

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE CENTRO TECNOLÓGICO ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

Tese de Doutorado

> ESTUDO DA NUCLEAÇÃO EM POLIEDROS VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

> > ALUNO: GUILHERME DIAS DA FONSECA

ORIENTADOR: PROF. Ph.D PAULO RANGEL RIOS

ORIENTADOR: PROF. Dr. WESLLEY LUIZ DA SILVA ASSIS

Volta Redonda 2020

DAC

GUILHERME DIAS DA FOSENCA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, da Universidade Federal Fluminense, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos.

ESTUDO DA NUCLEAÇÃO EM POLIEDROS VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Orientador: **Prof. Ph. D. Paulo Rangel Rios** Coorientador: **Prof. Dr. Weslley Luiz da Silva Assis**

Área de concentração: Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos

Volta Redonda

2020

GUILHERME DIAS DA FONSECA

ESTUDO DA NUCLEAÇÃO EM POLIEDROS VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Aprovado em 26 de agosto de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Ph.D. Paulo Rangel Rios – **Orientador**

UFF - Universidade Federal Fluminense

Warlley bring de Sha frin Prof. Dr. Weslley Luiz da Silva Assis - Orientador

UFF - Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Ladário da Silva

UFF - Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira

UFF - Universidade Federal Fluminense

Prof.ª Dra. Ingrid Meirelles Salvino Tomaszewski

FATEC - Faculdade de Tecnologia

Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro

FATEC - Faculdade de Tecnologia

Volta Redonda

2020

Dedico esta tese à minha família e em memória a meu pai Gilson dos Reis Fonseca.

"Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes" (Isaac Newton).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por estar sempre presente em minha vida;

A minha mãe Luiza Helena Dias Fonseca, por toda compreensão, carinho e apoio em todos os momentos;

Aos meus irmãos e familiares por estarem sempre ao meu lado;

A minha namorada, Nathalia Maria Reis Hypolito pelo incentivo e compreensão;

Aos Professores, Paulo Rangel Rios e Weslley Luiz da Silva Assis pela orientação, conselhos, discussões, aprendizado, mas além disso, pelo privilégio por todos estes anos de convivência, se tornando mais do que um orientador, um amigo;

A todos do Núcleo de Modelamento Microestrutural-UFF;

À UFF, aos professores, técnicos, alunos e funcionários, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica – PPGEM;

A CAPES pela concessão da bolsa de Doutorado.

RESUMO

Uma das etapas mais importantes das transformações de fases em sólidos é a nucleação. Para seu modelamento é necessário especificar a localização dos núcleos no espaço, o modo de crescimento em relação ao tempo, assim como a sua forma geométrica. Na teoria clássica de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), existem dois modos de surgimento do fenômeno. Por saturação de sítios e através da taxa constante de nucleação. No primeiro os núcleos surgem todos no mesmo instante de tempo, entretanto no segundo os novos núcleos surgem a cada instante de tempo, até que toda a matriz seja transformada. Já a distribuição dos núcleos ocorre de forma aleatória no espaço, tanto para saturação de sítios quanto para a taxa constante de nucleação. No entanto, é comum em policristais observar a nucleação heterogênea, ou seja, a nucleação ocorre em sítios preferenciais, como nos contornos dos grãos. Em um trabalho clássico de 1956, John W. Cahn propôs uma expressão analítica que se tornou a base para importantes estudos das características fenomenológicas da taxa constante de nucleação em sítios preferenciais. Assim, utilizou-se da simulação computacional para modelar a nucleação tanto por saturação de sítios, quanto por taxa constante, nas interfaces de poliedros de Kelvin. Com os resultados obtidos, observou-se que a distribuição dos sítios de nucleação e a quantidade de núcleos utilizados nas simulações são preponderantes para aproximação e entendimento das características fenomenológicas da nucleação e crescimento em transformação de fases. Foi observado também que se os núcleos estão bem distribuídos nas interfaces o impingement será mais fraco do que descrito pela equação de JMAK e a partir de 1507 núcleos o modelo que corrobora com as simulações é o de Cahn. Estudou-se a contiguidade, razão da contiguidade, dispersão e duplex, para verificar quais eram mais úteis para descrever a evolução microestrutural das transformações propostas. Destes parâmetros, a dispersão quanto a contiguidade forneceu informações úteis sobre a fração volumétrica e da área interfacial entre material transformado e não transformado, que seriam difíceis de inferir sem o seu uso. Obteve-se também a análise metalográfica da microestrutura plotada em 3D e discutida em 2D para melhor visualização e comparação dos resultados.

Palavras-chave: Transformação de Fase; Simulação Computacional; Nucleação; Contorno de Grão; Taxa constante; Poliedros; Microestrutura.

ABSTRACT

One of the essential stages of phase transformation into solids is nucleation. For its modeling, it is necessary to specify the location of the nuclei in space, the mode of growth concerning time, and their geometric shape. In the classic Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) theory, there are two ways in which the phenomenon appears. By saturation of sites and through the constant rate of nucleation. Firstly, the nuclei appear all in the same instant of time; however, in the second, the new nuclei appear in each instant of time until the entire matrix is transformed. The distribution of the nuclei occurs randomly in space, both for site saturation and the constant nucleation rate. However, it is common in polycrystals to observe heterogeneous nucleation, that is, the nucleation occurs in preferred sites, such as in the grain contours. In a classic 1956 paper, John W. Cahn proposed an analytical expression that became the basis for important studies of the phenomenological characteristics of the constant rate of nucleation at preferred sites. Thus, a computer simulation was used to model the nucleation both by site saturation and by constant rate, in Kelvin polyhedron interfaces. With the results obtained, it was observed that the distribution of the nucleation sites and the number of nuclei used in the simulations are preponderant for approaching and understanding the phenomenological characteristics of the nucleation and growth in phase transformation. It was also observed that if the nuclei are well distributed in the interfaces, the impingement will be weaker than described by the JMAK equation, and from 1507 nuclei, the model that corroborates with the simulations is Cahn's. Contiguity, the reason for contiguity, dispersion, and duplex were studied to see which ones were most useful to describe the microstructural evolution of the proposed transformations. Of these parameters, the dispersion as to contiguity provided useful information about the volumetric fraction and the interfacial area between transformed and non-transformed material, which would be difficult to infer without its use. Metallographic analysis of the microstructure plotted in 3D and discussed in 2D was also obtained for better visualization and comparison of results.

Key words: Phase Transformations; Computer Simulation; Nucleation; Grain Boundary; Rate Consntant; Polyhedra; Microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Matriz ; (b) tempo 0, nucleação por saturação de sítios[8]
Figura 2 - Modelo esquemático da nucleação por saturação de sítios. 28
Figura 3 - Modelo esquemático da taxa de nucleação constante no caso discreto[8] 28
Figura 4 - Modelo esquemático para determinada quantidade de núcleos que surgem em um
intervalo de tempo infinitesimal[8]
Figura 5- Fluxograma esquemático do código desenvolvido para a taxa de nucleação
constante[8]
Figura 6 – Representação da matriz de ortotetracaidecaedros[8]
Figura 7 – Representação esquemática em 2D da teoria do cone causal: (a) tempo igual a 1,
(b) tempo igual a 2, (c) tempo igual a 3, (d) tempo igual a 4, onde ocorre a transformação da
célula que é o ponto centro da circunferência[8] 36
Figura 8- Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios,
N= 707
Figura 9 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios,
N= 707
Figura 10 – Resultados do caminho microestrutural da nucleação por saturação de sítios, N=
707
Figura 11 – Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da nucleação por saturação de
sítios, N= 1507
Figura $12 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios,$
N=1507
Figura 13 - Resultados do caminho microestrutural da nucleação por saturação de sítios,
N=1507
Figura 14 - Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da nucleação por saturação de
sítios, N= 3689
Figura 15 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios,
N= 3689
Figura 16 – Resultados do caminho microestrutural da nucleação por saturação de sítios,
N=3689
Figura 17- Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios,
N= 5195

Figura 18 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios,
N= 5195
Figura 19 - Resultados do caminho microestrutural da nucleação por saturação de sítios,
N=5195
Figura 20- Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios,
N= 7630
Figura 21 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios,
N= 7630
Figura 22 - Resultados do caminho microestrutural da nucleação por saturação de sítios, N=
7630
Figura 23 – Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I=
27, N= 707
Figura 24 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I=
27, N= 707
Figura 25 – Resultados do caminho microestrutural da taxa constante de nucleação I= 27,
N= 707
Figura 26 – Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I=
81, N= 1507
Figura 27 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I=
81, N= 1507
Figura 28 – Resultados do caminho microestrutural da taxa constante de nucleação I= 81,
N= 1507
Figura 29 – Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I=
300, N= 3689
Figura 30 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I=
300, N= 3689
Figura 31 – Resultados do caminho microestrutural da taxa constante de nucleação I= 300,
N= 3689
Figura 32 – Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I=
500, N= 5195
Figura 33 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I=
500, N= 5195

Figura 34 – Resultados do caminho microestrutural da taxa constante de nucleação I= 500,
N= 5195
Figura 35 – Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I=
900, N= 7630
Figura 36 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I=
900, N= 7630
Figura 37 – Resultados do caminho microestrutural da taxa constante de nucleação I= 900,
N= 7630
Figura 38 - (a) Contiguidade em função da fração transformada para taxa constante de
nucleação; (b) Contiguidade em função da fração transformada por saturação de sítios 70
Figura 39 – (a) Parâmetro de dispersão em função da fração volumétrica transformada para
taxa constante de nucleação; (b) Parâmetro de dispersão em função da fração volumétrica
transformada para os casos de nucleação por saturação de sítios
Figura 40 – (a) Resultados da razão da contiguidade em relação a fração volumétrica; (b)
Parâmetro duplex em função da fração volumétrica transformada
Figura 41 – Representação da evolução da microestrutura em 3D, simulada a partir de $I0=3$
em (a) tempo 0; (b) tempo 1; (c) tempo 3; (d) tempo 5; (e) tempo 7; (f) tempo 9; (g) $V_V =$
0,1; (h) $V_V = 0,3$; (i) $V_V = 0,5$; (j) $V_V = 0,7$; (l) $V_V = 0,9$; (m) $V_V = 1,0$
Figura 42 – Microestrutura de taxa de nucleação constante: (a) estágio inicial de nucleação;
(b) $V_V = 0,1$; (c) $V_V = 0,5$; (d) matriz totalmente transformada
Figura 43 – Microestrutura simulada de nucleação saturada no local; (a) estágio inicial
mostrando a posição do núcleo; (b) $V_V = 0,1$; (c) $V_V = 0,5$; (d) matriz totalmente transformada.
Figura 44 - Corte 2D da matriz totalmente transformada (a) $I = 27$; $N = 707$; (b) $I = 500$; N
= 5195
Figura 45 – Corte 2D da matriz totalmente transformada mostrada - (a) $I = 81$; (b) $N = 1507$;
Figura 46- (a) Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo; (b) Avanço das interfaces em
relação ao tempo; (c) duplo log da cinética de transformação; (d) caminho microestrutural.
Figura 47 – (a) Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo; (b) Avanço das interfaces em
relação ao tempo; (c) duplo log da cinética de transformação; (d) caminho microestrutural.

Figura 48 – (a) Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo; (b) Avanço das interfaces em relação ao tempo; (c) duplo log da cinética de transformação; (d) caminho microestrutural. **Figura 49** - (a) Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo; (b) Avanço das interfaces em relação ao tempo; (c) duplo log da cinética de transformação; (d) caminho microestrutural. **Figura 50** – (a) Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo; (b) Avanço das interfaces em relação ao tempo; (c) duplo log da cinética de transformação; (d) caminho microestrutural. **Figura 51** – (a) Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo com 707 Núcleos; (b) Fração Figura 52 - (a) Resultados do caminho microestrutural com 707 Núcleos; (b) Caminho Figura 53 – (a) Resultados da contiguidade da nova fase em função da fração volumétrica transformada com 707 Núcleos; (b) Contiguidade da nova fase em função da fração

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

JMAK	Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov
3D	Três Dimensões
2D	Duas Dimensões
V	Volume
$\mathbf{S}_{\mathbf{V}}$	Área Superficial entre Material transformado e não transformado
$V_{\rm E}$	Volume Estendido
$V_{\rm V}$	Fração Volumétrica Transformada
K	Constante de Forma das Partículas
Ι	Número de Núcleos por Taxa constante
Ν	Número de Núcleos por Saturação de Sítios
n	Constante de Avrami que Indica o Tipo de Nucleação
G	Velocidade de Crescimento
Q	Energia de Ativação Aparente para a Transformação de Fase
R	Raio da Partícula Esférica
δ	Parâmetro Dispersão
Δ	Parâmetro Duplex
MP	Caminho Microestrutural
I _s	Taxa de nucleação por Unidade de Área
I _v	Nucleação Homogênea por Unidade de Volume
I _e	Taxa de Nucleação por Unidade de Comprimento nas Faces dos Grãos
I _c	Taxa de Nucleação por Arestas
Θ^{t}	Média de Volume da Região Transformada
Λ	Intensidade
S _V ^{Planos}	Área por Unidade de Volume dos Planos Aleatórios
Р	Probabilidade
λ_{s}	Número de Núcleos por Unidade de Área dos Planos
λ	Intensidade de Z / Média do Processo de Ponto de Poisson
HD	Hard Disc

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
LISTA DE FIGURAS	7
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	19
2.1. OBJETIVO GERAL	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. CINÉTICA FORMAL	21
3.2. MODELO ANALÍTICO DE CAHN	22
3.3. RIOS E VILLA	24
3.4. TRANSFORMAÇÕES DE FASE	24
3.4.1. NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO	25
3.4.2. FUNÇÕES MATEMÁTICAS QUE DESCREVEM A NU	CLEAÇÃO E
CRESCIMENTO	
3.4.2.1 NUCLEAÇÃO POR SATURAÇÃO DE SÍTIOS	26
3.4.2.2 TAXA CONSTANTE DE NUCLEAÇÃO E NUCL	EAÇÃO POR
SATURAÇÃO DE SÍTIOS	
3.4.2.3 VELOCIDADE DE AVANÇO DAS INTERFACES	
3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	
4 METODOLOGIA	
4.1 METODOLOGIA DA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	
4.1.1 CONE CAUSAL	35
5 SIMULAÇÃO DA NUCLEAÇÃO POR SATURAÇÃO DE SÍTIOS NAS	INTERFACES
DE UMA REDE POLIEDRICA	
5.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES	

