

Universidade Federal Fluminense
Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica

**SIMULAÇÃO DE
TRANSFORMAÇÕES NUCLEADAS
EM UMA TESSELAÇÃO DE
POISSON-VORONOI E MATRIZ
HEXAGONAL**

ALUNA: ALINE CRISTINE LEMOS DUARTE

**ORIENTADOR: PROF. Ph.D PAULO RANGEL
RIOS**

**CO-ORIENTADOR: PROF. Sc.D WESLEY LUIS
DA SILVA ASSIS**

UNIVERSIDADE
FEDERAL
FLUMINENSE



ALINE CRISTINE LEMOS DUARTE

**SIMULAÇÃO DE TRANSFORMAÇÕES NUCLEADAS
EM UMA TESSELAÇÃO DE POISSON-VORONOI E
MATRIZ HEXAGONAL**

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



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

ALINE CRISTINE LEMOS DUARTE

Dissertação

**“SIMULAÇÃO DE TRANSFORMAÇÕES NUCLEADAS EM
UMA TESSELAÇÃO DE POISSON-VORONOI E MATRIZ
HEXAGONAL”**

Aprovada em 10 de fevereiro de 2020.

Prof. Paulo Rangel Rios, Ph.D.- Orientador (UFF)

Prof. Wesley Luiz da Silva Assis, D.Sc. – Co-orientador (UFF)

Prof. Luciano Pessanha Moreira, D.Sc. (UFF)

Prof. Mabelle Biancardi Oliveira de Medeiros, D.Sc. (CEFET-RJ)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus;

A minha família e meu namorado Tiago Ortiz por todo incentivo, amor e apoio;

Ao Prof. Paulo Rangel Rios pela orientação;

Ao Prof. Wesley Luiz da Silva Assis pela orientação, apoio e amizade.

A toda a equipe do Núcleo de Modelamento Microestrutural da UFF;

Por fim, aos amigos que se fizeram presentes.

“Não é sobre chegar no topo do mundo e saber que venceu. É sobre escalar sentir que o caminho te fortaleceu.”

(Ana Vilela).

RESUMO

As transformações de fase no estado sólido ocorrem, na maioria dos casos, de maneira que uma fase matriz se transforme numa fase produto. As transformações que ocorrem por nucleação e crescimento são comuns. Como o próprio nome diz, essas transformações ocorrem em duas etapas: a primeira é a etapa de nucleação na qual as regiões de uma nova fase aparecem. Na segunda etapa, essas novas regiões aumentam de tamanho. A nucleação é geralmente heterogênea e ocorre em defeitos internos da matriz. Exemplos desses defeitos internos são vacâncias, deslocamentos e contornos de grãos. No policristal, a nucleação nos contornos dos grãos é um fenômeno comum em materiais metálicos. Esta situação foi tratada por J. W. Cahn usando a abordagem de nucleação em planos e linhas aleatórias. Os grãos geralmente podem ser vistos em 3D como poliedros irregulares ou em 2D como polígonos irregulares. Para 2D, duas representações possíveis desses polígonos irregulares são: polígonos de Poisson-Voronoi e uma matriz que consiste em um arranjo de hexágonos. Este trabalho estuda a nucleação nos contornos do polígono de Poisson-Voronoi e de uma simulação de matriz hexagonal 2-d com métodos analíticos e simulação computacional. Uma nova equação, válida para 2-d, será apresentada com base no método de Cahn para nucleação nos contornos dos polígonos de Voronoi. Esta expressão é válida para nucleação em linhas aleatórias, bem como em linhas paralelas, desde que a distância entre linhas paralelas seja aleatória. Para nucleação nos contornos do polígono 2-d de Poisson-Voronoi, a equação derivada neste trabalho mostra excelente concordância com os resultados da simulação. Por outro lado, para os resultados da simulação de matriz hexagonal, a concordância da equação derivada neste trabalho é boa até 80% da fração transformada. Além disso, as simulações também mostram a microestrutura das transformações para os polígonos de Poisson-Voronoi e a matriz hexagonal.

Palavras-chave: Contornos de Grãos, Tesselação de Poisson-Voronoi, Transformações de Fase, Microestrutura, Matriz Hexagonal.

ABSTRACT

Phase transformations in the solid-state occur in most cases in such a way that a matrix phase becomes a product phase. Transformations that take place by nucleation and growth are critical. As its name says, those transformations take place in two steps: the first is the nucleation step in which regions of a new phase appear." In the second step, those new regions increase in size. Nucleation is usually heterogeneous and takes place on internal defects of the matrix. Examples of those internal defects are vacancies, dislocations and grain boundaries. In polycrystal, nucleation on the grain boundaries is a widespread phenomenon in metallic materials. This situation was treated by J. W. Cahn using the nucleation approach on planes and random lines. The grains can typically be seen in 3D as irregular polyhedra or in 2D as irregular polygons. For 2D, two possible representations of those irregular polygons are Poisson - Voronoi polygons and a matrix consisting of an arrangement of hexagons. This work will study nucleation on the boundaries of the Poisson-Voronoi polygon and of a 2-d hexagonal matrix simulation with analytical methods and computational simulation. A new equation, valid for 2-d, will be presented based on the Cahn method for nucleation on the boundaries of Voronoi polygons. This expression is valid for nucleation on random lines as well as on parallel lines as long as the distance between parallel lines is random. For nucleation on the boundaries of the 2-d Poisson-Voronoi polygon, the equation derived in this work show excellent agreement with the simulation results. By contrast, for the hexagonal matrix simulation results, the agreement of the equation derived in this work is good up to 80% of fraction transformed. Moreover, the simulations also show the microstructure of the transformations for both Poisson-Voronoi polygons and hexagonal matrix.

Keywords: Grain Boundaries, Poisson-Voronoi Tessellation, Phase Transformations, Microstructure, Hexagonal Matrix.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 Objetivo Geral	12
2.2 Objetivos Específicos.....	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1 Transformações de Fase	13
3.2 Cinética Formal.....	16
3.3 Formalismo de Cahn.....	18
3.4 Processo de Ponto.....	23
3.5 Tesselações de Voronoi.....	24
4 DEDUÇÃO DO FORMALISMO DE CAHN PARA 2-D.....	27
5 METODOLOGIA.....	31
5.1 Metodologia Poisson-Voronoi	32
5.2 Metodologia Matriz Hexagonal.....	33
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
6.1 Nucleação nos Vértices dos Polígonos de Poisson-Voronoi:.....	37
6.2 Validação da Expressão Deduzida para 2-d para Retas Aleatórias e Retas Paralelas com Distância Aleatória	39
6.3 Simulações de Poisson-Voronoi	39
6.3.1 Nucleação nos Contornos do Polígono de Poisson-Voronoi:.....	39

6.3.1.1	Caso 1 - $NL = 0.015$	39
6.3.1.2	Caso 2 - $NL = 0.030$	44
6.3.1.3	Caso 3 - $NL = 0.045$	47
6.3.1.4	Caso 4 - $NL = 0.060$	49
6.4	Simulação dos Hexágonos	53
6.4.1	Nucleação nos Contornos da Matriz Hexagonal:	53
6.4.1.1	Caso 1 - $NL=0.015$	53
6.4.1.2	Caso 2 - $NL=0.030$	57
6.4.1.3	Caso 3 - $NL = 0.045$	60
6.4.1.4	Caso 4 - $NL = 0.060$	64
6.5	Comparação das simulações com nucleação nos contornos dos polígonos de Poisson-Voronoi com simulações com nucleação na Matriz Hexagonal.....	69
7	CONCLUSÕES	76
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	78
	BIBLIOGRÁFICAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

De forma geral, a formação de uma nova fase é dividida em duas etapas: nucleação e crescimento [1]. A nucleação diz respeito à formação de uma interface entre a nova fase e a fase matriz, já o crescimento está relacionado à migração desta interface. Uma situação comum em sólidos é a ocorrência de nucleação em contornos de grão.

