



UNIVERSIDADE REGIONAL DO NOROESTE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL

DeFEM – Departamento de Física,

Estatística e Matemática

DeTEC – Departamento de Tecnologia

**CURSO DE MESTRADO EM MODELAGEM
MATEMÁTICA**

Patrik Tavares Duarte

**APLICAÇÃO DE MODELOS MATEMÁTICOS DE
CRESCIMENTO DE MICROESTRUTURA AO
ESTUDO DE CRESCIMENTO DE GRÃOS EM
FILMES DE Al NANOESTRUTURADOS**

Ijuí (RS), Brasil, 2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

**Aplicação de modelos matemáticos de crescimento de
microestrutura ao estudo do crescimento de grãos em
filmes de Al nanoestruturados**

por

Patrik Tavares Duarte

Dissertação de Mestrado

Ijuí, RS, Agosto de 2010

UNIVERSIDADE REGIONAL DO NOROESTE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL

DEPARTAMENTO DE FÍSICA, ESTATÍSTICA E MATEMÁTICA

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA

**Aplicação de modelos matemáticos de
crescimento de microestrutura ao estudo do
crescimento de grãos em filmes de Al
nanoestruturados**

por

Patrik Tavares Duarte

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 obtenção do título de Mestre em Modelagem Matemática.

Ijuí,RS, Agosto de 2010

UNIVERSIDADE REGIONAL DO NOROESTE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL

DeFEM - DEPARTAMENTO DE FÍSICA, ESTATÍSTICA E MATEMÁTICA

DeTEC - DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MODELAGEM MATEMÁTICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação

“Aplicação de modelos matemáticos de crescimento de microestrutura ao estudo do crescimento de grãos em filmes de Al nanoestruturados”

Elaborada por

Patrik Tavares Duarte

Como requisito para obtenção do grau de Mestre em Modelagem Matemática

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Gerson Feldmann – (orientador)

Prof. Dr. Gilmar de Oliveira Veloso – (IFC)

Prof. Dr. Paulo Sérgio Sausen – (DeTec)

Ijuí,RS, 23 de Agosto de 2010

SUMÁRIO

2	FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DE GRÃOS. EM FILMES FINOS.....	6
2.1	Deposição de filme de Al.....	6
2.2	Formação da estrutura do filme tipo mosaico.....	6
2.2.1	Nucleação.....	7
2.3	Formação dos grãos.....	8
2.4	Principais conceitos termodinâmicos e cinéticos de crescimento de grãos em filmes finos.....	9
2.5	Fronteira do grão.....	10
2.6	Taxa de crescimento.....	12
3	MODELO FÍSICO-MATEMÁTICO PARA CRESCIMENTO DE GRÃO.....	16
3.1	Forma analítica para vários mecanismos.....	27
3.2	Forma genérica do crescimento granular.....	28
4	APLICAÇÃO DO MODELO AO CRESCIMENTO DE GRÃOS EM FILMES DE AL.....	41
4.1	Ambiente de simulação.....	43
4.2	Validação do modelo.....	43
4.3	Estudo da aplicação do fator de crescimento.....	45

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....50

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....52

LISTA DE SÍMBOLOS

Al - Alumínio

SiO_2 - Óxido de silício

Si - Silício

$Al(\gamma_{Al/SiO_2})$ - Energia de interface entre o alumínio e o óxido de silício ($mol \cdot m^{-3}$)

γ é a energia livre por unidade de área

G - Energia livre de *Gibbs*

A - Área de interface (m^2)

V - Volume do sistema (m^3)

g_0 - energia livre por unidade de volume ($J \cdot m^3$)

$\Delta\gamma$ - Variação de energia livre de interface ($J \cdot m^{-2}$)

T - Temperatura (K)

P - Pressão (Pa)

H - é a energia interna do sistema devido ao movimento atômico ($J \cdot m^{-2}$)

S - Entropia ($J \cdot m^{-2}$)

ΔG - variação de energia livre ($mol^{-1} \cdot m^3$)

R - Raio de curvatura do grão (m)

R_1 - Raio de curvatura do grão um (m)

R_2 - Raio de curvatura do grão dois (m)

dG - Variação de energia livre ($J.m^{-2}$)

V_m - Volume molar ($mol^{-1}.m^3$)

M - é a mobilidade da fronteira do grão ($m^4.s^{-1}.J^{-1}$)

OR - Ostwald Ripening/crescimento competitivo

C - Concentração de átomos aptos para o deslocamento entre grãos (at/m^2)

α é uma constante de proporcionalidade (*adim.*)

\bar{R} e $\langle R \rangle$ - Raio médio dos grãos (m)

LSW - Lei parabólica criada por *Lifshitz, Slyzov e Wagner*

R_i - Raio do i -ésimo grão (m)

R^* - Raio crítico (m)

R_0^* - Raio crítico inicial (m)

r_i e r - Raio do i -ésimo grão adimensional (m)

r^* - Raio crítico adimensional (m)

r_0^* - Raio crítico inicial adimensional (m)

t' - Tempo adimensional

u - Variável adimensional, representa a variação do tamanho do grão

τ - Tempo adimensional

v - parâmetro fator de crescimento (*adim.*)

2-D – Duas dimensões (*adim*)

3-D – Três dimensões (*adim*)

EDO - Equação diferencial ordinária

k - Mecanismo de crescimento (*adim*)

A_k - Constante física determinada pelo respectivo mecanismo (*adim*)

R^k - Raio em função do mecanismo (m)

r^k - Raio em função do mecanismo (m)

t - Tempo (s)

t' - Tempo adimensional

t_k - Forma adimensional para o tempo em função do mecanismo

(LPC) - Leis de Potência de Crescimento

FDA - Função de distribuição em tamanho analítica (*unidades arbitrárias*)

FDA_g - Função de distribuição em tamanho analítica genérica (*unidades arbitrárias*)

DTG - Distribuição em tamanho granular experimental. (*adim*)

R^{*k+2} - Raio crítico em função do mecanismo (m)

R_0^{*k+2} - Raio crítico inicial em função do mecanismo (m)

v_k - Fator de Crescimento em função do mecanismo (*adim*)

r' - Raio máximo da distribuição granular (m)

K - Constante física determinada pelas características estruturais do material (equação 3.32)

k - Determinada pelo mecanismo de crescimento (equação 3.51)

c - Constante determinado pelo fator de crescimento (*adim*)

$F(u)$ - Função distribuição em tamanho (*unidades arbitrárias*)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Esquema ilustrativo do filme fino sobre o não-metal.....	02
Figura 1.2	(a) Esquema ilustrativo de uma microestrutura granular, vista/dada pela orientação dos átomos na matriz; (b) Micrografia da superfície do filme de Al sobre substrato de SiO ₂ /Si e suas fronteiras entre grãos.....	03
Figura 2.1	Desenho representativo do filme tipo mosaico sobre óxido de Si sobre Si. (LUCE, 2008).....	07
Figura 2.2	Representação ilustrativa da direção vertical e horizontal das amostras da estrutura do filme de Al tipo mosaico de quatro camadas. (LUCE, 2008).....	08
Figura 2.3	Esquema que representativo do fluxo de átomos pela fronteira do grão. (LUCE, 2008).....	10
Figura 2.4	Diagrama que descreve a variação da energia livre. (LUCE, 2008).....	11
Figura 2.5	Distribuição em Tamanho de Grãos experimentais obtidas pela contagem das dimensões horizontais e verticais dos grãos com base (LUCE, 2008).....	14
Figura 3.1	Gráfico da Função Distribuição em Tamanho Analítica. Processo controlado pela reação na interface do grão k=0.....	27
Figura 3.2	Gráfico da Função Distribuição em Tamanho Analítica genérica, para vários mecanismos: k=0,1 e k=2.....	38

Figura 3.3	Gráfico do mecanismo de crescimento $k=0$, controle por reação na interface e seus inúmeros fatores de crescimento.....	39
Figura 3.4	Gráfico do mecanismo de crescimento $k=2$, controle por difusão-deslocamento e seus inúmeros fatores de crescimento.....	40
Figura 4.1	Representação gráfica da Distribuição em Tamanho de Grãos na dimensão vertical. (LUCE, 2008).....	41
Figura 4.2	Gráficos dos mecanismos de crescimento: (a) $k=0$ controlado por mobilidade na interface; (b) $k=2$ processos de controle por deslocação-difusão de superfície.....	44
Figura 4.3	Comparação entre as DTG de acordo com (LUCE, 2008) com a curva analítica geral controlado pela deslocação-difusão de superfície.....	45
Figura 4.4	Representações gráficas da aplicação de diversos fatores de crescimento, ν , no modelo analítico geral controlado pela deslocação-difusão, comparado com os dados experimentais da (LUCE, 2008).....	46 e 47
Figura 4.5	Comparação gráfica entre a DTG (LUCE, 2008), dada pela temperatura de recozimento de 462°C, com a curva analítica gerada por, $k=0$. Com $\nu=2$	49

LISTA DE TABELA

Tabela 3.1	Mecanismos de crescimento (LUCE, 2008).....	38
------------	---	----

RESUMO

Neste trabalho é realizado um estudo sobre, a dinâmica do crescimento competitivo das partículas em processos controlados por difusão e reação em ligas metálicas binárias. Foi elaborado um modelo matemático capaz de descrever por suas soluções analíticas os vários mecanismos de crescimento de grãos já conhecidos e comprovados pela literatura. A partir dos resultados do modelo e da comparação com resultados experimentais (LUCE, 2008) foi possível determinar o mecanismo de crescimento em um caso específico. A determinação do mecanismo foi dada pela melhor aproximação entre as formas de distribuição em tamanho granular experimental (DTG) e a função distribuição em tamanho analítica (FDA). O tipo de mecanismo atuando no controle do crescimento pode ser determinado pela obtenção do expoente “n” do tempo na lei de crescimento. Apresentamos a Teoria LSW agora transformada em crescimento granular. Foi elaborado um modelo genérico e a sua função de distribuição analítica para vários mecanismos, indicado pelo parâmetro k . Assim, foi determinado o fator de crescimento νk em função do mecanismo k , permitindo o ajuste entre as formas analíticas e as experimentais. O modelo foi validado para a determinação do mecanismo de crescimento de grãos em filmes finos de Al, onde atuam dois mecanismos diferentes dependendo da temperatura do sistema.

Palavras-chave: modelo matemático, soluções analíticas, mecanismos de crescimento de grãos, reação e difusão.

ABSTRACT

In this work we perform a study of the main aspects have already known in the literature on the dynamics of competitive growth of particules for diffusion and reaction controlled processes in binary metal alloys. We present a mathematical model for the description of the analytical solutions already known for the several mechanisms for the grain growth phenomena. From the results of the model and from the comparison with experimental results from literature it was possible to determine the growth mechanism in one specific case.

The determination of the mechanism was given by the best approximation between shapes of size-distribution functions among experimental (DTG) and analytical (FDA). The type of mechanism acting in the control can be determined obtaining the n exponent time in the growth law. We present LSW theory already transformed for a granular growth. We elaborate a generic model that resulted in the analytical distribution function for several mechanisms, indicated by the parameter k . Thus, it was determined the v_k growth factor in function of *the* mechanism, allowing the adjustment among distribution and size of experimental grains (DTG) and distribution function in analytical size (FDA) shapes. Our model was validated for the determination of the grain growth mechanism in Aluminum thin films, in which there are two mechanisms acting depending on the film temperature.

Keywords: mathematical model, analytical solutions, diffusion and reaction, grain growth mechanisms.

1 INTRODUÇÃO

Os equipamentos eletrônicos estão em constante evolução, devido aos seus consumidores que estão cada vez mais exigentes em relação à alta eficiência e a tamanhos cada vez mais reduzidos. Para atender a necessidade da indústria, no desenvolvimento dos equipamentos eletrônicos, muitas pesquisas são realizadas na área de materiais. Ao mesmo tempo em que surgem novos materiais os já conhecidos pelas indústrias são estudados e modificados em função de sua micro e nanoestrutura.

Um grande contribuinte para essa evolução tecnológica foi o circuito integrado que teve, e ainda está tendo as suas dimensões reduzidas. No entanto, exige um maior número de contatos e interconexões metálicas. Essas interconexões são formadas por filmes finos metálicos, sendo dispositivos supercondutores que são utilizados como: memórias magnéticas, microprocessadores e *microchip*, entre outras aplicações avançadas.

