/matriz.

Conforme a referência [4] o processo controlado pela difusão ocorre quando a difusão de átomos de soluto através da matriz entre um precipitado e outro é mais lenta que a troca de soluto na interface precipitado/matriz. Do contrário, se a difusão de átomos de soluto for mais lenta na interface precipitado/matriz o processo será controlado pela reação na interface. Podemos ainda definir um terceiro caso, o processo misto, que ocorre quando a difusão de átomos de soluto na interface precipitado/matriz for igual a difusão de átomos de soluto através da matriz entre um precipitado e outro. O processo controlado por difusão já é um processo conhecido pela literatura. O objetivo desse trabalho é investigar, de forma matemática, o processo controlado pela reação na interface.

Admitindo um sistema composto por dois precipitados de raios R_1 e R_2 , onde $R_1 < R_2$, podemos afirmar que se a difusividade do soluto na matriz for

suficientemente alta, a tal ponto que o campo de soluto é considerado homogêneo em toda a matriz, o processo será controlado pela reação na interface. Porém, se a taxa de troca de átomos de soluto for alta no região de interface precipitado/matriz, teremos gradientes de concentração entre as regiões mais afastadas. A concentração de soluto nesse caso, pode ser determinada pela equação de Gibbs-Thomson (para melhores detalhes verificar as referências [12] e [15]). Essa equação nos permite determinar a concentração de soluto nas proximidades do precipitado em função do raio de curvatura da interface. A concentração de soluto em regiões mais afastadas dos precipitados é dada por uma função de campo médio homogêneo. Podemos afirmar que neste caso o processo é controlado pela difusão. Por fim, se a densidade de precipitados for alta, é compreensível admitir que a distância entre os mesmos é pequena. Assim não haverá uma campo médio homogêneo, mas sim um gradiente de concentração que dependerá das características locais do sistema.

Em um dado instante, o precipitado que não altera o volume, terá seu raio denominado de raio crítico R^* . Os precipitados que tem raio inferior ao raio crítico irão se dissolver até o desaparecimento total, enquanto que os precipitados com raio superior ao raio crítico irão aumentar de volume, através da absorção de átomos de soluto depositados na matriz pela diluição dos precipitados menores. Como o sistema, esta sempre em transformação, ou seja, precipitados diluindo e outros aumentando, o raio crítico altera no decorrer do tempo, e um precipitado que no início do processo estava aumentado de volume em um instante seguinte poderá se dissolver, pelo fato de possuir raio inferior ao raio crítico.

2 MODELO FÍSICO-MATEMÁTICO PARA O CRESCIMENTO CONTROLADO PELA REAÇÃO

Esse capítulo tem o intuito de descrever o crescimento competitivo controlado pela reação na interface precipitado/matriz. Para isso consideramos uma liga binária composta por duas fases, uma fase α rica em átomos de solvente A , e outra fase β rica em átomos de soluto B . A fase α é a matriz do sistema, enquanto que a fase β é representada por precipitados estáveis ou meta-estáveis dispersos na matriz.

Na seção 2.1 é consideramos as hipóteses necessários para a construção do modelo físico-matemático que descreva o crescimento competitivo controlado pela reação na interface. Na seção 2.2 é feito um relato sobre o fluxo de átomos, sendo que para uma melhor compreensão dividimos a seção em duas sub-seções: 2.2.1. relata o estudo sobre a equação de Gibbs-Thomson; e em 2.2.2 é discutido a taxa de crescimento dos precipitados, e o modelo é formalizado. Já na seção 2.3, a partir do modelo proposto na seção 2.2, é realizado um estudo do crescimento competitivo, determinamos um valor para o parâmetro fator de crescimento (ν), de tal forma que o sistema atinja a forma auto-similar. Também é realizado um estudo sobre a dependência temporal do raio crítico, e por fim apresentamos a função distribuição de tamanho dos precipitados (DTP). Na seção 2.4 é realizada a comparação entre o modelo proposto nesse trabalho para o processo controlado por reação na interface com um modelo para processo controlado por difusão.

2.1 Hipóteses básicas do modelo

Para descrever o processo competitivo entre os precipitados, em uma fase controlado pela reação na interface, descrevemos um modelo físico matemático que fornece o tamanho do i -ésimo precipitado em dado tempo.

Para chegarmos a tal modelo, é necessário um estudo do fluxo de átomos na interface precipitado/matriz. Iremos utilizar resultados da bibliografia, principalmente encontrados na referência [9], o qual realizou uma relação entre diferença de potencial químico e a concentração do sistema.

A partir dessa relação, é introduzida a equação de Gibbs-Thomson para daí finalmente obtermos um modelo, o qual fornece a variação do raio do precipitado no decorrer do tempo.

Consideramos as seguintes hipóteses:

- i) **os precipitados são esféricos:** admitimos que os precipitados são esféricos, assim o problema torna-se unidimensional, onde a variação do raio da esfera determina se o precipitado está crescendo ou diminuindo ao passar do tempo;
- ii) **a matriz é infinita:** com essa hipótese, podemos afirmar que o sistema não recebe influência do meio externo, por exemplo, a oxidação é irrelevante para o nosso problema.
- iii) **não há perda de soluto pelo sistema:** essa hipótese admite a conservação da matéria do sistema, ou seja, todo material perdido na diluição de um precipitado será absorvido por outro precipitado;
- iv) **não interação difusional direta entre os precipitados:** essa hipótese diz que os precipitados não reagem entre si, mas sim, ocorre um fluxo de átomos de soluto entre o precipitado e a matriz;
- v) **as equações da termodinâmica são consideradas válidas para pequenos precipitados.**

2.2 Fluxo de átomos através da interface

Seja uma liga metálica super-saturada que apresenta a fase α rica em solvente, e a fase estável ou meta-estável β dispersa na matriz através de precipitados e rica em átomos de soluto. O sistema está em evolução, ou seja, os precipitados estão se transformando, alguns aumentando de volume e outros se diluindo. A busca do equilíbrio requer a redução da energia livre de Gibbs ΔG , a qual ocorre graças à ativação térmica.

A compreensão da evolução do tamanho de um precipitado β vem do estudo da velocidade de migração de uma interface planar.

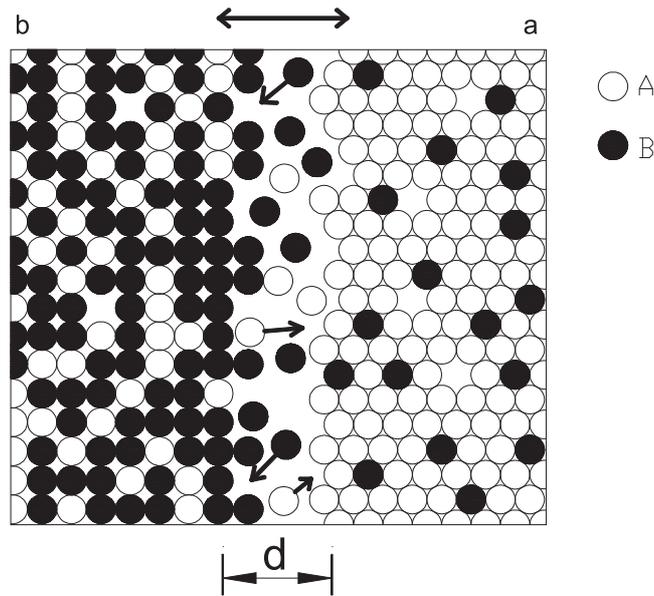


Figura 2.1: Esquema da migração através da interface precipitado/matriz de uma superfície planar.

A figura 2.1 mostra a fase a rica em átomos de solvente A , e a fase b rica em átomos de soluto B . A região d , é a interface do precipitado/matriz. Um átomo B é dito apto para “saltar” da fase α para a fase β (quando aumenta de volume) ou vice-versa (quando o átomo está se diluindo), desta forma cruzando a interface precipitado/matriz, se atingir uma ativação térmica ΔG .

Se os átomos vibram com uma frequência v_1 , então o número de momentos por segundo que um átomo possui energia livre ΔG é $v_1 \exp\left(\frac{-\Delta G}{R_g T}\right)$, onde T

é a temperatura e R_g é a constante universal dos gases. Se existe uma média de n_1 átomos por unidade de área em uma posição favorável ao salto do precipitado para matriz ou vice-versa, e considerando a probabilidade de acomodação a_2 do átomo podemos determinar que o fluxo de átomos efetivo é:

$$a_2 n_1 v_1 \exp\left(\frac{-\Delta G}{R_g T}\right) [m^{-2} s^{-1}]. \quad (2.1)$$

Ocorre um fluxo similar na direção contrária, admitindo uma energia livre menor nessa direção, dada por ΔG^b esse fluxo será:

$$a_1 n_2 v_2 \exp\left(\frac{-\Delta G - \Delta G^b}{R_g T}\right). \quad (2.2)$$

Se $\Delta G^b = 0$, não há alteração na interface, pois a quantidade de saltos é igual nos dois sentidos, logo podemos afirmar que o precipitado está em equilíbrio com a matriz. A quantidade de átomos A e B que passa pela interface depende da concentração das fases α e β . Ainda, se $\Delta G^b = 0$, então podemos afirmar que $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ e $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$, onde μ é o potencial químico, desta forma temos que:

$$a_1 n_2 v_2 = a_2 n_1 v_1.$$

Assim se as taxas de acomodação dos átomos são iguais, determinamos que o fluxo de átomos da fase α para a fase β é dado por:

$$J_{rede} = a_1 n_2 v_2 \exp\left(\frac{-\Delta G}{R_g T}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta G^b}{R_g T}\right)\right]. \quad (2.3)$$

Se a fronteira do precipitado se move com velocidade v o fluxo dado na equação (2.3) também será igual a $\frac{v}{\Omega_\beta/N_a}$, onde $\frac{\Omega_\beta}{N_a}$ é o volume atômico de B na fase β . Seja $\Delta G^b \ll R_g T$, através da expansão de Taylor para a solução da exponencial, temos:

$$v = \frac{a_1 n_2 v_2 \Omega_\beta^2}{N_a R_g T} \left(\frac{\Delta G^b}{\Omega_\beta} \exp\left(\frac{-\Delta G}{R_g T}\right)\right). \quad (2.4)$$

Introduzindo a mobilidade da interface precipitado/matriz (M) podemos reescrever a equação (2.4) da seguinte forma:

$$v = M \frac{\Delta G^b}{\Omega_\beta}. \quad (2.5)$$

Admitindo que $\Delta\mu_B^i = \Delta G^b$ e substituindo em (2.5) temos:

$$v = M \frac{\Delta\mu_B^i}{\Omega_\beta}. \quad (2.6)$$

O fluxo que cruza a interface é dado por:

$$J_B^i = -M \frac{\Delta\mu_B^i}{\Omega_\beta^2} \quad [\text{moles de B } m^{-2}s^{-1}]. \quad (2.7)$$

Como resultado do gradiente de concentrações na fase α haverá um fluxo J_B^α de B até a interface dado por:

$$J_B^\alpha = -D \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right)_{interface}. \quad (2.8)$$

E se o sistema está em equilíbrio, então podemos dizer que esses fluxos estão balanceados, ou seja:

$$J_B^i = J_B^\alpha. \quad (2.9)$$

A proposta do modelo é descrever o crescimento do precipitado no decorrer do tempo, para tanto consideramos o fluxo total de átomos que cruza a interface precipitado/matriz:

$$J = \int_{Sup} J_B^i dA. \quad (2.10)$$

Se \bar{R} é o raio de uma dada interface i em uma superfície esférica, conforme ilustrado na figura (2.2), temos a seguinte expressão para o fluxo total nesta

superfície:

$$J = 4\pi\bar{R}^2 J_B^i. \quad (2.11)$$

Em um tempo dt o fluxo de moles é:

$$J_{moles} = 4\pi\bar{R}^2 J_B^i dt. \quad (2.12)$$

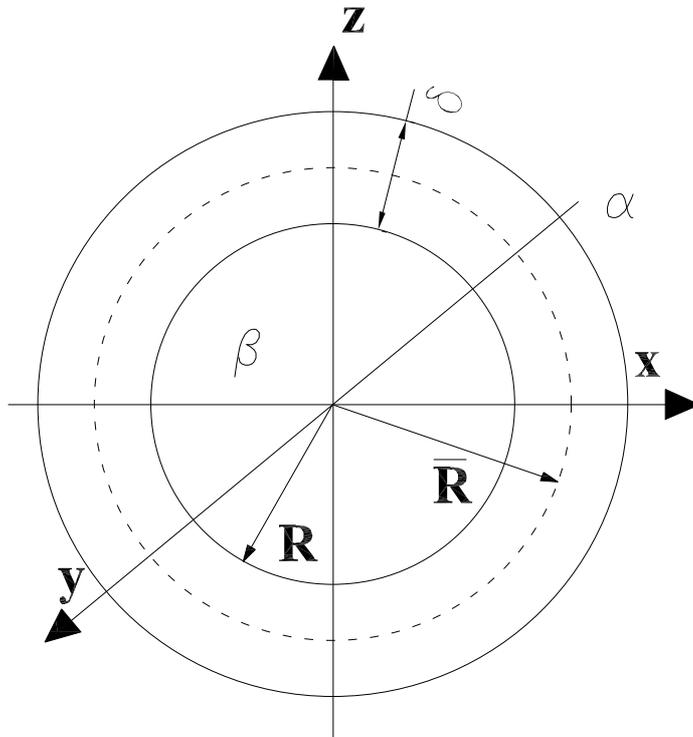


Figura 2.2: Esquema de um precipitado esférico de raio inserido em uma matriz α .

A figura 2.2 é um esquema que auxilia a visualização de um precipitado de raio R e sua interface de raio \bar{R} inseridos em uma matriz.