Transformações por nucleação e crescimento constituem uma grande parcela das transformações de fase no estado sólido. Uma das primeiras abordagens do tratamento desse fenômeno é conhecida como cinética formal e foi iniciada pelos trabalhos de Johnson-Mehl[2], Avrami[3,4] e Komolgorov[5], daqui em diante estes trabalhos serão referidos no texto como “JMAK”.

Um caso de grande relevância é quando ocorre a chamada “saturação de sítios”. Neste caso todos os núcleos surgem nos instantes iniciais da transformação de modo que na prática podemos considerar que todos os núcleos surjam no instante de tempo inicial, em $t = 0$. No caso mais simples desse fenômeno os núcleos se encontram distribuídos de maneira uniformemente aleatória no espaço (mais precisamente quando a localização dos núcleos pode ser descrita como um processo de ponto de Poisson [6]).

Nem sempre a distribuição dos núcleos no espaço é uniforme. Uma situação clássica é quando se tem um policristal e os núcleos podem se formar nos pontos quádruplos (vértices), junções triplas (arestas) ou interfaces (faces)

dos grãos. Isto de fato ocorre porque como já foi amplamente demonstrado [7] estes locais são sítios preferenciais para a nucleação.

Um dos estudos mais relevantes que modelam a nucleação nos contornos e faces dos grãos foi o de J. W. Cahn num clássico trabalho de 1956 [8]. Posteriormente, Rios e Vila [9] e Villa e Rios [10] revisitaram este problema utilizando métodos matemáticos modernos [11].

Em diversos casos esta transformação pode ocorrer não em 3-d, mas em 2-d, por exemplo, em filmes finos ou numa chapa muito fina tal que as dimensões dos grãos sejam maiores que a espessura da chapa ou do filme. Curiosamente, apesar deste problema ser aparentemente mais simples não há, até onde pudemos saber, nem equações analíticas nem simulações computacionais para transformações em um policristal “2-d” nos quais os grãos possam ser tratados como polígonos e a nucleação ocorra nos lados destes polígonos.

No presente trabalho utilizou-se os resultados onde o tratamento de Cahn[8] foi aplicado ao problema 2-d a partir de uma nova expressão proposta para nucleação em retas aleatórias e retas paralelas com distância aleatória no plano para nucleação e crescimento de uma nova fase nos contornos de uma matriz hexagonal e em uma Tesselação de Poisson-Voronoi [12].

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem o objetivo de modelar analiticamente e realizar simulações em 2-d, pelo método do cone causal, de transformações de fase por nucleação e crescimento em contornos de poliedros de Poisson-Voronoi e uma Matriz Hexagonal, nas quais ocorre a transformação de uma fase, denominada matriz, em uma nova fase produto. Modelo analítico e resultados da simulação serão comparados graficamente.

2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver um modelo analítico que descreva a cinética da transformação descrita no item 2.1 para o problema 2-d;
- Descrever individualmente as cinéticas das transformações em 2-d dos grãos nucleados nos contornos da tesselação Poisson-Voronoi e de uma Matriz Hexagonal
- Obter microestruturas em 2-d que as transformações podem apresentar, através da simulação computacional;
- Comparar as simulações computacionais com o modelo analítico e assim extrair conclusões pertinentes;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 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 livre, ou seja, para o atingimento do estado de menor energia, ou de maior equilíbrio termodinâmico.

Pode-se dizer que, comumente, a formação uma nova fase β numa fase matriz α dá-se em dois momentos. Num primeiro momento ocorre o surgimento do um novo núcleo (nucleação) e num segundo, a evolução desse núcleo (crescimento). Nesse primeiro momento é quando surge uma interface, ou linha em 2-d, entre a fase matriz α e a nova fase β . Já no segundo momento, ocorre a movimentação dessa interface, ou linha.

Tratando-se de transformações de fase por nucleação e crescimento, pode-se ter uma alta gama de classificações. Neste trabalho, será dado o foco às transformações de fase no estado sólido. A nucleação no estado sólido pode ser abordada sob dois pontos de vista distintos.

O ponto de vista mais fundamental tenta tratar a nucleação ou taxa de nucleação a partir dos fenômenos microscópicos associados a ela. A teoria mais conhecida é a “teoria clássica da nucleação”, cuja origem remota a Gibbs[13,14], que leva em conta as flutuações que resultam na formação de embriões e eventualmente núcleos. Esta teoria constitui a base do raciocínio

sobre nucleação nos processos termicamente ativados. Entretanto, na prática, esta teoria é de difícil aplicação a casos específicos. Isto ocorre porque seus parâmetros nem sempre são facilmente conhecidos.

Um ponto de vista mais prático é tratar a nucleação de forma fenomenológica. Ou seja, não se propõe um mecanismo específico pelo qual a nucleação ocorra. Tanto os locais onde a nucleação ocorre quanto a taxa de nucleação são prescritos de antemão. Este é o ponto de vista originalmente adotado nos trabalhos de Johnson-Mehl [2], Avrami [3,4] e Kolmogorov [5], daqui em diante estes trabalhos serão referidos no texto como “JMAK”. A abordagem de JMAK, que inclui também a prescrição da velocidade da interface e a forma das regiões transformadas, é conhecida como cinética formal, que será apresentada no item 3.2 desse trabalho. Observa-se a aplicação do modelo JMAK em uma gama de transformações, seja em materiais metálicos ou não.

A primeira questão acerca da nucleação é o local onde os núcleos podem se formar.

No caso mais simples desse fenômeno, os núcleos se encontram distribuídos de maneira uniformemente aleatória no espaço. Mais precisamente a localização dos núcleos pode ser descrita como um processo de ponto de Poisson [6], que será melhor explicado no item 3.4. A Figura 3.1 a seguir ilustra o caso no qual os núcleos estão distribuídos uniformemente.

Fonte: Modeling Recrystallization Kinetics in a Deformed Iron Single Crystal[15]

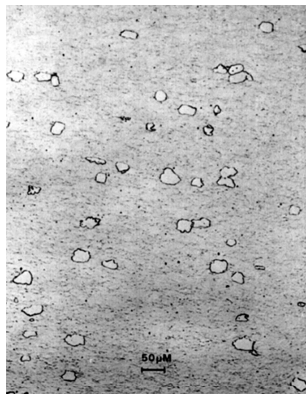


Figura 3.1: Micrografia obtida por microscopia ótica de um monocristal de Fe puro parcialmente recristalizado. Regiões transformadas dispersas uniformemente indicando que a nucleação também foi uniforme. Note que as regiões são equiaxiais e podem ser

consideradas esféricas em primeira aproximação.