Como consequência da redução de tamanho do circuito, houve um aumento de temperatura de operação chegando à valores de até 100 °C, em virtude da corrente elétrica que se manteve constante no decorrer da redução de tamanho. Tais filmes finos são compostos por nanoestruturas granulares, onde certas condições de temperatura e corrente afetam significativamente a sua microestrutura podendo levar à ruptura das interconexões. Esse fenômeno, que limita a vida útil dos equipamentos eletrônicos, é chamado de eletromigração.

A eletromigração está relacionada com altas densidades de corrente elétrica, sendo os resultados da combinação dos efeitos elétricos e térmicos que levam o transporte de massa, induzindo a uma falha na interconexão que é causada pelo número de fronteiras/defeitos entre os grãos. Numa microestrutura com muitos defeitos há probabilidade de ocorrer a quebra da interconexão é muito alta, porém se houver o controle do tamanho de grãos em uma liga metálica, reduzindo o número dos defeitos na matriz. Assim, implicando diretamente no melhor fluxo da corrente elétrica, evitando então, o

aquecimento exagerado. Logo proporcionar o crescimento dos grãos, significa diminuir o número de fronteiras que levam à falha por eletromigração.

As simulações computacionais representam um meio eficiente para previsão de determinados fenômenos. A comprovação matemática da teoria agrega consistência ao discurso científico, e não raras vezes é necessária a aplicação de equações ou sistemas de equações, que através do significado físico dos parâmetros e variáveis, operam na modelagem de determinado fenômeno. Ferramentas computacionais agilizam e simplificam as pesquisas mais especificamente na área da ciência e engenharia dos materiais, softwares são utilizados para simulação da evolução temporal, espacial e da composição de micro e nanoestrutura com propriedades mecânicas e elétricas otimizadas.

Na Figura 1.1, é mostrado, ilustrativamente, os filmes finos metálicos depositados sobre não-metals, sendo esse o nosso objeto de estudo, e tendo aplicabilidade em várias áreas da ciência e tecnologias de materiais. O estudo da microestrutura do filme fino é de fundamental importância devido as suas aplicações em dispositivos eletrônicos, ópticos e magnéticos.

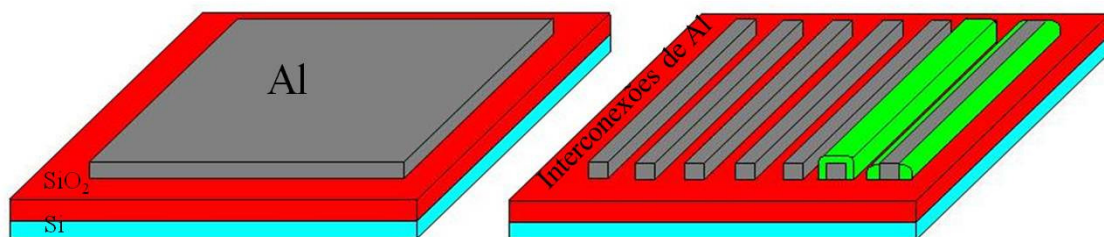


Figura 1.1: Esquema ilustrativo do filme fino sobre não-metal

Uma interconexão, como na Figura 1.1, de um microprocessador, analisando a sua microestrutura nota-se que essa estrutura é formada por grande quantidade de grãos como é mostrado na Figura 1.2. Da mesma forma é visto, ilustrativamente, na Figura 1.2(a) a orientação dos átomos na matriz, formando os grãos, e cada um com sua fronteira. Na

Figura 1.2(b) através uma micrografia do filme fino de Al, é mostrado a disposição dos grãos em forma de colunas, atingindo toda a espessura do filme.

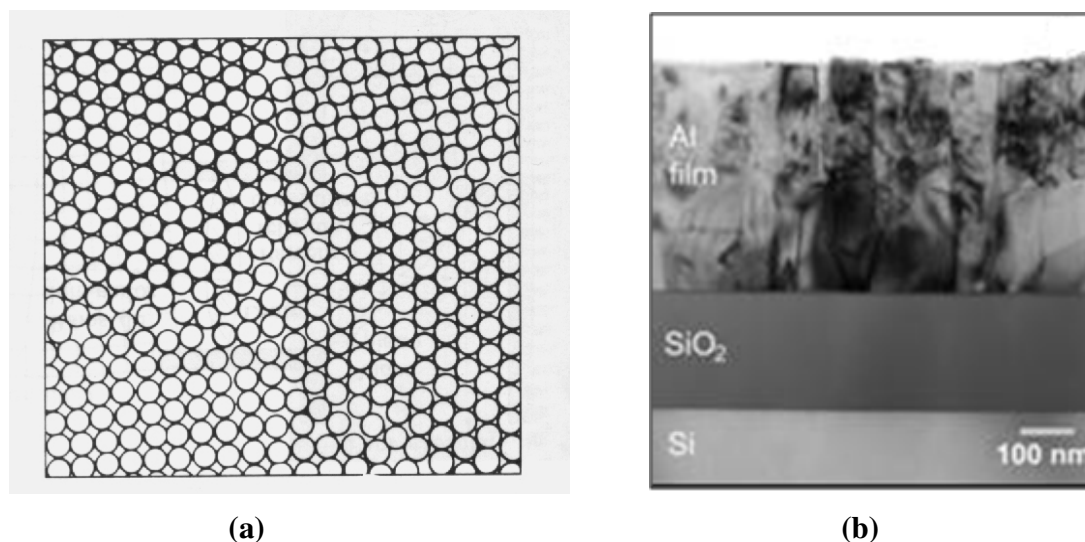


Figura 1.2: (a) Esquema ilustrativa de uma microestrutura; (b) Micrografia da superfície do filme de Al sobre substrato de SiO₂/Si e suas fronteiras entre grãos

No presente trabalho serão abordados os aspectos básicos relacionados à formação de grãos e suas formas de crescimento. Foi dada especial atenção ao modo de crescimento, seguido por (ALLMANG, 1992; RUFFINO, 2009), suas principais características e etapas. Seguidamente é contextualizado o fenômeno crescimento competitivo conhecido na literatura como *Ostwald Ripening* (OR), apontando os argumentos teóricos, referenciais e dados experimentais que justificam o modelo de crescimento competitivo.

Serão apresentadas de forma breve as configurações de filme tipo mosaico e colunar, as formas de deposição do substrato e suas etapas de nucleação e crescimento de grão. Analisaremos, após a etapa de nucleação que os grãos começam a crescer em função da redução da energia livre do sistema. Sendo que, a força motriz movimenta os átomos de um grão para outro, fazendo com que a fronteira entre os grãos ande na direção oposta a esse fluxo, modificando o tamanho dos mesmos.

A evolução do grão será analisada por sua curvatura de interface, logo podemos determinar um modelo para taxa de crescimento do i -ésimo grão. Baseado, assim na referência (LUCE, 2008) foi deduzida uma equação parabólica sendo chamada de teoria LSW que fora estudada por (HENNIG, 2007) sendo adaptada com base nos estudos feitos por (HILLERT, 1965; RIOS, 1999), logo deduzido uma lei de crescimento de grão individual e a sua função de distribuição analítica (FDA).

Na literatura são descritos vários mecanismos de crescimento de grãos: crescimento controlado pela mobilidade de átomos de Al na fronteira do grão (reação) e crescimento controlado pela difusão de átomos de Al pela superfície de óxido (difusão). Cada um destes mecanismos é descrito por uma equação diferencial específica e caracterizada por uma função de distribuição em tamanho dos grãos característica do processo. Em virtude disso, no presente trabalho elaborou-se uma função de distribuição genérica válida para todos os mecanismos citados anteriormente.

Esta função de distribuição genérica foi utilizada para analisar os dados experimentais apresentados por (LUCE, 2008) e assim determinar os mecanismos responsáveis pelo crescimento de grãos naquele sistema experimental.

Após esta introdução, é apresentado no capítulo 2 os aspectos básicos relacionados aos conceitos termodinâmicos e cinéticos referenciados (LUCE, 2008). Assim como a formação da estrutura, contextualizando o fenômeno crescimento competitivo (OR) e os argumentos teóricos envolvidos no processo que justificam o seu modelo, deduzindo então a sua taxa de crescimento. O capítulo 3 é dedicado ao modelo físico matemático e a sua forma genérica capaz de simular os vários mecanismos de crescimento existentes na literatura. O capítulo 4 mostra a aplicação do modelo ao crescimento de grãos. A validação do modelo, onde foi usado o modelo proposto no capítulo 3, comparado com os resultados experimentais (LUCE, 2008), observando mais especificamente, de acordo com a indicação (ALLMANG, 1992; RUFFINO, 2009), os mecanismos de crescimentos controlados pela deslocação-difusão de átomos de Al na superfície do óxido e pela mobilidade de átomos de Al na fronteira de grão. Sendo analisada a variação do parâmetro v_k , ajustando o nosso

modelo às formas de distribuição em tamanho experimentais apresentadas na (LUCE,2008). Ao final do trabalho encontram-se a conclusão e as considerações finais, às quais compõem o capítulo cinco.

2 FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DE GRÃOS EM FILMES FINOS

Neste capítulo serão abordados os aspectos básicos relacionados às formações de grãos e suas formas de crescimento. Foi dada especial atenção aos mecanismos de crescimento segundo (ALLMANG, 1992; RUFFINO, 2009), suas principais características e etapas. A seguir é contextualizado o fenômeno crescimento competitivo (OR), apontando os argumentos teóricos, referências e dados experimentais que justificam o modelo de crescimento competitivo como uma etapa posterior à formação dos grãos.

2.1 Deposição de filme de Al

As deposições foram feitas de acordo com (LUCE, 2008) no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Quando o filme é depositado resulta em uma estrutura de grão na forma de colunas alongadas estendendo-se desde a camada do óxido de Si até a superfície. De acordo com o processo de deposição e o número de deposições, podemos ter duas configurações, uma estrutura tipo Mosaico e outra do tipo Colunar. Sendo que, ambas as deposições foram realizadas com o substrato em movimento, mantendo os filmes uniformes. O objetivo deste estudo é a estrutura tipo Mosaico.

2.2 Formação da estrutura do filme tipo mosaico

A formação da estrutura é dada pela maneira de como ocorre à deposição do filme de Al na matriz. Nesse caso, do mosaico, é feita em camadas, com um intervalo de tempo ajustado empiricamente em 7 minutos entre uma deposição e outra. Durante esse espaço de tempo é provável que tenha se formado algumas monocamadas de óxido de Al na

superfície livre do filme. Sendo que cada camada é amorfa a seguinte depositada não mantendo nenhuma relação epitaxial com a anterior. A deposição seguinte pode apresentar as mesmas características de nucleação e crescimento de grão que a anterior, formando a estrutura nanogranular do filme tipo Mosaico.

A Figura 2.1 ilustra esquematicamente a estrutura tipo mosaico com quatro camadas de filme:

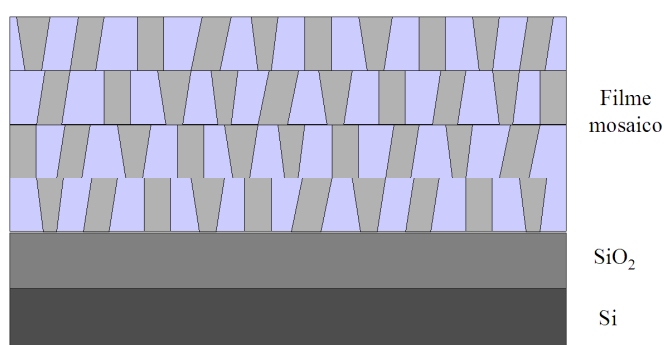


Figura 2..1: Desenho representativo do filme tipo mosaico sobre óxido de Si sobre Si

2.2.1 Nucleação

Analisando a camada da estrutura do filme tipo Mosaico, considera-se a energia de interface entre o SiO₂ e o Al, relativamente alta, sendo que, os átomos de Al são móveis sobre a superfície do óxido. Permitindo que os átomos de Al, que estão sendo depositados, possam difundir-se e aglomerar-se sobre o substrato de Si, formando pequenos núcleos no sistema, sendo que esses núcleos têm a capacidade de crescer no decorrer do tempo. A formação desses núcleos depende das características da matriz se o sistema se apresentar sem falhas, a formação ocorrerá de forma aleatória, resultando em uma distribuição

uniforme desses núcleos. Dando fim à primeira etapa do processo de crescimento do filme, chamada de nucleação.

2.3 Formação dos grãos

Sabemos que a primeira fase do processo é a nucleação, ou seja, formação dos núcleos dos grãos e esta se satura, impedindo a formação de novos núcleos. A partir deste ponto ocorrerá o crescimento dos existentes, tanto na horizontal quanto na vertical, em função da temperatura. Uma representação é mostrada na Figura.2.2.