Logo dV_i , a variação de volume do precipitado de raio R considerando $\bar{R} - R$ constante, pode ser expressa como segue:

$$dV = 4\pi\Omega_B J_B^i \bar{R}^2 dt$$

$$4\pi R^2 dR = 4\pi\Omega_B J_B^i \bar{R}^2 dt. \quad (2.13)$$

Como já dito, o processo controlado por reação só ocorre na interface precipitado/matriz. Considerando que a espessura da interface é tão pequena, a tal ponto, que se torne insignificante para o sistema, ou seja, $\bar{R}=R$, assim de (2.7) e (2.13) temos:

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{-M\Delta\mu_B^i}{\Omega_\beta}. \quad (2.14)$$

A partir da equação (2.14) podemos notar que a taxa de crescimento do i -ésimo precipitado é diretamente proporcional à diferença de potencial químico na interface. Seja a definição da variação do potencial químico dada por [Porter, 1992]:

$$\Delta\mu_B^i = R_g T \ln \left(\frac{X_i}{X_e} \right) \approx \frac{R_g T}{C_e} (C_i - C_e). \quad (2.15)$$

Onde X_i e X_e representam as concentrações de soluto na interface e de equilíbrio respectivamente, sendo que $C_i = \frac{X_i}{\Omega_\beta}$ e $C_e = \frac{X_e}{\Omega_\beta}$. Substituindo (2.15) em (2.14), obtemos:

$$\frac{dR_i}{dt} = -\frac{MR_g T}{\Omega_\beta C_e} (C_i - C_e). \quad (2.16)$$

Esta equação fornece a taxa de crescimento do i -ésimo precipitado em função da diferença entre as concentrações C_i e C_e . Na próxima subseção discutiremos uma forma de determinar estas concentrações.

2.2.1 Equação de Gibbs-Thomson

A força motriz para a variação da energia livre do sistema é a diferença de potencial químico, que depende da concentração de átomos de soluto do precipi-

tado e da matriz. Para calcular essa concentração de soluto, usamos a equação de Gibbs-Thomson, que em função do raio de curvatura da interface, nos dá uma aproximação termodinâmica que permite estimar a quantidade de soluto dissolvido na matriz nas proximidades da interface.

Supondo que a matriz é composta por dois precipitados, tal que seus raios sejam $R_1 < R_2$. O sistema tende ao equilíbrio através da redução da energia livre interna, para tanto, deve reduzir a área superficial. Logo a tendência é o precipitado menor ser diluído, e o material depositado na matriz ser absorvido pelo precipitado de raio maior.

Logo, podemos dizer que há uma transferência de dn moles do precipitado menor para o precipitado maior, assim a partir da definição formulada na referência [14] para a variação da energia livre, temos:

$$\Delta G = -(dn)R_gT \ln \left(\frac{\bar{a}_2}{\bar{a}_1} \right). \quad (2.17)$$

Onde, \bar{a}_1 \bar{a}_2 são as atividades que parametrizam a dissolução do precipitado de raio R_1 e o crescimento do precipitado de raio R_2 , respectivamente. A equação (2.17) fornece uma relação entre a variação da energia livre e a variação da quantidade de moles que o precipitado absorve.

A energia superficial de cada partícula é:

$$S_i = 4\pi R_i^2 \gamma, \quad (2.18)$$

onde γ é a energia de interface específica matriz/precipitado, logo a variação da energia devido a transferência de dn moles é:

$$dS_i = 8\pi R_i \gamma dR_i \quad (2.19)$$

ainda temos que a variação do volume é:

$$dV_i = 4\pi R_i^2 dR_i \Rightarrow dR_i = \frac{V_\beta dn}{4\pi R_i^2}, \quad (2.20)$$

onde V_β é o volume molar de soluto. Logo das equações (2.20) e (2.19), temos:

$$dS_i = \frac{2V_\beta \gamma}{R_i} dn. \quad (2.21)$$

Agora, como já suposto anteriormente, em um caso onde existam dois precipitados temos que a diferença da variação da energia superficial é:

$$\Delta G = dS_1 - dS_2 = -2V_\beta \gamma \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) dn. \quad (2.22)$$

Através de (2.22) e (2.17) temos:

$$R_g T \ln \left(\frac{\bar{a}_2}{\bar{a}_1} \right) = 2V_\beta \gamma \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right). \quad (2.23)$$

Assumindo que a solução é ideal, então $\bar{a}_1 = \frac{C_1}{C_1+C_2}$ e $\bar{a}_2 = \frac{C_2}{C_1+C_2}$, onde C_1 e C_2 representam a concentração dos seus respectivos precipitados, logo $\frac{\bar{a}_2}{\bar{a}_1} = \frac{C_2}{C_1}$, substituindo esse resultado em 2.23:

$$R_g T \ln \left(\frac{C_2}{C_1} \right) = 2V_\beta \gamma \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right). \quad (2.24)$$

Finalmente, admitindo que $R_1 = \infty \Rightarrow C_1 = C_\alpha^e$, onde C_α^e é a concentração de equilíbrio da fase α . Logo a equação (2.24) pode ser reescrita, como segue:

$$\ln \left(\frac{C_i}{C_\alpha^e} \right) = \frac{2V_\beta \gamma}{R_g T R_i}. \quad (2.25)$$

Dessa forma temos:

$$C_i = C_\alpha^e \exp \left(\frac{2V_\beta \gamma}{R_g T R_i} \right). \quad (2.26)$$

A equação mostrada em (2.26) é conhecida como a equação exata de Gibbs-Thomson. A partir dela podemos observar que quanto maior for o raio, menor será a concentração de soluto nas proximidades da interface.

2.2.2 Taxa de crescimento dos precipitados

Com o desenvolvimento da teoria do fluxo de átomos que passa pela interface do precipitado/matriz e da equação de Gibbs-Thomson podemos determinar um modelo para a taxa de crescimento do precipitado.

Para determinar tal modelo, vamos relacionar a concentração com a taxa de fluxo, ou seja, devemos substituir a equação de Gibbs-Thomson (2.26) na equação (2.16). Para tanto, determinamos, a partir da equação de Gibbs-Thomson aplicada a um volume molar dado por Ω , que:

$$C_i = C_\alpha^e \exp\left(\frac{2\Omega_\beta\gamma}{R_g T R_i}\right) \quad (2.27)$$

e

$$C_e = C_\alpha^e \exp\left(\frac{2\Omega_\beta\gamma}{R_e R_g T}\right). \quad (2.28)$$

Substituindo as concentrações encontradas em (2.27) e (2.28), na equação do fluxo dado em (2.16), temos:

$$\frac{dR_i}{dt} = -\frac{MR_g T}{\Omega_\beta} \left[\frac{C_e^\alpha \exp\left(\frac{2\gamma\Omega_\beta}{R_i R_g T}\right)}{C_e^\alpha \exp\left(\frac{2\gamma\Omega_\beta}{R_e R_g T}\right)} - 1 \right], \quad (2.29)$$

efetuando algumas manipulações matemáticas simplificamos a equação (2.29) para:

$$\frac{dR_i}{dt} = -\frac{MR_g T}{\Omega_\beta} \left[\exp\left(\frac{2\gamma\Omega_\beta}{R_i R_g T} - \frac{2\gamma\Omega_\beta}{R_e R_g T}\right) - 1 \right]. \quad (2.30)$$

Tomando vau como variável auxiliar, de tal forma que:

$$\left(\frac{2\gamma\Omega_\beta}{R_i R_g T} - \frac{2\gamma\Omega_\beta}{R_e R_g T} \right) = vau$$

teremos, através da expansão de Taylor que:

$$\exp\left(\frac{2\gamma\Omega_\beta}{R_i R_g T} - \frac{2\gamma\Omega_\beta}{R_e R_g T}\right) = \left[vau^0 + vau^1 + \frac{vau^2}{2!} + \dots \right]. \quad (2.31)$$

Como estamos em um estudo de nano estruturas podemos afirmar que $vau \ll 1$, assim os termos com potência maior que um na expansão de Taylor podem ser ignorados. Desta forma temos:

$$\exp\left(\frac{2\gamma\Omega_\beta}{R_i R_g T} - \frac{2\gamma\Omega_\beta}{R_e R_g T}\right) \approx \left[1 + \left(\frac{2\gamma\Omega_\beta}{R_i R_g T} - \frac{2\gamma\Omega_\beta}{R_e R_g T} \right) \right]. \quad (2.32)$$

Substituindo a aproximação linear de Gibbs-Thomson (2.32) na equação (2.30), determinamos o seguinte modelo físico matemático:

$$\frac{dR_i}{dt} = -\frac{MR_g T}{\Omega_\beta} \left[1 + \left(\frac{2\gamma\Omega_\beta}{R_i R_g T} - \frac{2\gamma\Omega_\beta}{R_e R_g T} \right) - 1 \right], \quad (2.33)$$

ou ainda

$$\frac{dR_i}{dt} = 2M\gamma \left(\frac{1}{R_e} - \frac{1}{R_i} \right). \quad (2.34)$$

Assim, determinamos um modelo que descreve o crescimento do i -ésimo precipitado em um processo controlado pela reação na interface. A partir da equação (2.34) determinamos a evolução do sistema, ou seja, essa equação descreve a evolução de cada precipitado. Essa é a equação taxa de crescimento do sistema controlado pela reação na interface, a partir dela podemos saber se o precipitado irá crescer ou se diluí na matriz. Em cima dessa equação que iremos concentrar nosso estudo, pois dela encontraremos a forma analítica e numérica da função distribuição de tamanho.

Nesse modelo, se o raio do i -ésimo precipitado (R_i) for igual em um dado tempo ao raio de equilíbrio do sistema (R_e), nesse dado tempo, tal precipitado não tem variação de volume. O precipitado com essa propriedade é dito precipitado com raio crítico (R^*). Precipitados com raio menor ao raio crítico diluem na matriz, enquanto que precipitados com raio maior ao raio crítico, aumentam de volume devido à absorção do material depositado na matriz pelos precipitados diluídos.

Com o intuito de tornar o sistema adimensional, efetuamos as seguintes mudanças de variáveis:

a) variável de tamanho adimensional:

$$r_i = \frac{R_i}{R_0^*}, \quad (2.35)$$

da onde segue:

$$dR_i = R_0^* dr_i. \quad (2.36)$$

Ainda, a partir dessas mudanças de variáveis temos:

$$r_i^* = \frac{R_i^*}{R_0^*}. \quad (2.37)$$

A partir daqui, denotamos que $r = r_i$ e $r^* = r_i^*$;

b) variável adimensional em relação ao tempo:

$$t' = \frac{2M\gamma t}{(R_0^*)^2}, \quad (2.38)$$

da onde segue:

$$dt = \frac{(R_0^*)^2 dt'}{2M\gamma}. \quad (2.39)$$

Substituindo as variáveis adimensionais (2.35), (2.38) e o resultado obtido em (2.37) no modelo proposto em (2.34):

$$\frac{R_0^* dr}{\frac{(R_0^*)^2 dt'}{2M\gamma}} = 2M\gamma \left(\frac{1}{r^* R_0^*} - \frac{1}{r R_0^*} \right), \quad (2.40)$$

a partir daí, com algumas manipulações matemáticas, determinamos o modelo físico-matemático adimensional:

$$\frac{dr}{dt'} = \frac{1}{r^*} - \frac{1}{r}. \quad (2.41)$$

Na próxima seção, iremos a partir dessa taxa de crescimento proposta, desenvolver analiticamente a função distribuição de tamanho (DTP).

2.3 Função distribuição em tamanho dos precipitados (DTP)

O crescimento competitivo dos precipitados é descrito pelo modelo LSW, modelo que recebe esse nome devido aos seus autores: Lifshitz e Slyozov cujo trabalho é referenciado em [6], e Wagner [13].

A proposta do modelo LSW é que o sistema com muitos precipitados, atinja no decorrer do tempo, um estado de equilíbrio dinâmico. Isso equivale a dizer que, a forma da distribuição de tamanho dos precipitados (DTP), não varia, ou seja, o raio médio das partículas aumenta, mas a relação entre o tamanho destas partículas se mantém constante. A distribuição que possui essa propriedade é denominada distribuição de auto-similar.

Para admitir a conservação da matéria, usamos a equação da continuidade. Essa equação nos permite fazer uma análise da transferência de massa. A equação da continuidade mássica nasce do balanço da taxa de transferência, e diz que a taxa de acumulação de massa em um volume de controle é igual à taxa de massa que entra no volume de controle menos a taxa de massa que sai desse volume. Matematicamente expressamos a equação da continuidade da seguinte forma:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{dM_E}{dt} - \frac{dM_S}{dt}, \quad (2.42)$$

onde M_E é a quantidade de massa que entra no volume de controle, enquanto que M_S é a quantidade de massa que sai no volume de controle.

A partir do modelo proposto, podemos dizer que existe uma função que depende do raio e do tempo adimensional ($f(r, t')$) que descreve a função distribuição de tamanho, e seja ainda $f(r, t')dr$, o número de precipitados em um tempo t' com raio entre r e $r + dr$. A equação da continuidade aplicada a função $f(r, t')$, conforme a referência [2], fica:

$$\frac{df}{dt'} - \frac{d}{dr} \left(f \frac{dr}{dt'} \right) = 0. \quad (2.43)$$

Para facilitar a resolução do problema proposto, admitimos as seguintes mudanças de variáveis, observando que o sistema continua adimensional:

$$r = r^* \rho, \quad (2.44)$$

derivando (2.44)

$$dr = \rho dr^* + r^* d\rho, \quad (2.45)$$

e a mudança de variável para o tempo:

$$\tau = \ln \left(\frac{r^*}{r_0^*} \right), \quad (2.46)$$

cuja derivada:

$$d\tau = \frac{dr^*}{r^*}. \quad (2.47)$$

Substituindo os valores encontrados em (2.44) e (2.45) no modelo (2.41):

$$\frac{\rho dr^* + r^* d\rho}{dt'} = \frac{1}{r^*} - \frac{1}{r^* \rho}, \quad (2.48)$$

da onde segue

$$d\rho = \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r^* \rho} \right) \frac{dt'}{r^*} - \rho \frac{dr^*}{r^*}, \quad (2.49)$$

$$d\rho = \frac{1}{\rho r^*} (\rho - 1) dt' - \rho \frac{dr^*}{r^*}. \quad (2.50)$$

Agora admitindo a mudança de variável proposta em (2.46):

$$d\rho = \frac{(\rho - 1) dt' d\tau}{\rho r^* dr^*} - \rho d\tau, \quad (2.51)$$

logo

$$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{(\rho - 1) dt'}{\rho r^* dr^*} - \rho, \quad (2.52)$$

como $d(r^*)^2 = 2r^* dr^*$, segue em (2.52):

$$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{2(\rho - 1) dt'}{\rho d(r^*)^2} - \rho, \quad (2.53)$$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{2(\rho - 1) dt'}{d(r^*)^2} - \rho^2 \right). \quad (2.54)$$

A partir da expressão (2.54) determinamos o parâmetro fator de crescimento ν .

$$\nu = 2 \frac{dt'}{d(r^*)^2}. \quad (2.55)$$

Como, pela hipótese, não há perda de matéria para o meio, o volume total dos precipitados é constante no decorrer do tempo. Transformando (2.54) em uma função que representa a variação do volume, utilizando o resultado obtido em (2.55):

$$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3\rho}{\rho^2}(\nu(\rho - 1) - \rho^2) = 0, \quad (2.56)$$

como $3\rho^2 d\rho = d(\rho)^3$

$$\frac{d(\rho)^3}{d\tau} = 3\rho(\nu(\rho - 1) - \rho^2) = 0. \quad (2.57)$$

Em (2.57) a partir da igualdade da direita:

$$3\rho(\nu(\rho - 1) - \rho^2) = 0, \quad (2.58)$$

o interesse é encontrar o valor analítico de ν , logo segue:

$$\nu(\rho - 1) - \rho^2 = 0, \quad (2.59)$$

para o cálculo do ponto crítico, derivamos a equação (2.59)

$$\nu - 2\rho = 0, \quad (2.60)$$

$$\nu = 2\rho. \quad (2.61)$$

Substituindo o resultado encontrado em (2.62) em (2.59), determinamos que o valor do fator de crescimento ν é:

$$\nu = 4. \quad (2.62)$$

Dessa forma, mostramos analiticamente que, para a função distribuição de tamanho de precipitados possuir a propriedade da auto-similaridade o valor do parâmetro $\nu = 4$.