A micrografia mostrada na Figura 3.1 foi obtida por microscopia ótica. Trata-se de um monocristal de Fe puro parcialmente recristalizado. As regiões transformadas originadas destes núcleos são equiaxiais. As regiões podem ser consideradas esféricas em primeira aproximação.

Nem sempre a nucleação é tão “bem-comportada” [16]. Um exemplo pode ser visualizado na Figura 3.2. A figura mostra um agrupamento de grãos (“cluster”) de grãos recristalizados numa matriz de tântalo que sofreu extensa deformação.

Fonte: Transformation kinetics for nucleus clusters [16].

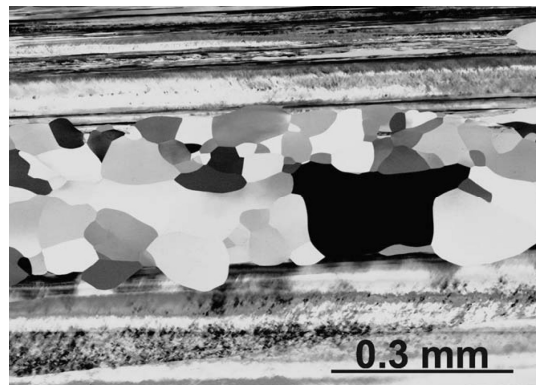


Figura 3.2: Agrupamento de grãos (“cluster”) de grãos recristalizados numa matriz de tântalo que sofreu extensa deformação.

Um terceiro exemplo, que é especialmente relevante para a presente dissertação, é quando a transformação ocorre a partir de uma matriz policristalina. Note que na Figura 3.1 tinha-se um monocristal. Na matriz policristalina cada cristal pode ser representado por um poliedro que contém vértices, arestas e faces. Quando estes poliedros estão agregados num policristal os vértices podem ser denominados “pontos quádruplos”, pois são o encontro que quatro poliedros. As arestas podem ser denominadas de “pontos triplos”, pois, são o encontro de três poliedros. E finalmente as faces passam a ser interfaces, pois, são comuns a dois poliedros. Embora esta nomenclatura seja mais precisa continuaremos a usar também vértices, arestas e faces por ser uma nomenclatura mais intuitiva.

Retornando à nucleação, quando ela ocorre num material policristalino, os vértices, arestas e faces são locais preferenciais de nucleação. Como a maior parte dos materiais metálicos é policristalina, estudar a transformação quando a nucleação se dá nos vértices, arestas e faces é de importância fundamental.

Uma ilustração deste tipo de nucleação pode ser vista na Figura 3.3 que mostra a transformação da austenita num agregado ferrita- $M_{23}C_6$ numa liga Fe-10%pesoCr-0,2%pesoC segundo Rios e Honeycombe[17]. A Figura 3.3(a) mostra um agregado nucleado no vértice de um grão crescendo de forma esférica a 775°C. A Figura 3.3(b) mostra agregados nucleados nas faces dos grãos formando uma rede contínua a 700°C. A transformação quando a nucleação ocorre nos vértices, arestas e faces foi tratada por Cahn em 1956 e será descrita em mais detalhe no item 3.3.

Fonte: Effect of niobium on decomposition of austenite in 0.2C-10Cr steel[17].

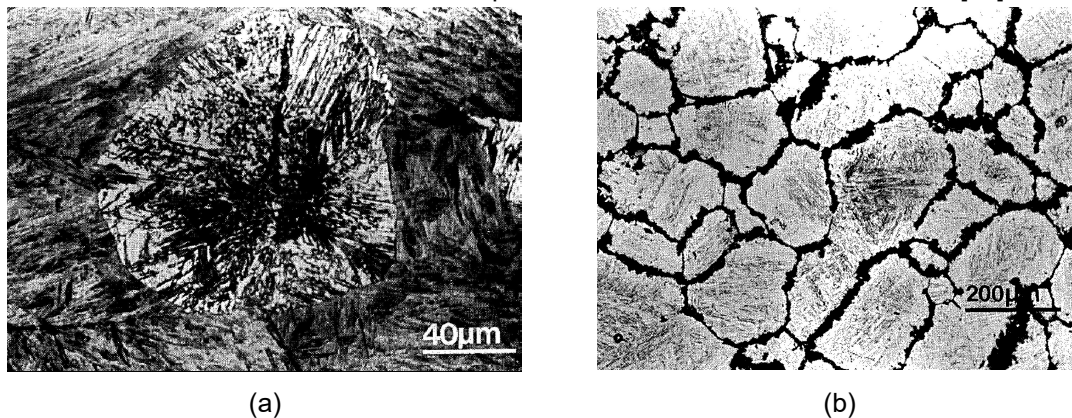


Figura 3.3: Transformação da austenita num agregado ferrita- $M_{23}C_6$ numa liga Fe-10%pesoCr-0,2%pesoC segundo Rios e Honeycombe: (a) Agregado nucleado provavelmente no vértice de um grão crescendo de forma esférica a 775°C; (b) Agregados nucleados nas faces dos grãos formando uma rede contínua a 700°C.

3.2 Cinética Formal

Inicialmente para o entendimento da teoria de JMAK, deve-se entender o conceito de volume estendido V_E . Para a transformação de uma fase matriz α em uma outra fase β , por exemplo, a consideração de V_E é que os novos grãos de fase β cresçam sem interferência, ou seja, eles cresceriam até a

ocupação de todo o espaço amostral e também um grão cresceria para dentro dos outros grãos vizinhos, como o esquema da Figura 3.4 (a).

Fonte: Autora



Figura 3.4: Esquematização do crescimento da nova fase: (a) Volume estendido; (b) *Impingement*

Sabe-se que na prática ocorre a interferência, “*impingement*”, que trata do encontro dos grãos vizinhos, e a posterior disputa entre eles para o crescimento sobre o volume ainda não transformado da matriz, ou seja, eles disputam entre si, e um grão afeta o crescimento do outro, como visto na esquematização da Figura 3.4(b). É fácil perceber que o V_E apresenta um volume muito maior, que o volume real transformado.

O modelo JMAK, através de uma relação matemática, faz uso do V_E , e obtém a fração volumétrica real, ou fração recristalizada, V_V . Esta relação matemática, leva em conta que os núcleos da nova fase surjam de forma uniformemente aleatória no espaço. Como visto na Equação (1).

$$V_V = 1 - \exp(-V_E) \quad (1)$$

A Equação (1) é obtida para a saturação de sítios, ou seja, quando todos os núcleos surgem no instante inicial, e tem um caráter sigmoidal. Pode-se também adotar a Equação (2) de Avrami muito próxima a anterior.

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

Onde t é o tempo, k é a constante de forma e n representa a constante de Avrami.

Considerando grãos esféricos, taxa de crescimento, G , constante e nucleação por saturação de sítios, a equação proposta por JMAK é:

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

Onde, N_V é a densidade de núcleos, isto é, o número de núcleos por unidade de volume.

Quando a transformação é em 2d, por exemplo em filmes finos ou chapas muito finas a Equação(3) se torna a Equação (4):

$$A_A(t) = 1 - \exp(-\pi N_A G^2 t^2) \quad (4)$$

Onde, N_A é a densidade de núcleos, isto é, o número de núcleos por unidade de área.