	5.1.1	SATURAÇÃO DE SÍTIOS COM 707 NÚCLEOS
	5.1.2	SATURAÇÃO DE SÍTIOS COM 1507 NÚCLEOS40
	5.1.3	SATURAÇÃO DE SÍTIOS COM 3689 NÚCLEOS43
	5.1.4	SATURAÇÃO DE SÍTIOS COM 5195 NÚCLEOS46
	5.1.5	SATURAÇÃO DE SÍTIOS COM 7630 NÚCLEOS49
6	SIMUL	AÇÃO POR TAXA DE NUCLEAÇÃO CONSTANTE53
6	.1 RI	ESULTADOS E DISCUSSÕES54
	6.1.1	TAXA CONSTANTE, I = 27, COM 707 NÚCLEOS FINAIS
	6.1.2	TAXA CONSTANTE, I=81, COM 1507 NÚCLEOS FINAIS56
	6.1.3	TAXA CONSTANTE, I= 300, COM 3689 NÚCLEOS FINAIS59
	6.1.4	TAXA CONSTANTE, I=500, COM 5195 NÚCLEOS FINAIS62
	6.1.5	TAXA CONSTANTE, I = 700, COM 7630 NÚCLEOS FINAIS65
7	DESCF	RITORES MICROESTRUTURAIS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAR A
MIC	CROEST	UTURA
7	.1 RI	ESULTADOS E DISCUSSÕES68
	7.1.1	CONTIGUIDADE DA NOVA FASE EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO
	TRANS	SFORMADA
	7.1.2 VOLUI	PARÂMETRO DE DISPERSÃO EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MÉTRICA TRANSFORMADA
	7.1.3	RAZÃO DA CONTIGUIDADE EM RELACÃO A FRACÃO VOLUMÉTRICA
	E DO	PARÂMETRO DUPLEX EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA
	TRANS	SFORMADA71
8	COMP	ARAÇÃO ENTRE A NUCLEAÇÃO POR SATURAÇÃO DE SÍTIOS E POR
TA	XA CON	ISTANTE DE NUCLEAÇÃO NAS INTERFACES DA MATRIZ POLIÉDRICA
DE	KELVIN	
8	.1 RI	ESULTADOS E DISCUSSÕES74
	8.1.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL74
8	.2 CI	NÉTICA DAS TRANSFORMAÇÕES POR TAXA DE NUCLEACÃO
C	CONSTA	NTE E SATURAÇÃO DE SÍTIOS80

	8.2.1	1 COMPARAÇÃO ENTRE A TAXA CONSTANTE, I=27 E SATURAÇÃO DE	l
	SÍTI	IOS COM 707 NÚCLEOS FINAIS81	L
	8.2.2	2 COMPARAÇÃO ENTRE A TAXA CONSTANTE, I=81 E SATURAÇÃO DE	ł
	SÍTI	IOS COM 1507 NÚCLEOS FINAIS82	2
	8.2.3	3 COMPARAÇÃO ENTRE A TAXA CONSTANTE, I = 300 E SATURAÇÃO)
	DES	SÍTIOS COM 3689 NÚCLEOS FINAIS83	;
	8.2.4	4 COMPARAÇÃO ENTRE A TAXA CONSTANTE, I = 500 E SATURAÇÃO)
	DES	SÍTIOS COM 5195 NÚCLEOS FINAIS	ŀ
	8.2.5	5 COMPARAÇÃO ENTRE A TAXA CONSTANTE, I = 900 E SATURAÇÃO)
	DES	SÍTIOS COM 7630 NÚCLEOS FINAIS85	;
8	8.3	CONCLUSÕES)
9	SUC	GESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS88	;
	9.1.1	NUCLEAÇÃO EM POLIEDROS DE KELVIN, VORONOI E MONTE CARLO)
	CON	M 707 e 1507 NÚCLEOS89)
10	REI	FERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS91	L
11	APÊ	ENDICES	;
1	1.1	TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA	L
ן	TESE	95	
1	1.2	ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS95	;
1	1.3	TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSO 96	5
1	1.4	RESUMOS EXPANDIDOS	1
1	1.5	RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS	7

1. INTRODUÇÃO

As transformações de fase ocorrem na maioria dos materiais metálicos, dos mais triviais aos mais complexos. Geralmente as transformações são causadas pelas reações internas dos materiais, resultando na diminuição da energia interna até que atinja seu menor estado de energia, ou de maior equilíbrio termodinâmico.

Na presente tese estudou-se as transformações que ocorrem no estado sólido por nucleação e crescimento, similar às transformações de recristalização. A nucleação consiste no surgimento dos núcleos a partir de uma matriz não transformada, seguida pelo crescimento destes núcleos, até que toda a matriz seja transformada. Para modelar a nucleação é necessário especificar a localização dos núcleos no espaço, forma geométrica e modo de crescimento.

O fenômeno da nucleação é frequentemente descrito pela cinética formal de Johnson e Mehl[1], Kolmogorov[2] e Avrami[3–5] (JMAK). Utilizado desde 1930, há quase 80 anos seus fundamentos são a base para muitas pesquisas e desenvolvimento de novos modelos. A teoria é fundamentada em algumas suposições importantes. Os núcleos devem possuir formato geométrico semelhantes, distribuídos de forma aleatoria no espaço amostral e seu crescimento deve ser isotrópico.

John W. Cahn[6] em um trabalho clássico de 1956, estendeu a teoria JMAK para a nucleação nos contornos dos grãos, ele derivou expressões para a cinética das nucleações nas intercafes do policristal (faces, arestas e vértices), constituído de grãos equiaxiais, diferentemente de JMAK, ou seja, a nucleação não ocorre de forma aleatória no espaço, mas sim em locais definidos, nos contornos dos grãos.

Foi proposto que as faces dos grãos pudessem ser tratadas como planos aleatórios, as arestas como retas aleatórias no espaço e os vértices como pontos uniformemente aleatórios no espaço, obtendo um importante modelo analítico para o estudo das características fenomenológicas das transformações de fases por nucleação e crescimento nos contornos de grãos em materiais metálicos. Característica comum em policristais onde a nucleação ocorre nas interfaces dos grãos, típico da nucleação heterogênea, fruto de uma reação interna do material para fins da diminuição da sua energia interna.

Cahn[6] propôs uma expressão analítica para a taxa constante para aproximar das características de tais situações. Rios e Villa[7] revisitaram o trabalho clássico de Cahn, obtendo uma importante expressão para a nucleação por saturação de sítios nos casos previstos, estendendo as possibilidades de nucleação do trabalho original.

Nesta tese utilizou-se da simulação computacional para modelar a nucleação nas interfaces (faces, arestas e vértices) de poliedros. A nucleação ocorreu por taxa constante e por saturação de sítios.

No modelamento das transformações de fases a etapa da nucleação é sem dúvidas a mais importante. Sabe-se que a nucleação heterogênea é favorecida em relação a homogênea, pois ela ocorre a partir dos sítios preferenciais para a nucleação, tais como, os contrornos de grãos, paredes do molde, da presença de partículas sólidas e as interfaces de precipitados.

A estrutura real do metal é tridimensional, e os grãos podem ser representados de diversas maneiras, como esfera como volume equivalente, poliedro médio de N faces, poliedros de kelvin ou Ortotetracaidecaedro. Este último foi utilizado na presente tese, para representação dos grãos, pois é a estrutura dentre os poliedros regulares que mais se aproxima das regras de Plateau, que diz respeito ao encontro de três grãos em uma liga isotrópica, o ângulo de equilíbrio entre eles deve ser igual a 120°, e uma análise bidimensional, e em três dimensões os ângulos tetraedrais devem ser aproximadamente iguais a 109,47°.

Portanto, utilizou-se da simulação computacional para estudar as características fenomenológicas das transformações de fase que ocorrem por nucleação e crescimento em materiais policristalino. Comparando os resultados obtidos das simulações com os modelos analíticos de JMAK e de Cahn, revisitado por Rios e Villa.

Esta tese foi dividida em 12 capítulos. No cap. 2 é descrito os objetivos gerais e específicos do estudo.

No cap. 3 é apresentada a revisão bibliográfica, explorando as transformações de fase por nucleação e crescimento, cinética formal de JMAK, modelo analítico de Cahn e as expressões obtidas por Rios e Villa para cinética de transformação a partir do trabalho clássico de Cahn. Aborda-se também na revisão, conceitos sobre a taxa constante de nucleação e por saturação de sítios. Caracterização microestrutural, poliedros e parâmetros microestruturais.

Os recursos em *hardware* e *software* utilizados para o desenvolvimento do algoritimo e do método de crescimento, assim como toda a metodologia empregada para a construção desta tese é apresentada no cap. 4.

No cap. 5 tem-se o estudo dos descritores microestruturais utilizados para caracterizar a microestrutura. Geralmente a distribuição dos núcleos depende da relação entre o número de núcleos formados e a quantidade de sítios disponíveis para a nucleação. Os parâmetros de caracterização mais usuais como a fração volumétrica, a densidade média da área interfacial, descrevem bem a evolução microestrutural, para os casos de nucleação aleatoria, porém, em muitos casos, os núcleos não estão distribuídos aleatoriamente no espaço. Para os casos em que a nucleação surge em alguma interface, como nos casos discutido nesta tese, a caracterização é bem descrita pelos seguintes parâmetros microestruturais: contiguidade, a razão de contiguidade, o parâmetro de dispersão e o parâmetro duplex.

O cap. 6, foi uma extensão dos resultados obtidos na dissertação de Fonseca [8] sobre a simulação da nucleação por saturação de sítios nas interfaces de uma rede poliédrica de Kelvin. Os resultados obtidos corroboraram com a observação de que JMAK descreve bem a cinética das transformações por nucleação e crescimento até o ínicio da nucleação com 1500 núcleos, o que é explicado pelo próprio modelo que leva em consideração a aleatoriedade dos núcleos no espaço. Enquanto o modelo de Cahn descreve bem as transformações para a partir de 1500 núcleos.

No cap. 7, é explorado casos mais complexos de nucleação. Trata-se da taxa constante de nucleação nas interfaces de uma rede poliédrica. Uma das importâncias do estudo e que além de estender os casos estudados de nucleação por saturação de sítios, é possível aproximar-se ainda mais das características fenomenológicas das transformações difusionais, que ocorrem em materiais metálicos no estado sólido [9], recristalização [10], na decomposição da austenita, resultando na formação colônias de perlita ao longo dos limites dos grãos de austenita em aços eutetóides [11].

Diferentemente da nucleação por saturação de sítios, o modelo propõe que a cada instante de tempo surjam novos núcleos por unidade de tempo[12].

No cap. 8, comparou-se os dois modelos de nucleação, o da taxa constante e a nucleação por saturação de sítios nas interfaces da matriz poliédrica de Kelvin, e observou-se que ambos os resultados exibem comportamento cinético semelhantes [13]. Para uma baixa quantidade de núcleos, os resultados da taxa constante de nucleação, assim como os da nucleação por saturação de sítios corroboraram com a teoria JMAK. Por outro lado, a partir de 1507 núcleos, os resultados corroboraram com a teoria de Cahn.

Os dados obtidos entre a nucleação por saturação de sítios e a taxa constante, apresentam semelhanças e diferenças. Eles se assemelham por possuírem as mesmas características de simulação, a geometria dos grãos é considerada esférica para todos os casos, os sítios de nucleação estão distribuídos de forma aleatória nas interfaces da matriz poliédrica, e a velocidade de crescimento das interfaces é constante para os dois casos.

Já as diferenças são provenientes das características fenomenológicas de cada modelo de nucleação. Com a taxa os núcleos surgem ao longo do tempo, gerando ao final, microestruturas com as interfaces curvas. Em saturação de sítios, os núcleos surgem no mesmo instante de tempo. Gerando ao final da transformação interfaces planas. Obteve-se também a análise metalográfica da microestrutura plotada em 3D e discutida em 2D para melhor visualização e comparação dos resultados.

Nos capítulos, 9, 10, e 11, tem-se as sugestões para trabalhos futuros, referências bibliográficas utilizadas na elaboração da tese e apêndice, na respectiva ordem.

2. <u>OBJETIVOS</u>

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desta tese foi modelar analíticamente e computacionalmente em 3D as transformações por nucleação e crescimento nas interfaces de poliedros, em que os sítios preferenciais de nucleação foram as interfaces dos poliedros.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um código computacional, para simular as transformações de fase por nucleação e crescimento por saturação de sítios e taxa constante de nucleação, visando aproximar-se das características fenomenológicas da nucleação em sítios preferenciais. Na qual a nucleação ocorre nas interfaces dos poliedros (faces, arestas e vértices);
- Propor descritores microestruturais para caracterizar as microestruturas qualitativa e quantitativamente;
- Desenvolver um código computacional, capaz de simular casos mais complexos de nucleação. Trata-se da taxa constante de nucleação nas interfaces de uma rede poliédrica de Kelvin.

- Comparar o modelo de nucleação por saturação de sítios com o da taxa constante de nucleação;
- Avaliar a influência que cada mecanismo de transformação exerce sobre as microestruturas, na cinética de transformação e na distribuição dos sítios de nucleação em relação aos modelos analíticos;
- Comparar as simulações computacionais com o modelo analítico de JMAK e de Cahn.

3. <u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>

3.1. CINÉTICA FORMAL

Johnson e Mehl[1], Kolmogorov[2] e Avrami[3–5] (JMAK), consideraram a transformação de uma fase α , a partir de uma matriz não transformada, para numa nova fase, β , por nucleação e crescimento, desta forma chegou-se na cinética global da fração volumétrica transformada, v_V, em função do tempo, t.

O modelo desenvolvido é amplamente utilizado em materiais metálicos ou não [14-17], porém não é valido para frações $V_V > 0.1$.

Desta forma JMAK, introduziram o conceito de volume estendido V_E , o conceito diz que decorrente do crescimento dos grãos em relação ao tempo em uma matriz qualquer, as interfaces dos grãos começam a interferir-se uma na outra, ou seja, elas começam a se colidir, do inglês *"impingement"* que trata do encontro dos grãos vizinhos. Para obter o volume da transformação total na matriz, JMAK utilizou a relação de V_E , permitindo que os novos grãos de fase α cresçam sem interferência uns com os outros, até completar toda a transformação.