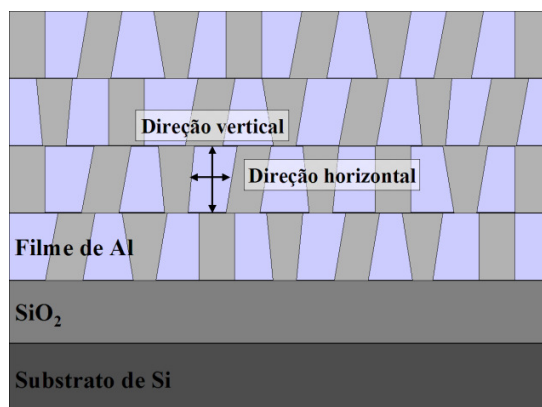


Figura 2.2: Representação ilustrativa da direção vertical e horizontal das amostras da estrutura do filme de Al tipo mosaico de quatro camadas

Os principais conceitos físicos que estão no processo da formação deste tipo de micro-estrutura são: a minimização da energia específica de interface γ e os efeitos de equilíbrio entre as tensões superficiais das interfaces comuns a uma mesma fronteira de grão, que serão vistos na próxima seção.

2.4 Principais conceitos termodinâmicos e cinéticos de crescimento de grãos em filmes finos

Nesta seção será apresentado de maneira sucinta os principais conceitos termodinâmicos e cinéticos deste processo. Um estudo mais aprofundado poderá ser encontrado (PORTER, 1992; KELLY, 2000). A formação dos grãos ocorre através da redução da energia livre do sistema. Essa energia pode ser escrita como:

$$G = g_0V + \gamma A \quad (2.0)$$

onde temos: o volume V (m^3) do sistema, a área de interface A (m^2), g_0 é a energia livre por unidade de volume (J/m^3) e γ é a energia livre por unidade de área (J/m^2) devido à formação de interface.

A força motriz que induz o crescimento dos grãos é dada pela diminuição da energia livre de interface ($\Delta\gamma < 0$). Escrevendo essa energia de acordo com a definição de energia livre de Gibbs, como:

$$\gamma = H + PV - TS \quad (2.1)$$

onde H é a entalpia do sistema devido ao movimento atômico (J/m^2), P a pressão, V o volume, S é a entropia (J/m^2) e T é a temperatura (K).

A diminuição da energia livre do sistema pode ser analisada através das modificações da forma da interface. Quando às tensões superficiais não estão equilibradas ocorrem os movimentos das fronteiras, resultando no crescimento dos grãos. Tal movimento é um processo termicamente ativado e ocorre no sentido oposto ao fluxo dos átomos. A curvatura das interfaces dos grãos é um fator que leva ao movimento preferencial dos átomos no crescimento granular. Quando as interfaces estiverem planas é

pelo fato de suas tensões superficiais se mostrarem equilibradas, ocorrendo então, a estabilidade no processo de crescimento granular (PORTER, 1992).

2.5 Fronteira de grão

Em uma liga metálica existe uma diferença de potencial químico dependente do tamanho do grão, assim teremos uma força motriz que atua no soluto, fazendo um fluxo de átomo que vai do grão menor para o maior. Esse fluxo entre grãos adjacentes faz com que a sua fronteira de pequenos passos, ou seja, migre na direção oposta a esse fluxo.

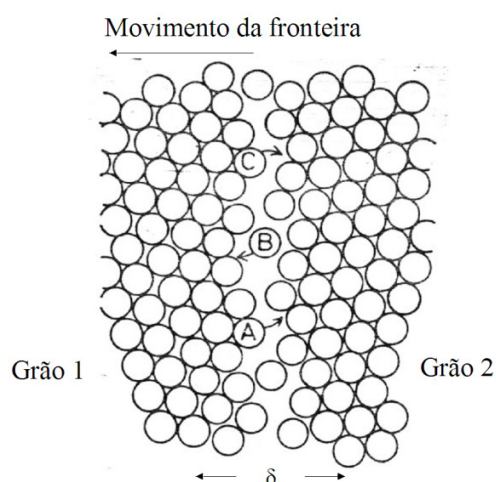


Figura 2.3: Esquema do fluxo pela fronteira do grão

O crescimento competitivo entre grãos adjacentes pode ser analisado pelo movimento da fronteira, ou seja, a força motriz que atua no soluto que tem origem da diminuição da energia livre total matriz que é causada pela minimização da área de superfície total do conjunto de grãos do sistema, logo a curvatura da interface esta inversamente relacionada com a variação da energia livre, sendo:

$$\Delta G = \frac{4\gamma m}{R} \quad (2.2)$$

Onde V_m é o volume molar (m^3) e ΔG ($mol^{-1}.m^3$) é a variação de energia livre. Em um sistema termicamente ativado onde os grãos maiores têm menor energia livre, supondo que $R_2 > R_1$ (m) o sistema tenderá a evoluir para um estado de menor energia livre, como podemos visualizar na Figura 2.4.

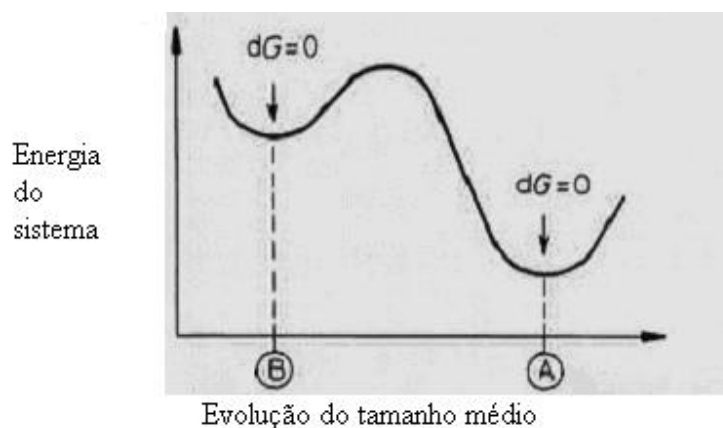


Figura 2.4: Diagrama da variação da energia livre

Nos pontos A e B da figura 2.4 temos o equilíbrio termodinâmico, ou seja, não ocorre transformação de fase, sendo que no ponto B o sistema tem maior energia livre e qualquer ΔG provocará a evolução do sistema para um estado no qual o raio de curvatura dos grãos aumenta, fazendo com que a energia do sistema se estabilize e chegue ao equilíbrio termodinâmico novamente.

A evolução do grão acontece pela mobilidade de sua fronteira cuja velocidade v será proporcional à força de movimentação $\frac{\Delta G}{\Omega B}$ sendo:

$$v = \frac{M\Delta G}{Vm} \quad (2.3)$$

onde M é a mobilidade da fronteira do grão, tal que:

$$M = \frac{C}{T} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (m^4 \cdot s^{-1} \cdot J^{-1}) \quad (2.4)$$

O deslocamento da fronteira do grão ocorre de forma exponencial, ou seja, aumenta com a temperatura e diminui com a energia de ativação, sendo C ($m \cdot s^{-1}$) a concentração de átomos aptos para o deslocamento entre grãos.

2.6 Taxa de crescimento

A evolução do grão será analisada por sua curvatura de interface, logo foi deduzido um modelo para a taxa de crescimento do i -ésimo grão. Como o crescimento granular, ao longo do tempo, depende do fluxo de átomos entre os grãos adjacentes, fazendo com que a fronteira M se movimente isso ocorrerá devido à força motriz $\frac{4\gamma}{\bar{R}}$. Logo de acordo com

(LUCE, 2008) temos a equação parabólica que descreve a taxa de crescimento de um grão com raio médio:

$$\frac{d\bar{R}}{dt} = \alpha M \frac{4\gamma}{\bar{R}} \quad (m/s) \quad (2.5)$$

A partir da taxa de crescimento de grão será definida uma lei de crescimento para grãos individuais, para que possamos modelar a sua distribuição de tamanho. Para isso, usaremos a lei parabólica criada por *Lifshitz*, *Slyzov* e *Wagner*, chamada de teoria LSW que fora estudada por (HENNIG, 2008), sendo esse adaptado com base nos estudos feitos por (HILLERT, 1965; RIOS, 1999).

Dispondo da lei parabólica a equação (2.5), foi deduzida a lei de crescimento de grão individual, e sua Função de Distribuição Analítica (FDA), dada pela equação da continuidade, sendo utilizado para modelar a distribuição de tamanho do i -ésimo grão.

Logo obtém-se a equação da taxa de crescimento do i -ésimo grão:

$$\frac{dR_i}{dt} = 4\alpha M \gamma \left(\frac{1}{R^*} - \frac{1}{R_i} \right) \quad (2.6)$$

Onde R_i é o raio do i -ésimo grão, $R^* = \langle R \rangle =$ raio médio para o crescimento 2-D, [7], α é um fator geométrico igual a $1/2$ para crescimento em 2-D e 1 para crescimento 3-D. A Eq. (2.6) determina que, os grãos com raio menor que R^* diminuam e grãos com raio maior que R^* aumentam de tamanho.

Em virtude dos vários mecanismos de crescimento existentes na literatura como: difusão na matriz, interface, defeitos, reação na interface, entre outros. Elaborou-se uma EDO genérica, onde o parâmetro k que indica o mecanismo de crescimento:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{A_k}{R^k} \left(\frac{1}{R^*} - \frac{1}{R} \right) \quad (2.7)$$

Sendo A_k uma constante física.

Através dessa taxa genérica obteremos uma FDAg, para vários mecanismos de crescimento, para que seja comparado com os resultados da DTG experimentais (LUCE, 2008).

Da Equação (2.7) é obtida as Leis de Potência de Crescimento (LPC) genérica (2.8) (MICHELS, 1999), que permitem estimar a evolução do raio médio no tempo:

$$R^{*k+2} - R_0^{*k+2} = \frac{A_k}{V_k} t \quad (2.8)$$

As equações (2.7) e (2.8) e a FDA_g formam um corpo teórico sobre o OR. Sendo que o parâmetro v_k é de suma importância, pois estabelece a condição transiente que permite o ajuste entre as DTG e FDA_g para inúmeros valores de k . Para aplicação desta metodologia a geometria dos grãos é aproximada para cilindros e valerá apenas para as temperaturas inferiores a de crescimento anômalo, ou seja, até 462°C.

A resolução analítica de (2.7) permite prever a evolução do raio médio em diversas condições de temperatura, podendo ser realizada uma comparação com os valores experimentais de crescimento nas dimensões horizontais e verticais dos grãos. Na Figura 2.5 são apresentados os dados experimentais obtidos por (LUCE, 2008). Na figura são apresentados as distribuições em tamanho de grãos para as diversas temperaturas estudadas, em função do raio adimensional u . É possível observar que a distribuição em tamanho é semelhante para todas as temperaturas, tanto na direção vertical como horizontal.

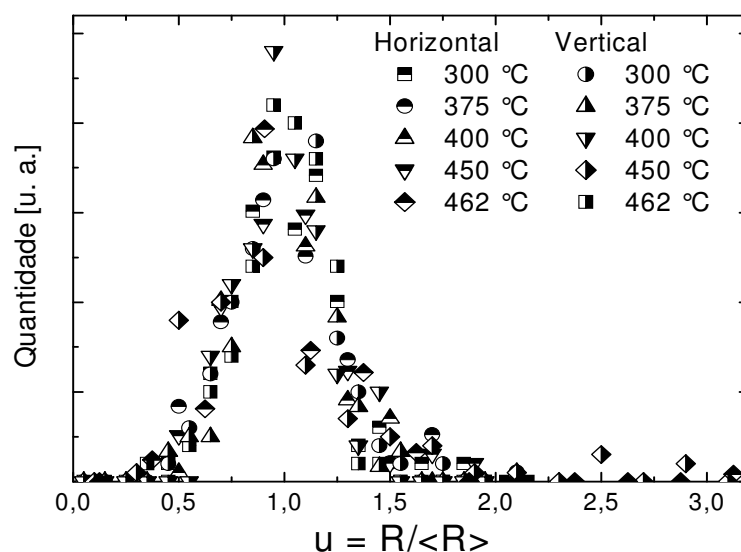


Figura 2.5: Distribuição em tamanho de grãos experimentais (LUCE, 2008) obtidas pela contagem das dimensões horizontais e verticais dos grãos

A determinação de A_k irá depender da melhor aproximação entre as FDA e DTG, sendo que o valor de k identifica o processo de crescimento. Diversos modelos já foram propostos considerando a variação de k em materiais distintos. Contudo, são restritas as

referências que consideram a variação de k e v_k . A Referência (CAHN, 1996) reporta os diferentes mecanismos de crescimento para sistemas de fases precipitadas, já (ALLMANG,1992) discute tais mecanismos em função de aglomerados de átomos em superfícies. Portanto, o estudo proposto neste projeto fornece subsídios para interpretação dos mecanismos de crescimento do sistema apresentado em (LUCE, 2008).