Apesar de ser amplamente adotado para várias transformações de fase, para se fazer uso do modelo JMAK é necessário algumas considerações, dentre elas, citam-se:

- O espaço amostral deve ser infinito;
- Os núcleos devem possuir forma geométrica semelhante e estarem distribuídos aleatoriamente na amostra;
- O crescimento deve ser isotrópico e somente afetado pela ocorrência do “*impingement*”, que pode ser traduzido por “interferência” ou “impedimento”.

3.3 Formalismo de Cahn

Obviamente não se pode obedecer a essas considerações em todos os casos, como por exemplo, nos casos onde a nucleação não ocorre distribuída aleatoriamente na matriz, mas sim ocupando os sítios presentes nos contornos de grão, portanto essa condição da nucleação pode causar uma eventual discordância com o modelo.

Uma situação clássica em que a distribuição dos núcleos no espaço não seja uniforme é quando se tem um policristal e os núcleos podem se formar nos vértices, arestas ou faces dos grãos. Isto de fato ocorre porque, como visto anteriormente, estes locais são sítios preferenciais para a nucleação [7].

A nucleação em contornos de grãos dos sólidos é bastante comum. A barreira energética decresce quando se vai dos contornos para os vértices, porém o número de sítios nas faces é maior que o número de arestas que por sua vez é maior que o número de vértices [1].

Em 1956, Cahn tratou de transformações nucleadas nas faces, arestas e vértices dos grãos (Figura 3.5). Na primeira parte do trabalho Cahn derivou equações para o crescimento de regiões nucleadas nestes sítios preferenciais. Na segunda parte do trabalho Cahn investigou em que condições a nucleação num local preferencial, p. ex., o vértice iria predominar sobre a nucleação na face de um grão.

Fonte: YouTube. "Nucleação nos contornos de grão segundo J. W. Cahn - Parte I"[18]

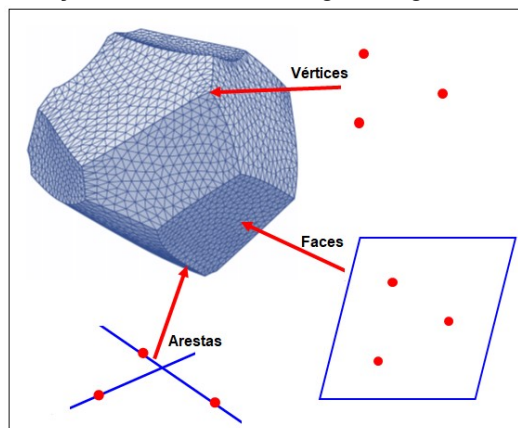


Figura 3.5: Representação de um policristal – proposta de Cahn.

Cahn supôs que as faces dos grãos possam ser representadas por planos aleatórios, as arestas por retas aleatórias e os vértices por pontos aleatórios no espaço.

Cahn obteve equações para a cinética de transformação para nucleação com taxa de nucleação constante em 3-d para estas três geometrias. Posteriormente, Rios e Villa [9] obtiveram expressões para nucleação com saturação de sítios.

Para pontos aleatórios, Cahn propõe que se utilize a expressão para pontos aleatórios anteriormente obtida por JMAK. A Equação (4), apresentada anteriormente, pode ser utilizada para nucleação com saturação de sítios em pontos aleatórios. A expressão para retas aleatórias pode ser encontrada no trabalho original de Cahn.

A equação para fração volumétrica transformada de Cahn para planos distribuídos aleatoriamente no espaço, onde I_s é a taxa de nucleação constante, S_V^{planos} é a área dos planos por unidade de volume, G é a velocidade e t é o tempo, é vista na Equação (5) a seguir:

$$V_V(t) = 1 - \exp\left(-2S_V^{planos} Gt \int_0^1 \left\{1 - e^{-\frac{2}{3}\pi I_s G^2 t^3 \left[z^3 - \frac{3}{2}z^2 + \frac{1}{2}\right]}\right\} dz\right) \quad (5)$$

Posteriormente, Rios e Villa [9] e Villa e Rios [10] revisitaram este problema utilizando métodos matemáticos modernos [11], onde deduziram uma equação para nucleação com saturação de sítios (Equação(6)) a partir do modelo de Cahn, no qual λ_s é o número de núcleos por unidade de área. Na verdade, a teoria de Cahn prevê qualitativamente o que se observa na Figura 3.3.

$$V_V(t) = 1 - \exp\left(-2S_V^{planos} Gt \int_0^1 \left\{1 - e^{-\pi \lambda_s G^2 t^2 [1-z^2]}\right\} dz\right) \quad (6)$$

Rios e Villa [9,10] também provaram que a equação de Cahn para planos aleatórios também é válida para planos paralelos, desde que a distância entre os planos seja aleatória como mostra a Figura 3.6.

Fonte: Kinetics of transformations nucleated on random parallel planes: analytical modelling and computer simulation (adaptada) [9]

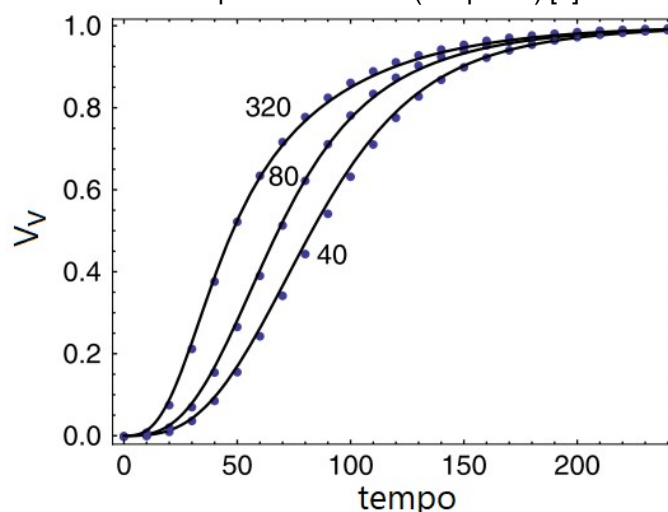


Figura 3.6: Fração volumétrica transformada em função do tempo para transformações nucleadas em planos paralelos aleatórios com velocidade de crescimento constante igual a 0.001mms^{-1} . A distância média entre os planos foi de 0.1mm e $S_v^{\text{planos}} = 10\text{mm}^{-1}$. O número de núcleos por unidade de área varia de 40 a 320 núcleos por mm^2 . A linha sólida do gráfico corresponde à solução teórica e os círculos à simulação computacional.