Retornando a equação (2.55), integrando em relação ao tempo adimensional inicial até um tempo hipotético t , temos:

$$\int_0^t d(r^*)^2 = \int_0^t 2 \frac{dt'}{\nu}, \quad (2.63)$$

encontramos:

$$(r^*(t))^2 - (r_0^*)^2 = \frac{2t'}{\nu}. \quad (2.64)$$

A relação encontrada na (2.64), nos mostra de forma analítica, que existe uma relação temporal linear entre o raio crítico inicial e o raio crítico do i -ésimo tempo.

Apesar desses resultados apresentados, ainda não determinamos a função distribuição. Para tanto, utilizando o método de separação de variáveis e considerando as mudanças de variáveis já mencionadas, iremos separar nossa função $f(r, t')$, em um produto de duas novas funções, uma que dependa somente do tempo $T(\tau)$, e a outra, que dependa somente do tamanho das partículas $F(\rho)$. Assim nossa nova função é apresentada:

$$\Phi(\rho, \tau) = F(\rho)T(\tau). \quad (2.65)$$

É importante salientar que $F(\rho)$ é uma função que caracteriza o processo de crescimento competitivo. Essa função deve satisfazer a seguinte condição estatística:

$$\int_0^\infty F(\rho)d\rho = 1 \quad (2.66)$$

ou seja, a área da curva da distribuição tem que ser igual a 1.

Como o interesse do estudo é voltado para o estado estacionário, então, nessas condições, a super-saturação da matriz tende a zero, a quantidade total de soluto é considerada contida apenas nos precipitados, assim:

$$\int_0^{\infty} r^3 \Phi(\rho, \tau) d\rho = k_1, \quad (2.67)$$

onde k_1 é uma constante. Como já dito:

$$\tau = \ln \left(\frac{r^*}{r_0^*} \right)$$

e

$$\rho = \frac{r}{r^*}$$

daí segue:

$$\tau = \ln \left(\frac{r}{r^* \rho} \right)$$

portanto:

$$e^{\tau} = \frac{r}{r_0^* \rho} \Rightarrow r^3 = e^{3\tau} (r_0^*)^3 \rho^3.$$

Substituindo em (2.67):

$$\int_0^{\infty} e^{3\tau} r_0^* \Phi(\rho, \tau) d\rho = k_1, \quad (2.68)$$

como, o raio crítico inicial é uma constante, ele não tem influência para a integral logo, podemos passar essa constante para o outro lado da igualdade, e assim encontramos uma nova constante.

$$\int_0^{\infty} e^{3\tau} \Phi(\rho, \tau) d\rho = k_2, \quad (2.69)$$

para o volume total dos precipitados ser constante em qualquer tempo, é necessário

que:

$$\Phi(\rho, \tau) = F(\rho)e^{-3\tau}, \quad (2.70)$$

essa relação permite afirmar que o número de precipitados diminui no tempo τ , com uma relação exponencial.

Aplicando a equação da continuidade

$$\frac{d\Phi(\rho, \tau)}{d\tau} = -\frac{d}{d\rho} \left(\Phi(\rho, \tau) \frac{d\rho}{d\tau} \right), \quad (2.71)$$

ou seja,

$$\frac{de^{-3\tau}F(\rho)}{d\tau} = -\frac{d}{d\rho} \left(e^{-3\tau}F(\rho) \frac{d\rho}{d\tau} \right), \quad (2.72)$$

chegando em:

$$-3e^{-3\tau}F(\rho) + e^{-3\tau} \frac{d}{d\tau} \left(F(\rho) \right) = -e^{3\tau} \left[\frac{d}{d\rho} \left(F(\rho) \frac{d\rho}{d\tau} \right) \right], \quad (2.73)$$

como dito, estamos interessados no estado estacionário do sistema, logo a forma da função não varia com o tempo, ou seja, $\frac{dF(\rho)}{d\tau} = 0$. Assim, de (2.73) obtemos:

$$3F(\rho) = \left[\frac{d}{d\rho} \left(F(\rho) \frac{d\rho}{d\tau} \right) \right]. \quad (2.74)$$

Para resolver essa equação diferencial, introduzimos a seguinte função auxiliar:

$$G(\rho) = F(\rho) \frac{d\rho}{d\tau}, \quad (2.75)$$

assim em (2.74) temos:

$$\frac{3G(\rho)}{\frac{d\rho}{d\tau}} = \frac{dG(\rho)}{d\rho}, \quad (2.76)$$

sendo que a solução dessa equação diferencial é:

$$G(\rho) = K \exp \int_0^\rho \frac{3}{\frac{d\rho}{d\tau}}. \quad (2.77)$$

Voltando a função original $F\rho$, e utilizando os resultados encontrados nas equações (2.54) e (2.55) para $\frac{d\rho}{d\tau}$:

$$F(\rho) = \frac{K\rho}{\nu(\rho-1) - \rho^2} \exp \int_0^\rho \frac{3\rho}{\nu(\rho-1) - \rho^2} d\rho. \quad (2.78)$$

Sendo que K é uma constante. O valor para K , é encontrado através da equação 2.65. O valor que foi obtido para essa constante, através de simulação numérica, é três, ou seja $K = 3$.

Assim, finalmente, podemos construir a função distribuição de tamanho dos precipitados auto-similar:

$$F(\rho) = \frac{3\rho}{\nu(\rho-1) - \rho^2} \exp \int_0^\rho \frac{3\rho}{\nu(\rho-1) - \rho^2} d\rho. \quad (2.79)$$

A partir da função distribuição, simulamos vários valores para ν , tais resultados estão representados na figura 2.3. É visível na figura, que para cada valor de ν existe uma função distribuição de tamanho. Porém, cabe ressaltar, que somente a curva com $\nu = 4$ tem a propriedade da auto-similaridade, as outras curvas no decorrer do tempo irão se modificar até atingir à forma auto-similar.

2.4 Comparação entre os resultados da reação e a difusão

O crescimento competitivo controlado pela difusão, consiste do deslocamento de átomos de soluto pela interface, do precipitado que diluí para o precipitado que absorve esses átomos.

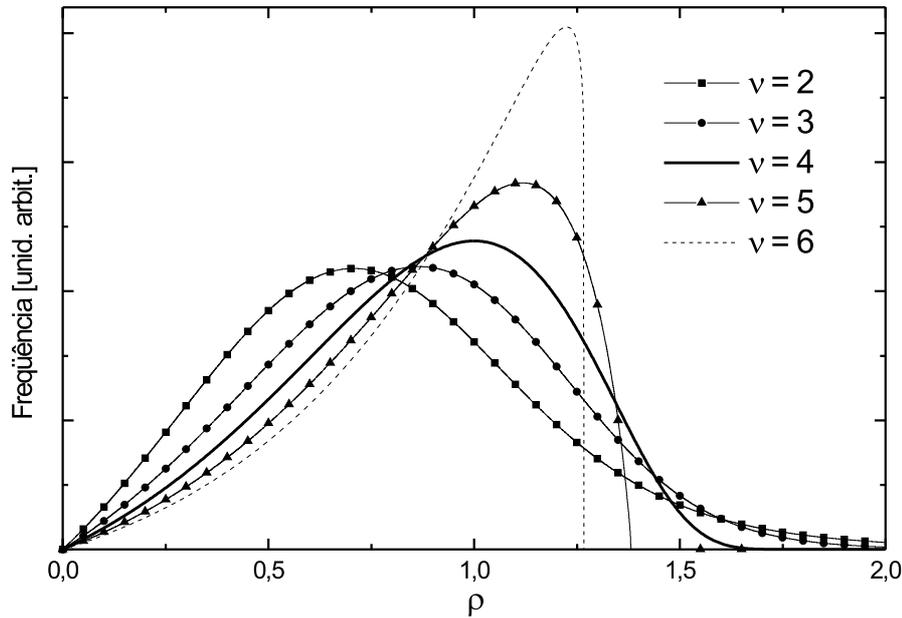


Figura 2.3: Forma da função distribuição de tamanho para os diferentes valores de ν .

Esse processo já foi estudado por vários autores, e os resultados estão consolidados. Entre os vários modelos propostos pela literatura, a comparação feita aqui, será ao modelo proposto na referência [8]. Escolhemos esse modelo, pois além de ter resultados sólidos, possui as mesmas hipóteses consideradas na seção 2.1.

O processo competitivo controlado pela difusão é descrito pelo modelo LSW. Para a hipótese da conservação da matéria, é utilizada a equação da continuidade. E de forma análoga ao processo controlado pela reação na interface, quando $t \rightarrow \infty$ temos o seguinte modelo:

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{Z}{R_i} \left(\frac{1}{R^*} - \frac{1}{R_i} \right). \quad (2.80)$$

Utilizando as seguintes mudanças de variáveis:

a) variável adimensional de tamanho

$$u_i = \frac{R_i}{R(t)}; \quad (2.81)$$

b) variável adimensional de tempo

$$\tau = 3 \ln \left(\frac{R(t)}{R_0} \right), \quad (2.82)$$

e definindo o parâmetro do fator de crescimento (ν):

$$\nu = \frac{3Zdt}{dR^3}, \quad (2.83)$$

foi determinado:

$$\frac{d\mu}{d\tau} = \frac{1}{3\mu^2} [\nu(\mu - 1) - \mu^3]. \quad (2.84)$$

A partir da equação (2.83) foi determinado que o valor do fator de crescimento ν para o sistema ter a forma auto-similar é *6,75*. E a partir da equação (2.84) é determinado que a dependência linear do tempo é com R^3 . Esses dois resultados diferem dos resultados encontrados no processo controlado por reação na interface, que são respectivamente: $\nu = 4$ e a dependência linear é com R^2 .

Com esses resultados, e com desenvolvimento matemático análogo ao apresentado para a resolução do processo controlado por reação na interface, foi determinada a função distribuição:

$$F(\mu) = \frac{3\mu^2}{\nu(\mu - 1) - \mu^3} \exp \left(\int_0^\mu \frac{3\mu^2}{\nu(\mu - 1) - \mu^3} d\mu \right). \quad (2.85)$$

A figura 2.4 mostra as DTP's auto-similares para os processos controlados pela difusão e pela reação na interface. Notamos que a DTP para a reação é mais larga e apresenta raio médio menor que a DTP da difusão. Ainda sobre as duas figuras podemos afirmar que ambas tem área igual a um, conforme previsto na teoria pela condição dada na equação (2.66).

Uma última análise que podemos realizar diz respeito ao raio crítico. A teoria diz que o raio crítico para um processo controlado pela difusão é igual ao raio médio, ou seja:

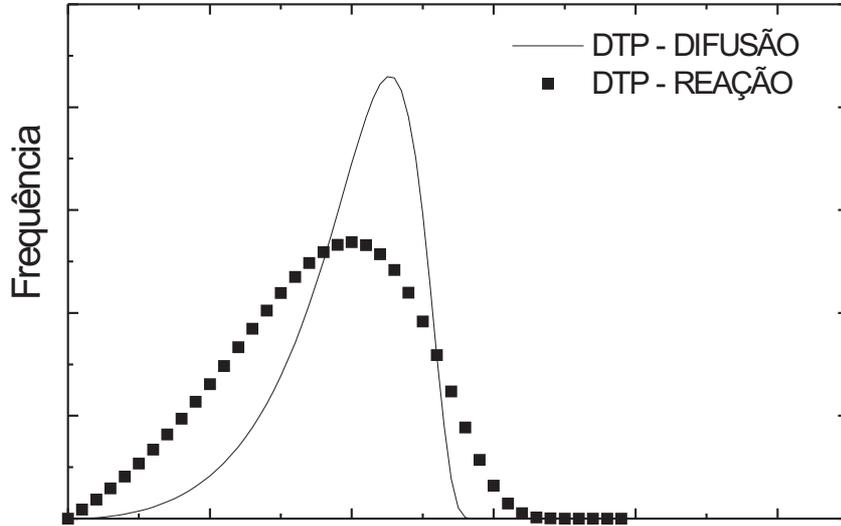


Figura 2.4: Comparação entre as DTP's controlados pelo processo de difusão e reação na interface.

$$R^* = \bar{R}. \quad (2.86)$$

Mas, no processo controlado pela reação na interface reescrevendo o modelo proposto na equação (2.41) da seguinte forma:

$$\frac{d(r^3)}{dt'} = \frac{3r^2 dr}{dt'} = 3r^2 \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r_i} \right), \quad (2.87)$$

ou ainda:

$$\frac{d(r^3)}{dt'} = 3r^2 \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r_i} \right), \quad (2.88)$$

como a variação do volume por hipótese é nula temos em (2.88):

$$0 = \left(\frac{\sum r_i^2}{r^*} - \sum r_i \right). \quad (2.89)$$

Da onde determinamos que:

$$r^* = \frac{\sum r_i^2}{\sum r_i}. \quad (2.90)$$

Após várias simulações realizadas, verificamos que para uma função auto-similar, o valor para a relação entre os somatórios apresentados acima é constante no decorrer do processo e igual a 9/8, assim temos:

$$r^* = \frac{\sum r_i^2}{\sum r_i} = \frac{9}{8} \bar{r}, \quad (2.91)$$

ou ainda,

$$r^* = \frac{9}{8} \bar{r}. \quad (2.92)$$

O valor dado na equação (2.92) é encontrado em diversas referências. Mas nenhuma das referências bibliográficas, utilizadas nesse trabalho, faz uma demonstração formal desse valor.