3 MODELO FÍSICO-MATEMÁTICO PARA CRESCIMENTO DE GRÃO

Neste capítulo será apresentado os principais aspectos já conhecidos na literatura, relacionados à dinâmica do OR das partículas em processos controlados por difusão e reação em ligas metálicas binárias. Veremos a teoria LSW agora transformada em crescimento granular de acordo com *Hillert*. Para que, se possa elaborar um modelo de equação, que de soluções analíticas para vários mecanismos de crescimento já conhecidos na literatura.

Neste capítulo, será aplicado o método matemático utilizado por (HILLERT, 1965; RIOS, 1999; HENNIG, 2007), desenvolvido a partir da equação da taxa de crescimento. Para facilitar a leitura e comodidade do leitor a equação (2.6) que descreve essa taxa de crescimento de grão será reescrita aqui:

$$\frac{dR_i}{dt} = 4\alpha M \gamma \left(\frac{1}{R^*} - \frac{1}{R_i} \right) \quad (3.1)$$

Sendo então esse o nosso modelo para a taxa de crescimento do *i*-ésimo grão em função da sua mobilidade, energia específica e curvatura. A partir dessa equação (3.1) foi determinado a evolução de cada grão, pois se a taxa é negativa o grão está se diluindo e se a taxa é positiva o grão está crescendo, mas pode-se ter o caso em que $R_e = R_i$, ou seja, se o raio de equilíbrio for igual ao *i*-ésimo grão em um dado tempo, tal grão não terá variação de volume.

Multiplicando (3.1) por R_0^* , temos:

$$\frac{R_0^* dR_i}{dt} = A \left(\frac{R_0^*}{R^*} - \frac{R_0^*}{R_i} \right) \quad (3.2)$$

Visto que os parâmetros físicos *A* são constantes.

Variável de tamanho adimensional:

$$r_i = \frac{R_i}{R_0^*} \quad (3.3)$$

$$r^* = \frac{R^*}{R_0^*} \quad (3.4)$$

O raio crítico inicial é proporcional à raiz quadrada do tempo logo poderá ter a variável adimensional do tempo:

$$t' = \frac{At}{(R_0^*)^2} \quad (3.5)$$

Visto que a derivada:

$$dt = (R_0^*)^2 \frac{dt'}{A} \quad (3.6)$$

Substituindo as formas adimensionais (3.3) e (3.4) na equação (3.2):

$$\frac{R_0^* dR_i}{dt} = A \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r_i} \right) \quad (3.7)$$

Aplicando a derivada do produto em $R_i = R_0^* \cdot r_i$ resultando:

$$dR_i = R_0^* dr_i + r_i dR_0^* \quad (3.8)$$

Substituindo (3.8) em (3.7), foi determinado as seguintes relações:

$$\frac{R_0^*[R_0^*dr_i + r_i dR_0^*]}{dt} = A \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r_i} \right) \quad (3.9)$$

Aplicando (3.6) em (3.9) a teremos:

$$\frac{R_0^*[R_0^*dr_i + 0]}{(R_0^*)^2 \frac{dt'}{A}} = A \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r_i} \right) \quad (3.10)$$

Simplificando (3.10), teremos o nosso modelo matemático adimensional:

$$\frac{dr_i}{dt'} = \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r_i} \right) \quad (3.11)$$

Admitindo uma nova variável adimensional “u” que relacione as variáveis adimensionais r^* e r_i . Logo:

$$u = \frac{r_i}{r^*} \quad (3.12)$$

Multiplicado (3.11) por $2r_i$:

$$2r_i \frac{dr_i}{dt'} = 2r_i \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r_i} \right) \quad (3.13)$$

Aplicando (3.12) em (3.13):

$$\frac{d \langle r_i \rangle^2}{dt'} = 2(u-1) \quad (3.14)$$

De acordo com *Hillert* tenho a derivada do quociente de “ u ” em relação ao tempo adimensional, sabendo que a variável “ u ” representa o tamanho do grão, visto que o raio é proporcional a raiz quadrada do tempo.

$$\frac{d \langle u \rangle^2}{dt'} = \frac{r^{*2} d \langle r_i \rangle^2 - r_i^2 d \langle r^* \rangle^2}{r^{*4}} \quad (3.15)$$

Fazendo algumas manipulações algébricas e substituindo (3.12) em (3.15):

$$\frac{d \langle u \rangle^2}{dt'} = \frac{1}{r^{*2}} \left[\frac{d \langle r_i \rangle^2}{dt'} - u^2 \frac{d \langle r^* \rangle^2}{dt'} \right] \quad (3.16)$$

Substituindo (3.14) em (3.16) e multiplicando (3.16) por $\frac{dt'}{d \langle r^* \rangle^2}$ logo:

$$\frac{du^2}{d \langle r^* \rangle^2} = \frac{1}{r^{*2}} \left[2(u-1) \frac{dt'}{d \langle r^* \rangle^2} - u^2 \right] \quad (3.17)$$

No *Ostwald Ripening* o raio crítico é proporcional ao tempo, então foi determinada uma forma canônica τ para o tempo que no seguimento a dedução será conveniente:

$$\tau = \ln \left(\frac{r^*}{r_0} \right)^2. \quad (3.18)$$

Cuja derivada:

$$d\tau = \frac{2d\langle r^* \rangle}{r^*} \quad (3.19)$$

Sendo que o r_0^* raio crítico inicial adimensional representa o raio do primeiro grão que será igual a um.

Manipulando a expressão (3.17):

$$\frac{d\langle u \rangle^2}{2\frac{d\langle r^* \rangle}{r^*}} = \left[2\frac{dt'}{d\langle r^* \rangle^2}(u-1) - u^2 \right] \quad (3.20)$$

Substituindo a equação (3.19) em (3.20), logo teremos a equação diferencial: em que u representa a variação do volume em relação ao tempo τ que é dependente do seu fator de crescimento v que representa a variação do raio crítico ao quadrado em relação ao tempo t' adimensional:

$$\frac{d(u)^2}{d\tau} = 2v(u-1) - u^2 \quad (3.21)$$

Calculando a derivada de $d(u)^2$:

$$\frac{d(u)}{d\tau} = \frac{v}{u}(u-1) - \frac{u}{2} \quad (3.22)$$

Logo é determinado o parâmetro fator de crescimento na expressão (3.20) sendo:

$$v = \frac{dt'}{d\langle r^* \rangle^2} \quad (3.23)$$

Dessa forma, demonstraremos de forma analítica o valor desse parâmetro ν para que a função de distribuição de tamanho tenha a propriedade da auto-similaridade. Utilizando equação (3.11) para que possamos determinar o raio máximo da distribuição granular r' do respectivo mecanismo, atingido durante o processo de crescimento. Para isso, a seguinte condição deve ser satisfeita: a taxa de crescimento é dependente do tamanho do grão e é máxima para o maior grão.

$$\left. \frac{d}{dr} \left(\frac{\dot{r}}{r} \right) \right|_{r=r'} = 0, \quad (3.24)$$

Substituindo (3.11) em (3.24).

$$\left. \frac{d}{dR} \left[\frac{1}{r} \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right) \right] \right|_{r=r'} = 0$$

$$\left. \frac{d}{dr} \left[\frac{1}{r} \frac{1}{r^*} - \frac{1}{r^2} \right] \right|_{r=r'} = 0$$

Calculamos a derivada:

$$\left[\frac{-1}{r^2} + \frac{2}{r^3} \right] \bigg|_{r=r'} = 0$$

$$\frac{-1}{r^*} + \frac{2}{r'} = 0$$

$$r' = 2 r^* \quad (3.25)$$

Onde r' é o raio máximo da distribuição em tamanho, sendo r^* o seu raio crítico.

É possível determinar o valor do fator de crescimento v na equação (3.22) se considerado a hipótese de não haver perda de matéria para o meio, ou seja, o volume de soluto será constante no decorrer do tempo:

$$\frac{d(u)}{d\tau} = \frac{v}{u}(u-1) - \frac{u}{2} = 0 \quad (3.26)$$

ou

$$\frac{v}{u}(u-1) - \frac{u}{2} = 0 \quad (3.27)$$

Isolando o fator de crescimento:

$$v = \frac{u^2}{2(u-1)} \quad (3.28)$$

e se for substituída em (3.28) a relação (3.25) e se for considerado: $r = r'$

onde r' é o raio máximo da distribuição em tamanho, logo poderemos considerar novamente:

$$u = \frac{r}{r^*} = 2 \quad (3.29)$$

Quando substituído (3.29) em (3.28) teremos o valor do fator de crescimento:

$$v = \frac{2^2}{2(2-1)} = 2 \quad (3.30)$$

A expressão (3.23) pode ser integrada:

$$d \langle r^* \rangle^2 = \frac{dt'}{v} \rightarrow \int_0^{u_i} d \langle r^* \rangle^2 = \frac{K}{v} \int_0^{u_i} dt' \quad (3.31)$$

Sendo K uma constante física, determinada pelas características estruturais do material. Logo:

$$\langle r^* \rangle^2 - \langle r_0^* \rangle^2 = \frac{K}{v} t' \quad (3.32)$$

Ou seja:

$$r^* = \left[\frac{K}{v} t' - r_0^{*2} \right]^{1/2} \quad (3.33)$$

Ficando demonstrado que o crescimento do raio crítico obedece a uma lei de potência linearmente proporcional a raiz segunda do tempo.

É definido uma função ϕ de distribuição que relacione o tamanho dos grãos $f(u)$ no decorrer do tempo $T(\tau)$, observando que ambas são independentes, logo:

$$\phi(u, \tau) = F(u)T(\tau) \quad (3.34)$$

Sendo que a primeira deve ser normalizada, por ser uma distribuição estatística em que a área da curva deve se manter igual a 1:

$$\int_0^{\infty} F(u_i) du_i = 1. \quad (3.35)$$

Como o crescimento é sustentado pela super-saturação da matriz e todo soluto é aplicado na evolução do processo, ou seja, nada se perde para o meio, sendo assim toda quantidade de matéria depositada foi aplicada no crescimento dos grãos, logo sendo constante.

$$\int_0^{\infty} r_i^3(t) \phi(u_i, \tau) du_i = k_1, \quad (3.36)$$

Onde k_1 é uma constante.

$$\text{Como já visto: } \tau = \ln\left(\frac{r_i^*}{r_0^*}\right)^2$$

$$\text{e } u_i = \frac{r_i}{r_0^*} \Rightarrow r_i^* = \frac{r_i}{u} \Rightarrow \tau = \ln\left(\frac{r_i}{u_i r_0^*}\right)^2 \quad (3.37)$$

Sendo:

$$r_i^3 = r_0^3 e^{\frac{3\tau}{2}} u_i^3 \quad (3.38)$$

Substituindo (3.38) em (3.36); como o raio crítico inicial é uma constante, logo podemos dividir os dois lados da igualdade por esse valor, sendo determinado então uma nova constante, portanto:

$$\int_0^{\infty} u_i^3 e^{\frac{3\tau}{2}} F(u_i) T(\tau) du_i = k_2 \quad (3.39)$$

Assim sendo, o volume de soluto constante, porém podemos ver que a quantidade de grãos irá diminuir de forma exponencial ao longo do tempo:

$$\phi(u_i, \tau) = e^{-\frac{3\tau}{2}} F(u_i), \quad (3.40)$$

Para uma distribuição de tamanho foi aplicado a Equação de Continuidade:

$$\frac{\partial \phi(u, \tau)}{\partial \tau} = -\frac{\partial}{\partial u} \left(\phi \frac{\partial u}{\partial \tau} \right) \quad (3.41)$$

Substituindo (3.40) em (3.41):

$$\frac{\partial \phi(e^{-\frac{3\tau}{2}} F(u_i))}{\partial \tau} = -\frac{\partial}{\partial u} \left(e^{-\frac{3\tau}{2}} F(u_i) \frac{\partial u}{\partial \tau} \right) \quad (3.42)$$