Sabe-se que em materiais reais ocorre o *"impingement*", e posteriormente ocorre a disputa pelo crescimento entre os grãos, sobre o volume não transformado da matriz, ou seja, um grão compete com o outro para crescer. Portanto, percebe-se que o V_E apresenta um volume maior, quando comparado com o volume real transformado.

Desta forma JMAK, através de uma relação matemática, entre a fração volumétrica transformada, V_V , e o volume estendido, V_E , deduziram a equação 1, para a fração volumétrica real, ou fração recristalizada, V_V .

$$V_V = 1 - exp(-V_E) \tag{1}$$

Pode-se também adotar a equação de Avrami, Equação 2, que no caso de transformações isotérmicas nos sólidos é tradicionalmente utilizada.

$$V_V(t) = 1 - exp(-k t^n)$$
 (2)

Onde: t é o tempo, k é a constante de forma das partículas que crescem em função do tempo e, n representa a constante de Avrami.

Substituindo o V_E da equação 1, considerando o formato dos núcleos esféricos e velocidade de crescimento constante, G, tem-se a equação 3. A equação é obtida para o caso de saturação de sítios, ou seja, quando todos os núcleos surgem no mesmo instante de tempo.

$$V_V(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3}N_V G^3 t^3\right)$$
(3)

Sendo N_V o número de núcleos por unidade de volume e G a velocidade de crescimento. O modelo de JMAK é fundamentado em algumas suposições importantes[18], como: o espaço amostral deve ser infinito, os núcleos devem possuir forma geométrica semelhante e distribuição aleatoria na amostra, o crescimento deve ser isotrópico e afetado somente pela ocorrência do *impingement*, o que pode causar divergência entre o modelo analítico e a simulação, pois nem todas as transformações de fases por nucleação apresentam estas características.

3.2. MODELO ANALÍTICO DE CAHN

John W. Cahn [6] em um trabalho clássico de 1956 estendeu a teoria de JMAK, para inluir sítios de nucleação em policristais ao invés de pontos aleatórios no espaço. Ele derivou expressões para a cinética das reações nucleadas nos contornos de grãos, com base no trabalho de Clemm e Ficher [19], obtendo resultados importantes que são até hoje base para o estudo das transformações de nucleação nos contornos dos graõs.

A nucleação ocorreu em um policristal constituído de grãos equiaxiais, onde foram identificadas as intercafes (faces), posteriormente nas junções triplas (arestas), e nas junções quádruplas (vértices), deste policristal.

Em seu trabalho foi proposto que as faces dos grãos pudessem ser tratadas como planos aleatórios, as arestas como retas aleatórias no espaço e os vértices como pontos uniformemente aleatórios no espaço.

A primeira suposição de Cahn diz que se os núcleos foram aleatoriamente localizados num plano, B, que, por conveniência, é considerado como sendo o plano $x_3 = 0$.

Em seguida, calculou-se a média de volume da região transformado, Θ^{t} , na região espacial A, equação 4.

$$= [0, 1] \times [0, 1] \mathbf{x} [-\infty, +\infty], \tag{4}$$

Devido à nucleação dependente do tempo sobre o plano B, equação 5.

$$\mathbb{E}[v^{3}(\Theta^{t} \cap A)] = \int_{0}^{1} \int_{0}^{1} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \left(1 - e^{-1s \pi \left(\frac{2[x_{3}]^{3}}{3G} - [x_{3}]^{2}t + \frac{G^{2}t^{3}}{3} \right)} \right) 1_{[x_{3}] < Gt \, dx_{3}} \right) dx_{1} \, dx_{2}$$

$$= 2 \int_{0}^{1} \left(1 - e^{-1s \pi \left(\frac{2x_{3}^{3}}{3G} - x_{3}^{2}t + \frac{G^{2}t^{3}}{3} \right)} \right) dx_{3}$$

$$2Gt \int_{0}^{1} \left(1 - e^{-\frac{2}{3}\pi Is} G^{2}t^{3} \left(z^{3} - \frac{3}{2} z^{2} + \frac{1}{2} \right) \right) dZ, \qquad (5)$$

Onde $\mathbb{E}[v^3(\Theta^t \cap A)]$ é o valor esperado da medida de Lebesgue (isto é, o volume), v^3 da região transformada Θ^t contidos em A, ou seja, $\Theta^t \cap A$. A última igualdade da equação 5, é obtido ajustando $z = x_3 / Gt$, é exatamente a fórmula dada por Cahn.

Também coincide com o expoente da equação 6, a seguir:

$$V_V(t) = 1 - \exp\left(-2S_V^{planos}\operatorname{Gt}\int_0^1 \left\{1 - e^{-\frac{2}{3}\pi IsG^2 t^3 [Z^3 - \frac{3}{2}z^2 + \frac{1}{2}]}\right\} dz\right)$$
(6)

Com exceção do fator de multiplicação s_V^{planos} . A equação 6, corresponde à contribuição de um plano aleatório para a transformação na origem.

3.3. RIOS E VILLA

Rios e Villa[7] revisitaram o trabalho clássico de Cahn[6], e com a utilização de avançadas técnicas matemáticas, como a geometria estocástica[20], demostraram que a equação 6, derivada por Cahn para planos aleatórios, com taxa de nucleação constante, também é valida para nucleação por saturação de sítios, em planos paralelos desde que a distância entre eles seja aleatória (Poisson), obtendo a equação 7.

$$V_V(t) = 1 - exp\left(-2 S_V^{planos} Gt \int_0^1 \left\{1 - e^{-\pi\lambda s G^2 t^2 \left[1 - z^2\right]}\right\} dz\right)$$
(7)

Onde S_V^{Planos} é a área por unidade de volume dos planos aleatórios e λ_s é o número de núcleos por unidade de área dos planos, G é a velocidade de crescimento.

A equação 7 é idêntica à obtida por Cahn, supondo que os planos sejam distribuídos no espaço aleatoriamente.

3.4. TRANSFORMAÇÕES DE FASE

As transformações de fase ocorrem na maioria dos materiais, ela é fruto de uma reação interna do material para fins da diminuição da sua energia interna, ou seja, para o atingimento do estado de menor energia, ou de maior equilíbrio termodinâmico.

Geralmente os materiais sofrem transformações de fase quando as suas condições termodinâmicas são alteradas, como por exemplo, alteração de temperatura e pressão [21], resultando na diminuição da energia interna do material. Tornando-se, portanto, mais estável,

24

ou de maior equilíbrio termodinâmico. Estas transformações podem ocorrer por difusão, ou atérmicas [22].

Na indústria do aço a primeira transformação de interesse é a solidificação do metal líquido, após esta etapa, geralmente os produtos sofrem algum tipo de conformação mecânica, a maior parte da energia envolvida no processo é dissipada na forma de calor mas uma parte é armazenada no material aumentando sua energia interna, modificando o seu equilíbrio termodinâmico, após o encruamento do material, na etapa de recristalização os átomos assumem novas posições em conseqüência do desaparecimento de defeitos, ou seja, tem-se modificação não pela energia de Gibbs, mas por mecanismos similares as transformações, assim a recristalização e o crescimento de grão não são propriamente uma transformação de fases, mas, são consideradas por muitos autores, assim como considerou-se na presente tese.

No estado sólido as transformações decorrentes de difusão apresentam variações nas condições termodinâmicas, em consequência desta mudança uma nova fase geralmente apresenta maior estabilidade, com isso a fase já existente tende há se transformar nessa nova fase. Este fenômeno ocorre através das etapas por nucleação e crescimento. A primeira ocorre com o surgimento de novos núcleos, que são partículas muito pequenas de uma nova fase, a partir de uma matriz não transformada, seguido pelo crescimento deste a partir da fase antiga resultante da transferência de átomos individuais através das interfaces, até que toda a matriz seja totalmente transformada.

3.4.1. NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

Normalmente os núcleos são associados a um volume e superfície, que separa o surgimento destes embriões com a matriz ou fase existente, apresentando energia livre mais baixa tornando-se, portanto, mais estável. Já as interfaces entre a matriz transformada e não transformada elas apresentam maior energia, devido as mudanças que ocorrem na estrutura cristalina do material, interrompendo algumas ligações atômicas e gerando afastamento do equilíbrio termodinâmico. Ou seja, tem-se intuitivamente a diminuição da energia de volume e o aumento da energia de superfície.

Desta forma, pode-se considerar que as partículas tendem a assumir uma forma geométrica aproximadamente esférica, pois é o formato que apresenta um maior volume associado, com uma menor superfície, ou seja, tem-se uma maior diminuição da energia, associado ao volume e menor aumento de energia, decorrente das interfaces do material.

Portanto, quando-se tem uma partícula de um raio r, que não atingiu o raio crítico, considera-se que está não atingiu estabilidade, se tornando um embrião. Por outro lado, as partículas que surgem com raio maior que o raio crítico elas são mais estáveis, formando os núcleos da nova fase.

Normalmente o movimento das partículas da nova fase de nucleação ocorre por difusão de átomos no interior da matriz transformada, e o crescimento abrange o desenvolvimento dessas partículas através do movimento de átomos em direção à mesma, pela sua interface e no seu interior. Já a classificação da nucleação é geralmente definida pela forma e meio em que ela ocorre, por exemplo, se a partícula surge no interior da matriz, sem a interferência de qualquer agente externo, como as paredes do molde, partículas de impurezas, ou agentes nucleadores adicionados propositalmente ao metal líquido, à nucleação é classificada como homogênea. Caso haja interferência de agentes externos, como no caso das transformações no estado sólido, os contornos de grão, regiões com alta densidade de discordâncias e precipitados de impurezas ou compostos intermetálicos, a nucleação é denominada como heterogênea.

3.4.2. FUNÇÕES MATEMÁTICAS QUE DESCREVEM A NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

É possível imputar significados operacionais para as constantes, k, e, n da equação 3, com funções matemáticas que descrevem a nucleação e o crescimento, sem considerar os mecanismos termodinâmicos da nucleação, desde que se faça suposições acerca da geometria e da cinética da reação, ou seja, a forma geométrica dos núcleos, assim com os locais e como eles surgem nestes sítios são importantes parâmetros para deduzir as equações que descrevem o fenômeno das transformações por nucleação e crecimento.

3.4.2.1 NUCLEAÇÃO POR SATURAÇÃO DE SÍTIOS

Nucleação por saturação de sítios é a presunção mais simples a respeito do fenômeno de surgimento dos núcleos em uma matriz. Segundo Vandermeer e Rath [23], a saturação de sítios, refere-se à situação em que um número fixo de sítios disponíveis, são ativados em um tempo tão curto que podem ser considerados, t = 0, em relação ao tempo total da transformação.

A transformação ocorre rápidamente no início da reação, deixando todos os sítios preferenciais para a nucleação exauridos por novos núcleos, posteriormente, nenhum sítio adicional se torna ativo.

Combinando as equações 1 e 2, obtém-se a equação 3, para o caso de saturação de sítios. Onde N_V , é o número de núcleos por unidade de volume, G, é a velocidade de crescimento, e conforme a equação 3, n é o valor da constante de Avrami.

Conforme mencionado no item 3.4.2, outra característica importante para o mecanismo de nucleação, é a distribuição dos núcleos no espaço. Normalmente supõe-se que os sítios estejam distribuídos aleatoriamente por todo o volume da fase matriz. Quanto ao crescimento, a hipótese mais simples é admitir que a taxa de crescimento, G, seja constante e que as novas regiões sejam esféricas.

Na fig.1, tem-se a representação em 3D, da nucleação por saturação de sítios, em fig.1.a, tem-se a matriz, já a, fig.1.b, representa a forma que ocorre a nucleação por saturação de sítios.



Figura 1 - (a) Matriz ; (b) tempo 0, nucleação por saturação de sítios[8].

Na fig.2, mostra que em τ = t, da nucleação por saturação de sítios, todos os núcleos surgiram no mesmo instante de tempo, pois ao final da transformação tem-se o mesmo volume dos grãos.



Figura 2 - Modelo esquemático da nucleação por saturação de sítios.

3.4.2.2 TAXA CONSTANTE DE NUCLEAÇÃO E NUCLEAÇÃO POR SATURAÇÃO DE SÍTIOS

O modelo da taxa constante é um pouco mais complexo, ao invés dos núcleos surgirem todos no início da reação, consumindo ao mesmo tempo os sítios disponíveis para a nucleação, eles vão surgindo durante o progresso da transformação.

Neste caso propõe -se que a cada instante de tempo surjam novos núcleos por unidade de volume [24]. Sendo a taxa de de crescimento constante e normalmente admiti-se que a geometria dos núcleos seja esférica.

A fig.3, representa o caso discreto da taxa de nucleação constante. Em $\tau = 0$ ocorre o aparecimento de um núcleo, em $\tau = 1$ surge outro núcleo e assim sucessivamente até $\tau = t$.



Figura 3 - Modelo esquemático da taxa de nucleação constante no caso discreto[8].

Os núcleos que surgiram em $\tau = 0$, e $\tau = 1$, por exemplo ao final da transformação vão possuir um volume maior de grão do que seus vizinhos que nuclearam em instantes posteriores.

A equação 8 apresenta o V_{E} , levando em consideração as 3 esferas apresentadas na fig.3.

$$V_E = \frac{4\pi}{3} N_V G^3 t^3 + \frac{4\pi}{3} N_V G^3 (t - \tau_1)^3 + \frac{4\pi}{3} N_V G^3 (t - \tau_2)^3$$
(8)

A fig.4 mostra a representação do caso contínuo da taxa constante de nucleação, quando uma determinada quantidade de núcleos surge em um intervalo de tempo infinitesimal.



Figura 4 - Modelo esquemático para determinada quantidade de núcleos que surgem em um intervalo de tempo infinitesimal[8].