Fonseca e col.[19] utilizaram a Equação (6) de Rios e Villa em seu trabalho. Fonseca e col. adotaram uma rede de poliedros de Kelvin para representar o policristal. Fonseca e col. simularam a nucleação nos vértices e nas faces destes poliedros. As simulações de Fonseca e col. demonstraram que para uma pequena quantidade de núcleos distribuídos nas faces do poliedro de Kelvin a fração volumétrica transformada pode ser descrita pela curva de JMAK (Figura 3.7(a)). Quando se aumenta a quantidade de núcleos, a fração transformada pode ser descrita pela curva de nucleação com saturação de sítios (Figura 3.7(b)) da Equação(6), apresentada anteriormente. Ou seja, quanto maior a quantidade de núcleos por unidade de área dos contornos dos poliedros, melhor é a concordância entre as simulações de Fonseca e col. com a teoria de Cahn. A Figura 3.7 obtida por Fonseca e col. ilustram isto. A Figura 3.7(a) mostra a boa concordância entre JMAK e a cinética simulada para um pequeno número de núcleos por unidade de área. Já a Figura 3.7(b) ilustra a situação quando o número de núcleos nas faces dos poliedros de Kelvin aumenta significativamente. Neste caso a Equação (6) descreve muito bem a simulação.

Fonte: Modeling and Simulation of Nucleation and Growth Transformations with Nucleation on Interfaces of Kelvin Polyhedra Network (adaptada) [19]

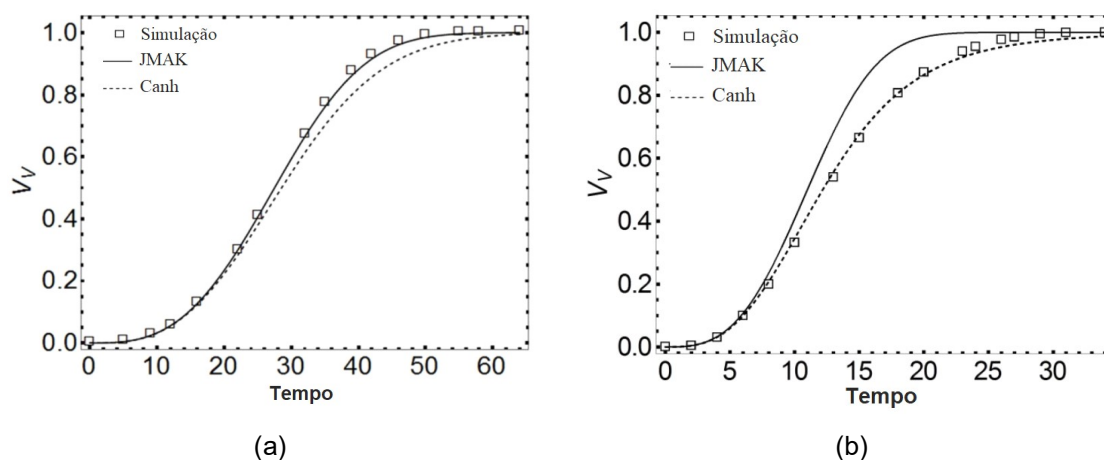


Figura 3.7: Resultados da comparação dos dados da simulação com a teoria analítica. (a) V_V versus tempo, com 224 núcleos; (b) V_V versus tempo, com 3511 núcleos.

Apesar da importância da nucleação nos contornos de grão, relativamente poucos trabalhos de simulação computacional têm sido feitos sobre isto. Destaca-se o trabalho de Jäggle e Mittelmeijer [20] que testaram a teoria de Cahn sob condições específicas: taxa de nucleação constante e nucleação nos contornos de grãos em grãos obtidos pelo Método de Monte Carlo.

Fonte: YouTube. “Nucleação nos contornos de grão segundo J. W. Cahn - Parte I” [18].

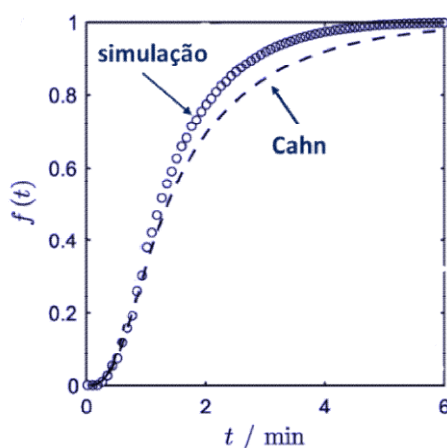


Figura 3.8: Comparação da fração transformada no tempo entre simulação e modelo analítico de Cahn. (Adaptada do trabalho de Jäggle e Mittelmeijer “The kinetics of grain-boundary nucleated phase transformations: simulations and modelling” [20]).

Como pode ser visto na Figura 3.8, segundo Jäggle e Mittemeijer o modelo de Cahn subestima a fração transformada. Considerando que o modelo de Cahn não utiliza parâmetros ajustáveis e a aproximação feita, pode-se entender que o resultado é bastante razoável [18].

3.4 Processo de Ponto

O processo de nucleação por saturação de sítios pode ser modelado por um processo de ponto. O processo de ponto é uma abordagem matematicamente rigorosa do conceito intuitivo de "pontos uniformemente aleatórios no espaço". A abordagem do processo de ponto apresentada para esse trabalho não terá os detalhes da dedução matemática [21].

O processo de pontos é a distribuição aleatória de uma sequência de pontos (X) numa matriz $A(\forall A \in R^d; d := \text{dimensão})$, segundo uma lei de probabilidade. Essa lei pode ser descrita por um processo de contagem, digamos N , associado à essa sequência, definido como [21]:

$$N(A) := \text{número de pontos } X \text{ que pertencem à matriz } A \quad (7)$$

Conhecida a matriz A , $N(A)$ é uma variável aleatória e $\mathbb{E}[N(A)]$ denota a média da quantidade de pontos X em A , ou seja, a medida de intensidade de pontos. Então define-se:

$$\Lambda(A) := \mathbb{E}[N(A)] \quad (8)$$

Se o processo de nucleação é definido como saturação de sítios, então pode ser modelado pelo processo de pontos onde todos os núcleos surgem no instante de tempo $t = 0$. Se os núcleos aparecem independentes uns dos outros, um bom modelo para descrever esse fenômeno é o processo de pontos de Poisson. Sua definição matemática é unicamente definida pela intensidade de pontos, ou seja, a quantidade de pontos que se deseja numa matriz A [21].

Particularmente, para o processo de ponto de Poisson N com intensidade Λ , a probabilidade \mathbb{P} , de que exatamente k núcleos tenham surgido na matriz A no instante $t = 0$ é:

$$\mathbb{P}(N(A) = k) = e^{-\Lambda(A)} \frac{\Lambda(A)^k}{k!} \quad (9)$$

A Figura 3.9 apresenta uma simulação computacional 2-d de um processo de pontos de Poisson homogêneo, usando o software “R”. A área utilizada é a de um quadrado de 1×1 . A intensidade de pontos utilizada no processo de Poisson nessa simulação da Figura 3.9 é de 100. Os pontos apresentados estão distribuídos aleatoriamente no espaço.

Fonte: Transformation kinetics for inhomogeneous nucleation[21]

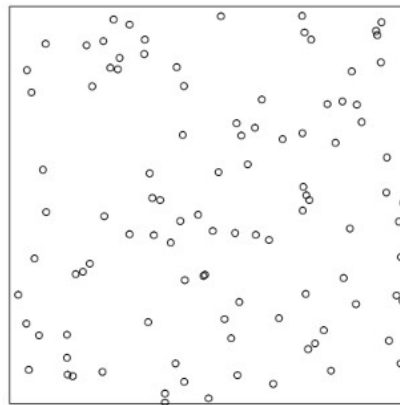


Figura 3.9: Simulação computacional do processo de ponto de Poisson num quadrado com dimensão 1×1 , com intensidade de pontos igual a 100.