Resolvendo:

$$-\frac{3}{2} e^{-\frac{3\tau}{2}} F(u) + \frac{dF(u)}{d\tau} e^{-\frac{3\tau}{2}} = -e^{-\frac{3\tau}{2}} \frac{d}{du} \left[F(u) \frac{\partial u}{\partial \tau} \right] \quad (3.43)$$

A condição estacionária $\frac{dF(u)}{d\tau} = 0$

$$\frac{3}{2} F(u_i) = \frac{d}{du_i} \left(F(u_i) \frac{du_i}{dt} \right) \quad (3.44)$$

Para resolver essa equação foi re-elaborada uma nova função de modo a facilitar os cálculos.

$$F(u_i) = G(u_i) \left/ \frac{du_i}{d\tau} \right. \quad (3.45)$$

Substituindo-se (3.45) na equação (3.44) chega-se a:

$$\frac{3G(u_i)}{\frac{2du_i}{d\tau}} = \frac{d}{du_i}(G(u_i)) \quad (3.46)$$

Resolvendo essa equação diferencial separável de ordem um chega-se na seguinte solução:

$$G(u_i) = K e^{\int_0^{u_i} \frac{3/2}{du_i/d\tau} du_i} . \quad (3.47)$$

Aplicando (3.47) em (3.45):

$$F(u_i) = \frac{e^{\int_0^{u_i} \frac{3/2}{du_i/d\tau} du_i}}{du_i/d\tau} . \quad (3.48)$$

Substituindo $\frac{du_i}{d\tau} = \frac{2v(u-1) - u^2}{2u}$ na equação $F(u_i)$

Temos:

$$F(u_i) = \frac{2Ku_i}{2v(u_i-1) - u_i^2} \exp \int_0^{u_i} \frac{3u_i}{2v(u_i-1) - u_i^2} du_i \quad (3.49)$$

Resolvendo a integral temos a função de distribuição de tamanho analítica:

$$F_k(u_i) = \frac{2Ku_i(2v)^{\frac{3}{2}}}{[2v_k(u-1)-u^2]^{\frac{3}{2}}} \exp\left[\frac{-6v}{\sqrt{8v-4v^2}} \left(\arctan\left(\frac{2u-2v}{\sqrt{8v-4v^2}}\right) - \arctan\left(\frac{-2v}{\sqrt{8v-4v^2}}\right)\right)\right] \quad (3.50)$$

Na figura 3.1 é apresentado um exemplo de uma forma típica de distribuição em tamanho obtida a partir da equação (3.50), para os valores de k e v apresentados.

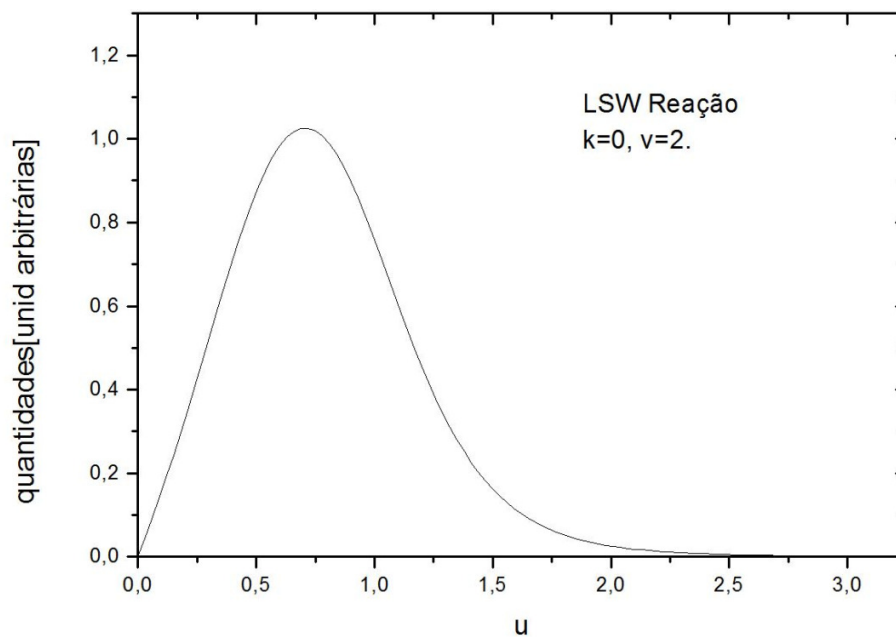


Figura 3.1: função distribuição de tamanho. Processo controlado pela reação na interface do grão.

3.1 Forma analítica para vários mecanismos

Na tentativa de responder qual seria o melhor mecanismo para descrever o crescimento anormal dos grãos utilizaremos a seguinte equação $\langle r^* \rangle^n - \langle r_0^* \rangle^n = ct$, que demonstra o crescimento do raio crítico obedecendo a uma lei de potência linearmente proporcional a raiz de índice “n” do tempo. Segundo (ALLMANG, 1992) o tipo de

mecanismo atuando no controle do crescimento pode ser determinado pela obtenção do expoente “n” do tempo na lei de crescimento:

- Crescimento controlado por reação – o expoente de t é 1/2
- Crescimento controlado por difusão – o expoente de t é 1/4

A partir deste estudo foi determinado uma taxa genérica de crescimento de grãos e a sua função $F(u_i)$ de distribuição em tamanho analítica para vários mecanismos de crescimento existentes na literatura. Sendo assim, podemos descobrir qual mecanismo poderá modelar esse crescimento anormal dos grãos.

3.2 Forma genérica do crescimento granular

Para que fosse possível encontrar a forma genérica da função de distribuição analítica, que represente os vários mecanismos de crescimento conhecidos na literatura teremos que começar por:

$$r^{* (k+2)} - r_0^{* (k+2)} = ct_k \quad (3.51)$$

Sendo considerado o parâmetro k , o nosso controle do mecanismo de crescimento, que será representado pelos seguintes valores discretos 0,1,2 e 3. A partir desse controle encontraremos uma EDO genérica.

A taxa de crescimento genérica do i -ésimo grão é dada pela EDO:

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{A_k}{R^k} \left(\frac{1}{R^*} - \frac{1}{R_i} \right) \quad (3.52)$$

Onde: $k = 0$ é considerado para o processo de crescimento por reação, $k = 1$ para processos controlados por difusão, $k=2\dots$ e $k=3\dots$

Nota-se que os parâmetros físicos A_k são constantes e ao longo do processo serão cancelados.

Podem-se arbitrar formas adimensionais para os raios:

$$r_i = \frac{R_i}{R^*_0} \quad (3.53)$$

$$r^* = \frac{R^*}{R^*_0}. \quad (3.54)$$

E a forma adimensional para o tempo:

$$t_k = \frac{tA_k}{R^{*(k+2)}_0} \quad (3.55)$$

E a sua derivada:

$$dt_k = \frac{dtA_k}{R^{*(k+2)}_0} \quad (3.56)$$

Substituindo as formas adimensionais do raio e do tempo em (3.52) teremos a taxa adimensional do crescimento de grão genérica:

$$\frac{dr_i}{dt_k} = \frac{1}{r^k} \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r_i} \right), \quad (3.57)$$

O parâmetro k é o responsável pelo controle de crescimento, determinando o mecanismo empregado no sistema. Primeiramente serão adotados os seguintes valores 0, 1 e 2.

Considerando uma nova variável para o tamanho de grão que relacione as variáveis adimensionais r e r^* , observando que o sistema continua adimensional, como:

$$u = \frac{r}{r^*} \quad (3.58)$$

A sua derivada:

$$dr = du.r^* + u.dr^* \quad (3.59)$$

Substituindo (3.59) em (3.57) obtém-se:

$$\frac{du.r^* + u.dr^*}{dt_k} = \frac{1}{r^*.r^{*k}.u^k} \left[\frac{r^*}{r^*} - \frac{r^*}{r} \right] \quad (3.60)$$

Isolando a derivada de u:

$$r^* du + u.dr^* = \frac{dt_k}{r^*.r^{*k}.u^k} \left[\frac{r^*}{r^*} - \frac{r^*}{r} \right] \quad (3.61)$$

Aplicando (3.58) em (3.61) assim:

$$r^* du = \frac{dt_k}{r^{*(k+1)}.u^k} \left[1 - \frac{1}{u} \right] - u.dr^* \quad (3.62)$$

Logo:

$$du = \frac{dt_k}{r^{*(k+2)}.u^{(k+1)}} [u-1] - u.\frac{dr^*}{r^*} \quad (3.63)$$

Dividindo (3.63) por $\frac{dr^*}{r^*}$ teremos:

$$\frac{r^* du}{dr^*} = \frac{dt_k}{r^{*(k+1)} \cdot u^{(k+1)} dr^*} [u-1] - u \quad (3.64)$$

Sabendo previamente que o crescimento obedece a uma lei de potência linearmente proporcional ao tempo, logo foi determinada uma forma canônica τ para o tempo que no seguimento da dedução será conveniente:

$$\tau_k = \ln\left(\frac{r^*}{r_0}\right)^{(k+2)} \quad (3.65)$$

Observando que raio crítico inicial é $r_0^* = 1$ e realizando algumas manipulações em (3.65), de tal forma que:

$$\frac{\tau_k}{(k+2)} = \ln\left(\frac{r^*}{r_0^*}\right) \quad (3.66)$$

$$\frac{d\tau_k}{(k+2)} = \frac{dr^*}{r^*} \quad (3.67)$$

Considerando essa derivada:

$$d[r^{*(k+2)}] = (k+2) \cdot r^{*(k+1)} \cdot dr^* \quad (3.68)$$

Aplicando (3.66), (3.67) e (3.68) em (3.64) teremos:

$$\frac{du}{d\tau} = \frac{dt_k}{u^{(k+1)} d[r^{*(k+2)}]} [u-1] - \frac{u}{(k+2)} \quad (3.69)$$

A partir da expressão (3.69) podemos determinar o nosso fator de crescimento para vários mecanismos:

$$v_k = \frac{dt_k}{d[r^{*(k+2)}]} \quad (3.70)$$

Ou seja,

$$\frac{du}{d\tau_k} = \frac{v_k}{u^{(k+1)}}(u-1) - \frac{u}{(k+2)} \quad (3.71)$$

Com a equação genérica (3.57) poderemos determinar o raio máximo (r') para vários mecanismos, observando a condição:

$$\left. \frac{d}{dr} \left(\frac{r}{r} \right) \right|_{r=r'} = 0 \quad (3.72)$$

Desenvolvendo a equação (3.72) em (3.57), poderemos mostrar uma relação entre o raio crítico e o raio do maior grão do sistema em função do mecanismo de distribuição.

$$r^* = \frac{k+1}{k+2} r' \quad (3.73)$$

Pela condição anterior observamos que $r = r'$, logo podemos determinar um novo u :

$$u' = \frac{r'}{r^*} = \frac{k+2}{k+1} \quad (3.74)$$

Como o volume é constante no decorrer do tempo, foi aplicado na equação (3.71), tal que:

$$\frac{v_k}{u^{(k+1)}}(u-1) - \frac{u}{(k+2)} = 0 \quad (3.75)$$

Foi isolado o fator de crescimento em (3.75):

$$v_k = \frac{u^{(k+2)}}{[u-1](k+2)} \quad (3.76)$$

Podendo com isso determinar o valor do fator de crescimento em função do mecanismo de crescimento, aplicando (3.74) em (3.76) com $u = u'$ teremos:

$$v_k = \frac{\left(\frac{k+2}{k+1}\right)^{(k+2)}}{\left[\left(\frac{k+2}{k+1}\right) - 1\right](k+2)} \quad (3.77)$$

Chegando a:

$$v_k = \left(\frac{k+2}{k+1}\right)^{(k+1)} \quad (3.78)$$

Assim foi demonstrado de forma analítica o valor do fator de crescimento, que determinará a propriedade da auto-similaridade, para o seu respectivo mecanismo de crescimento.