O número de núcleos por unidade de volume, N_v, que surgem entre $\tau e \tau + d\tau é$ igual a Id τ . A equação 9, mostra o volume estendido para o caso contínuo.

$$dV_{\rm E} = \frac{4\pi}{3} \, {\rm G}^3({\rm t}-\tau)^3 {\rm I} d\tau \tag{9}$$

Integrando a equação, 9, obtêm- se a equação 10.

$$V_{\rm E} = \frac{\pi}{3} G^3 t^4 \, {\rm I} \tag{10}$$

Correlacionando as equações 1 e 9, tem-se a equação, 11 para a taxa de nucleação constante.

$$V_{\rm V}(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I_0 \ {\rm G}^3 t^4\right) \tag{11}$$

Onde G é a velocidade de crescimento e t é o tempo.

3.4.2.3 VELOCIDADE DE AVANÇO DAS INTERFACES

A velocidade das transformações por nucleação e crescimento, foram calculadas através da equação de Cahn e Hagel[25]. Uma vez obtido a fração volumétrica V_V e a área interfacial, S_V pode-se fazer uso da Equação (12), muito utilizada em metalurgia, para estimar a velocidade de crescimento da transformação e para a velocidade de crescimento.

$$G(t,x) = \frac{1}{S_V(t,x)} \frac{\partial V_V(t,x)}{\partial t}$$
(12)

3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Normalmente as transformações por nucleação e crescimento são descritas por dois parâmetros estereológicos principais como: a fração volumétrica, V_V , em relação ao tempo, área interfacial S_V , também em relação ao tempo, e entre as regiões transformadas e não transformadas, na qual é possível descrever o caminho microestrutural, (MP), assim como o tamanho médio e distribuição dos tamanhos de grãos, número de faces dos grãos, curvatura das interfaces, entre outros[26]. Essas metodologias descrevem bem a evolução microestrutural quando os locais de nucleação são bem distribuídos aleatoriamente no espaço.

No entanto, em muitos casos os núcleos podem não estar uniformemente distribuídos aleatoriamente no espaço. Por exemplo, os locais de nucleação podem estar localizados nos contornos de grãos como na decomposição da austenita [27-28] ou em partículas de segunda fase.

Segundo Hornbogen [29] as microestruturas são classificadas em função da morfologia e distribuição de fases presentes, ambas importantes para o estudo e quantificação das

microestruturas. Algumas vezes, a metalografia quantitativa utiliza parâmetros que não representam com exatidão os valores reais em três dimensões, mas caracterizam a microestrutura relativamente bem.

Nessas circunstâncias, a caracterização da evolução microestrutural utilizando parâmetros estereológicos menos comuns como contiguidade, dispersão e duplex, são bastante eficientes. Entre os parâmetros microestruturais as medidas metalográficas quantitativas em uma seção planar ainda se fazem presentes por sua simplicidade e baixo custo, mas, tem-se um enorme avanço de técnicas de caracterização, utilizando a simulação computacional, técnicas em 3D, como reconstrução em 3D, tomografia atômica.

Nas microestruturas onde estão presentes duas fases, o tamanho e a forma dos grãos e sua correlação espacial são considerados importantes, pois vão influenciar nas propriedades mecânicas do material policristalino [30 - 32].

Por exemplo: a microestrutura do aço bifásico consiste de uma matriz de ferrita poligonal, com 10 a 20% de martensita dispersa na forma de ilhotas, fazendo com que o material apresente escoamento contínuo, ou seja, ausência de patamar de escoamento, baixo limite de escoamento, alto coeficiente de encruamento e alto limite de resistência, conferindo baixa razão elástica a esse material. Isto se traduz em boa conformabilidade - ou estampabilidade - numa chapa com alta resistência, duas características dificilmente presentes de forma simultânea. Assim, a previsão e controle da microestrutura são de extrema importância para a ciência dos materiais.

Geralmente um material bifásico pode apresentar diferentes tipos de microestruturas, de acordo com o tamanho, da quantidade, morfologia e da distribuição das fases presentes.

Hornbogen e outros [33-35] classificaram as principais microestruturas envolvendo duas fases, como duplex, dispersão. O parâmetro dúplex corresponde à razão entre o valor total de contornos entre grãos da fase mãe, β pela quantidade de contornos entre os grãos da segunda fase, α . Relação mostrada pela equação 13.

$$\Delta = \frac{S_V^{\beta\beta}}{S_V^{\alpha\alpha}} \tag{13}$$

O parâmetro de dispersão mostra a proporção entre a quantidade de interfaces, $\beta \in \alpha \text{ em}$ relação ao número de contornos entre os grãos de fase $\alpha \alpha$. Equação 14.

$$\delta = \frac{S_V^{\alpha\beta}}{S_V^{\alpha\alpha}} \tag{14}$$

A não aleatoriedade dos núcleos é muito difícil de ser modelada por métodos analíticos porque não é fácil especificar a localização dos núcleos se eles não estiverem aleatoriamente localizados no espaço. Sendo assim, calculou-se a contiguidade e a razão de contiguidade. O parâmetro de contiguidade representa a quantidade de grãos vizinhos da mesma fase, ou o grau de adjacência ou continuidade de cada fase [36]. Medir um descritor que é sensível à não aleatoriedade, como a contiguidade, é ainda mais importante em três dimensões do que em duas dimensões, conforme equação 15.

$$C_{\alpha} = \frac{2S_V^{\alpha\alpha}}{2S_V^{\alpha\alpha} + S_V^{\alpha\beta}} ; C_{\beta} = \frac{2S_V^{\beta\beta}}{2S_V^{\beta\beta} + S_V^{\alpha\beta}}$$
(15)

A razão de contiguidade é dada pela equação 16.

$$\frac{c_{\alpha}}{c_{\beta}} = \frac{s_V^{\alpha\alpha}}{s_V^{\alpha\alpha}} \times \frac{2s_V^{\beta\beta} + s_V^{\alpha\beta}}{2s_V^{\alpha\alpha} + s_V^{\alpha\beta}} \tag{16}$$

Experimentalmente, Vandermeer [37-38], tem defendido o uso do parâmetro de contiguidade [39], como um descritor útil para detectar a não-aleatoriedade. Aplicar estes parâmetros em simulação computacional em relação a caracterização microestrutural tem-se mostrado muito útil pois o método não envolve erros significativos, tais que podem existir em análises experimentais.

4 METODOLOGIA

Para a realização das simulações utilizou-se na presente tese os seguintes recursos em *hardware* e *software* do Núcleo de Modelamento Microestrutural da UFF - NMM: computador com dois processadores físicos *Intel Xeon* E5-2650 v2[®] 2.60 *GHz* 64 *bits*, memória *Ram* 128 *Gb* e *HD* de 2 *Tb* em sistema operacional *Windows Server* 2008 R2[®] e computador com processador *Intel Core* 17[®] 3.40 *GHz*, memória *Ram* 32 *Gb* e *HD* de 2 *Tb* em sistema operacional *Windows* 10 *Pro*[®].

O código utilizado foi desenvolvido e aprimorado por programação computacional em linguagem *Fortran* 2003 e compilado pelo *Microsoft Visual Studio*2012[®]. Para maior agilidade das simulações, empregou-se os recursos da paralelização em Open MP.

Quanto ao desenvolvimento das equações e na plotagem dos gráficos, o Software utilizado foi o *Wolfram Mathematica* 11.1[®]. E para a visualização e representação das microestruturas em 2 e 3D, utilizou-se o programa *Tecplot* 360[®].

4.1 METODOLOGIA DA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Utilizou-se o código computacional desenvolvido ao longo dos trabalhos realizados no Núcleo de Modelamento Microestrutural (NMM) [40-44].

O código original foi modificado ao longo dos trabalhos até chegar ao modelo atual. As principais mudanças foram, identificação da área interfacial entre os grãos, cálculo da contiguidade, identificação das interfaces, rotina para a taxa constante de nucleação e por saturação de sítios.

Assim gerou-se sub-rotinas de nucleação e crescimento para simular a nucleação nas interfaces de poliedros, pelo método de crescimento do cone causal [41]. A fig.5, demonstra o fluxograma esquemático do algoritmo utilizado.



Figura 5- Fluxograma esquemático do código desenvolvido para a taxa de nucleação constante [8].

A primeira etapa do desenvolvimento do programa foi a entrada de dados, nela é especificado todos os parâmetros viáveis para a compilação do programa, como por exemplo: tamanho da matriz, quantidade de núcleos para simular a nucleação, regra de transição, método estocástico, tipo de vizinhança e fração para plotagem das microestruturas.

Na sequência ocorreu a formação da matriz. Em um trabalho anterior, Fonseca [8], desenvolveu uma matriz cúbica de 304 células, com malhas geometricamente regulares de

ortotetracaidecaédros. Esta malha representa uma rede de grãos reais no espaço e suas



interfaces, visa aproximar das características dos contornos de grãos, conforme a fig.6.

Figura 6 – Representação da matriz de ortotetracaidecaedros[8].

Após a formação da matriz, ocorreu a identificação das interfaces. Estas interfaces são os sítios preferênciais onde ocorre a nucleação com o surgimento das novas fases. O número de núcleos de cada fase foi definido por variáveis aleatórias de Poisson. O processo de ponto de Poisson homogêneo [45-47], é análogo ao conceito uniformemente aleatório empregado por JMAK.

Concluída a etapa de formação da matriz e identificação das interfaces, ocorreu as simulações de nucleação por taxa constante e saturação de sítios. Posteriormente aconteceu o crescimento dos núcleos através do método do cone causal, até a evolução completa dos grãos ocupando todo o volume da matriz.

Ao término do crescimento tem-se em saída de dados os resultados de todos os parâmetros que foram atribuídos no corpo do programa, como: fração volumétrica transformada, V_V , área interfacial por unidade de volume, S_V , caminho microestrutural, tempo de reação, contiguidades, duplex e dispersão. Com todos os parâmetros gerados é possível plotar microestruturas em 3D, entre outros.

4.1.1 CONE CAUSAL

A teoria do Cone Causal [41], diz que para ocorrer a transformação de um ponto qualquer na matriz é necessário haver pelo menos um núcleo dentro da esfera de raio R, alocado em um ponto qualquer da matriz.
À medida que ocorreu iterações do programa ao longo do tempo, gerou-se o aumento do raio de um núcleo em relação a outro qualquer. Se a distância entre o núcleo e a esfera for menor que zero, significa que o núcleo está dentro da esfera, portanto ocorre a transformação. O programa analisa todos os pontos da matriz com o objetivo de verificar quais os núcleos serão transformados.

Na fig.7, tem-se a representação hipotética do modelo utilizado. Considerou-se o ponto (1.1.1), como referência para analisar a iteração.

Observa-se na fig.7, que em: (a), (b) e (c), nos tempos 1,2,3 respectivamente não há núcleo transformado dentro da circunferência e por isso o ponto de referência continua não transformado.

Já em: (d) no tempo 4, com o aumento do raio, ocorre a interceptação de um núcleo, desta forma ocorre a transformação, ou seja, existe pelo menos um núcleo dentro da circunferência.



Figura 7 – Representação esquemática em 2D da teoria do cone causal: (a) tempo igual a 1, (b) tempo igual a 2, (c) tempo igual a 3, (d) tempo igual a 4, onde ocorre a transformação da célula que é o ponto centro da circunferência [8].

5 <u>SIMULAÇÃO DA NUCLEAÇÃO POR SATURAÇÃO DE SÍTIOS NAS</u> <u>INTERFACES DE UMA REDE POLIEDRICA</u>

Neste capítulo a nucleação das transformações de fases por nucleação e crescimento ocorreu nas interfaces (faces, arestas e vértices) de um poliedro de Kelvin. A nucleação ocorreu por saturação de sítios de forma aleatória nas interfaces.

Nas simulações por saturação de sítios os núcleos surgem todos no mesmo instante de tempo e crescem com o formato aproximadamente esférico, até ocorrer o *impingement*, pois assim como na recristalização, depois que os núcleos surgem ocorre uma competição de crescimento entre os grãos pelo volume livre da matriz, alterando as interfaces finais entre os grãos.

Desta forma, realizou-se simulações em 3D, das transformações por nucleação e crescimento, variando a quantidade de núcleos para estudar o efeito desta variação. Os resultados obtidos foram comparados com as equações referente ao modelo analítico de Cahn, e de JMAK.

Plotou-se os seguintes gráficos: fração volumétrica em função do tempo. O avanço das interfaces em relação ao tempo, e o caminho microestrutural.

Os resultados das simulações são representados pelas figuras geométricas, já o modelo analítico de JMAK é representado pela linha cheia e o de Cahn através da linha tracejada.

A matriz utilizada foi de 304 x 304 x 304 células, as unidades de tempo e comprimento utilizadas no estudo são adimensionais. O tempo é discreto na simulação, partindo de t=0 até a completa transformação.

5.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1.1 SATURAÇÃO DE SÍTIOS COM 707 NÚCLEOS

Na fig.8, plotou-se os resultados da curva da V_V , em função do tempo, as curvas são de caráter sigmoidal, elas apresentam a cinética da transformação, ou a evolução do volume transformado ao longo do tempo. Observou-se ao longo dos resultados que a quantidade de núcleos exerce forte influência no comportamento cinético das curvas e no tempo de transformação.

Pode-se observar que a transformação com 707 núcleos os modelos analíticos apresentam comportamento similar até o tempo 15 da simulação. Apartir deste tempo, as curvas começam a se distanciar uma da outra, onde os resultados das simulações corroboram com o modelo de JMAK. Característica que pode ser explicada pela baixa quantidade de núcleos utilizada, favorecendo a distribuição aleatória nas interfaces do poliedro, característica base do modelo de JMAK.



Figura 8- Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios, N= 707.

Na fig. 9, é apresentado o avanço das interfaces em relação ao tempo, curva de S_V versus o tempo. Com o resultado é possível observar o início e o ponto máximo do *impingement* entre os grãos. A evolução da transformação mostra que para 707 núcleos o modelo de JMAK, temse um S_V em relação ao tempo maior, quando comparado com Cahn, ou com uma microestrutura mais refinada. Neste caso a simulação apresenta um razoável acordo com JMAK, a variação de alguns pontos é devido a utilização de somente uma simulação.



Figura 9 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios, N= 707.

Na fig.10, é plotado a curva do caminho microestrutural, que é representado por uma relação entre a área interfacial das regiões transformadas e não transformadas, S_V , por v_V .