3.5 Tesselações de Voronoi

As Tesselações de Voronoi são uma importante classe de tesselações. Quando nos deparamos com casos especiais de “estruturas de núcleos”, podemos modelar diferentes campos e analisar essas estruturas de muitas maneiras diferentes [12].

A Tesselação de Voronoi pode ser vista como o resultado de um crescimento simples de um processo de ponto, como pode ser observado na Figura 3.10. Para isso, assume-se as seguintes condições de crescimento [12]:

- De uma forma geral, o crescimento se inicia em pontos, núcleos cristalizados ou nos pontos de nucleação;
- Todos os núcleos crescem ao mesmo tempo;
- Cada núcleo cresce da mesma maneira. O crescimento não depende da direção e é igual para todos os núcleos à mesma taxa constante, independentemente do tempo;
- Quando os núcleos crescem e se encontram, ocorre o “*impingement*”, ou seja, eles se impedem de crescer mais onde há contato com outro núcleo. Assim, as fronteiras em contato formam os limites subsequentes de cada núcleo;
- Os contornos dos núcleos não sofrem mudanças;
- O crescimento continua até que todos os núcleos sejam transformados, de acordo com cada estudo.

Fonte: Statistical Analysis of Microstructures in Materials Science, 2000

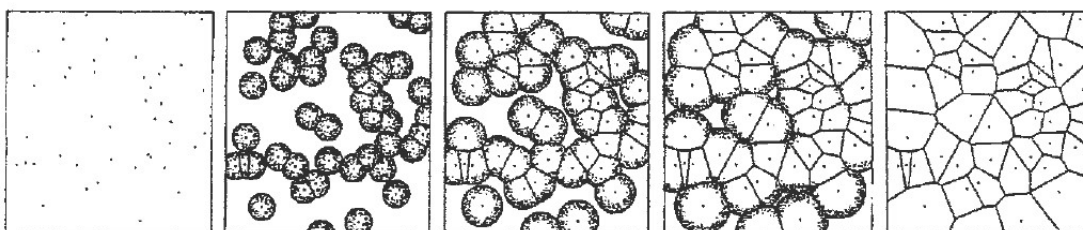


Figura 3.10: Nucleação e crescimento de uma Tesselação de Voronoi em 2-d

As condições apresentadas, embora pareçam grandes restrições do processo, se aproximam bastante do comportamento de alguns materiais, sobretudo microestruturas monofásicas. Contudo, o crescimento real se dá em condições mais complexas que a de uma Tesselação de Voronoi.

É possível supor que a posição inicial dos pontos de uma Tesselação de Voronoi, como apresentado no primeiro quadro da Figura 3.10, seja um arranjo puramente aleatório. Esse arranjo aleatório pode ser obtido pelo processo de ponto de Poisson, onde o único parâmetro é a densidade de pontos da tesselação. Assim, a Tesselação de Poisson-Voronoi é um modelo bastante estudado por apresentar diferentes arranjos para posição inicial dos núcleos, o que permite uma variedade de resultados.

A Tesselação de Poisson-Voronoi em 2-d não corresponde a uma seção plana de um poliedro de Voronoi, mas sim a uma tesselação feita justamente num plano. Nesse contexto, o presente trabalho estudou, também, a nucleação e crescimento nos contornos de uma Tesselação de Poisson-Voronoi em 2-d.

4 DEDUÇÃO DO FORMALISMO DE CAHN PARA 2-D

Primeiramente, vale lembrar que em 2-d temos polígonos e não poliedros. Para nucleação nos vértices dos poliedros a equação é idêntica à equação para transformação 2-d em pontos aleatórios apresentada anteriormente e repetida aqui por conveniência:

$$A_A(t) = 1 - \exp(-\pi N_A G^2 t^2) \quad (4)$$

Apesar do tratamento analítico de Cahn para nucleação em planos aleatórios e paralelos com distância de Poisson, ainda não existe, até onde se sabe, uma equação que descreva esse fenômeno em 2-d.

Então, para tratamento das simulações em duas dimensões, fez-se uso de uma equação nova, apresentada na Equação(21),deduzida neste trabalho, a partir do modelo de Cahn visto na Equação (5) e de Villa e Rios visto na Equação (6), que propõe descrever o comportamento cinético 2-d para sítios distribuídos aleatoriamente nos contornos de grãos numa matriz.

A Figura 4.1 ilustra a esquematização do crescimento de um grão sob uma superfície B , com velocidade G , constante.

Fonte: Autora

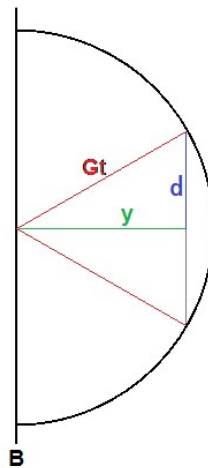


Figura 4.1: Esquema de crescimento de um núcleo

Do Teorema de Pitágoras no triângulo retângulo da Figura 4.1, tem-se as seguintes relações:

$$d = \sqrt{G^2 t^2 - y^2} \quad (10)$$

Então:

$$2d = 2\sqrt{G^2 t^2 - y^2} \quad (11)$$

Adotando:

$$Y_E = \text{todos os segmentos} \times n^o \text{ de núcleos por comprimento } (N_L)$$

Tem-se:

$$Y_E = 2N_L \sqrt{G^2 t^2 - y^2} \quad (12)$$

Dessa forma, o comprimento real, seguindo o mesmo princípio da Equação (1), será:

$$Y = 1 - \exp(-Y_E) \quad (13)$$

Ou seja, substituindo a Equação (12) na Equação (13), tem-se que o comprimento real será dado pela Equação (14):

$$Y = 1 - \exp\left(-2N_L\sqrt{G^2t^2 - y^2}\right) \quad (14)$$

A área ocupada pela região que nucleia no plano B , ilustrado na Figura 4.1, será a integral de todos os segmentos de $y = 0$ a $y = \infty$, como visto na Equação (15). O fator “2” é porque a região circular cresce nas duas direções.

$$A = 2Gt \int_0^{\infty} y \, dy \quad (15)$$

Dessa forma, substituindo-se a Equação (14) na Equação (15), tem-se a relação de área apresentada na Equação (16):

$$A = 2Gt \int_0^{\infty} \left[1 - \exp\left(-2N_L Gt \sqrt{1 - \frac{y^2}{G^2t^2}}\right) \right] \frac{dy}{Gt} \quad (16)$$

Adotando-se:

$$z = \frac{y}{Gt} \quad \text{e} \quad dz = \frac{dy}{Gt}$$

E fazendo, ainda:

$$y = \infty \rightarrow z = 1$$

$$y = 0 \rightarrow z = 0$$

A expressão da área será dada pela Equação (17):

$$A = 2Gt \int_0^1 \left[1 - \exp\left(-2N_L Gt \sqrt{1 - z^2}\right) \right] dz \quad (17)$$