Retornando a equação (3.70) e resolvendo a sua integral em relação ao tempo adimensional:

$$\int_{r_0^*}^{r^*} d[r_g^{(k+2)}] = \frac{1}{v_k} \int_0^t dt_k \quad (3.79)$$

Teremos:

$$r^{*(k+2)} - r_0^{*(k+2)} = \frac{1}{v_k} t_k \quad (3.80)$$

A equação demonstra que o crescimento do raio crítico obedece a uma lei de potência linearmente proporcional à raiz do tempo:

$$r^* = \left[\frac{K}{V_k} t_k - r_0^{*2} \right]^{1/(k+2)} \quad (3.81)$$

Definindo uma função ϕ de distribuição, que relacione o tamanho dos grãos $f(u)$ no decorrer do tempo $T(\tau)$:

$$\phi(u, \tau) = F(u)T(\tau) \quad (3.82)$$

Onde $F(u_i)$ determina a função da distribuição em tamanho e $T(\tau)$ depende somente do tempo, sendo que a primeira deve ser normalizada:

$$\int_0^{\infty} F(u_i) du_i = 1. \quad (3.83)$$

Como o crescimento é sustentado pela supersaturação da matriz e toda a quantidade de matéria depositada foi aplicada no crescimento granular temos:

$$\int_0^{\infty} r_i^3 \phi(u_i, \tau) du_i = k_1 \quad (3.84)$$

Reescrevendo o tempo adimensional (3.58) e (3.65) nas seguintes formas:

$$\tau_k = \ln \left(\frac{r_i}{u_i r_0^*} \right)^{(k+2)} \quad (3.85)$$

$$e^{\tau_k} = \left(\frac{r_i}{u_i r_0^*} \right)^{(k+2)} \quad (3.86)$$

Raiz cúbica de ambos os lados:

$$r_i^3 = e^{\frac{3\tau_k}{(k+2)}} u_i^3 r_0^3 \quad (3.87)$$

Substituindo (3.87) em (3.84), obtém-se:

$$\int_0^{\infty} e^{\frac{3\tau_k}{(k+2)}} F(u_i) T(\tau_k) du_i = k_2 \quad (3.88)$$

Como vemos acima, o novo raio crítico inicial é uma constante; logo o seu valor estará expresso na forma da nova constante k_2 . Assim o volume total dos grãos será constante em qualquer tempo, desde que:

$$\varphi(u_i, \tau_k) = F(u_i) e^{-\frac{3}{(k+2)}\tau_k} \quad (3.89)$$

Essa relação permite afirmar que quantidade de grãos diminuirá de forma exponencial no decorrer do tempo.

Determinação da função analítica geral será dada pela equação da continuidade:

$$\frac{\partial \varphi(u, \tau_k)}{\partial \tau_k} = -\frac{\partial}{\partial u} \left(\varphi \frac{\partial u}{\partial \tau_k} \right) \quad (3.90)$$

Aplicando (3.89) em (3.90):

$$\frac{d[e^{\frac{3\tau_k}{(k+2)}} F(u_i)]}{d\tau_k} = -\frac{d}{du} [e^{\frac{3\tau_k}{(k+2)}} F(u_i) \frac{\partial u_i}{\partial \tau_k}] \quad (3.91)$$

Resolvendo a derivada:

$$-\frac{3}{(k+2)}e^{-\frac{3\tau_k}{(k+2)}}F(u_i) + \frac{dF(u_i)}{d\tau_k}e^{-\frac{3\tau_k}{(k+2)}} = -e^{-\frac{3\tau_k}{(k+2)}}\frac{d}{du}\left[F(u_i)\frac{\partial u}{\partial \tau_k}\right] \quad (3.92)$$

Desejamos a condição estacionária, logo a forma não varia com o tempo, ou seja,

$$\frac{dF(u_i)}{d\tau_k} = 0,$$

Assim obtemos:

$$\frac{3}{k+2}F(u_i) = \frac{d}{du_i}\left[F(u_i)\frac{du_i}{d\tau_k}\right] \quad (3.93)$$

A resolução dessa equação diferencial ficará simplificada se introduzirmos uma função auxiliar:

$$F(u_i) = G(u_i) \left/ \frac{du_i}{d\tau_k} \right. . \quad (3.94)$$

Aplicando (3.94) em (3.93) teremos:

$$\frac{\frac{3}{k+2}G(u_i)}{\frac{du_i}{d\tau_k}} = \frac{d}{du_i}(G(u_i)) \quad (3.95)$$

A solução dessa equação diferencial de primeira ordem separável é:

$$G(u_i) = K e^{\int_0^{u_i} \frac{3}{(k+2)} du_i / \frac{d\tau_k}{} } \quad (3.96)$$

Sendo K uma constante. Aplicando (3.96) em (3.94):

$$F(u_i) = \frac{e^{\int_0^{u_i} \frac{2}{(2+k)} du_i}}{\frac{du_i}{d\tau_k}} \quad (3.97)$$

Utilizando os resultados de $\frac{du_i}{d\tau_k}$ e aplicando em (3.97), sendo determinada a função de distribuição analítica:

$$F_k(u_i) = \frac{K(k+2)u_i^{(k+1)}}{v(k+2)[u-1]-u^{(k+2)}} \exp \int_0^{u_i} \frac{3u_i^{(k+1)}}{v(k+2)[u-1]-u^{(k+2)}} du_i \quad (3.98)$$

Sendo K uma constante, sendo que o seu valor pode ser dado pela equação (3.97), ou seja, $3/(k+2)$, calculando a integral teremos:

$$F_k(u_i) = \frac{K(k+2)u_i^{(k+1)}v^{\frac{3}{2}}}{((k+2)v_k[u-1]-u^{(k+2)})^{1+\frac{3}{2}}} \exp\left[\frac{-3v(k+2)}{\sqrt{4v(k+2)-(vk+2v)^2}} \left(\arctan\left(\frac{2u-v(k+2)}{\sqrt{4v(k+2)-(vk+2v)^2}}\right) - \arctan\left(\frac{-v(k+2)}{\sqrt{4v(k+2)-(vk+2v)^2}}\right)\right)\right] \quad (3.99)$$

A equação (3.99) é a função de distribuição genérica válida para os diversos mecanismos estudados no presente trabalho, e é a equação a ser resolvida numericamente. No capítulo 4 apresentamos resumidamente o algoritmo numérico utilizado.

Na Figura 3.2 são comparadas três curvas de distribuições em tamanho analíticas, calculadas para vários mecanismos de crescimento durante o OR, conforme a tabela 3.1.

Tabela 3.1: Processos dos mecanismos de crescimento

Mecanismo k.	Característica	Processo
0	Esta solução corresponde a ilhas bidimensionais, com a sua mobilidade pela interface limitando o transporte de massa.	reação na interface
1	Este valor é determinado para ilhas bidimensionais, com difusão na superfície, limitando o transporte de massa.	difusão na superfície
2	Esta solução é obtida para agrupamentos bidimensionais, com difusão/deslocamento de superfície, limitando a transferência de massa.	deslocação - difusão

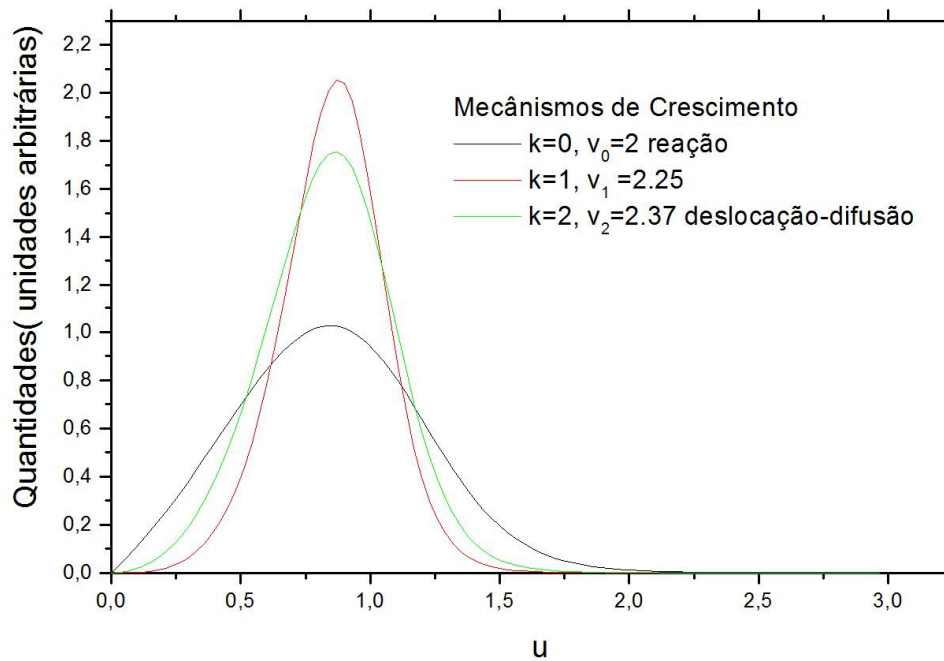


Figura 3.2: FDAg analítica para vários mecanismos de crescimento de grãos, durante o OR, suas curvas foram obtidas pela equação (3.99) para $k=0, 1$ e 2 . Sendo $0 \leq u \leq 3$.

Portanto, com um único formalismo foi descrito diversos mecanismos de crescimento de grãos, visto na Figura 3.2. Cada curva da figura estabelece uma lei de crescimento, tal lei é caracterizada por OR modelado pela equação (3.99).

O parâmetro v_k é de suma importância, pois estabelece a condição que permite o ajuste entre as DTG experimentais e as FDAg para inúmeros valores de k . A geometria é aproximada por cilindros e valerá apenas para temperaturas inferiores a $462 \text{ }^\circ\text{C}$.

A partir da FDAg analítica, para o processo de reação, foi simulado vários parâmetros para v , resultando em suas respectivas curvas de distribuição de tamanho. Tais resultados estão referenciados na figura 3.2.

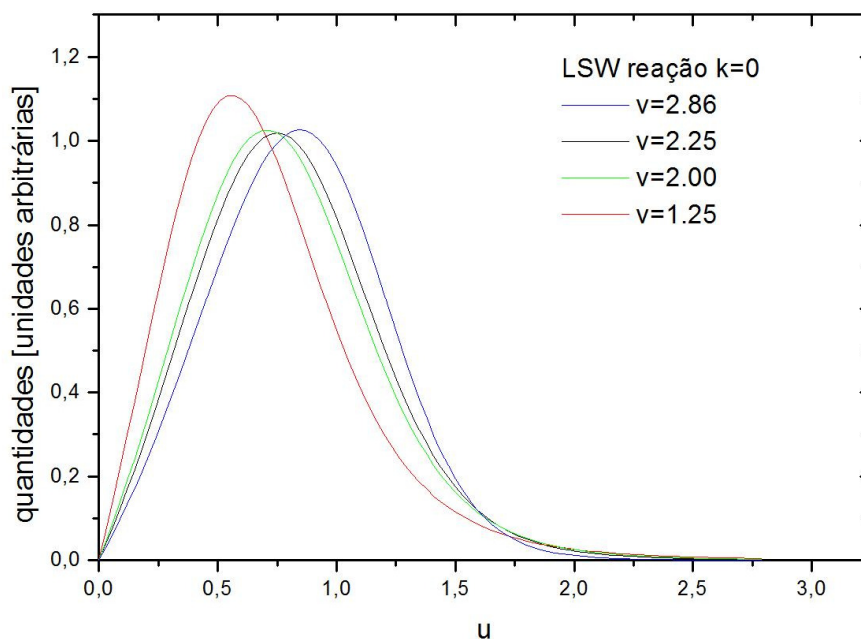


Figura 3.3: Mecanismo de crescimento $k=0$, controle por reação na interface e seus inúmeros fatores de crescimento, sendo eles responsáveis pela alteração da curvatura

O mecanismo de crescimento de grão, controlado pela deslocação-difusão de átomos de Al pela superfície do óxido, $k=2$, simulado para vários parâmetros ν , conforme a Figura 3.4.

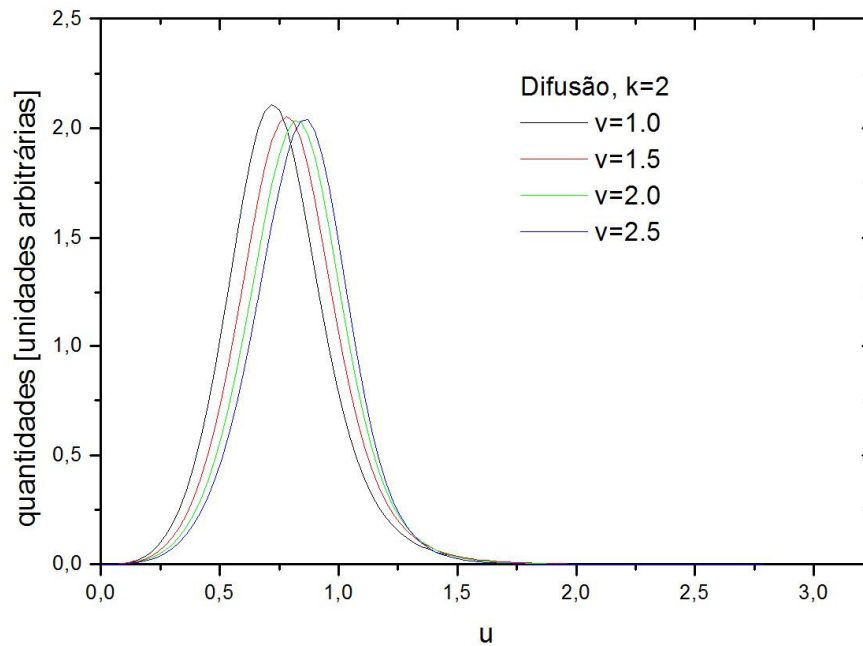


Figura 3.4: Mecanismo de crescimento $k=2$, controle por difusão-deslocamento e seus inúmeros fatores de crescimento, sendo eles responsáveis pela alteração da curvatura

Esses processos já foram estudados por vários autores, e os resultados estão consolidados em (TU, 2003; PORTER, 1992; BROWN, 1989)..