Plotou-se o início da transformação que vai do instante t=0, até o tempo 1, apresentando a transformação totalmente completa. Foi possível observar que ambas as curvas apresentam o mesmo formato, são similares posicionadas ao centro do gráfico. Este comportamento é típico das transformações aleatórias, ficou evidente que, a medida que-se aumenta a quantidade de núcleos, a curva de Cahn, por ter um *impingement* mais forte, apresenta um desvio para baixo do gráfico e as curvas que representam o modelo de JMAK, percorrem um caminho mais longo, pois seu impigement foi menos sensível.

As simulações evidenciam a aleatoriedade dos núcleos e tendem a corroborar com o modelo de JMAK, pois com 707 núcleos, tem-se mais espaço nas interfaces para a nucleação, características que foi favorável ao modelo e desfavorável para Cahn, pois este apresentam um *impingement* mais forte em relação a JMAK.

A discrepância observada no centro da curva entre as simulações e o modelo de JMAK pode ser explicada pelo fato de ter sido realizada somente uma simulação.



Figura 10 – Resultados do caminho microestrutural da nucleação por saturação de sítios, N= 707.

5.1.2 SATURAÇÃO DE SÍTIOS COM 1507 NÚCLEOS

Como observado no resultado da fig.11, a quantidade de núcleos exerce forte influência no comportamento cinético das curvas e no tempo de transformação.

Comparando o resultado entre a fig.11, com o a fig.8, houve um decréscimo no tempo de convergência entre os dois modelos analíticos no ínicio da curva, a simulação que convergia até o instante 15, com 707 núcleos na fig.8, com 1507 núcleos passou a convergir até o instante de tempo 10. A partir deste tempo foi possível notar que a simulação tende a se afastar de

JMAK, o que pode ser explicado pelas características do modelo. A medida em que aumentou a quantidade de núcleos, obteve-se menos espaço para o crecimento dos grãos, desta forma temse o econtro mais rápido entre eles como descrito pelo modelo.

Desta forma, o modelo de Cahn, por ter um *impingement* mais forte contibui mais com os resultados da simulação.



Figura 11 – Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios, N= 1507.

Na fig.12, a nucleação ocorreu de forma aleatória, no entanto como os sítios de nucleação são as interfaces do poliedro, à medida em que aumenta a quantidade de núcleos, tem-se uma menor área interfacial livre para a nucleação.

A cinética da transformação de nucleação e crescimento com 1507 núcleos, mostram uma forte transição da curva da simulação, quando comparado com o resultado obtido na fig. 9, com 707 núcleos. Houve uma tendência nas curvas da simulação em sentido ao modelo de Cahn, que por sua vez apresentam um *impingement* mais rápido e um tempo menor de transformação.



Figura 12 – Avanço das interfaces em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios, N= 1507.

Na fig.10, ficou visível que o comportamento tanto da curva plotada quanto dos modelos analíticos, do caminho microestrutural com 707 núcleos, apresentam o mesmo caráter e formato, ambos estão posicionados ao centro do gráfico, no entanto ao longo da evolução das transformações por nucleação e crescimento e com a variação da quantidade de núcleos, ficou evidente o percuso e a caracterização de cada simulação.

Quando a curva está posicionada ao centro do gráfico, pode-se dizer que a nucleação ocorreu de forma aleatória, porém, à medida que começou a aumentar a quantidade de núcleos, mesmo que de forma aleatória, a curva mostrou uma inclinação para a esquerda, característica que ficou evidente com o aumento da quantidade de núcleos simulados. Desta forma os núcleos começaram a perder as características de aleatoriedade, resultando em menores percursos da cinética quando comparado com as simulações com poucos núcleos.

Na fig.13, os resultados das curvas analíticas começaram a evidenciar uma discrepância entre os modelos de JMAK e de Cahn, apartir de v_V 0,2. A cinética de transformação plotada com o modelo de Cahn apresenta um *impingement* mais forte e acentuado, desta forma a curva cinética sofreu uma leve inclinação para a esquerda em relação ao centro do caminho microestrutural, características que ficou mais evidente nos resultados posteriores com o aumento da quantidade de núcleos.



Figura 13 – Resultados do caminho microestrutural da nucleação por saturação de sítios, N=1507.

5.1.3 SATURAÇÃO DE SÍTIOS COM 3689 NÚCLEOS

Interessante observar que no resultado plotado na fig.14, tem-se um comportamento similar ao resultado da fração volumétrica, plotado com 1507 da fig.11, no entanto neste caso a simulação corroborou com o modelo de Cahn com uma pequena discrepância no final.



Figura 14 - Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios, N= 3689.

À medida que se aumentou a quantidade de núcleos, conforme a fig.15, mais rápido tem-se o encontro entre os grãos, *impingement*, gerando um decréscimo no tempo total da curva S_V, em relação ao tempo.

Quando ocorreu um número elevado de núcleos nos contornos, o *impingement* foi mais forte, com isso os novos núcleos só poderiam crescer na direção normal das interfaces e a cinética foi mais lenta em relação ao modelo de JMAK, caracterizando um bom acordo entre as simulações e o modelo de Cahn.



Figura 15 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios, N= 3689.

Observou-se que o caminho microestrutural plotado na fig.16, apresentou uma grande quantidade de núcleos, desta forma apresentou-se uma considerável inclinação da curva do modelo analítico de Cahn para a esquerda. Os núcleos tenderam a se aglomerar (clusters) e a simulação corroborou com o modelo de Cahn.



Figura 16 – Resultados do caminho microestrutural da nucleação por saturação de sítios, N=3689.

5.1.4 SATURAÇÃO DE SÍTIOS COM 5195 NÚCLEOS

Na fig.17, tem-se o estudo da simulação com 5195 núcleos. Neste caso as simulações, se comportaram como o esperado. A partir do momento em que os sítios de nucleção são mais restritos, tem-se uma menor aleatoriedade dos grãos, devido a diminuição da área interfacial.

Com o aumento da quantidade de grãos, o tempo total de transformação foi menor, quando comparado com os resultados de 3689 núcleos do resultado anterior, e consequentemente a estrutura final é mais refinada.

Como o modelo de JMAK foi desenvolvido para nucleação aleatória, a cinética com 5195 núcleos não corroborou com o modelo, pois com estes valores os núcleos perderam as características de aleatoriedade na matriz. Diferentemente do modelo analítico de Cahn que prevê a nucleação distribuída em planos aleatoriamente.



Figura 17- Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios, N= 5195.

Na fig.18, tem-se o resultado da curva S_V em relação ao tempo com a quantidade de 5195 núcleos. Em comparação com os resultados em que-se utilizou menores quantidades de núcleos, a transformação total para este caso discutido foi mais rápida.

Com o *impingement* mais forte aumentou-se a competição dos núcleos por espaço, consumindo em menos tempo os espaços disponíveis devido o truncamento entre os grãos, característica que favoreceram os resultados das simulações corroborarem com o modelo de Cahn.



Figura 18 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios, N= 5195.

Conforme discutido anteriormente, na fig.19, observou-se que conforme aumenta a quantidade de núcleos tem-se uma forte inclinação da curva cinética para a esquerda e para baixo em relação ao centro do gráfico. Desta forma os resultados das simulações quando comparado com os modelos analíticos mostraram que as simulações percorreram um menor caminho, pois tem-se menor espaço livre para a nucleação, corroborando com o modelo de Cahn.



Figura 19 – Resultados do caminho microestrutural da nucleação por saturação de sítios, N=5195.

5.1.5 SATURAÇÃO DE SÍTIOS COM 7630 NÚCLEOS

Pode ser visto na fig.20, que o tempo para completar a transformação foi menor para 7630 núcleos, quando comparado com as demais simulações, devido à interferência entre os grãos. A interferência entre os grãos provocou um retardamento no crescimento dos grãos resultando em menor tempo de transformação. Desta forma o modelo analítico que corroborou com as simulações foi o de Cahn, devido suas características.



Figura 20- Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios, N= 7630.

Na fig.21, observou-se que a curva de S_V , apresentou o ponto máximo do *impingement* em relação aos demais resultados devido a quantidade de núcleos simulados, assim como um deslocamento para a esquerda do gráfico. No entanto foi interessante destacar que o ponto máximo, não evidênciou o fim da transformação, mas sim o truncamento entre os grãos, notouse que a transformação contínuou até todos que todos os grãos estivessem transformados.



Figura 21 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da nucleação por saturação de sítios, N= 7630.

Os resultados plotados neste capítulo, complementam a intrepretação referente ao aumento significativo de núcleos. Com eles teve uma forte inclinação da curva cinética para a esquerda e para baixo em relação ao centro do gráfico, evidenciando que as simulações para este caso percorreram um menor caminho microestrutural, quando comparadas com os modelos analíticos de JMAK. A fig.22, apresenta os resultados do caminho microestrutural da nucleação por saturação de sítios com 7630 núcleos.



Figura 22 - Resultados do caminho microestrutural da nucleação por saturação de sítios, N= 7630.

6 SIMULAÇÃO POR TAXA DE NUCLEAÇÃO CONSTANTE

No capítuo 6 é explorado os casos mais complexos de nucleação. Utilizou-se da mesma quantidade de núcleos utilizados no estudo da nucleação por saturação de sítios, nas interfaces da rede poliédrica de Kelvin de 304 x 304 x 304 células, apresentados no cap.6.

Neste caso a nucleação também ocorreu de forma aleatória nas interfaces do poliedro. Diferentemente da nucleação por saturação de sítios, o modelo da taxa constante pressupõe que a cada instante de tempo irá surgir novos núcleos, sendo o modelo que mais se aproxima das transformações de fases em materiais sólidos [6].

Uma das importâncias do estudo e que além de estender os casos estudados de nucleção é possível aproximar-se ainda mais das características fenomenológicas das transformações difusionais, que ocorrem em materiais metálicos no estado sólido, recristalização, na decomposição da austenita, entre outros.

Desta forma, realizou-se simulações em 3D, das transformações por taxa constante, visando estudar as características fenomenológicas do modelo. Os resultados obtidos foram comparados com as equações (6) e (3), referente ao modelo analítico de Cahn [5], e de JMAK [1-4] respectivamente. As unidades de tempo e comprimento descritas são adimensionais. O tempo é discreto na simulação, partindo de t = 0 até a completa transformação.

Plotou-se os seguintes gráficos: fração volumétrica em função do tempo. O avanço das interfaces em relação ao tempo, e o caminho microestrutural.

Os resultados das simulações são representados pelas figuras geométricas, já o modelo analítico de JMAK é representado pela linha cheia e o de Cahn através da linha tracejada.

6.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1.1 TAXA CONSTANTE, I = 27, COM 707 NÚCLEOS FINAIS

Na fig. 23, plotou-se os resultados da curva da V_V , em função do tempo. Os resultados da simulação da taxa constante corroboram com o modelo de JMAK, devido a baixa quantidade de núcleos. Dos 27 núcleos gerados no início da transformação, geraram-se 707 núcleos finais.



Figura 23 – Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I= 27, N= 707.

Na fig.24, tem-se o avanço das interfaces em relação ao tempo, curva de S_V versus o tempo. A simulação da taxa constante corrobora com o modelo de JMAK.



Figura 24 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I= 27, N=707.

Na fig.25, é plotado a relação entre a área interfacial das regiões transformadas e não transformadas, S_V , por v_V .

Assim como para todos os casos o início da transformação vai do instante t=0, até o tempo 1, mostrando a transformação totalmente completa.

As curvas possuem o mesmo formato, ambas são similares posicionadas ao centro do gráfico, o que difere o modelo de JMAK e de Cahn é o desvio para baixo do gráfico e as curvas que representam o modelo de JMAK, percorre um caminho mais longo, pois seu impigement é menos sensível. Quando a curva está posicionada ao centro do gráfico pode-se dizer que a nucleação ocorreu de forma aleatória.

As simulações mostram que a aleatoriedade dos núcleos para a taxa constante, assim como nos casos por saturação de sítios, tende a corroborar com o modelo de JMAK, com 707 núcleos. Sendo este valor desfavorável para o modelo de Cahn, pois este último apresenta um *impingement* mais forte em relação a JMAK.



Figura 25 – Resultados do caminho microestrutural da taxa constante de nucleação I= 27, N= 707.

6.1.2 TAXA CONSTANTE, I=81, COM 1507 NÚCLEOS FINAIS

Na fig.26, é possível notar que a simulação com 1507 núcleos, assim como a quantidade de 707 núcleos, ainda corrobora com o modelo de JMAK, no entanto já é possível observar uma pequena discrepância entre as simulações e o modelo.



Figura 26 – Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I= 81, N= 1507.

Na fig.27, pode-se observar que a medida em que se aumenta a quantidade de núcleos, tem-se uma menor área interfacial livre para a nucleação. A cinética mostra que com 1507 núcleos decorrente da evolução da taxa de 81, tem-se um *impingement* mais cedo quando comparado com o resultado anterior e os resultados apresentam uma tendência das curvas das simulação em sentido ao modelo de Cahn, que por sua vez apresenta um *impingement* mais rápido e um menor tempo de transformação, assim como na nucleação por saturação de sítios.



Figura 27 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I= 81, N= 1507.

Na fig.28, o comportamento tanto da curva do caminho microestrutural plotada apartir da saturação de sítios, assim como para a taxa de nucleação, possuem o mesmo caráter e formato, ambos estão posicionados ao centro do gráfico. E assim como para a saturação, os resultados apresentado na fig.28, mostram que os resultados das curvas analíticas começam a evidenciar uma discrepância entre os modelos de JMAK e de Cahn, apartir de v_V 0,2. A cinética de transformação plotada com o modelo de Cahn, possui um *impingement* mais forte e acentuado, desta forma a curva cinética sofre uma leve inclinação para a esquerda em relação ao centro do caminho microestrutural.



Figura 28 – Resultados do caminho microestrutural da taxa constante de nucleação I= 81, N= 1507.

Na fig.29, apesar da pequena discrepância entre a simulação e o modelo analítico, temse um interessante resultado. É possível afirmar que para altas taxa de nucleação, tem-se a simulação corroborando com o modelo de Cahn. Já quando-se compara as simulações com JMAK é notável uma grande dicrepância entre as cinéticas.

6.1.3 TAXA CONSTANTE, I= 300, COM 3689 NÚCLEOS FINAIS



Figura 29 – Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I= 300, N= 3689.