3 MÉTODO NUMÉRICO

No capítulo anterior, a preocupação foi encontrar um modelo matemático formal que descrevesse a evolução dos raios dos precipitados de uma dada distribuição. A função distribuição foi desenvolvida a partir da taxa de crescimento proposta pela equação (2.41). Como a parte experimental desse trabalho requer recursos financeiros elevados, não é conveniente realizar experimentos sem antes ter um indicativo que garanta a veracidade do modelo. Logo, a simulação numérica torna-se indispensável nesse estudo. A simulação se baseia na evolução da taxa de crescimento dos precipitados. Ao final, é realizada a contagem de frequência dos precipitados, a qual nos dá a estatística do modelo.

É importante salientar que para o desenvolvimento numérico, as hipóteses requeridas para a solução analítica são mantidas, ou seja, os precipitados são esféricos e estão inseridos em uma matriz infinita, e não há perda de soluto no sistema; consideramos ainda que a distribuição de precipitados na matriz encontra-se de forma dispersa, de tal forma que não há interação direta entre os precipitados, mas sim destes com um campo médio de soluto; e por fim, a concentração de soluto é suposta pequena, enquanto que a difusividade é alta.

Através da simulação numérica encontramos o valor do raio do i -ésimo precipitado (r_i), a partir da aplicação da taxa de crescimento nesse precipitado em um tempo anterior r_{i-1} . Esse procedimento será realizado sucessivas vezes, até o tempo final da evolução ser atingido.

A figura 3.1 mostra de forma resumida o diagrama de blocos. Inicialmente devemos informar os valores de entrada, para dessa forma o programa gerar a função inicial a qual servirá de entrada para o programa que irá desenvolver a taxa de crescimento. Observa-se que até a terceira etapa o programa produz a distribuição inicial, e depois tendo como entrada esse programa, será realizado a taxa de crescimento, onde será calculado o raio médio, crítico o passo temporal e

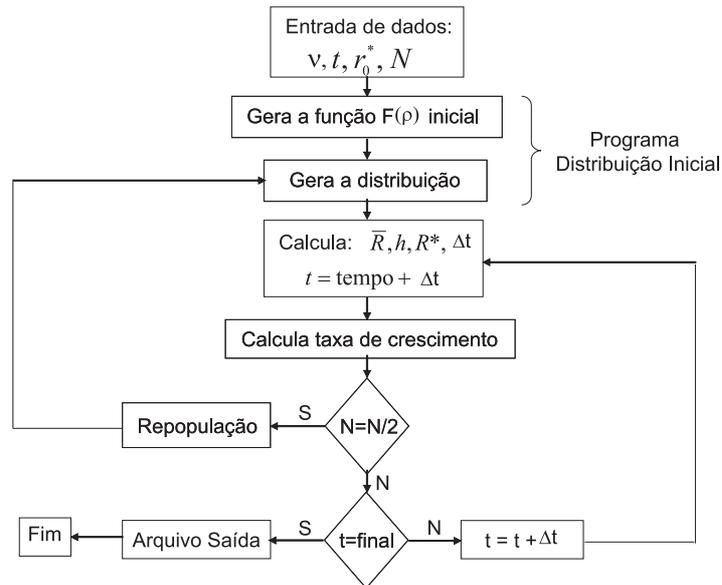


Figura 3.1: Diagrama de blocos que descreve o programa realizado nessa dissertação.

o incremento de tempo em cada passo. Ainda, quando necessário o programa fará a repopulação. Esse processo se dará até que o programa atinja o tempo final de simulação, estipulado pelo usuário.

Esse programa foi implementado em uma linguagem C. Efetuamos essa escolha pelo fato do software possuir liberdade de intervenção no sistema operacional dos computadores, assim proporcionando maior velocidade de processamento. E os gráficos foram construídos no programa “ORIGIN 5.0”.

A seção 3.1 faz uma discussão sobre a geração do vetor distribuição inicial. Já na seção 3.2, discutimos a evolução do programa, como a taxa de crescimento é aplicável ao nosso programa. Na seção 3.3, é realizado uma análise do erro e da convergência do programa.

3.1 Distribuição inicial

Para a simulação numérica, necessitamos de uma distribuição inicial. O programa desenvolvido para a distribuição inicial, requer como dado de entrada

o valor do raio crítico inicial, a quantidade (N) de precipitados que a distribuição inicial deve ter e o parâmetro ν . Como mostrado no capítulo 2, o valor da taxa de crescimento é dada pela equação (2.62), ou seja, $\nu = 4$. Esse valor é utilizado pelo programa na formação da distribuição inicial, pois ele irá determinar a forma inicial da distribuição. E como saída teremos um vetor, crescente, dos raios de uma distribuição, a qual tomaremos como sendo a distribuição inicial. Este vetor será um arquivo gravado no disco rígido do micro-computador, e será utilizado no próximo programa, o qual fará uma análise sobre a evolução do sistema.

O programa irá construir um vetor R_k com N valores, os quais corresponderão aos raios dos precipitados. Quando feita a contagem do vetor R_k a curva resultante deverá assumir a forma da função $F(\rho_i)$ dada pela equação (2.79), onde $0 < \rho_i \leq 2$.

Arbitrando o número de intervalos, entre zero e dois, em 100. Teremos que o tamanho de cada intervalo ($\Delta\rho$) será:

$$\Delta\rho_i = \frac{2}{100}. \quad (3.1)$$

Seja ainda:

$$\sum_1^{100} (F(\rho_i)) = Q \quad (3.2)$$

e

$$q_i = \frac{F(\rho_{i+1}) + F(\rho_i)}{2} \frac{N}{Q} \quad (3.3)$$

onde q_i é a quantidade de intervalos entre ρ_i e ρ_{i+1} .

Desta forma definimos:

$$\delta\rho_i = \frac{|\rho_{i+1} - \rho_i|}{q_i} \quad (3.4)$$

onde $\delta\rho_i$ é um subintervalo de $\Delta\rho$. Assim:

$$\Delta\rho_i = \delta\rho_i q_i. \quad (3.5)$$

Para $i = 100$ temos que $q_{100} = F(\rho_{100}) \frac{N}{Q}$. Definindo uma variável auxiliar $\alpha_{j,i}$, onde o índice j indica δ e o índice i refere-se a Δ , então teremos que:

$$R_k = \alpha_{j,i} \quad (3.6)$$

com $\alpha_{1,i} = \rho_i$, sendo assim:

$$\alpha_{j+1,i} = \alpha_{j,i} + \delta\rho_i. \quad (3.7)$$

Quando $\alpha_{j+1,i} = q_{i+1}$ então $i = i + 1$. Esse processo se repete até $i = 100$.

Se $k < N$ faz-se $N = N + 1$ e o processo se repete, esse artifício permite que a quantidade de entrada dos precipitados seja igual a quantidade de saída e o arquivo de saída do vetor R_i será sempre crescente.

Os gráficos que serão apresentados a seguir estão em escala adimensional, por esse fato, não relatamos unidades em suas escalas.

A figura 3.2 apresenta uma distribuição inicial, calculada numericamente, conforme a seção 3.1. Essa curva foi gerada com cinco mil precipitados e o raio crítico de um nanometro. Além disso, essa distribuição foi gerada a partir da equação (2.79), e com parâmetro de crescimento $\nu = 4$. Essa é a distribuição que tomaremos como condição inicial para efetuar as simulações.

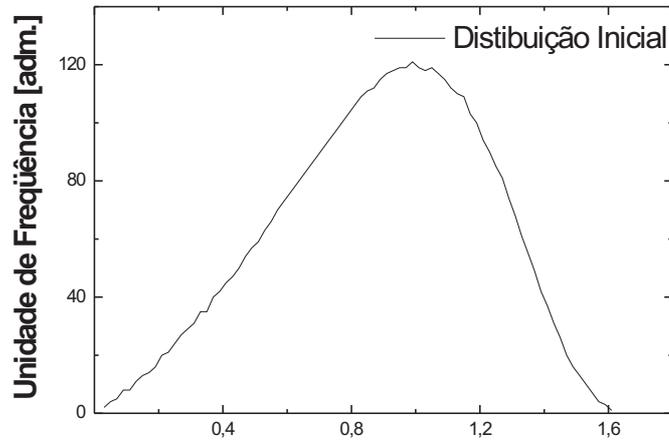


Figura 3.2: Distribuição inicial desenvolvida numericamente.

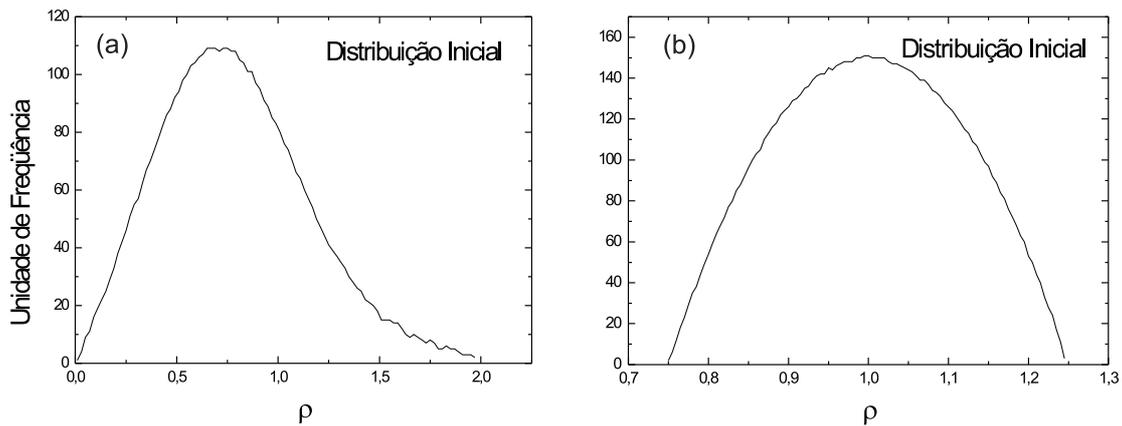


Figura 3.3: (a) Distribuição inicial com $\nu = 2$; (b) Distribuição inicial a partir de uma função quadrática.

A distribuição inicial mostrada na figura 3.2, é uma distribuição que se adapta a forma auto-similar, porém, podemos encontrar as mais variadas formas de distribuição inicial. A figura 3.3(a) é uma distribuição inicial, também gerada numericamente, que possui um fator $\nu = 2$ e obedece a lei dada pela equação (2.79). Já na figura 3.3(b), temos uma distribuição inicial gerada por uma função quadrática. Em ambos os casos o distribuição foi gerada com cinco mil precipitados, e o raio crítico é de 1 nanometro.

3.2 Evolução do sistema

A seção anterior mostrou o programa desenvolvido para a obtenção de uma distribuição inicial. O estudo agora volta-se a evolução desse sistema. Essa seção se preocupará com a aplicação da taxa de crescimento na distribuição inicial.

Admitindo a distribuição inicial desenvolvida pelo programa anterior, os precipitados com tamanho de raio inferior ao raio crítico irão se diluir, enquanto que os outros irão aumentar em virtude do material de soluto depositado na matriz pela eliminação dos precipitados menores, conforme descrito na reação. O programa desenvolvido nesse estudo, prevê a eliminação de apenas um precipitado a cada passo temporal, ou seja, apenas o precipitado de raio mínimo é eliminado a cada passo temporal, e após a eliminação desse precipitado, um novo raio crítico é calculado. Seguindo esse raciocínio, afirmamos que o passo temporal tem valor diferente a cada aplicação da taxa de crescimento, pois o tempo gasto para a eliminação do menor precipitado sempre será diferente.

Após encontrado o passo temporal, a próxima etapa é aplicar a taxa de crescimento. Como a taxa de crescimento é dada por uma equação diferencial, utilizamos o método de Runge-Kutta para determinar a evolução do sistema.

Esse programa requer como entrada o tempo de simulação, ou seja, o tempo em que a dada distribuição inicial será submetida ao processo competitivo. Também como entrada devemos fornecer o valor do raio crítico inicial. Como saída teremos um vetor que nos fornece a quantidade de precipitados existente no sistema, no final do tempo dado, e seus respectivos raios. Como informações auxiliares, facilmente obtemos o tamanho do raio médio final e do raio crítico final.

Na seção 3.2.1 é apresentado o método numérico utilizado nessa simulação, mostramos como o método se ajusta ao modelo proposto. Na seção 3.2.2 é realizada a discussão sobre a variável temporal, como a encontramos o seu valor em

cada passo. Na seção 3.2.3 é discutido o artifício da re-população, o qual é de grande importância, pois acelera o processamento do programa.

3.2.1 Aplicação do método de Runge-Kutta

A equação (2.41) é a taxa de crescimento desenvolvida nesse trabalho. A partir da resolução desta equação podemos identificar o desenvolvimento do sistema. Porém essa equação diferencial ordinária é de difícil solução analítica. Logo, para buscar a solução, aplicamos o método numérico de Runge-Kutta de segunda ordem.

A escolha desse método deve-se ao fato da facilidade encontrada em implementá-lo ao nosso problema, e por trazer resultados satisfatórios. Além disso, podemos dizer que é um método bastante usual e conhecido na literatura, mostrando bons resultados quanto a estabilidade e erro.

O método de Runge-Kutta é dada pela seguinte equação:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{2}(k_1 + k_2), \quad (3.8)$$

onde:

$$k_1 = hf(x_n, y_n)$$

$$k_2 = hf(x_{n+1}, y_n + k_1).$$

Nas equações acima o índice n representa o tempo atual enquanto que o índice $n+1$ representa tempo atual mais um incremento de tempo. E a constante h refere-se ao tamanho do passo. Notemos que essa constante varia a cada eliminação de um precipitado.