4 APLICAÇÃO DO MODELO AO CRESCIMENTO DE GRÃOS EM FILMES DE Al

O objetivo deste capítulo é aplicação de modelos analíticos que descrevam os resultados experimentais da (LUCE, 2008). Para isso, é analisada a forma das distribuições nas diferentes temperaturas de recozimento, como um indicativo do processo de crescimento. Na seção 4.1 apresentamos uma breve descrição do algoritmo e métodos numéricos utilizados.

De posse das formas de distribuições de tamanho de grãos (DTG) da (LUCE, 2008), será realizada uma comparação com os resultados da Função de Distribuição Analítica (FDA) nos seus respectivos mecanismos.

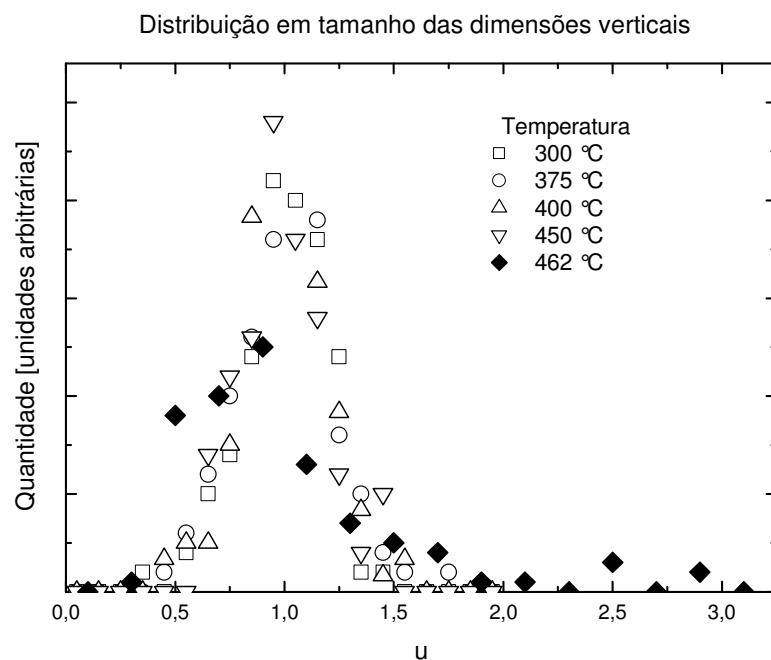


Figura 4.1: Representação da DTG experimentais das dimensões verticais

Podemos observar na Figura 4.1, o aparecimento de uma função de distribuição bimodal a temperatura de 462°C, podendo ser considerado (RUFFINO, 2009), como um indicativo sobre o mecanismo de crescimento de grão. Neste estudo foi apresentada a

distribuição de tamanho de grão obtida para temperatura de recozimento até 462 °C, escalada pelo tamanho do respectivo grão crítico ($u=Ri / \bar{R}$), considerando, por enquanto, só as dimensões verticais, i.e., a direção perpendicular à superfície de filme.

Com base em trabalhos prévios, sobre mecanismos de crescimento de filme (ALLMANG, 1992; RUFFINO, 2009), usamos os resultados apresentados como uma indicação que o crescimento de grão é controlado pela deslocação-difusão de átomos de Al pela superfície do óxido para temperaturas até 450 °C e pela mobilidade de átomos de Al na fronteira de grão para a temperatura de até 462 °C (ALLMANG, 1992)

Teorias apontam que a forma da distribuição de tamanho de grão pode ser associada com o expoente do tempo na lei de crescimento (FELDMANN, 2008), e assim indicando o mecanismo envolvido no crescimento de grão. Será visto neste capítulo, uma descrição da investigação analítica do mecanismo de crescimento envolvida em nosso estudo.

A metodologia utilizada é fundamentada na análise das DTG experimentais, obtida em diferentes tratamentos térmicos de recozimento. Os resultados experimentais serão confrontados com resultados analíticos embasados nos modelos teóricos sobre o crescimento de grãos. O parâmetro v_k é de suma importância, pois estabelecerá a condição de ajuste entre as DTG e FDA validando o nosso modelo de crescimento analítico geral.

Na seção 4.1 é mostrado o ambiente simulação. E na seção 4.2 é realizado um estudo sobre a validação do modelo, onde foi usado o modelo proposto na seção 3.2, comparado com os resultados da Ref.: [9], observando mais especificamente, de acordo com a indicação (ALLMANG, 1992; RUFFINO, 2009), os mecanismos de crescimentos controlados pela deslocação-difusão de átomos de Al na superfície do óxido e pela mobilidade de átomos de Al na fronteira de grão. Já na seção 4.3 foi realizado um estudo sobre a variação do parâmetro v_k , ajustando o nosso modelo às formas de distribuição em tamanho experimentais apresentadas na referencia (LUCÉ, 2008).

4.1 Ambiente de simulação

O método numérico utilizado nesta dissertação foi baseado no trabalho anteriormente apresentado por (HENNIG, 2007), no qual foram demonstradas a estabilidade e convergência do método.

O programa foi desenvolvido na linguagem Matlab. Sendo assim, o software utilizado para a programação e solução do problema foi o MATLAB 7.4.0.287. Os gráficos foram construídos no programa “ORIGIN 5.0”.

O computador utilizado para simulações foi um computador com processador Intel Pentium Dual-core, 1.85 GHz com 2GB de RAM, sistema operacional Windows XP Professional.

4.2 Validação do modelo

Serão apresentados nesta seção, apenas os resultados dos processos de crescimento controlados pela deslocação-difusão de átomos de Al na superfície do óxido e pela mobilidade de átomos de Al na fronteira de grão.

Na figura 4.2 constam as DTG em suas diferentes temperaturas de recozimento (LUCE, 2008). A determinação do k irá depender da melhor aproximação entre as DTG e FDA. As distribuições são comparadas com as curvas analíticas da FDAg (3.99), obtidas com diferentes parâmetros k , em (a), $k=0$, descreve a forma para processos de crescimento controlados por mobilidade na interface e em (b), $k=2$, processos de controle por difusão de superfície. Tornando possível utilizá-las como base de comparação para cada processo de controle. Não foi utilizado o fator de crescimento v é dependente do mecanismo k , equação (3.78).

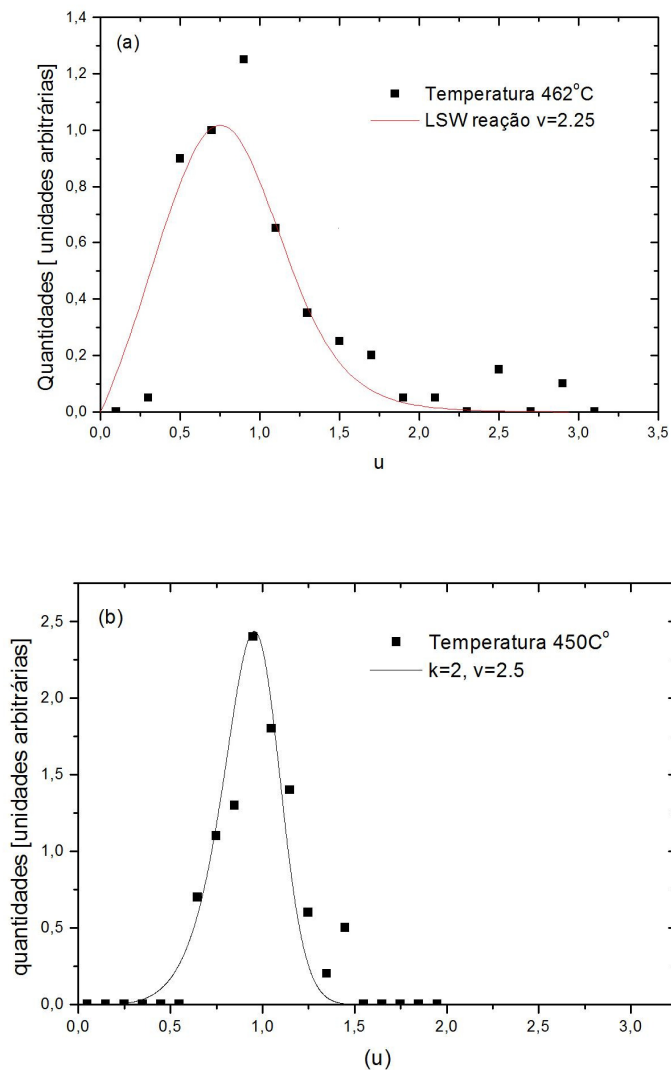


Figura 4.2: Comparação entre as curvas de FDA e DTG experimentais, e seus respectivos mecanismos e fatores de crescimento. As curvas foram obtidas pela função geral (3.99). Nota-se que a FDA descreve bem a DTG da referência (LUCÉ, 2008).

Na Figura 4.3 é apresentada a Distribuição de Tamanho de Grão obtida para temperatura recozimento de 450°C, escalada pelo tamanho do respectivo grão crítico ($u=R_i / \bar{R}$), considerando a dimensão horizontal, i.e., a direção horizontal à superfície de filme.

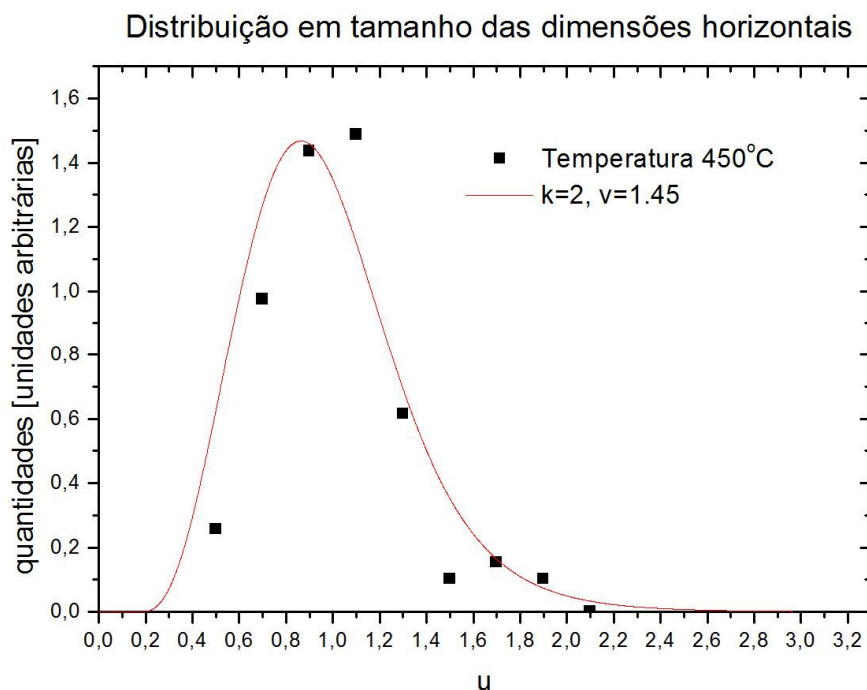


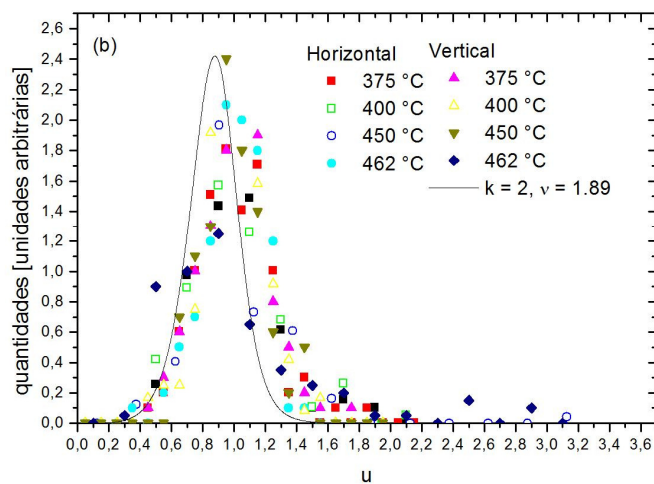
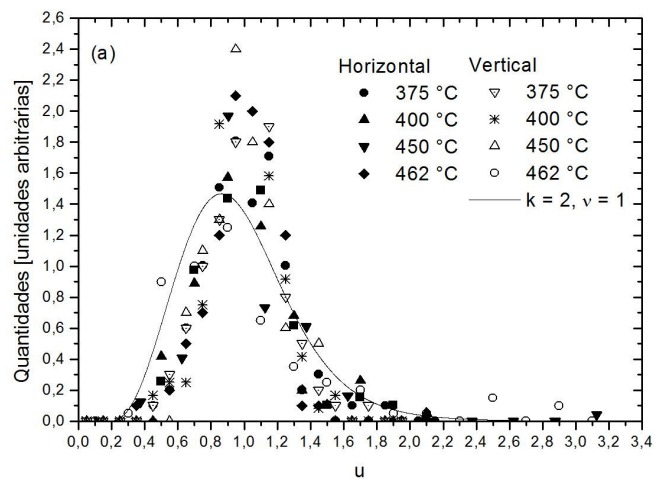
Figura 4.3: Comparação entre as DTG de acordo com a referência [9] dada pela temperatura de recozimento de 450°C com a curva analítica geral (3.99), que a gerou. Controlado pela difusão de superfície, $k=2$, com seu fator de crescimento $\nu = 1.45$.