Na fig.30, observa-se que o *impingement* é mais forte, com a taxa de 300 núcleos quando comparado com as I=27 e I=81, com o aumento na quantidade de núcleos a cinética é mais lenta e o modelo apresenta um bom acordo entre as simulações e o modelo de Cahn, assim como nos resultados simulados por saturação de sítios.



Figura 30 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I= 300, N= 3689.

Assim como no resultado da simulação por saturação de sítios, a fig.31, mostra que para a taxa constante de nucleação as curvas do modelo de Cahn com 3689, apresenta uma inclinação para baixo do gráfico e para a esquerda. Pois os núcleos tendem a se aglomerar corroborando com o modelo de Cahn.



Figura 31 – Resultados do caminho microestrutural da taxa constante de nucleação I= 300, N= 3689.

6.1.4 TAXA CONSTANTE, I=500, COM 5195 NÚCLEOS FINAIS

Na fig.32, tem-se o caso simulado com a taxa de 500, gerando ao final da transformação 5195 núcleos. Quanto maior o número de núcleos, menor é a aleatoriedade dos grãos, devido a diminuição da área interfacial decorrente do maior número de núcleos. Como o modelo de Cahn é mais realista para estes casos, a cinética da nucleação corrobora com o seu modelo.



Figura 32 – Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I= 500, N= 5195.

Na fig.33, tem-se o resultado da curva S_V em relação ao tempo, para a taxa de de 500 com 5195 núcleos finais.

Com o *impingement* mais forte aumenta-se a competição dos núcleos por espaço, consumindo em menos tempo os espaços disponíveis devido o truncamento entre os grãos, característica que favorece os resultados das simulações com o modelo de Cahn.



Figura 33 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I= 500, N= 5195.

Na fig.34, observa-se que assim como nas simulações por saturação de sítios, a medida em que se aumenta a quantidade de núcleos, é possível observar uma forte inclinação da curva cinética para a esquerda e para baixo em relação ao centro do gráfico. Desta forma os resultados das simulações quando comparado com os modelos analíticos mostram que as simulações percorrem um menor caminho, tanto para os casos simulados anteriormente para saturação de sítios, quanto para a taxa constante, pois tem-se menor espaço livre para a nucleação, corroborando com o modelo de Cahn.



Figura 34 – Resultados do caminho microestrutural da taxa constante de nucleação I= 500, N= 5195.

6.1.5 TAXA CONSTANTE, I = 700, COM 7630 NÚCLEOS FINAIS



Figura 35 – Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I= 900, N= 7630.

Na fig.36, observa-se a curva apresentada pelo ponto máximo do *impingement* em relação aos demais resultados de S_V em relação ao tempo. É possível visualizar o início e o fim do *impingement* entre os grãos. A curva é deslocada para a esquerda do gráfico à medida que aumenta a quantidade de núcleos e destaca-se também que o truncamento máximo entre os grãos não evidência o fim da transformação, conforme observado nos resultados por saturação de sítios.



Figura 36 - Avanço das interfaces em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação I= 900, N= 7630.

A fig.37, mostra que tanto para a saturação de sítios, quanto para a taxa constante de nucleação os resultados discutidos, complementam a interpretação que com o aumento significativo de núcleos, tem-se uma forte inclinação da curva cinética para a esquerda e para baixo em relação ao centro do gráfico, mostrando que ambos os modelos de nucleação a equação de Cahn plotada percorre um menor caminho microestrutural, quando comparadas com os modelos analíticos de JMAK.



Figura 37 – Resultados do caminho microestrutural da taxa constante de nucleação I= 900, N= 7630.

7 <u>DESCRITORES MICROESTRUTURAIS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAR</u> <u>A MICROESTUTURA</u>

Geralmente em materiais reais a distribuição dos sítios de nucleação não é aleatória, como por exemplo na recrstalização, devido o caráter não homogêneo, pela deformação plástica sofrida pelo material. Os sítios preferenciais de nucleação normalmente são encontrados nos contornos de grãos, bandas de deformação, ao redor de partículas, entre outros pontos de alta energia.

A distribuição dos núcleos vai depender da relação entre o número de núcleos formados e a quantidade de sítios disponíveis para a nucleação. Os parâmetros de caracterização mais usuais como a fração volumétrica, a densidade média da área interfacial, descrevem bem a evolução microestrutural, para os casos de nucleação aleatoria, porém, em muitos casos, os núcleos não estão distribuídos aleatoriamente no espaço, como comentado no primeiro parágrafo. Para os casos em que a nucleação surge em alguma interface, como nos casos discutido desta tese, a caracterização é bem descrita pelos seguintes parâmetros microestruturais, contiguidade, a razão de contiguidade, o parâmetro de dispersão e o parâmetro duplex. Esses descritores, são úteis para aumentar o entendimento do comportamento microestrutural das transformações nucleadas nas interfaces dos poliedros de Kelvin.

7.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1.1 CONTIGUIDADE DA NOVA FASE EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO TRANSFORMADA.

A contiguidade representa a quantidade de grãos vizinhos da mesma fase, ou a continuidade de cada fase. Medir um descritor que é sensível à não aleatoriedade, como a contiguidade, é ainda mais importante em três dimensões do que em duas dimensões.

As fig.38 a e fig.38 b, mostram a contiguidade em função da fração transformada para taxa de nucleação constante e nucleação por saturação de sítios.

É possível observar o mesmo comportamento cinético para os dois modelos, a linha sólida que divide o plano do gráfico corresponde à contiguidade da nucleação homogênea. A cinética da transformação varia de zero a um, para nenhuma transformação a transformação total.

Para a nucleação com a taxa de 27, o que correspondem a 707 núcleos, as curvas exibem um comportamento aleatório dos núcleos, tanto dos resultados da taxa constante, assim como o da nucleação por saturação de sítios, podendo afirmar que a nucleação ocorreu de forma aleatória. Quando comparado com os demais resultados, observa-se a transição da aleatoriedade para a nucleação não aleatória com a taxa de 81 para 1507 núcleos.

O comportamento da curva apresenta para estes casos, apresenta uma curvatura com inclinação para a esquerda, típico comportamento de "*clusters*". O comportamento fica mais evidente à medida que se aumenta a quantidade de núcleos.

A utilização do estudo da contiguidade foi importante para comprovar a não aleatoriedade das simulações com mais de 1507 núcleos e para mostrar que tanto para a taxa constante, quanto para a nucleação por saturação de sítios as curvas cinéticas, se comportam da mesma forma, ajudando na interpretação dos resultados cinéticos.



Figura 38 - (a) Contiguidade em função da fração transformada para taxa constante de nucleação; (b) Contiguidade em função da fração transformada por saturação de sítios.

7.1.2 PARÂMETRO DE DISPERSÃO EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA TRANSFORMADA.

O parâmetro de dispersão mostra a proporção entre a quantidade de interfaces, $\beta \in \alpha \text{ em}$ relação ao número de contornos entre os grãos de fase α . Equação 14.

Os resultados apresentados da dispersão entre a taxa constante e a nucleação por saturação de sítios apresentam comportamento cinético semelhantes. Os resultados corroboram com o primeiro estágio na formação de uma estrutura duplex, que geralmente é a formação de núcleos aleatoriamente dispersos, assim como acontece no recozimento isotérmico a transformação dispersão mais duplex.

Quando o número de núcleos é pequeno como mostrado na fig.39, para 707 núcleos, o comportamento dos núcleos se aproxima do comportamento da nucleação uniforme e as interfaces da fase principal, ou seja, para menores quantidades de núcleos tem-se a variação de fração volumétrica de 0 para o ínicio da transformação até 1, para o final da transformação. Para maiores quantidades de núcleos, tem-se o uma fração volumétrica menor e o final da transformação ocorre antes do ponto máximo de transformação. A fig. 39, mostra que, neste caso os parâmetros de dispersão são muito sensíveis à densidade de núcleos nos contornos.



Figura 39 – (a) Parâmetro de dispersão em função da fração volumétrica transformada para taxa constante de nucleação; (b) Parâmetro de dispersão em função da fração volumétrica transformada para os casos de nucleação por saturação de sítios.

7.1.3 RAZÃO DA CONTIGUIDADE EM RELAÇÃO A FRAÇÃO VOLUMÉTRICA E DO PARÂMETRO DUPLEX EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA TRANSFORMADA.

Na fig. 40 a, tem-se a razão da contiguidade, equação 16. Observou-se que o parâmetro não acrescenta novas informações ao que já foi obtido do comportamento da contiguidade da nova fase apresentado nas fig.38 a e fig.38 b. A cinética da razão de contiguidade é assintótica aos eixos vertical e horizontal, isso ocorre porque quando $v_V = 0$, C $\alpha \alpha = 1$ e C $\beta \beta = 0$ e quando $v_V = 1$, C $\alpha \alpha = 0$ e C $\beta \beta = 1$.

A fig. 40 b, apresenta o parâmetro dúplex, ele corresponde à razão entre o valor total de contornos entre grãos da fase mãe, β pela quantidade de contornos entre os grãos da segunda fase, α . Relação mostrada pela equação 13. Os resultados obtidos mostram a mesma informação, dos parâmetros de dispersão da fig. 39 a, e fig. 39 b, mas o comportamento assintótico parece ocorrer quando se tem uma maior quantidade de núcleos. Portanto, parece que o parâmetro de dispersão é mais útil do que em relação ao Duplex.


Figura 40 – (a) Resultados da razão da contiguidade em relação a fração volumétrica; (b) Parâmetro duplex em função da fração volumétrica transformada.

8 <u>COMPARAÇÃO ENTRE A NUCLEAÇÃO POR SATURAÇÃO DE SÍTIOS E POR</u> <u>TAXA CONSTANTE DE NUCLEAÇÃO NAS INTERFACES DA MATRIZ</u> <u>POLIÉDRICA DE KELVIN</u>

Apresenta-se neste capitulo os resultados obtidos das simulações entre a taxa constante e nucleação por saturação de sítios. Em todos os modelos utilizados, considerou-se o formato dos núcleos esféricos, com a distribuição aleatória dos núcleos.

Os resultados obtidos foram comparados com a equação analítica de JMAK e de Cahn.

Utilizou-se nas simulações conforme mostrado na tabela 1, os seguintes valores para as taxas de nucleação e crescimento constante I, e suas respectivas quantidades de núcleos por volume N.

 Tabela 1 - Valor da taxa de nucleação e número de núcleos correspondente para as simulações.

Condição	Taxa Constante	Saturação de Sítios
1	I = 27	N = 707
2	I = 81	N = 1507
3	I= 300	N = 3689
4	I = 500	N = 5195
5	I = 900	N = 7630

8.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES

8.1.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.

Para melhor compreensão do estudo as microestruturas foram plotadas em 3D conforme fig.41, e cortadas no eixo yz conforme fig.44, para observação das características fenomenológicas.

A diferença entre o volume dos grãos, gerados pelas simulações com a taxa de nucleação, pode ser observado na fig.41, ela mostra a evolução microestrutural para a simulação realizada com a taxa constante de $I_0=3$, o que gerou 155 núcleos totais ao final das transformações por nucleação e crescimento.

É possível observar que em $\tau = 0$ ocorre o aparecimento dos 3 primeiros núcleos, em τ =1 surgem outros núcleos e assim sucessivamente até $\tau = t$. Os núcleos gerados nos instantes posteriores possuem menor volume em relação ao anterior, devido a a taxa de nucleação. Isso resulta nas interfaces curvas entre os contornos de graõs.





Figura 41 – Representação da evolução da microestrutura em 3D, simulada a partir de $I_0=3$ em (a) tempo 0; (b) tempo 1; (c) tempo 3; (d) tempo 5; (e) tempo 7; (f) tempo 9; (g) $V_V = 0,1$; (h) $V_V = 0,3$; (i) $V_V = 0,5$; (j) $V_V = 0,7$; (l) $V_V = 0,9$; (m) $V_V = 1,0$.

A fig.42, mostra a evolução microestrutural em 3D para a taxa constante de nucleação, I = 27. A fig.42, a apresenta o estágio inicial da nucleação, em fig.42 b, tem-se a fração, V_V = 0,1. Em fig. 42 c, V_V = 0,5 transformada e tem-se na fig. 42 d, matriz totalmente transformada.



Figura 42 – Microestrutura de taxa de nucleação constante: (a) estágio inicial de nucleação; (b) $V_V = 0,1$; (c) $V_V = 0,5$; (d) matriz totalmente transformada.

Na fig.43, tem-se o caso da nucleação por saturação de sítios com 707 núcleos. A fig. 43 a, observa-se que um número fixo de sítios disponíveis, são ativados em um mesmo instante de tempo no ínicio da transformação considerado, t = 0, em relação ao tempo total da transformação. Na fig.43 b, observa-se que os grãos possuem volume iguais, diferentemente da fig. 42 b. A fig.43 c, apresenta a microestrutura com V_V = 0,5 de transformação. Já a fig.43 d, mostra a matriz totalmente transformada com a mesma quantidade de núcleos iniciais, diferentemente da taxa constante de nucleação.



(c)

(d)

Figura 43 – Microestrutura simulada de nucleação saturada no local; (a) estágio inicial mostrando a posição do núcleo; (b) $V_V = 0,1$; (c) $V_V = 0,5$; (d) matriz totalmente transformada.

A Fig.44, compara uma seção 2D da transformação final dos casos simulados anteriormente, apresentados em 3D, nas figuras 42 e 43. A Fig.44 a, mostra claramente que, para uma taxa de nucleação constante, as interfaces finais são curvas. Por outro lado, é evidente na fig.44 b, que a nucleação por saturação de sítios resulta em uma microestrutura final na qual os contornos de grãos são planos.

Os resultados apresentados fornecem uma característica metalográfica útil que se pode utilizar ao examinar transformações reais para distinguir entre a taxa de nucleação constante e a nucleação por saturação de sítios. É importante enfatizar que as microestruturas abaixo são obtidas com a fração totalmente transformada.

Se o crescimento de grão ocorrer após a transformação, como por exemplo na recristalização, tem-se o surgimento dos novos núcleos nas regiões com alta energia acumulada decorrente da deformação plástica sofrida pelo material. Posteriormente os núcleos crescem na matriz que os geraram, e após consumir a matriz deformada, os novos grãos param de crescer. Para esses casos o estudo não se aplica.