Reescrevendo a equação (3.8) de tal forma a ajustar a taxa de crescimento mostrada em (2.41), temos:

$$r_{n+1} = r_n + \frac{1}{2} \left\{ h \left[\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r_n} \right] + h \left[\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r_n + h \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r_n} \right)} \right] \right\}, \quad (3.9)$$

essa taxa de crescimento é aplicada a todos os raios da distribuição e assim determina-se um novo vetor dos raios para o tempo seguinte.

Assim como determinado na equação (2.92) o valor do raio crítico (r^*) é o valor do raio médio no dado tempo multiplicado pela constante $9/8$. Lembrando que esse valor de $9/8$ foi determinado de tal forma a atingirmos a função auto-similar.

Para a taxa de crescimento ser aplicável, ainda falta determinar o valor de h , o qual se trata do incremento de tempo.

3.2.2 Variável temporal

O programa desenvolvido tem o intuito de eliminar um precipitado a cada passo temporal, para isso devemos determinar o valor de h na equação (3.9), de tal forma que o menor raio do vetor distribuição seja eliminado.

A primeira preocupação, se refere ao fato de encontrar o raio mínimo no vetor distribuição. Como mostrado na seção 3.1, o vetor distribuição sempre será crescente, logo o menor raio da distribuição encontra-se na posição 1 do vetor. Iremos determinar esse raio como r_{min} .

Como o r_{min} deve ser eliminado ao final do passo, é natural pensar que $r_{min(i+1)} = 0$. Logo, reescrevendo a equação (3.9), temos:

$$0 = r_{min(n)} + \frac{1}{2} \left\{ h \left[\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r_{min(n)}} \right] + h \left[\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r_{min(n)} + h \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r_{min(n)}} \right)} \right] \right\}. \quad (3.10)$$

Como no dado tempo, temos os valores de raio mínimo e do raio crítico, podemos encontrar o valor de h . Para tanto devemos isolar h na equação (3.10). A solução possível para h é:

$$h = \frac{\left(-4r_{min} + 4r^* - 2\sqrt{(-2r^*r_{min} + 2(r^*)^2)} \right) r_{min}^2 r^*}{2((r^*)^2 + 2r_{min}^2 - 3r^*r_{min})}. \quad (3.11)$$

Assim determinamos o tamanho de cada passa temporal, a fim de eliminar um precipitado a cada aplicação da taxa de crescimento. Finalmente podemos resolver a equação (3.9), e determinar o vetor para o tempo seguinte.

3.2.3 Repopulação

Da forma que o programa foi desenvolvido, a cada passo é eliminado um precipitado. Em algumas simulações em um tempo baixo o número de precipitados é pequeno, prejudicando a análise do problema. Para contornar essa dificuldade, o programa realiza a repopulação do vetor de precipitados. Quando a população de precipitados atingir número igual à metade do número inicial, o programa faz a repopulação. No instante da repopulação, o programa determina o raio médio, e em seguida o raio crítico. O programa realiza a média entre os precipitados que ainda estão no sistema, e partir do resultado dessa média encontramos um novo precipitado. Sempre devemos tomar cuidado para que o programa não crie dois precipitados com o mesmo tamanho, para tanto o mesmo teste utilizado no programa da distribuição inicial será realizado aqui. Dessa forma o programa desenvolve uma nova distribuição com o mesmo número de precipitados que havia no início do processo, porém com raio crítico e médio diferentes, pois esses terão o mesmo valor que tinham antes da repopulação.

A repopulação será feita quantas vezes necessária, dessa forma, conseguimos chegar ao tempo estimado para a simulação, com um número de dados satisfatório para a análise.

Quando o programa atingir o tempo dado como entrada, a simulação chega ao fim. O programa grava um arquivo de saída no disco rígido do microcomputador. Esse arquivo apresenta o vetor que relaciona o tamanho do raio dos precipitados após a simulação com a frequência dos mesmos.

Os gráficos da evolução do sistema serão discutidos no capítulo seguinte, onde serão analisados a propriedade da auto-similaridade da função, a evolução do

raio crítico no decorrer do tempo, e a convergência de qualquer distribuição inicial para a forma auto-similar.

3.3 Erro numérico

Ao realizar um estudo numérico, a primeira preocupação que devemos ter em mente se refere ao erro. Existem várias formas de erros, como o de truncamento ou o de arredondamento, que podem prejudicar o resultado encontrado. Devemos ter atenção também, para uma precisão extrema do método, pois essa, pode não trazer um custo benefício satisfatório quando compararmos a exatidão do método com a velocidade do mesmo. Em vista do exposto acima, essa seção visa o cálculo do termo principal do erro local de truncamento.

Cabe salientar, que esse estudo será realizado apenas para o método desenvolvido para a aplicação da taxa de crescimento, pois, a distribuição inicial pode ser qualquer uma, já que em casos reais não temos uma forma definida, e o método para encontrar o tamanho do passo temporal, é desenvolvido de maneira a ter solução exata.

O cálculo do erro local de truncamento para o método de Runge-Kutta de segunda ordem, já foi bastante explorado pela literatura, e o resultado obtido é um erro na ordem três. Apesar disso, nesse trabalho mostraremos esse cálculo, com a finalidade de complementar o estudo. Além disso, nesse estudo podemos mostrar como é utilizado o polinômio interpolador de grau um, o qual será útil no cálculo da consistência do método numérico.

Para determinar o termo principal do erro local de truncamento, é estabelecida a relação entre o método de Runge-Kutta de segunda ordem com a série de Taylor com resto. Então admitindo que o método de Runge-Kutta de segunda ordem é dado pela seguinte equação:

$$y_{n+1} = y_n + h \frac{f(x_n, y_n) + f(x_{n+1}, y_n + hf(x_n, y_n))}{2}. \quad (3.12)$$

Seja uma função $y(x)$, que possui $k + 1$ derivadas contínuas em um intervalo aberto que contém x e a , então a série de Taylor é definida da seguinte forma:

$$y(x) = y(a) + y'(a)(x - a) + \frac{y''(a)}{2!}(x - a)^2 + \dots + \frac{y^{(k+1)}(c)}{(k + 1)!}(x - a)^{k+1}, \quad (3.13)$$

onde c é um ponto qualquer entre a e x . Admitindo $k=2$, $a = x_n$ e $x = x_{n+1} = x_n + h$, a equação 3.13 pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$y(x_{n+1}) = y(x_n) + y'(x_n)(x_{n+1} - x_n) + \frac{y''(x_n)}{2!}(x_{n+1} - x_n)^2 + \frac{y'''(c)}{(3)!}(x_{n+1} - x_n)^3, \quad (3.14)$$

da onde segue:

$$y_{n+1} = y_n + hf(x_n, y_n) + \frac{h^2}{2!} \frac{d}{dx} f(x_n, y_n) + \frac{y'''(c)}{(3)!} h^3. \quad (3.15)$$

Para resolver a derivada segunda utilizamos o polinômio interpolador de grau um, conforme segue:

$$p(x) = f(x_1) \frac{x - x_2}{x_1 - x_2} + f(x_2) \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}, \quad (3.16)$$

da onde segue:

$$p'(x) = f(x_1) \frac{1}{x_1 - x_2} + f(x_2) \frac{1}{x_2 - x_1}$$

admitindo que $x_2 - x_1 = h$, temos:

$$p'(x) = \frac{1}{h}(f(x_2) - f(x_1)),$$

assim finalmente chegamos na seguinte relação:

$$\frac{d}{dx}(f(x_n, y_n)) \sim \frac{1}{h}[f(x_{n+1}, y_{n+1}) - f(x_n, y_n)]. \quad (3.17)$$

Aplicando este resultado em (3.15), temos:

$$y_{n+1} = y_n + hf(x_n, y_n) + \frac{h^2}{2} \frac{1}{h} [f(x_{n+1}, y_n + hf(x_n, y_n)) - f(x_n, y_n)] + \frac{y'''(c)}{(3)!} h^3, \quad (3.18)$$

da onde segue:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{2} f(x_n, y_n) + \frac{h}{2} [f(x_{n+1}, y_n + hf(x_n, y_n))] + \frac{y'''(c)}{(3)!} h^3. \quad (3.19)$$

Podemos observar que a equação (3.12) é igual a equação apresentada em (3.19) com exceção da terceira derivada, logo podemos afirmar que o termo da terceira derivada é o termo principal do erro local de truncamento, e assim temos que o método de Runge-Kutta de segunda ordem tem erro de ordem três, ou ainda, $O(3)$.

O estudo que necessário ainda, refere-se a convergência do método. Esse estudo, em geral, é de difícil análise, porém o teorema proposto por Lax, conforme a referência [5], facilita tal estudo.

TEOREMA DE LAX (sobre equivalência):

Para que um método seja convergente é necessário e suficiente que ele seja consistente e estável.

Então pelo teorema apresentado acima, para mostrarmos a convergência do método é suficiente mostrar a estabilidade e a consistência, sendo que:

- i) **Consistência:** O método é dito consistente se $\lim_{h \rightarrow 0} ELT = 0$, onde ELT é o erro local de truncamento.
- ii) **Estabilidade:** O método é dito estável se o erro para o passo posterior não crescer.

As seções a seguir irão mostrar que o método satisfaz a consistência e a estabilidade.

3.3.1 Prova da consistência do método:

O método numérico encontrado através da aplicação de Runge-Kutta de segunda ordem é:

$$r_{n+1} = r_n + \frac{h}{2} \left(2K - \frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_n + h(K - \frac{1}{r_n})} \right), \quad (3.20)$$

onde, $K = 1/r^*$. Admitimos $K = 1/r^*$ uma constante, pois a cada passo temporal, o raio crítico é calculado, e assim até o término do passo ele é o mesmo valor, ou seja, uma constante.

O erro local de truncamento é dado, conforme a equação (3.19), pela derivada terceira. Assim devemos calcular o valor da derivada terceira do método. Como a derivada segunda já foi calculada e apresentada em (3.17), calculamos a derivada da equação (3.17), para assim obtermos a derivada terceira:

$$y'''(c) = \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{h} \left(f(x_{n+1}, y_{n+1}) - f(x_n, y_n) \right) \right], \quad (3.21)$$

da onde segue:

$$y'''(c) = \frac{d}{dx} \frac{1}{h} \left[\left(f(x_{n+1}, y_{n+1}) \right) - \left(f(x_n, y_n) \right) \right], \quad (3.22)$$

sendo que a segunda parte da equação já foi resolvida e apresentada em (3.17).

Utilizando o polinômio interpolador de grau um temos que:

$$y'''(c) = \frac{1}{h^2} \left(f(x_{n+2}, y_{n+2}) - f(x_{n+1}, y_{n+1}) \right) - \frac{1}{h^2} \left(f(x_{n+1}, y_{n+1}) - f(x_n, y_n) \right), \quad (3.23)$$

que resulta em:

$$y'''(c) = \frac{1}{h^2} \left(f(x_{n+2}, y_{n+2}) - 2f(x_{n+1}, y_{n+1}) + f(x_n, y_n) \right). \quad (3.24)$$

Como:

$$f(x_{n+1}, y_{n+1}) = f(x_{n+1}, y_n) + hf(x_n, y_n)$$

temos que:

$$f(x_{n+2}, y_{n+2}) = f(x_{n+2}, y_n) + hf(x_{n+1}, y_{n+1}) = f(x_{n+2}, y_n + hf(x_{n+1}, y_n + hf(x_n, y_n))).$$

Assim determinamos:

$$y'''(c) \sim \frac{1}{h^2}[au_1 - 2au_2 + au_3] \quad (3.25)$$

onde:

$$au_1 = f(x_{n+2}, y_n + hf(x_{n+1}, y_n + hf(x_n, y_n))),$$

$$au_2 = f(x_{n+1}, y_n + hf(x_n, y_n))$$

e

$$au_3 = f(x_n, y_n).$$

Transcrevendo para o método numérico proposto temos:

$$f(x_n, y_n) = r_{n0}, \quad (3.26)$$

onde r_{n0} é o valor inicial do raio,

$$f(x_{n+1}, y_{n+1}) = 2K - \frac{1}{r_{n0} + h(K - \frac{1}{r_{n0}})}. \quad (3.27)$$

Sendo:

$$a = 2K - \frac{1}{r_{n0}} - \frac{1}{r_{n0} + h(K - \frac{1}{r_{n0}})},$$

e

$$b = h \left(K - \frac{1}{2K - \frac{1}{r_{n0}} - \frac{1}{r_{n0} + h(K - \frac{1}{r_{n0}})}} \right),$$

temos que:

$$f(x_{n+2}, y_{n+2}) = 2K - \frac{1}{a} - \frac{1}{a+b}. \quad (3.28)$$

Iremos considerar agora, o limite da derivada terceira quando $h \rightarrow 0$. Para facilitar a análise, iremos fazer o estudo de cada termo individual, uma vez que o limite da soma de funções é a soma dos limites. Assim, a partir de (3.19) e (3.25) temos:

$$\lim_{h \rightarrow 0} ELLT = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h^2} (au_1 - 2au_2 + au_3) = \frac{1}{h^2} (\lim_{h \rightarrow 0} au_1 - 2 \lim_{h \rightarrow 0} au_2 + \lim_{h \rightarrow 0} au_3) \frac{h^3}{3!}. \quad (3.29)$$

Calculando cada limite, aplicando os resultados encontrados nas equações (3.28), (3.27) e (3.26), temos:

$$\lim_{h \rightarrow 0} au_1 = 2K - \frac{1}{2K - \frac{1}{r_{n0}} - \frac{1}{r_{n0}}} - \frac{1}{2K - \frac{1}{r_{n0}} - \frac{1}{r_{n0}}} = C1, \quad (3.30)$$

$$\lim_{h \rightarrow 0} au_2 = 2K - \frac{1}{r_{n0}} - \frac{1}{r_{n0}} = C2, \quad (3.31)$$

$$\lim_{h \rightarrow 0} au_3 = C3, \quad (3.32)$$

Dessa forma, a partir das equações (3.30), (3.31) e (3.32), a equação (3.29) fica:

$$\lim_{h \rightarrow 0} ELT = \frac{1}{h^2} \frac{h^3}{3!} (C1 - 2C2 + C3) = 0. \quad (3.33)$$

Finalmente, a partir da equação (3.33) podemos afirmar que o método é consistente, pois a partir dessa equação notamos que erro de truncamento tende a zero quando o passo h tender a zero.