A área apresentada na Equação (17) é a área originada por um núcleo por unidade de comprimento. Quer-se a área total estendida, que pode ser obtida multiplicando-se a área de um núcleo pelo comprimento total dos contornos por unidade de área (L_A):

$$A_{AE} = A \times L_A \quad (18)$$

Assim, a área total estendida será dada pela Equação (19):

$$A_{AE} = 2L_A Gt \int_0^1 \left[1 - \exp(-2N_L Gt \sqrt{1-z^2}) \right] dz \quad (19)$$

A área real é dada pelo mesmo princípio da Equação (1), como pode ser vista na Equação (20):

$$A_A = 1 - \exp(-A_{AE}) \quad (20)$$

Finalmente, a área total real transformada é dada pela Equação (21):

$$A_A = 1 - \exp \left\{ 2L_A Gt \int_0^1 \left[1 - \exp(-2N_L Gt \sqrt{1-z^2}) \right] dz \right\} \quad (21)$$

Onde:

$N_L = n^o$ de núcleos por unidade de comprimento dos contornos

$L_A =$ comprimento dos contornos por unidade de área

Aqui, L_A será definido como $L_A = 2\sqrt{N_A}$ [12]

Note que $Gt \rightarrow \infty$

Dessa forma, a área real poderia ser dada segundo as Equações (22) e (23):

$$A_A(t \rightarrow \infty) = 1 - \exp \left(-2Gt \int_0^1 1 dz \right) \quad (22)$$

$$A_A(t \rightarrow \infty) = 1 - \exp(-2L_A Gt) \quad (23)$$

Cahn supôs que os vértices possam ser considerados distribuídos aleatoriamente no espaço. Cahn não deduziu uma expressão específica para este caso e sugeriu o uso da teoria JMAK para descrever a nucleação e crescimento nos vértices. Em 2-d a equação de JMAK é dada pela Equação (4).

5 METODOLOGIA

Esta dissertação trata de simulação computacional e modelamento analítico. O código computacional está em linguagem Fortran e C++. Dentre os programas que serão adotados para a elaboração do trabalho proposto e análise de resultados, pode-se citar: Wolfram Mathematica 10[®], Tecplot 360[™] e o Microsoft Visual Studio 2012[®].

Nesse trabalho, a nucleação se deu nos contornos de grão. Para simular uma matriz policristalina prévia em 2-d, e então delimitar as regiões de contornos, realizou-se estudos em dois policristais distintos. O primeiro policristal adotado foi uma Tesselação Poisson-Voronoi e o segundo policristal adotado foi uma Matriz Hexagonal.

Para validação da Equação (21) 2-d deduzida foram feitas simulações considerando-se linhas dispostas aleatoriamente no espaço e linhas paralelas com distâncias aleatórias.

O modelamento do crescimento foi feito através do método do Cone Causal[6] em um código em linguagem Fortran. Em todas as simulações, a matriz utilizada foi de 1152 x 1162 células, e o número de grãos iniciais da matriz foi de 120. Adotou-se condições de contorno periódicas. Com o propósito de dimensionalizar a matriz considerou-se que as dimensões da mesma sejam 1mm x 1mm. Ou seja, cada quadrado tem 1 μm de lado.

Em todas as simulações adotou-se velocidade de crescimento, G , constante e condições de contorno periódicas em todas as direções. Para o

estudo do efeito da nucleação nos contornos de grão, para cada matriz policristalina simulou-se quatro casos. A quantidade inicial de núcleos sorteados nos contornos para ambas matrizes policristalinas foi de 500 núcleos (caso 1). No caso 2 essa quantidade está duas vezes maior, no caso 3 está três vezes maior e no caso 4 está quatro vezes maior, essa proporção foi escolhida apenas para acentuar os efeitos e facilitar a comparação.

Em todas as simulações temos o parâmetro da Equação (21) $L_A = 0.024$, uma vez que as quantidades de núcleos das matrizes iniciais (Hexagonal e Poisson-Voronoi) são iguais a 120, bem como seu tamanho: 1152 x 1162. Já o valor de N_L é calculado para cada caso, como pode ser observado na **Tabela 1** e **Tabela 2** mais adiante.

5.1 Metodologia Poisson-Voronoi

Foi utilizado o processo de ponto de Poisson para simulação da posição inicial dos núcleos na matriz. Os resultados apresentados são os obtidos com base na média de 120 pontos de nucleação, como visto na Figura 5.1.

Fonte: Autora

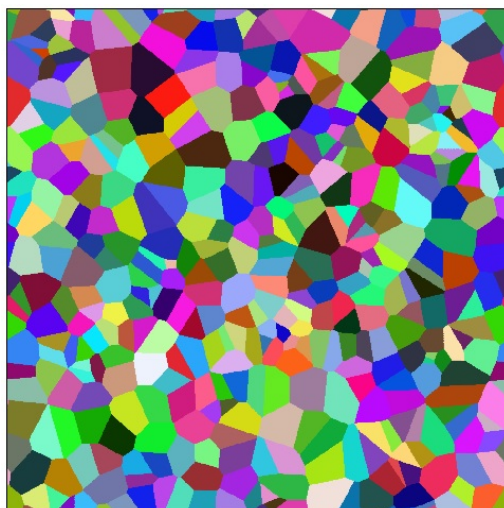


Figura 5.1: Matriz policristalina prévia em 2-d da Tesselação de Poisson-Voronoi

Para executar os cálculos necessários, fez-se uso do programa “R” para a simulação do processo de pontos. Uma vez definidas as posições dos núcleos de Poisson, determinou-se a posição dos vértices e arestas da tesselação de Poisson-Voronoi gerada empregando-se um código próprio em linguagem C++, utilizando a biblioteca Vor++[22]. Essa biblioteca é capaz de fornecer a posição dos vértices, arestas e faces dos grãos apenas se conhecendo a posição inicial dos pontos da Tesselação Poisson-Voronoi. Uma vez conhecida as regiões de contornos, realizou-se então a simulação da transformação da matriz policristalina recém-criada em outra fase, onde os novos núcleos surgiram nos contornos de grão.

Para melhor entendimento dos resultados em policristais 2-d, os dados das simulações estão dispostos em quatro casos, aumentando-se a quantidade de núcleos nas arestas, ou seja, para o caso 1, $N_L = 0.015$, para o caso 2, $N_L = 0.030$, para o caso 3, $N_L = 0.045$, e para o caso 4, $N_L = 0.060$, conforme **Tabela 1**. Onde n_i é a média da quantidade de núcleos iniciais do processo de ponto utilizado na tesselação e n_a número de núcleos sorteados nas arestas.

Tabela 1. Parâmetros da Simulação Poisson-Voronoi

	<i>Núcleos da matriz inicial (n_i)</i>	<i>Núcleos sorteados nos contornos (n_a)</i>	<i>Núcleos sorteados nos contornos comprimento total (N_L) dos contornos</i>
Caso 1	120	500	0.015
Caso 2	120	1000	0.030
Caso 3	120	1500	0.045
Caso 4	120	2000	0.060

5.2 Metodologia Matriz Hexagonal

Em contrapartida, para simulação na Matriz Hexagonal em 2-d adotou-se 1152 x 1162 células e novamente dimensionalizou-se essa matriz com 1mm x 1mm. Para construção dessa matriz hexagonal utilizou-se um código em

linguagem Fortran 2003, onde considerou-se 120 hexágonos regulares, conforme Figura 5.2.