É sabido que, no crescimento normal dos grãos, as junções triplas tenderão a um ângulo diédrico interno igual a 2/3. Além disso, após o crescimento de grãos, as interfaces são curvas.



Figura 44 - Corte 2D da matriz totalmente transformada (a) I = 27; N = 707; (b) I = 500; N = 5195.

Na fig.45, é apresentado a micrografia para outros casos simulados. Variou-se a quantidade de núcleos tanto para a taxa constante, quanto para a saturação de sítios, conforme tabela 2, para melhor compreensão.

 Tabela 2 - Valor da taxa de nucleação e número de núcleos correspondente para as simulações.

Condição	Taxa Constante	Saturação de Sítios
1	(a) $I = 81$	(b) N = 1507
2	(c) I= 300	(d) N = 3689
3	(e) $I = 500$	(f) N = 5195

As microestruturas apresentadas nas figuras. 45 a, 45 c e fig 45 e, foram desenvolvidas a partir da taxa constante de nucleação. Já as figuras. 45 b, 45 d e fig.45 f, foram geradas pela nucleação por saturação de sítios.

Os resultados entre a nucleação por saturação de sítios e taxa constante, apresentam semelhanças e diferenças. Elas se assemelham por possuírem as mesmas características de simulação, a geometria dos grãos é considerada esférica para todos os casos, os sítios de nucleação estão distribuídos de forma aleatória nas interfaces da matriz poliédrica, a velocidade de crescimento das interfaces é constante para os dois casos. As microestruturas, apresentam características geométricas semelhantes, o que pode ser justificado, pelo espaçamento cúbico de corpo centrado (CCC) em que foram geradas as malhas, os grãos tendem a acompanhar o formato geométrico dos ortotetracaidecaédros.

As diferenças observadas são provenientes das características fenomenológicas de cada modelo de nucleação, conforme discutido nos resultados anteriores. As microestruturas finais das simulações com taxa constante de nucleação, apresentam interfaces curvas, devido à diferença de volume entre os núcleos que surgem a cada unidade de tempo. Já para o mesmo número de núcleos, porém utilizando a nucleação por saturação de sítios, as interfaces finais são planas devido o surgimento dos núcleos todos no mesmo instante de tempo, conforme podese observar na fig.45.



Figura 45 – Corte 2D da matriz totalmente transformada mostrada - (a) I = 81; (b) N = 1507; (c) I = 300; (d) N = 3689; (e) I = 500; (f) N = 5195.

8.2 CINÉTICA DAS TRANSFORMAÇÕES POR TAXA DE NUCLEACÃO CONSTANTE E SATURAÇÃO DE SÍTIOS.

Os resultados cinéticos para a saturação de sítios mostraram que JMAK descreve bem a cinética das transformações quando os núcleos estão distribuídos aleatoriamente na matriz. Já o modelo de Cahn descreve bem a transformação quando a nucleação deixa de ser aleatória na matriz. Ou seja, se os núcleos estão bem distribuídos nas interfaces o *impingement* será mais fraco do que descrito pela Eq. (3) e a cinética de transformação vai percorrer um caminho mais longo até cessar a transformação. Por outro lado, quanto mais núcleos nas interfaces, o *impingement* vai ser mais "forte" do que o descrito pela equação de JMAK. Desta forma, as novas regiões só podem crescer na direção normal para o plano de fronteira. As duas situações descritas ocorrem tanto para a taxa constante de nucleação, quanto para saturação de sítios.

Nas figuras, 46, 47, 48, 49 e 50 (a), tem-se a fração volumétrica para a taxa constante em comparação com a saturação de sítios. Nota-se que a simulação por saturação de sítios leva mais tempo para terminar do que as simulações da taxa constante.

Nas fig(s), 46, 47, 48, 49 e 50 (b), é apresentado a evolução das interfaces entre material transformado e não transformado ao longo do tempo, com os gráficos da curva de S_V versus tempo. Onde geralmente é possível ter ideia, do início e do fim, da interferência ou *impingement* entre os grãos.

Em fig(s), 46, 47, 48, 49 e 50 (c), mostram o gráfico do duplo log, da cinética de transformação. A linha cheia representa a situação em que o expoente de tempo é igual a um, ver Eq. (6). O gráfico é útil para entender a diferença no comportamento da cinética, para ambos os casos. Para a taxa constante o parâmetro de inclinação da curva é n=4, para a saturação de sítios o valor é n=3, referente as equações 1 e 2, respectivamente.

Em fig(s). 46, 47, 48, 49 e 50 (d), apresenta o caminho microsetrutural, que é representado por uma relação entre a área interfacial entre as regiões transformadas e não transformadas, S_V , por unidade de volume, e a fração volumétrica da região transformada v_V . O caminho microestrutural mostra simetria entre a taxa e a saturação para o modelo de JMAK, e uma leve inclinação para a esquerda do modelo de Cahn em todos os casos e que fica mais evidente partir de 1507 núcleos.

8.2.1 COMPARAÇÃO ENTRE A TAXA CONSTANTE, I=27 E SATURAÇÃO DE SÍTIOS COM 707 NÚCLEOS FINAIS

A fig.46, compara a taxa de nucleação constante de I = 27 com a nucleação por saturação de sítios, N = 707. A linha sólida em azul, representa o modelo JMAK, enquanto a linha tracejada da cor preta, representa as Eqs do modelo de Cahn.



Figura 46- (a) Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo; (b) Avanço das interfaces em relação ao tempo; (c) duplo log da cinética de transformação; (d) caminho microestrutural.

8.2.2 COMPARAÇÃO ENTRE A TAXA CONSTANTE, I=81 E SATURAÇÃO DE SÍTIOS COM 1507 NÚCLEOS FINAIS

A fig.47, compara a taxa de nucleação constante de I = 81 com a nucleação por saturação de sítios, N = 1507.



Figura 47 – (a) Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo; (b) Avanço das interfaces em relação ao tempo; (c) duplo log da cinética de transformação; (d) caminho microestrutural.

8.2.3 COMPARAÇÃO ENTRE A TAXA CONSTANTE, I = 300 E SATURAÇÃO DE SÍTIOS COM 3689 NÚCLEOS FINAIS

A fig.48, compara a taxa de nucleação constante de I = 300 com a nucleação por saturação de sítios, N = 3689. A linha sólida em azul, representa o modelo JMAK, Eqs. (3), enquanto a linha tracejada da cor preta, representa as Eqs do modelo de Cahn. (6).



Figura 48 – (a) Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo; (b) Avanço das interfaces em relação ao tempo; (c) duplo log da cinética de transformação; (d) caminho microestrutural.

8.2.4 COMPARAÇÃO ENTRE A TAXA CONSTANTE, I = 500 E SATURAÇÃO DE SÍTIOS COM 5195 NÚCLEOS FINAIS

A fig.49 compara a taxa de nucleação constante de I = 500 com a nucleação por saturação de sítios, N = 5195.



Figura 49 - (a) Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo; (b) Avanço das interfaces em relação ao tempo; (c) duplo log da cinética de transformação; (d) caminho microestrutural.

8.2.5 COMPARAÇÃO ENTRE A TAXA CONSTANTE, I = 900 E SATURAÇÃO DE SÍTIOS COM 7630 NÚCLEOS FINAIS

A fig.50 compara a taxa de nucleação constante de I = 900 com a nucleação por saturação de sítios, N = 7630.



Figura 50 – (a) Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo; (b) Avanço das interfaces em relação ao tempo; (c) duplo log da cinética de transformação; (d) caminho microestrutural.

8.3 CONCLUSÕES

Foi observado nos resultados desta tese que se os núcleos estão bem distribuídos nas interfaces o *impingement* será mais fraco do que descrito pela equação 3 de JMAK, e a cinética de transformação vai percorrer um caminho mais longo para cessar a transformação.

A medida em que se aumenta a quantidade de nucleos nas interfaces do poliedro, consequentemente tem-se a cinética das simulações se afastando do modelo analitico de JMAK, pois os núcleos perdem as características de aleatoriedade. Uma vez que a probabilidade de encontrar dois núcleos próximos (nos contornos) é maior com 1507 núcleos. Desta forma temse um *impingement* mais "forte", a transformação levará menos tempo para terminar, do que a descrito pela equação de JMAK, portanto o melhor modelo para a nucleação nos contornos é o de Cahn que descreve bem as transformações a partir de 1507 núcleos. Vários parâmetros estereológicos foram estudados para verificar quais eram mais úteis para descrever a evolução microestrutural das transformações nucleadas nas interfaces dos grãos. A contiguidade mostrou-se um parâmetro útil para exibir o comportamento dos núcleos, como observado em trabalhos anteriores. Em contraste, a razão de contiguidade não adicionou novas informações significativas. O parâmetro de dispersão e o duplex se comportaram de maneira semelhante, mas o parâmetro de dispersão foi fortemente sensível à localização dos núcleos e parece ser a melhor opção para os casos estudados.

O estudo mostrou que tanto a dispersão quanto a contiguidade forneceram informações úteis sobre a fração volumétrica e da área interfacial entre material transformado e não transformado, que seriam difíceis de inferir sem o seu uso.

A comparação entre os resultados da taxa constante de nucleação e por saturação de sítios, mostraram que a variação da taxa de nucleação com o tempo, traz modificação na cinética das transformações de fases por nucleação e crescimento, prevista pelos modelos de JMAK e de Cahn. Assim como na recristalização em casos reais é observado um grande afastamento dos valores do expoente de Avrami, previsto pelo modelo clássico para uma grande quantidade de núcleos.

Com até 1507 núcleos a simulação da taxa constante, assim como a da saturação de sítios corrobora com a teoria de JMAK. Por outro lado, para uma alta taxa constante de nucleação, a teoria de Cahn, descreve bem as transformações até certo ponto. Esse ponto corresponde à situação em que os contornos de grãos, são cobertos por grãos na região transformada.

O clássico gráfico do duplo log foi útil para entender a diferença do comportamento da cinética. Mostrando um bom acordo entre JMAK e simulação nos casos em que os graõs estão bem distribuídos e a inclinação típica das transformações por saturação de sítios e por taxa constante.

Conclui-se também que o modelo computacional utilizado para estudar as transformações de fases por nucleação e crescimento em poliedros permitiu-se aproximar das características fenomenológicas das transformações em diversas situações que podem ser difíceis de investigar em materiais reais.

9 <u>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</u>

Nesta tese estudou-se o comportamento cinético das transformações de fases por nucleação e crescimento nas interfaces (faces, arestas e vértices), da matriz poliedrica de Kelvin. No entanto sabe-se que a geometria dos grãos não é regular. Desta forma é interessante estudar a nucleação em diferentes poliedros, como o de Voronoi e de Monte Carlo, através da simulação computacional. Com o objetivo principal de comparar os resultados obtidos das simulações com os modelos analíticos de Johnson e Mehl, Kolmogorov e Avrami (JMAK), e de John W. Cahn.

9.1.1 NUCLEAÇÃO EM POLIEDROS DE KELVIN, VORONOI E MONTE CARLO COM707 e 1507 NÚCLEOS.



Figura 51 – (a) Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo com 707 Núcleos; (b) Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo com 1507 Núcleos.



Figura 52 – (a) Resultados do caminho microestrutural com 707 Núcleos; (b) Caminho microestrutural com 1507 Núcleos.



Figura 53 – (a) Resultados da contiguidade da nova fase em função da fração volumétrica transformada com 707 Núcleos; (b) Contiguidade da nova fase em função da fração volumétrica transformada com 1507 Núcleos.

10 **REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.**

- [1] JOHNSON, W. A.; MEHL, R. F. Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth. **Transactions Metallurgical Society**, A.I.M.E, v. 135, p. 416–441, 1939.
- [2] KOLMOGOROV, A. N. On the Statistical Theory of Metal Crystallization. Isvetiia Academii Nauk, SSSR-Seriia Matematicheskaia, v. 1, p. 335–359, 1937.
- [3] AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103, 1939.
- [4] AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change II. Transformation Time Relations for Random Distribution of Nuclei. Journal of Chemical Physics, v. 8, p. 212–224, 1940.
- [5] AVRAMI, M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 2, p. 177, 1941.
- [6] CAHN, J. W. The kinetics of grain boundary nucleated reactions. Acta Metallurgica, v. 4, n. 5, p. 449–459, 1956.
- [7] VILLA, E.; RIOS, P. R. Transformation kinetics for nucleation on random planes and lines. Image **Anal Stereol**, 30:153-165,2011.
- [8] FONSECA, G. D. Comparação do modelo analítico com a simulação computacional da nucleação nos contornos de grão. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, 2016.
- [9] JAGLE, E. A.; MITTEMEIJER,E.J. The kinetics of grain-boundary nucleated phase transformations: Simulations and modelling. Acta Metallurgica, v. 59, n. 14, p. 5775– 5786, 2011.
- [10] VANDERMEER, R. A.; JUUL JENSEN, D. Microstructural path and temperature dependence of recrystallization in commercial aluminum. Acta Materialia, v. 49, n. 11, p. 2083–2094, 2001.
- [11] RIOS, P. R., PADILHA, A. F. Transformações de Fase. Artliber, 2007, p.90.93,89 -105.Rios PR.
- [12] RIOS, P.R., OLIVEIRA, V.T., PEREIRA, L.O., PEREIRA, M.P., CASTRO, J.A. Cellular automata simulation of site-saturated and constant nucleation rate transformations in three dimensions. Materials Research, vol. 9, nº 2, p.223-230, 2006.