3.3.2 Prova da estabilidade do método:

Seja a equação diferencial

$$\frac{dr}{dt} = K - \frac{1}{r},$$

onde, $K = 1/r^*$, cuja solução é dada pelo método numérico:

$$r_{n+1} = r_n + \frac{h}{2} \left[2K - \frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_n + h(K - \frac{1}{r_n})} \right],$$

onde, r_n representa o tamanho do raio do precipitado no tempo n , enquanto que r_{n+1} representa o tamanho do raio do precipitado no tempo $n + 1$.

Para termos confiança no programa e saber se ele realmente não aumenta o erro em cada passo, devemos realizar um estudo para verificar se o método é estável.

Admitindo:

$$\frac{r_{n+1}}{r_n} = 1 + \frac{h}{2r_n} \left[2K - \frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_n + h(K - \frac{1}{r_n})} \right],$$

agora, definindo G tal que:

$$G = 1 + \frac{h}{2r_n} \left[2K - \frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_n + h(K - \frac{1}{r_n})} \right],$$

então o sistema é dito estável se $|G| < 1$.

Dessa forma, temos que:

$$G = \frac{r_{n+1}}{r_n} = 1 + \frac{h}{2r_n} \left[2K - \frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_n + h(K - \frac{1}{r_n})} \right]. \quad (3.34)$$

Aplicando a função modular obtemos:

$$-2 < \frac{Kh}{r_n} - \frac{h}{2r_n} - \frac{h}{2r_n^2 + 2hKr_n - 2h}, \quad (3.35)$$

e

$$\frac{Kh}{r_n} - \frac{h}{2r_n} - \frac{h}{2r_n^2 + 2hKr_n - 2h} < 0. \quad (3.36)$$

Por definição temos que: $K > 0$, pois o raio crítico é sempre maior que zero, uma vez que é absurdo pensar em raio negativo; $r_n > 0$ pela mesma justificativa dada para o raio crítico; e $h > 0$, pois se trata de passo temporal, e também é um absurdo pensar em tempo negativo.

Iremos encontrar o intervalo de valores que h poderá assumir, de tal forma que o sistema seja estável, a partir da equação (3.36). Sendo assim temos:

$$\frac{h}{2r_n} \left[2K - \frac{1}{r_n} - \frac{r_n}{r_n^2 + hKr_n - h} \right] < 0. \quad (3.37)$$

Como $h/2r_n > 0$ então para a condição dada em (3.37) ser satisfeita, devemos ter:

$$2K - \frac{1}{r_n} - \frac{r_n}{r_n^2 + hKr_n - h} < 0. \quad (3.38)$$

Admitindo que $Kr_n - 1 > 0$ então os denominadores da equação (3.38) são positivos,

logo podemos efetuar o mínimo múltiplo comum, como segue:

$$2Kr_n(r_n^2 + hKr_n - h) - r_n^2 - hKr_n + h - r_n^2 < 0$$

$$2Kr_n^3 + 2hK^2r_n^2 - 2hKr_n - r_n^2 - hKr_n + h - r_n^2 < 0),$$

como definido, K e r_n são maiores à zero, logo:

$$2hK^2r_n^2 - 3hKr_n - 2r_n^2 + h < 2Kr_n^3 + 2hK^2r_n^2 - 3hKr_n - 2r_n^2 + h < 0).$$

Assim temos que:

$$h(2K^2r_n^2 - 3Kr_n + 1) - 2r_n^2 < 0. \quad (3.39)$$

Logo, determinamos a seguinte relação:

$$h < \frac{2r_n^2}{(2K^2r_n^2 - 3Kr_n + 1)}. \quad (3.40)$$

Agora iremos admitir que $Kr_n - 1 < 0$. Se $r_n^2 + h(Kr_n - 1) > 0$, então os denominadores ainda são positivos, logo, fazendo análise igual ao caso anterior, teremos:

$$h(2K^2r_n^2 - 3Kr_n + 1) - 2r_n^2 < 0. \quad (3.41)$$

Neste caso temos que $(2K^2r_n^2 - 3Kr_n + 1) > 0$ no intervalo compreendido entre $0 < Kr_n < 1/2$. E assim temos que:

$$h < \frac{2r_n^2}{(2K^2r_n^2 - 3Kr_n + 1)}. \quad (3.42)$$

Ainda assumindo que $Kr_n - 1 < 0$, porém, quando $r_n^2 + h(Kr_n - 1) < 0$.
Nessa situação

$$2r_n^2 + 2hKr_n - 2h < 0.$$

Com a finalidade de calcular o mínimo múltiplo comum, iremos multiplicar o numerador e o denominador que contém essa expressão pela constante -1 . Logo o sistema ficará da seguinte forma:

$$2K - \frac{1}{r_n} + \frac{r_n}{(-r_n^2 + hKr_n - h)} < 0. \quad (3.43)$$

Desenvolvendo essa equação:

$$-2Kr_n(r_n^2 + hKr_n - h) + r_n^2 + hKr_n - h + r_n^2 < 0$$

$$-2Kr_n^3 - 2hK^2r_n^2 + 2hKr_n + 2r_n^2 + hKr_n - h < 0),$$

pela definição os valores que K e r_n assumem são maiores que zero, logo:

$$-2Kr_n^3 - 2hK^2r_n^2 + 3hKr_n - h < -2Kr_n^3 - 2hK^2r_n^2 + 3hKr_n + 2r_n^2 - h < 0).$$

Assim temos que:

$$-h(2K^2r_n^2 - 3Kr_n + 1) - 2Kr_n^3 < 0. \quad (3.44)$$

Se $1/2 < Kr_n < 1$ o produto $-h(2K^2r_n^2 - 3Kr_n + 1)$ será positivo. Dessa forma a desigualdade será satisfeita quando:

$$h < \frac{2Kr_n^3}{(2K^2r_n^2 - 3Kr_n + 1)}. \quad (3.45)$$

Então com a condição de existência de h e com os resultados encontrados nas equações (3.40), (3.42) e (3.45), temos que o sistema é estável nos seguintes intervalos:

$$0 < h < \frac{2r_n^2}{(2K^2r_n^2 - 3Kr_n + 1)} \quad (3.46)$$

quando $Kr_n > 1$,

$$0 < h < \frac{2r_n^2}{(2K^2r_n^2 - 3Kr_n + 1)} \quad (3.47)$$

para $0 < Kr_n < 1/2$ e

$$0 < h < \frac{2Kr_n^3}{(2K^2r_n^2 - 3Kr_n + 1)} \quad (3.48)$$

quando $1/2 < Kr_n < 1$. É importante lembrar que $K = 1/r_n^*$.

Os gráficos da figura 3.4 ilustram o intervalo de estabilidade do sistema e o valor de h . Para construção desses gráficos, realizamos uma simulação numérica com 5000 precipitados, raio crítico inicial igual a 1 e o tempo de simulação foi de 1×10^{10} .

Os gráficos da figura 3.4(a-c) estão relacionadas ao primeiro passo temporal. A curva (a) mostra o limite da estabilidade para o intervalo $0 < Kr_n < 1/2$ sendo que a curva preta é a curva dada através da parte direita da desigualdade (3.46), já o valor de h utilizado no passo é representado pela curva vermelha. A curva (b) representa o mesmo fenômeno, porém o intervalo é $1/2 < Kr_n < 1$ e a curva limite de estabilidade é dada pela parte direita da desigualdade (3.47). Por último temos na curva (c) compreende o intervalo $KR_n > 1$, e a curva limite de estabilidade é dada através da parte direita da desigualdade (3.48). Nas três situações, o valor de h esta dentro do intervalo de estabilidade. O mesmo ocorre para as curvas (d), (e) e (f), porém, neste caso, o passo temporal do programa, é um valor grande.

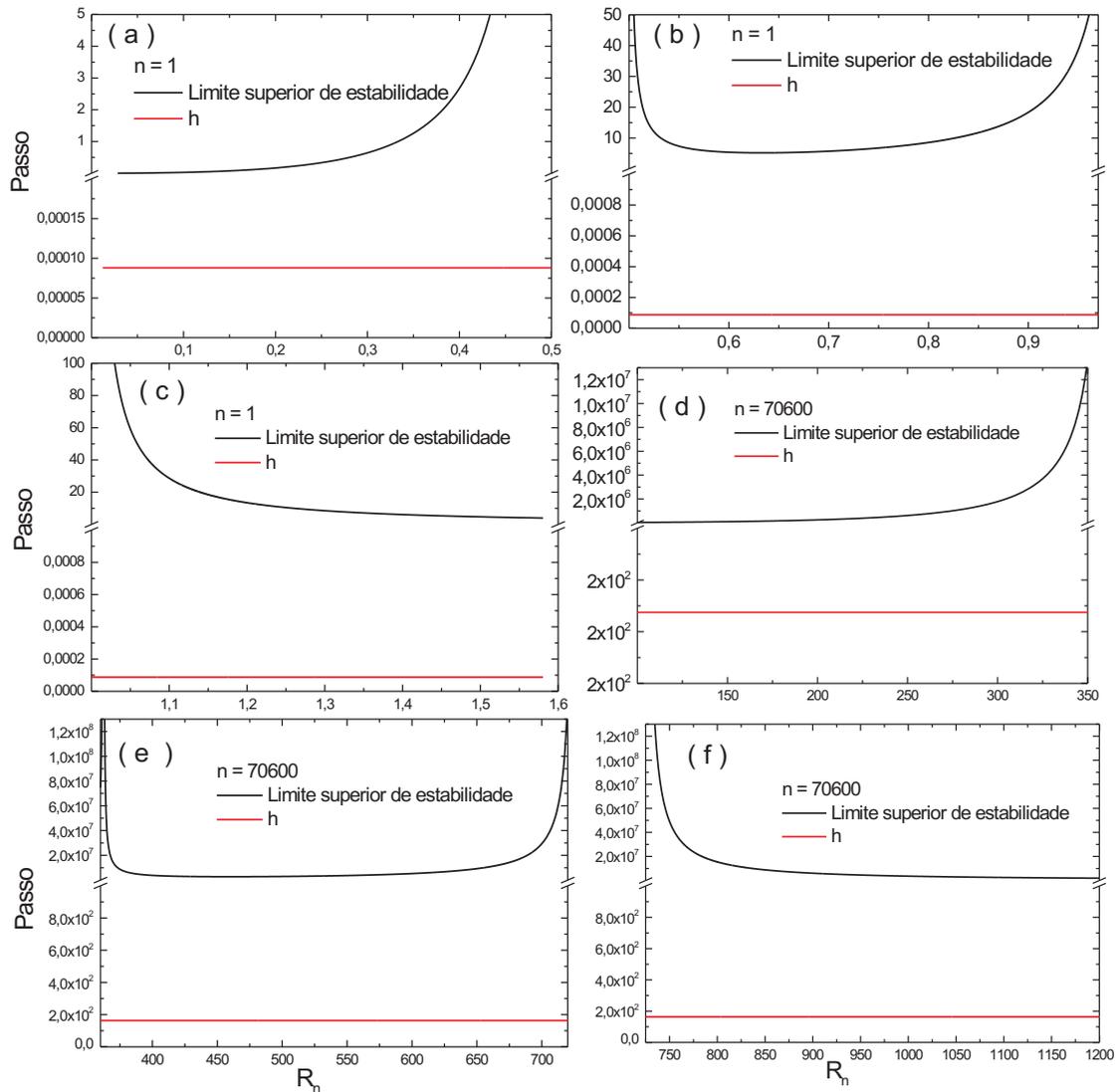


Figura 3.4: Gráfico que mostra que h está dentro do intervalo de estabilidade: curvas (a-c) no primeiro passo dado pelo programa; curvas (d-f) no final do processo.

Podemos notar pela figura que a forma do gráfico se manteve, porém os valores do passo h , e do limite de estabilidade aumentam. Através do gráfico, podemos observar que no intervalo $0 < Kr_n < 1/2$, para determinarmos a estabilidade, se faz suficiente a análise do raio mínimo da distribuição. Já no intervalo compreendido entre $KR_n > 1$, o precipitado que determina se a estabilidade é válida ou não, é o que possuir maior raio. E por fim, quando $1/2 < Kr_n < 1$ devemos encontrar o ponto de mínimo da função dada na equação (3.47), e analisar se o valor de h é menor que o ponto de mínimo.

Através da derivação da função dada na equação (3.47), determinamos que o mínimo da função será:

$$\frac{(3 - \sqrt{3})r_n^*}{2}. \quad (3.49)$$

Ainda com o intuito de comprovação do resultado obtido acima com o programa desenvolvido, construímos as seguintes tabelas a partir da simulação efetuado na construção da 3.4. Nas tabelas que seguem, apresentamos o número e passos dado pelo programa n , o tempo decorrido (apesar de se tratar do tempo real ele será um número não natural, a não ser em casos especiais), o valor do incremento de tempo, ou seja, o passo temporal (h).

Tabela 3.1: Resultados que comprovam a condição (3.46).

n	tempo	h	con. est.	r_{min}
2280	0,99	0,000749	0,002729	0,035335
9889	9,99	0,003084	0,011252	0,071705
21755	99,99	0,021776	0,078922	0,190779
34010	999,88	0,198347	0,716883	0,576047
46250	9999,53	2,030877	7,342808	1,843148
58465	99999,57	18,342572	66,132914	5,541947
70599	999999,44	163,566151	587,995079	16,557806
82761	9999702,18	1379,287978	4937,172463	48,118220
94928	99994109,32	13332,047172	47663,871747	149,631774

A tabela 3.1, contém ainda, o valor da condição (3.46), e o valor do raio mínimo, pois comentado, uma vez que o raio mínimo satisfaz a estabilidade, todo o intervalo $0 < Kr_n < 1/2$ será satisfeito. Através da tabela podemos notar que o raio mínimo e o valor do passo h sempre são menores que o valor dado pela condição (3.46). Assim determinamos que o sistema é estável quando $0 < Kr_n < 1/2$.

A tabela 3.2, apresenta os valores da condição (3.47) e o valor mínimo da mesma função dado através da equação (3.49), apresentamos esse valor, pois se ele satisfaz a condição de estabilidade, todo o intervalo $1/2 < Kr_n < 1$ será estável. Através da tabela podemos notar que o valor dado pela equação (3.49) e o valor do

Tabela 3.2: Resultados que comprovam a condição (3.47).

n	tempo	h	con. est.	r_{lim}
2280	0,99	0,000749	7,784171	0,77587
9889	9,99	0,003084	31,218906	1,553631
21755	99,99	0,021776	272,447796	4,589486
34010	999,88	0,198347	2721,80839	14,507521
46250	9999,53	2,030877	27527,0022	46,133848
58465	99999,57	18,342572	274537,241	145,683241
70599	999999,44	163,566151	2731218,828	459,559211
82761	9999702,18	1379,287978	27324738,061	1453,2646
94928	99994109,32	13332,047172	278147140,861	4637,868

passo h sempre são menores que o valor dado pela condição (3.47). Logo afirmamos que o sistema é estável quando $1/2 < Kr_n < 1$.