4.3 Estudo da aplicação do fator de crescimento

As equações (5), (6) e (7) formam um corpo teórico sobre o OR. Em (6) e (7) o parâmetro ν_k é de suma importância, pois estabelece a condição que permite o ajuste entre as DTG e FDA para inúmeros valores de k . Para aplicação desta metodologia a geometria dos grãos é aproximada para cilindros e valerá apenas para as temperaturas inferiores a temperatura de crescimento anômalo, ou seja, até 462°C. Foi realizado um estudo sobre o variação do parâmetro ν_k , ajustando o nosso modelo às formas de distribuição em tamanho experimentais apresentada da (LUCÉ, 2008)..

Na figura (4.4) nós apresentamos as distribuições de tamanhos de grão obtidas para temperatura de recozimento até 462 °C, escalada pelo tamanho do respectivo grão crítico

($u=Ri / \bar{R}$), considerando as dimensões horizontais e verticais, em relação à superfície de filme.



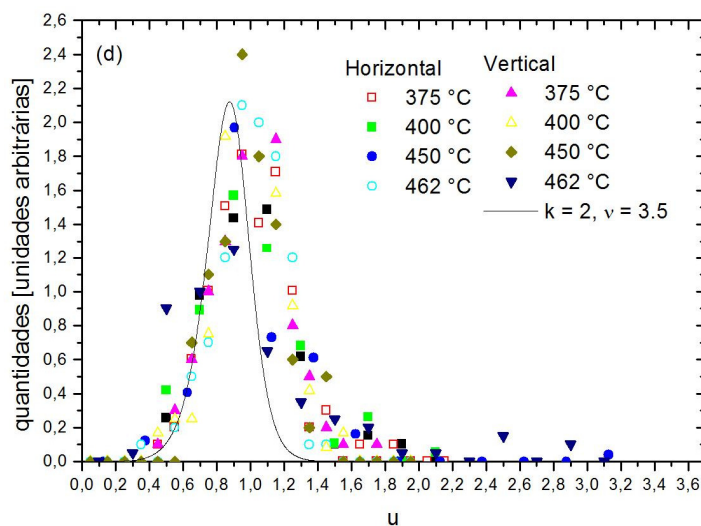
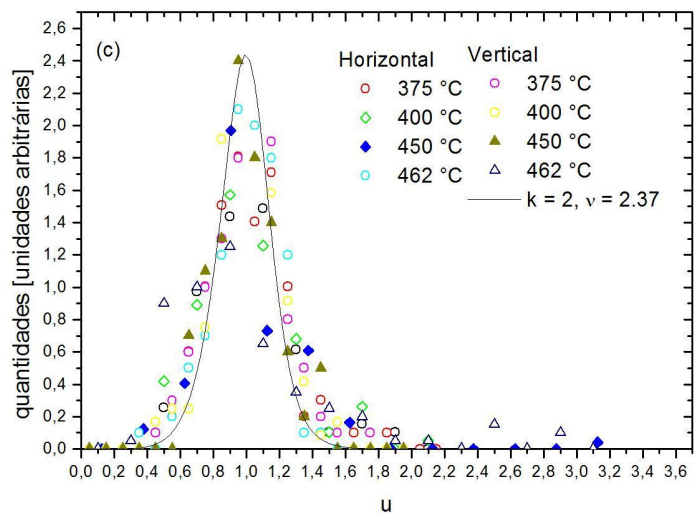


Figura 4.4: Representa a aplicação de diversos fatores de crescimento, v , no modelo analítico geral (3.99) controlado pela deslocação-difusão de átomos de Al na superfície do óxido, $k=2$, em relação, forma desenvolvida da distribuição de tamanho de grão para temperatura de recozimento de 450°C (LUCÉ, 2008).

Nas figuras (4.4) consta o estudo das distribuições de tamanho dos grãos para o mecanismo de deslocação-difusão na superfície, $k=2$, obtidas para os diferentes parâmetros v . Em (a), $v=1$, essa curva analítica não se ajusta à forma desenvolvida na distribuição de

tamanho de grão para temperatura de recozimento a 450°C e em (b), $\nu=1.89$, essa curva analítica se ajusta de forma um pouco mais satisfatória a forma da distribuição. Os gráficos (a) e (b) foram gerados para demonstrar a possibilidade de distribuições com diferentes parâmetros ν . O parâmetro ν , fator de crescimento, está em função do mecanismo como podemos ver na equação (3.78), como o valor do respectivo mecanismo é, $k=2$, logo o seu fator de crescimento será, $\nu=2.37$.

Dessa forma, foi possível encontrar uma curva analítica, como é mostrado, em (c), que modela, de forma satisfatória, a forma de distribuição em tamanho de grãos para o processo de difusão que ocorre em temperatura de recozimento a 450°C. Em (d), podemos notar que o ajuste não é satisfatório, devido a fator de crescimento divergir do calculado pelo modelo.

Na figura (4.5) constam as DTG em suas diferentes temperaturas de recozimento (LUCE, 2008). A determinação do k irá depender da melhor aproximação entre as DTG e FDA. As distribuições são comparadas com as curvas analíticas da FDAg (3.99), obtidas com diferentes parâmetros k , dessa forma, foi possível encontrar uma curva analítica, como é mostrado, na respectiva figura, modelando satisfatoriamente, a forma de distribuição em tamanho de grãos dada pela temperatura de recozimento a 462°C. O melhor ajuste encontrado foi o mecanismo, $k=0$, que descreve a forma para processos de crescimento controlados pela mobilidade de átomos de Al na fronteira do grão.

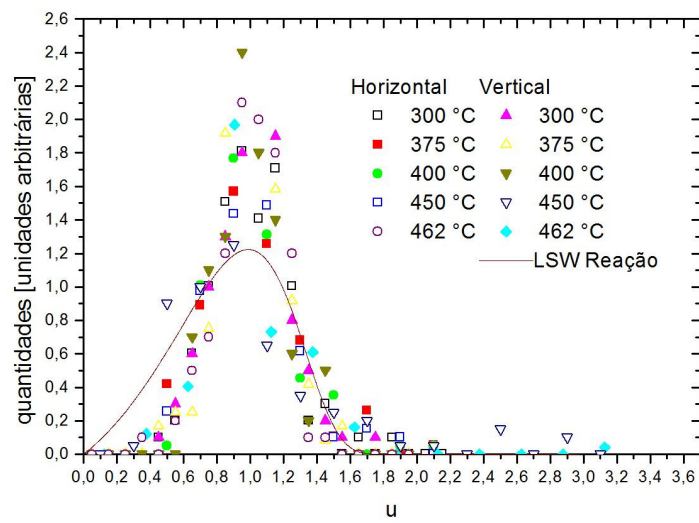


Figura 4.5: Faz uma comparação entre a DTG (LUCE, 2008), dada pela temperatura de recozimento de 462°C, com a curva analítica (3.99) gerada pelo mecanismo de crescimento, $k=0$. Como o fator de crescimento ν é dependente do mecanismo k , equação (3.78), logo $\nu = 2$.

5 CONCLUSOES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi realizado neste trabalho um estudo sobre os mecanismos existentes na literatura a respeito do crescimento de grãos em filmes finos de alumínio, entre os vários mecanismos existentes, os principais são:

-Crescimento controlado pela mobilidade de átomos de Al na fronteira de grão (reação);

-Crescimento controlado pela deslocação-difusão de átomos de Al pela superfície do óxido (difusão).

Os resultados apresentados nos estudos experimentais realizados por [9] para temperaturas até 462°C foram modelados no capítulo 4, pela teoria clássica LSW adaptada, obtendo uma taxa de crescimento genérica de grãos e sua respectiva função de distribuição analítica genérica e com ela foi possível modelar a forma da distribuição em tamanho da estrutura granular, para temperaturas inferiores a 462°C, obedecendo a uma lei de natureza parabólica.

De posse das distribuições da (LUCE, 2008), foi feita análise da curvatura/forma do crescimento dos grãos presentes nestes filmes finos de Al, submetidos a diferentes tratamentos térmicos de recozimento, comparando com os resultados da Função de Distribuição Analítica (FDA). De tal estudo concluímos:

- i) Com base na teoria clássica de LSW que foi adaptada para grãos e aplicando a lei parabólica para descrever os dados experimentais (LUCE, 2008) para temperatura de até 450 °C. Observou-se um crescimento gradual dos grãos chamado de crescimento normal, sendo modelado de forma satisfatória pela

função analítica geral (3.99) controlada pelo mecanismo de deslocação-difusão de átomos de Al na superfície do óxido, $k=2$.

- ii) Com base em trabalhos prévios, sobre mecanismos de crescimento de filme [11,12], usamos os resultados apresentados como um indicativo sobre o crescimento granular. Dessa forma, foi possível encontrar uma curva analítica, que modele, de forma satisfatória, a forma de distribuição em tamanho dos grãos [9]. Esse mecanismo de controle pela mobilidade de átomos de Al na fronteira de grão foi o que melhor ajustou-se ao processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. N. TU; *J. Appl. Phys.*, 94, 9 (2003) 5451.
- [2] D. A. PORTER, K. E. Easterling; *Phase Transformation in Metals and Alloys*, 2 ed., London: Chapman & Hall, 1992.
- [3] A. KELLY, G. W. Groves, P. Kidd; *Crystallography and Crystal Defects*, 2 ed., Willey, 2000.
- [4] C. V. THOMPSON, R. Carel; *J. Mech. Phys. Solids.*, 44, 5 (1996) 657.
- [5] M. HILLERT; *Acta Metall.*, 13 (1965) 227.
- [6] L. C. BROWN; *Acta Metall.*, 37 (1989) 71.
- [7] P. R. RIOS; *Scripta Mater.*, 40, 6 (1999) 665.
- [8] HENNIG. G. L. *Modelagem Matemática do Crescimento Competitivo de Nanoprecipitados em Processos Controlados pela Reação na Interface*. Dissertação de Mestrado (UNIJUÍ). 2007.
- [9] LUCE, F. P. *Nucleação e crescimento de Grãos em Filmes de Al Nanoestruturas*. Tese de mestrado. UFRGS. Porto Alegre. 2008.
- [10] G. FELDMANN, Z.E. Fabrim and G.L. Hennig, *J. Mat. Sci.* 43, 614-620 (2008).
- [11] M. ZINKE-ALLMANG, L.C. Feldman, and M.H. Grabov, *Surf. Sci. Rep.* 16, 377 (1992).
- [12] F. RUFFINO et al *J. Appl. Phys* 105, 054311 (2009).
- [14] MICHELS A. et al *.Acta mater.* Vol. 47, No. 7, pp. 2143-2152, 1999.
- [15] CAHN R. W., HAASEN P. *Physical Metallurgy*. 4° ed. Volume 1. Elsevier Science B.V. 1996.

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](#)