- [13] DA FONSECA, G. D. e colab. Computer simulation of site saturation and constant nucleation rate transformations on a network of Kelvin polyhedra. Journal of Materials Research and Technology, v. 8, n. 5, p. 4534–4539, 2019.
- [14] ALVES, A. L. M.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Computer simulation of sequential transformations. Acta Materialia, v. 126, p. 451–468, 2017.
- [15] ALVES, A. L. M.; VILLA, E.; RIOS, P. R. Transformation kinetics for nucleation on second-phase particles: analytical solution and computer simulation. Acta Materialia, v. 131, p. 523–533, 2017.
- [16] JONES, S. J.; BHADESHIA, H. K. D. H. Competitive Formation of Inter- and Intragranularly Nucleated Ferrite. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 28, n. 10, p. 2005–2013, 1997.
- [17] YAMAMOTO, T.; SAKUMA, T.; RIOS, P. R. Application of microstructural path analysis to abnormal grain growth of Batio3 with an excess TiO2. Scripta Materialia, v. 39, n. 12, p. 1713–1717, 1998.
- [18] RIBEIRO, T.C.S. Simulação computacional da microestrutura das transformações por nucleação e crescimento. **Tese de doutorado**, Universidade Federal Fluminense, 2011.
- [19] P. J. CLEMM., J. C. FISHER Acta Met, v.3. 70-7, 1955.
- [20] CHIU, S. N. e colab. Stochastic Geometry and Its Applications. 3. ed. Chichester -United Kingdom: Wiley, 2013.
- [21] DE COCK, T. e colab. Global recrystallisation model of low carbon sheet steels with different cementite contents. Materials Science and Engineering A, v. 519, n. 1–2, p. 9–18, 2009.
- [22] GAWNE, D. T.; HIGGINS, G. T. Associations Between Spherical Particles of Two Dissimilar Phases. Journal of Materials Science, v. 6, p. 403–412, 1971.
- [23] VANDERMEER, R. A.; MASUMURA, R. A.; RATH, B. B. Microstructural paths of shape-preserved nucleation and growth transformations. Acta Metallurgica et Materialia, v. 39, n. 3, p. 383–389, 1991.
- [24] FONSECA, G. D. A. L. M. Simulação da taxa de nucleação e crescimento constante via cone causal nas interfaces de uma rede poliédrica de kelvin. Estudo Dirigido II, Universidade Federal Fluminense, 2017.
- [25] CAHN, J. W. e HAGEL, W. C. Decomposition of Austenite by Diffusional Processes. In: ZACKAY, V. F.; AARONSON, H. I. (Org.). Proceedings of a Symposium Held in Philadelphia, Pennsylvania, October 19, 1960, Under the Sponsorship of the Ferrous Metallurgy Committee of the Institute of Metals Division, the Metallurgical Society. New York: Interscience Publishers, 1960. p. 131–196.
- [26] RIOS, P. R.; GUIMARÃES, J. R. C. Microstructural path analysis of athermal

martensite. Scripta Materialia, v. 57, n. 12, p. 1105–1108, 2007.

- [27] JONES, S. J. e BHADESHIA, H. K. D. H. Kinetics of the simultaneous decomposition of austenite into several transformation products. Acta Materialia, v. 45, n. 7, p. 2911– 2920, 1997.
- [28] HUMPHREYS, F. J. The nucleation of recrystallization at second phase particles in deformed aluminium. Acta Metallurgica, v. 25, n. 11, p. 1323–1344, 1977.
- [29] HORNBOGEN, E. On the microstructure of alloys. Acta Metallurgica, v. 32, n. 5, p. 615–627, 1984.
- [30] NES, E. The effect of a fine particle dispersion on heterogeneous recrystallization. Acta Metallurgica, v. 24, n. 5, p. 391–398, 1976.
- [31] FROST, H. J. Microstructural evolution in thin films. Materials Characterization, v. 32, n. 4, p. 257–273, 1994.
- [32] FROST, H. J. e THOMPSON, C. V. The effect of nucleation conditions on the topology and geometry of two-dimensional grain structures. Acta Metallurgica, v. 35, n. 2, p. 529–540, 1987.
- [33] RIOS, P. R. e colab. Impingement function for nucleation on non-random sites. Acta Materialia, v. 55, n. 13, p. 4339 4348, 2007.
- [34] DA FONSECA, G. D. e colab. Microstructural descriptors to characterize computer simulated microstructures generated by nucleation on a Kelvin polyhedra network. Journal of Materials Research and Technology, v. 7, n. 3, p. 337–341, 2018.
- [35] GOKHALE, A. M.; ISWARAN, C. V.; DEHOFF, R. T. Use of the stereological counting measurements in testing theories of growth rates. Metallurgical Transactions A, v. 10, n. 9, p. 1239–1245, 1979.
- [36] VENTURA, H. S. e colab. Influence of an exclusion radius around each nucleus on the microstructure and transformation kinetics. Materialia, v. 2, p. 167–175, 2018.
- [37] VANDERMEER, R. A.; MASUMURA, R. A. The microstructural path of grainboundary-nucleated phase transformations. Acta Metallurgica et Materialia, v. 40, n. 4, p. 877-886, 1992
- [38] VANDERMEER, R. A. e JUUL JENSEN, D. Modeling Microstructural Evolution of Multiple Texture Components during Recrystallization. Acta Metallurgica et Materialia, v. 42, n. 7, p. 2427–2436, 1994.
- [39] GURLAND, J. The Measurement of Grain Contiguity in Two-Phase Alloys. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 212, p. 452–455, 1958.
- [40] ASSIS, W. L. D. S. Investigação do Efeito da Nucleação, da Velocidade de Crescimento e da Distribuição da Energia Armazenada na Recristalização pelo Método do Autômato Celular em Três Dimensões. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal

Fluminense, 2006.

- [41] ASSIS, W. L. D. S. Modelamento Numérico de Nucleação e Crescimento via Autômato Celular. **Tese de doutorado**, Universidade Federal Fluminense, 2010.
- [42] FONSECA, G. D.; ALVES, A. L.; COSTA,M, B.; LYRIO, MS, ASSIS, W. L. D. S.; RIOS, P.R. Modeling and simulation of nucleation and growth transformations with nucleation on interfaces of Kelvin polyhedra network. Mater. Sci. Forum 2018.
- [43] ALVES, A. L.; FONSECA, G. D.; COSTA,M, B.; ASSIS, W. L. D. S.; RIOS, P.R. Modeling and simulation of nucleation and growth transformations with nucleation on interfaces of Kelvin polyhedra network. Mater. Sci. Forum 2018.
- [44] ALVES, A. L. M. Simulação Computacional de Reações com Nucleação e Crescimento de Fases Simultâneas e Sequenciais pelo Método do Cone Causal. 2015. 148f.
 Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, 2015.
- [45] RIOS, P. R.; GUIMARÃES, J. R. C. Formal analysis of isothermal martensite spread. Materials Research, v. 11, n. 1, p. 103–108, 2008.
- [46] RIOS, P. R.; GUIMARÃES, J. R. C. Microstructural path analysis of athermal martensite. Scripta Materialia, v. 57, n. 12, p. 1105–1108, 2007.
- [47] Villa E, Rios PR. Transformation kinetics for surface and bulk nucleation. Acta Mater, 58:2752–68. 01.012.2010.

11 APÊNDICES

11.1 TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA TESE

11.2 ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

- FONSECA, G. D.; ALVES, A. L. M.; DA COSTA, M. F. B.; LYRIO, M. S.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Modeling and Simulation of Nucleation and Growth Transformations with Nucleation on Interfaces of Kelvin Polihedra Network. Materials Science Forum (online), v. 930, p. 299-304, 2018.
- FONSECA, G. D.; SIQUEIRA, F. da S.; ALVES, A. L. M.; Assis, ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Microstructural descriptors to characterize computer simulated microstructures generated by nucleation on a Kelvin polyhedra network. Journal of Materials Research and Technology-JMR&T, v. 7, p. 337-341, 2018.
- ALVES, A. L. M.; FONSECA, G. D.; DA COSTA, M. F. B.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Evolution of Individual Grains in 3d Microstructure Generated by Computational Simulation of Transformations Involving Two Phases. Materials Science Forum (online), v. 930, p. 305-310, 2018.
- 4. FONSECA, G. D.; Siqueira, F.S.; Alves, A.L.M.; Assis, W.L.S.; Rios, P.R. Computer simulation of site saturation and constant nucleation rate transformations on anetwork of Kelvin polyhedral, Journal of Materials Research and Technology-JMR&T, v. 8, p. 4534-4539, 2019.

11.3 TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSO

- SÁ, G. M. S.; ALVES, A. L. M.; FONSECA, G. D.; VENTURA, H. S.; SIQUEIRA, F. S.; SANTOS, J. M.; GARCIA, L. G. C.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Comparação entre os efeitos da nucleação não homogênea e da velocidade não homogênea via cone causal. In: 73° Congresso Anual da ABM Internacional, São Paulo, 2018.
- VENTURA, H. S.; DUARTE, A. C. L.; ALVES, A. L. M.; FONSECA, G. D.; SÁ, G. M. S.; SIQUEIRA, F. S.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Efeito da densidade de núcleos na microestrutura e na cinética de transformação de fase com zona de exclusão em 2D. In: 73° Congresso Anual da ABM Internacional, São Paulo, 2018.
- FONSECA, G. D.; ALVES, A. L. M.; VENTURA, H. S.; LYRIO, M. S.; TOLEDO, P. V. V.; SIQUEIRA, F. S.; SANTOS, J. M.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Simulação computacional da taxa constante de nucleação numa rede poliédrica de kelvin. In: 73º Congresso Anual da ABM Internacional, São Paulo, 2018.
- SIQUEIRA, F. S.; LYRIO, M. S.; MARTINS, L. R.; COTRIM, F. A. D.; SANTOS, J. M.; ALVES, A. L. M.; FONSECA, G. D.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Influência do tempo de incubação de segunda fase no tamanho de grão por meio de simulação computacional. In: 73° Congresso Anual da ABM Internacional, São Paulo, 2018.
- ALVES, A. L. M.; FONSECA, G. D.; SIQUEIRA, F. S.; DUARTE, A. C. L.; VENTURA, H. S.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Novo modelo de nucleação em partículas aplicado a inclusões não metálicas nos aços. In: 73º Congresso Anual da ABM Internacional, São Paulo, 2018.
- CLEMENTE, B. L.; COSTA, M. F. B.; FONSECA, G. D.; ALVES, A. L. M.; SIQUEIRA, F. S.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Simulação computacional de nucleação e crescimento de grãos. In: 72° Congresso Anual da ABM Internacional, São Paulo, 2017.
- FONSECA, G. D.; SIQUEIRA, F. S.; ALVES, A. L. M.; COSTA, M. F. B.; CLEMENTE, B. L.; SANTOS, J. M.; MOREIRA JÚNIOR, E. P.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Caracterização de uma microestrutura policristalina via descritores microestruturais obtidos por simulação. In: 72º Congresso Anual da ABM Internacional, São Paulo, 2017.
- FONSECA G.D. ; JUNIOR, E. P. M. ; SANTOS, J. M. ; SIQUEIRA, F. S. ; SANTOS, V. A. T. ; SCHWAN, Y. D. ; COSTA, M. F. B. ; ASSIS, W. L. S. Simulação computacional de transformação de fases a partir micrografias reais. In: 72º Congresso Anual da ABM Internacional, São Paulo, 2017.
- SIQUEIRA, F. S.; LYRIO, M. S.; FONSECA, G. D.; ALVES, A. L. M.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Determinação das coordenadas dos contornos de grão do ortotetracaidecaedro via método cone causal. In: Encontro Nacional de Modelagem Computacional - ENMC, Nova Friburgo-RJ, 2017.
- COSTA, M. F. B.; FONSECA, G. D.; ASSIS, W. L. S.; ALVES, A. L. M.; RIOS, P. R. Estudo do efeito da nucleação não homogênea na recristalização. In: 22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, 2016.

 FONSECA, G. D.; COSTA, M. F. B.; ASSIS, W. L. S.; ALVES, A. L. M.; RIOS, P. R.; LYRIO, M. S. Modelamento e simulação da nucleação e crescimento nos contornos de grão de um ortotetracaidecaedro. In: 22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, 2016.

11.4 RESUMOS EXPANDIDOS

- 1. COSTA, M. F. B.; FONSECA, G. D.; ALVES, A. L. M.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Importance of nucleation incubation time nucleation of the texture components during recrystallization. In: XIV Brazilian MRS Meeting, Rio de Janeiro, 2015.
- 2. FONSECA, G. D.; ALVES, A. L. M.; COSTA, M. F. B.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Modeling and computer simulation of sequential transformations without overlapping. In: XIV Brazilian MRS Meeting, Rio de Janeiro, 2015.

11.5 RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

- ALVES, A. L. M.; FONSECA, G. D.; SIQUEIRA, F. S.; LYRIO, M. S.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Estudo do efeito da nucleação nos contornos de grão de transformações simultâneas via simulação computacional. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2018.
- SIQUEIRA, F. S.; SAMPAIO, C. H. G.; SANTOS, J. M.; FONSECA, G. D.; ALVES, A. L. M.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R.; FONSECA, G. S. Estudo do efeito da nucleação em cluster via simulação computacional. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2018.
- SÁ, G. M. S.; VENTURA, H. S.; SIQUEIRA, F. S.; FONSECA, G. D.; ALVES, A. L. M.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Simulação computacional de nucleação em planos paralelos. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2018.
- FONSECA, G. D.; ALVES, A. L. M.; TOLEDO, P. V. V.; SIQUEIRA, F. S.; LYRIO, M. S.; SÁ, G. M. S.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Comparação do modelo analítico de JMAK com a simulação da taxa constante de nucleação em uma matriz poliédrica. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2018.
- ALVES, A. L. M.; FONSECA, G. D.; COSTA, M. F. B.; ROCHA, M. A.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Phase transformations with nucleation on interfaces of voronoi cells. In: XVI Brazil MRS Meeting, Gramado-RS, 2017.
- FONSECA, G. D.; ALVES, A. L. M.; COSTA, M. F. B.; FERREIRA, J. L. G.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Simulation versus analytical model in phase transformations by nucleation and growth. In: XVI Brazil MRS Meeting, Gramado-RS, 2017.

- ASSIS, W. L. S.; PRAZERES, T. F.; ANDRADE, A. B. R.; OLIVEIRA, D.; COSTA, M. F. B.; FONSECA, G. D.; ALVES, A. L. M.; FERREIRA, J. L. G. Study of the influence of the distance between layers in the 3d reconstruction technique via serial section. In: XVI Brazil MRS Meeting, Gramado-RS, 2017.
- ALVES, A. L. M.; FONSECA, G. D.; COSTA, M. F. B.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Estudo da evolução de grãos individuais na microestrutura 3D gerada por simulação computacional de transformações envolvendo duas fases. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, 2016.