Tabela 3.3: Resultados que comprovam a condição (3.48).

n	tempo	h	con. est.	r_{max}
2280	0,99	0,000749	6,1661567	1,906638
9889	9,99	0,003084	23,747367	3,887501
21755	99,99	0,021776	191,364168	11,935140
34010	999,88	0,198347	1901,495608	37,826950
46250	9999,53	2,030877	19346,331748	119,931377
58465	99999,57	18,342572	184604,1887	387,532779
70599	999999,44	163,566151	1890446,3298	1203,960093
82761	9999702,18	1379,287978	18309459,195319	3873,435765
94928	99994109,32	13332,047172	190313021,92797	12222,702966

Já na tabela 3.3, apresentamos os valores da condição (3.48) e do raio máximo, pois o teste nesse valor é suficiente para determinarmos se o método é estável em todo o intervalo $Kr_n > 1$. Através da tabela podemos notar que o raio máximo, assim como valor do passo h sempre são menores que o valor dado pela condição (3.48). Logo afirmamos que o sistema é estável quando $Kr_n > 1$.

Na simulação realizada, o teste mostrado acima foi efetuado para todos os precipitados a cada passo temporal sem exceções, e todos os resultados obtidos satisfazem a condição de estabilidade. Aqui apresentamos apenas alguns valores,

pois estamos trabalhando com um número muito grande de valores e seria inviável mostrar uma tabela completa. Através desse teste podemos afirmar que o método é estável. Como já havíamos mostrado o método também é consistente, então podemos afirmar que o método é convergente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo mostra a evolução do processo competitivo controlado pela reação na interface e os resultados obtidos pelo estudo apresentado nesse trabalho.

A figura 4.1 descreve de forma quantitativa, o processo de crescimento competitivo controlado pela reação na interface. Essa figura foi desenvolvida a partir do programa mostrado no capítulo anterior, e tem como objetivo mostrar as diferenças de tamanho do raio e da frequência dos precipitados. Para gerar essa figura, simulamos a distribuição inicial, e a partir dela simulamos a evolução do sistema nos diversos tempos, obtendo os vetores de saída que geram no software "Origin" as curvas expostas.

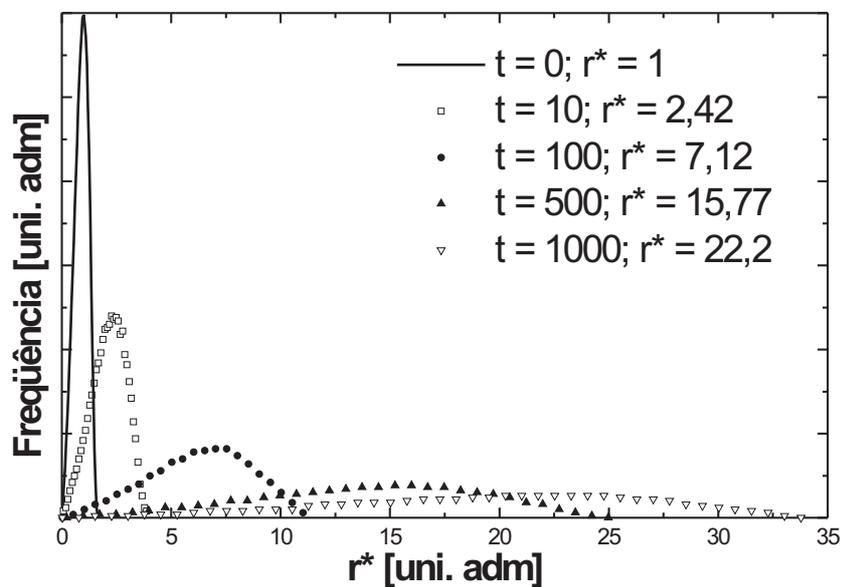


Figura 4.1: Representação gráfica de Ostwald Ripening.

Podemos notar que a distribuição inicial, a qual foi gerada de tal forma a ter cinco mil precipitados e um raio crítico inicial igual a um, é composta por um número elevado de precipitados, porém todos possuem raios pequenos e muito

parecidos. Analisando a situação intermediária, onde o tempo é cem, podemos notar que o raio crítico é 7,12. E no tempo final da simulação ($t' = 1000$) o raio crítico é 22,2. Concluimos que ao decorrer da simulação o raio crítico aumenta. Também é notório a diminuição da frequência dos precipitados, e por fim podemos dizer que o desvio padrão (em relação ao raio) dos precipitados que permanecem no sistema aumenta.

Esse fenômeno é explicado pela conservação da matéria, pois o sistema esta sempre atrás do equilíbrio, para tanto ele busca a menor energia livre interna, ou seja, tende a diminuir a área superficial dos precipitados, isso ocorre quando há um número menor de precipitados. Mas devido a conservação da matéria, a diluição de um precipitado, não implica no desaparecimento do material de soluto que compõe tal precipitado. Esse material irá para outro precipitado, logo, com a dissolução de um precipitado, a frequência (pico da DTP) dos precipitados cai, mas como o material é incorporado à outro precipitado, o raio desse irá aumentar, aumentando assim, a diferença de tamanho entre os raios do maior precipitado para o menor (desvio padrão).

Na seção 4.1 é realizado um estudo sobre a validação do modelo, onde para tanto, foi usado um modelo proposto pela literatura para comparar os modelos propostos analíticos e numéricos propostos nesse trabalho. Já na seção 4.2 foi realizado um estudo sobre a auto-similaridade do sistema, e ainda, a convergência de qualquer DTPs para a forma auto-similar. Finalmente na seção 4.3 é realizado um estudo entre a relação temporal do raio crítico, estudo motivado pela equação (2.64).

4.1 Comparação entre os modelos

No capítulo 2 apresentamos o modelo que descreve o processo competitivo entre os precipitados controlados pela reação na interface. Esse modelo nos fornece uma função probabilística da frequência de precipitados com determinados

raio. Já no capítulo 3, temos a dedução de um modelo numérico que descreve o processo competitivo controlado pela reação na interface.

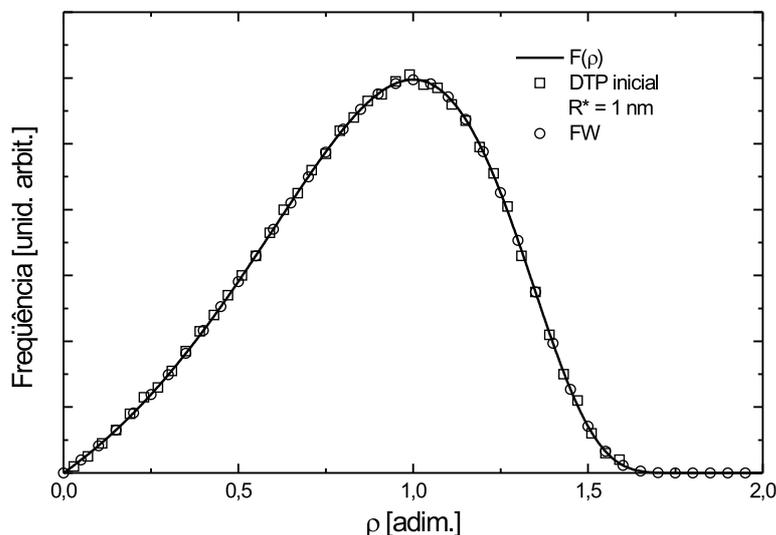


Figura 4.2: Gráfico que compara os modelos propostos nesse trabalho ao modelo encontrado na literatura.

Em ambos capítulos a nossa preocupação foi em encontrar um modelo que descrevesse o fenômeno do processo competitivo. Comparando os modelos propostos, ao modelo da literatura apresentado na referência [10], verificamos, na figura 4.2, que existe coerência entre os modelos, e essa coerência é bastante satisfatória.

Na figura 4.2, temos uma DTP inicial, que surge a partir dos modelos analítico (gráfico representado pela reta contínua) e numérico (gráfico representado pelos quadrados abertos) propostos nesse trabalho, e do modelo proposto na referência [10] (gráfico representado pelas circunferências abertas). Como o resultado apresentado pelo modelo desenvolvido nesse trabalho apresenta coerência com a curva da literatura, validamos o modelo.

4.2 Auto-similaridade do sistema

O estudo proposto pela literatura, e realizado nesse trabalho, é uma função estatística que descreva a relação entre número de precipitados e o tamanho

deles (raio). Uma importante propriedade dessa função estatística é a auto-similaridade do sistema. A auto-similaridade é uma normalização do sistema que mantém a forma da curva estatística no decorrer do tempo. Na figura 4.1 observamos que as curvas estatísticas são diferentes a cada instante de tempo, mas a fim de normalizar o sistema, em cada curva, iremos dividir o raio do i -ésimo precipitado pelo raio médio nesse dado tempo.

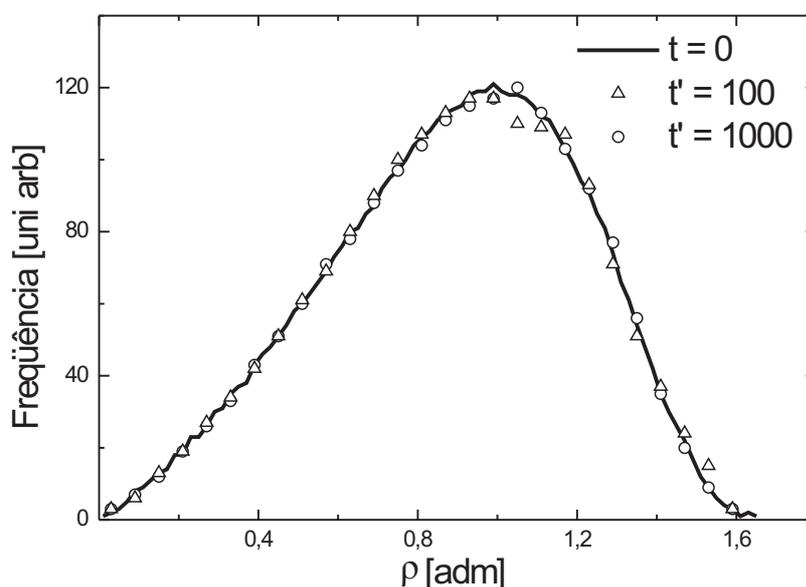


Figura 4.3: Gráfico que mostra a auto-similaridade do processo competitivo.

A partir da figura 4.1, dividimos a curva inicial pelo raio médio no instante inicial, ainda, na curva 100s dividimos cada precipitado pelo raio médio nesse instante, e finalmente, foi realizado o mesmo procedimento para a curva de tempo 1000s. Notamos na figura 4.3 que as três curvas convergem para a mesma posição, ou seja, elas apresentam a mesma forma, assim mostramos a auto-similaridade do sistema. Para uma melhor visualização, nessa figura normalizamos apenas as três primeiras curvas, cabe ainda dizer que, realizando a normalização em cada tempo, a curva normalizada terá a forma apresentada na figura 4.3, ou seja, a forma auto-similar é obtida para a distribuição em qualquer tempo.

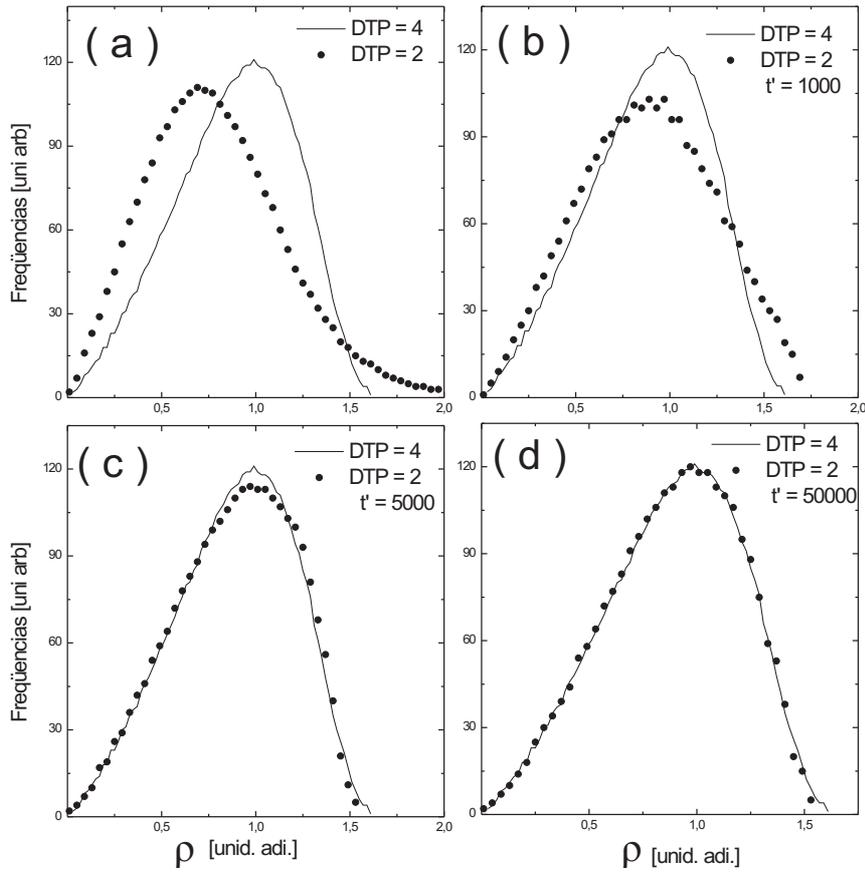


Figura 4.4: Evolução de uma DTP com $\nu = 2$.

Já a figura 4.4, temos como condição inicial a distribuição proposta pela figura 3.3(a), essa curva não se ajusta com a forma desenvolvida analiticamente, proposta pela equação (2.79), o que era de se esperar, uma vez que essa DTP possui o parâmetro fator de crescimento ν , diferente ao calculado no capítulo 2. Lembrando que essa DTP foi simulada com o parâmetro $\nu = 2$, realizando a evolução desse sistema, e comparando-o com o modelo proposto na equação (2.79) em diversos tempos, conforme a figura, verificamos que a curva converge para à forma proposta pelo modelo analítico.

