



SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO CRESCIMENTO COMPETITIVO DE NANOPRECIPITADOS: ESTUDO COMPARATIVO ENTRE PROCESSOS CONTROLADOS POR DIFUSÃO E POR REAÇÃO NA INTERFACE ¹

Zacarias Eduardo Fabrim², Gerson Feldmann³. UNIJUÍ

INTRODUÇÃO: Nas misturas metálicas supersaturadas em condições de temperatura e pressão específicas observa-se a formação de núcleos estáveis ou metaestáveis de uma nova fase. Após a diminuição da supersaturação da matriz, a evolução do sistema é determinada pela minimização da energia total de superfície através da dissolução dos precipitados menores e crescimento dos maiores, evidenciando o fenômeno de crescimento competitivo. De um modo geral existe aumento de volume dos precipitados e diminuição do número de núcleos. Constata-se a existência de dois processos distintos neste fenômeno: difusão de soluto na matriz e reação na interface precipitado-matriz. Teoricamente Distribuições em Tamanho de Precipitados (DTP) submetidas ao crescimento competitivo assumem diferentes comportamentos quando regidas por cada um desses processos. Quando há predominância da difusão o crescimento do raio crítico da distribuição é linearmente dependente da raiz cúbica do tempo. De outro modo, se a reação comanda a evolução há uma dependência linear do raio crítico relacionada à raiz quadrada do tempo. Além disso, os histogramas obtidos diferem entre ambos os processos, no controle por difusão na matriz são obtidas curvas estatísticas com desvio padrão menor se comparadas às curvas de reação. Tais processos apresentam diferentes taxas de crescimento, dadas em função das concentrações de suas interfaces. Segundo a equação de Gibbs-Thomson tais concentrações dependem da curvatura dos núcleos. Logo supondo um sistema precipitado com n unidades esféricas, a taxa de crescimento do i -ésimo núcleo é obtida pela relação de seu raio com um suposto raio crítico, determinado por uma concentração homogênea existente na matriz. Neste trabalho foi realizada a comparação do crescimento competitivo regido por difusão na matriz cristalina e reação na interface utilizando a simulação numérica. As hipóteses do modelo consideram fases precipitadas esféricas. A nucleação é suficientemente dispersa, tornando possível um campo de soluto homogêneo em uma matriz infinita. Supõem-se ainda a validade das leis da termodinâmica para pequenos aglomerados atômicos. **MATERIAL E METODOS:** A metodologia utilizada consiste basicamente na pesquisa e estudos sobre termodinâmica estatística e métodos numérico-computacionais, elaboração de um modelo físico-matemático, programação algorítmica, geração gráfica e análise dos resultados. Inicialmente gera-se DTP com 5000 unidades, representando os raios dos precipitados. Utilizando o método de diferenças finitas com passos temporais variáveis, aplicam-se seqüencialmente as taxas de crescimento para controle por difusão e reação na DTP inicial de raio crítico 1nm. Durante o processamento numérico são coletados dados significativos à simulação e obtidas animações gráficas. Os dados de saída incluem o raio médio, raio mínimo, DTPs, desvio padrão e outros. A validação dos resultados é interpretada pela comparação dos gráficos obtidos por simulação com as soluções analíticas das duas equações de crescimento e verificação da variação do raio crítico no tempo. Para realização da simulação foram desenvolvidos softwares em linguagem algorítmica C, implementados no ambiente de programação Dev C++ e processados em PCs convencionais. **RESULTADOS:** Os resultados demonstram a convergência das curvas simuladas às soluções analíticas, provou-se o comportamento auto-similar das distribuições,

¹Trabalho de iniciação científica PIBIC/CNPq

² Bolsista PIBIC/CNPq, aluno do curso de Engenharia Mecânica do convênio UNIJUI/UEGS

³ Orientador, Prof. Dr. do DeFEM



conservação de matéria do sistema. A variação do raio crítico é linearmente dependente da raiz cúbica do tempo no controle por difusão e da raiz quadrada do tempo no controle por reação. Estudos relacionados à simulação propiciaram a dedução de uma forma alternativa para a taxa de crescimento em controle por reação na interface, além de um novo formalismo para a curva de distribuição analítica neste processo. **DISCUSSÕES/CONCLUSÕES:** As simulações realizadas permitiram um considerável avanço no entendimento dos princípios físicos que explicam o comportamento de soluções metálicas precipitadas onde a evolução do sistema é regida pelo crescimento competitivo. Concluiu-se que a difusão na matriz esta relacionada ao tamanho, energia dos átomos de soluto, estrutura da matriz e principalmente ao gradiente de concentrações local. Já a reação é dependente da variação no potencial químico do núcleo, das diferenças de estrutura cristalina e composição entre precipitado e matriz. Neste caso os fatores específicos são fundamentais na velocidade de crescimento pois determinam o valor da mobilidade superficial, destacam-se o fator de acomodação, frequência atômica e a barreira de energia livre na interface. Além disso, o semelhante formalismo entre as funções analíticas deduzidas permite comparações entre os processos. Nota-se a forte influência de fatores volumétricos no controle por difusão, enquanto que na reação predominam fenômenos típicos de superfície.