A figura 4.5 foi desenvolvida a partir do modelo numérico proposto no capítulo que se refere a distribuição inicial, porém a constante ν tem valor igual a cinco, logo ela forma uma condição inicial diferente a forma auto-similar dada quando $\nu = 4$. Nessa figura, temos que a evolução temporal, da DTP com $\nu = 5$ comparada a curva desenvolvida analiticamente com $\nu = 4$. É notório que no decor-

rer do tempo a curva vai se ajustando ao modelo proposto. E na situação exposta pela figura 4.5(d) ($t = 10^9$) a curva esta na forma auto-similar, comprovando a convergência dessa curva para o modelo proposto.

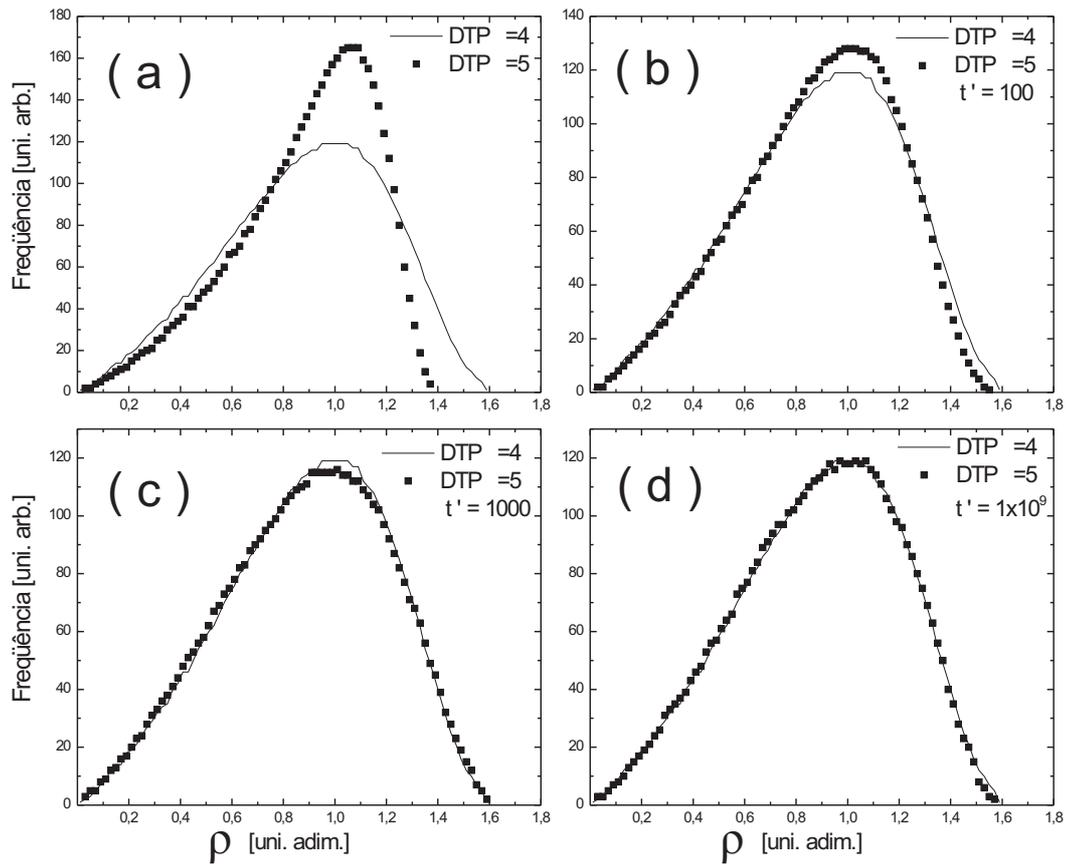


Figura 4.5: Evolução de uma DTP com $\nu = 5$.

Dessa forma, foi possível mostrar em dois exemplos que indiferentemente da distribuição inicial, o sistema converge para a forma encontrada pelo modelo proposto. A partir destes resultados podemos afirmar que, em um processo controlado pela reação na interface, seja qual for a distribuição inicial o sistema sempre irá convergir para a forma auto-similar.

4.3 Dependência linear do raio crítico

O raio crítico foi definido como o raio do precipitado que não é eliminado no dado instante, ou seja, é o raio do precipitado que possui a concentração de equilíbrio nesse dado instante. A DTP inicial apresenta um raio crítico, o qual foi útil no capítulo 2 para tornar o sistema adimensional.

Conforme os estudos apresentados e a figura 4.1 afirmamos que o raio crítico aumenta de tamanho, o que é natural, pois a cada instante de tempo, o menor precipitado é eliminado, dessa forma, no decorrer do processo, os raios dos precipitados que permanecem no sistema, ficam cada vez maior, conseqüentemente o raio crítico também aumenta de tamanho.

Esta seção tem o objetivo de estudar a evolução do raio crítico. Para tanto, ao simularmos uma DTP, em cada instante de tempo, será realizada a diferença entre o raio crítico nesse instante e o raio crítico inicial.

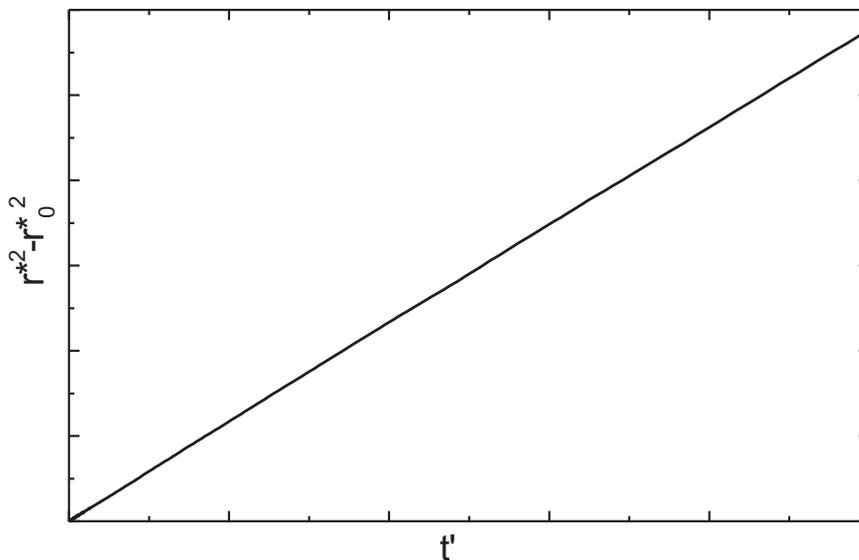


Figura 4.6: Variação linear do raio ao quadrado com o tempo.

O resultado dessa diferença pode ser observado na figura 4.6, onde é observado uma relação temporal linear. Esse resultado é coerente à relação encontrada

na equação (2.64), que nos fornece analiticamente a relação linear entre a evolução do raio ao quadrado com o tempo.

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse trabalho realizou um estudo sobre o crescimento competitivo controlado pela reação na interface precipitado/matriz em uma liga metálica. Em tal trabalho foi desenvolvido um modelo físico-matemático que descreva o processo competitivo, esse modelo foi resolvido de forma analítica, aonde obtivemos a função distribuição de tamanho. Além disso, o modelo foi implantado numericamente para a finalidade de simular o processo competitivo. Finalmente foi realizado um estudo sobre erro e convergência numérica. De tal estudo concluimos:

1. a DTP caracterizada pelo parâmetro fator e crescimento $\nu = 4$ mostrou ser a forma de equilíbrio estável no decorrer do tempo, ou seja, a forma auto-similar;
2. as DTPs com o parâmetro fator de crescimento $\nu \neq 4$ evoluem para a forma auto-similar ($\nu = 4$);
3. a diferença entre o raio crítico ao quadrado em um dado instante pelo raio crítico inicial ao quadrado, tem dependência linear com o tempo;
4. em todos os tempos da evolução do sistema, a área apresentada pela DTP é constante, mostrando assim a conservação da matéria;
5. as DTPs deduzidas analiticamente e numericamente mostram boa concordância com as curvas apresentadas na bibliografia, validando os modelos propostos;
6. o método numérico apresenta erro na ordem três;
7. o método numérico se apresenta estável e consistente, logo pelo teorema de Lax o método é convergente.

4.4 Considerações finais

O estudo do modelo proposto nessa dissertação, mostrou-se eficaz ao a teoria LSW para o processo controlado por reação na interface. O modelo mostra-se eficaz às propriedades da teoria, como a auto-similaridade da função e a dependência linear do raio com o tempo.

Ainda há muito o que ser estudado sobre assunto, por exemplo, aplicar o método numérico para o modelo de Runge-Kutta de quarta ordem, uma vez que esse modelo tem uma precisão melhor. Algo sobre isso foi pensando nesse estudo, porém para implementar esse método utilizando a metodologia aqui proposta, é preciso encontrar outra maneira de calcular o valor do passo temporal. Esse foi o empecilho, nessa dissertação, para a aplicação do método de Runge-Kutta de quarta ordem.

Ainda como sugestão para estudos futuros, é a análise estatística, pois aqui só foi apresentada as curvas e comparadas visualmente, mas em momento algum verificou-se a correlação, entre outros indicadores estatísticos, entre as curvas. Aqui a preocupação única foi com o estudo do erro numérico (da aplicação da taxa de crescimento) e não com o erro estatístico.

E por fim, um estudo futuro, pode ser realizado visando um modelo misto, que una o modelo proposto aqui, com o desenvolvido pela referência [8], ou ainda pode ser realizado um estudo sobre o campo de fase.

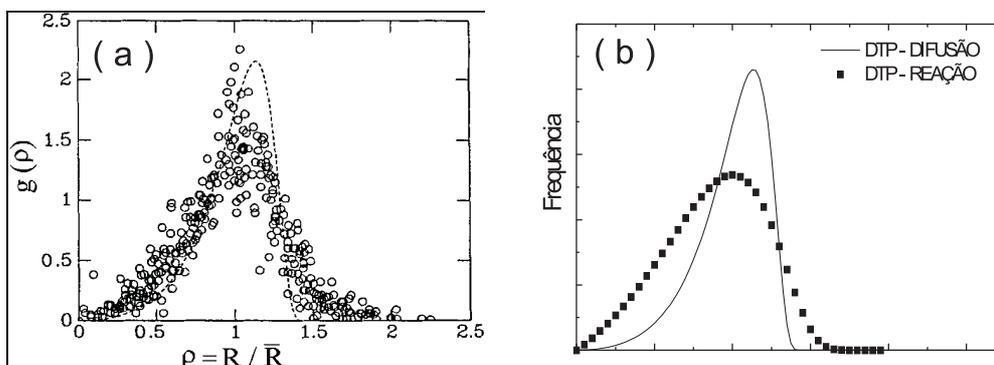


Figura 4.7: (a) Reprodução da figura mostrada no estudo da referência [1]; (b) Reprodução da figura 2.4.

Uma outra investigação que pode ser feita em um trabalho futuro, se refere a influência do processo de difusão e de reação. A figura 4.7 reproduz no item (b) a figura 2.4 apresentada no capítulo 2, enquanto que a parte (a) reproduz um gráfico apresentado na referência [1], a parte (a) compara a curva dada pelo processo de difusão (curva pontilhada) com experimentos realizados por diversos autores (curvas representadas por circunferências abertas). Comparando a parte (a) com (b), é sugestivo observar a semelhança entre a curva dos pontos experimentais e a distribuição DTP para reação. Essa comparação pode levar a uma indicação de que o processo controlado por reação na interface tem uma influência maior que o processo controlado por difusão. Ou, alternativamente, que o modelo proposto no presente estudo adapta-se melhor para descrever também os processos controlados por difusão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BALDAN, A. Review progress in ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys, journal of materials science. v. 37, p. 2171–2202, 2002.
- [2] BROWN, L. C. A new examination of classical coarsening theory. Acta metall, v. 37 p.71–77.
- [3] CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5. ed. p. 226, Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [4] FELDMANN, G. *Estudo da Influência de Bolhas de He sobre a Nucleação, Crescimento e Estabilidade térmica de Nanoprecipitados de Al-Cu em Al implantado com Cu e He*. Tese de Doutorado - Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais, Porto Alegre - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2002.
- [5] KHATCHATOURIAN, O. *Métodos Numéricos Para Equações Diferenciais Parciais*. Notas de aula, Universidade Regional do Noroeste do Rio Grande do Sul (UNIJUÍ), 2005.
- [6] LIFSHITZ, I. M., AND SLYOZOV, V. V. J. phys. chem. solids. v. 19, n. 1/2 p. 35–50, 1961.
- [7] MARCON, E. L. *Análise por Simulação Numérica da Dinâmica de Crescimento Competitivo de Precipitados em Matrizes Sólidas*. Tese de Doutorado - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2002.
- [8] MARTINI, D. *Modelagem Matemática do Crescimento Competitivo de Precipitados Considerando a Influência da Reação na Interface*. Ijuí, Dissertação de Mestrado - Programa de Pós Graduação em Modelagem

- Matemática, Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul (UNIJUÍ), 2005.
- [9] PORTER, D. A., AND EASTERLING, K. E. *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2 ed. Chapman and Hall, 1992.
- [10] TALAPIN, V. *Evolution of an Ensemble of Nanoparticles in a Colloidal Solution: Theoretical Study*. Institute of Physical Chemistry, University of Hamburg, Hamburg, Germany.
- [11] VAITHYANATHAN, V. *Phase-Field Simulations of Coherent Precipitate Morphologies and Coarsening Kinetics*. thesis in Materials Science and Engineering submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophi, The Pennsylvania State University The Graduate Scholl Departament of Material Science and Engineering, 2005.
- [12] VOORHEES, P. W. *The Theory of Ostwald ripening*. J. Stat. Phys., v. 38, n. 1/2, p. 231-252, 1985.
- [13] WAGNER, C. Z. elektrochem. v.65, p. 581, 1961.
- [14] WILSON, E. A. *Worked Examples in the Kinetics and Thermodynamics of Phase Transformations*. London: Institution of Metallurgists, s.d.
- [15] YAO, J. H., ELDER, K. R., GUO, H., AND GRANT, M. *Theory and simulation of Ostwald ripening*. Phys. Rev. B, v. 47, n. 21, p. 14110-14125, 1993.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)