Fonte: Autora

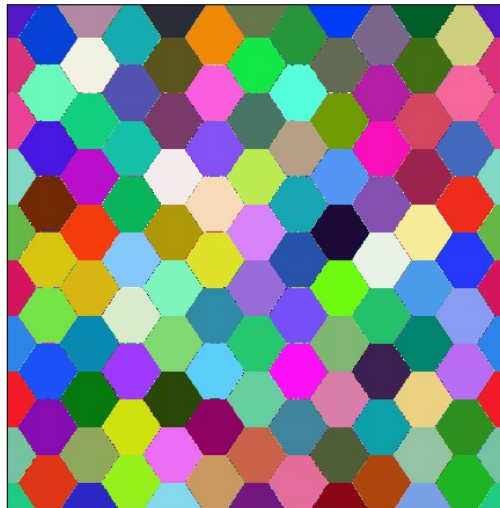


Figura 5.2: Matriz Hexagonal policristalina prévia em 2-d

A formação desses hexágonos deu-se pelo “*impingement*” do crescimento das células circulares, conforme a Figura 5.3. Como pode ser, observado na Figura 5.3, as duas cores (azul e vermelho) representam o crescimento simultâneo de duas fases diferentes (1 e 2).

Fonte: Autora

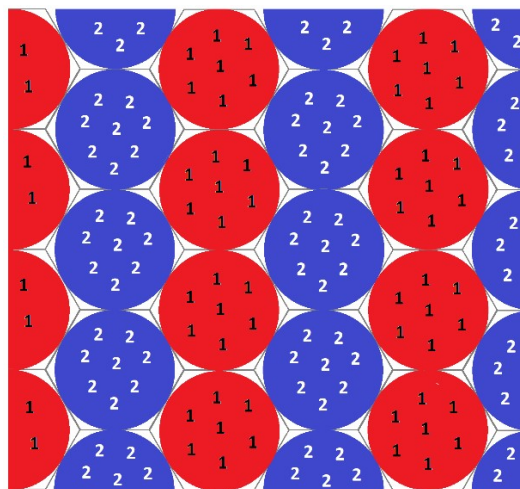


Figura 5.3: Crescimento das células circulares.

O posicionamento da Fase 1 em relação a Fase 2 é dado segundo a Figura 5.4. Como pode ser observado na Figura 5.4, a distância horizontal entre as fases é de $3L/2$, enquanto que a distância vertical é de $L\sqrt{3}/2$.

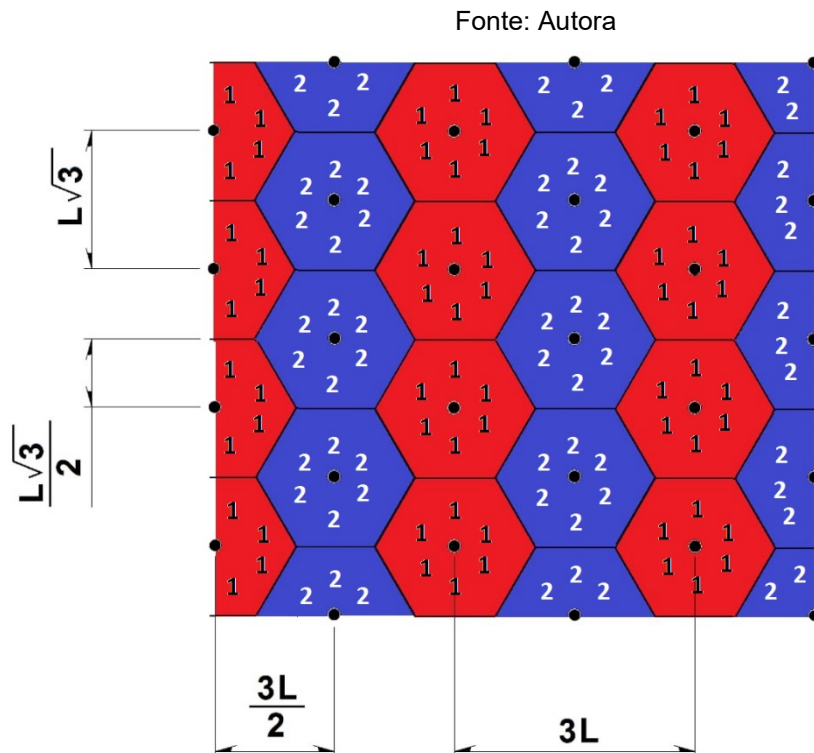


Figura 5.4: Posicionamento da Fase 1 em relação à Fase 2.

Também na Figura 5.4 pode-se notar que a distância horizontal entre os centros dos hexágonos de uma mesma fase é de $3L$. Já a distância vertical é de $L\sqrt{3}$. Onde L é o valor do lado do hexágono, e nesse trabalho adotou-se $L = 8$ para melhor ajuste da simulação. A diferença no tamanho da matriz foi decorrente da necessidade de uma malha com hexágonos regulares, dessa forma esse tamanho de matriz foi o que melhor se aproximou à matriz da Tesselação Poisson-Voronoi.

Após construída a matriz hexagonal, no próprio programa em Fortran 2003, identificou-se as regiões de contornos e então realizou-se também a simulação da transformação da matriz policristalina recém-criada em outra fase, onde os novos núcleos surgiram nos contornos de grão.

Para o estudo do efeito da nucleação nos contornos de grão, para matriz policristalina simulou-se quatro casos, assim como na Tesselação de Poisson-Voronoi. Os parâmetros empregados em cada caso encontram-se na **Tabela 2**.

Os dados da simulação estão dispostos em quatro casos, aumentando-se a quantidade de núcleos sorteados nos contornos, ou seja, caso 1, $N_L = 0.015$, para o caso 2, $N_L = 0.030$, para o caso 3, $N_L = 0.045$, e para o caso 4, $N_L = 0.060$.

Tabela 2. Parâmetros da simulação para a matriz hexagonal.

	<i>Núcleos da matriz inicial (n_i)</i>	<i>Núcleos sorteados nos contornos (n_a)</i>	<i>Núcleos sorteados nos contornos comprimento total (N_L) dos contornos</i>
Caso 1	120	500	0.015
Caso 2	120	1000	0.030
Caso 3	120	1500	0.045
Caso 4	120	2000	0.060

Onde n_i é a quantidade de núcleos iniciais de hexágonos utilizados na tesselação e n_a número de núcleos sorteados nas arestas.

As simulações geram as microestruturas, a cinética de transformações e das simulações podem ser extraídas outras grandezas para interpretar a evolução microestrutural. Uma destas grandezas é a contiguidade. A contiguidade é definida aqui para a conveniência do leitor.

A contiguidade, representada pela linha azul no gráfico da Figura 6.6, por exemplo, é definida analiticamente conforme Equação (24).

$$C^{\beta\beta} = \frac{2L_A^{\beta\beta}}{L_A^{\alpha\beta} + 2L_A^{\beta\beta}} \quad (24)$$

Onde, β é a nova fase e α é a fase matriz. $L_A^{\beta\beta}$ é o comprimento da interface por unidade de área entre as regiões da nova fase β . $L_A^{\alpha\beta}$ é o

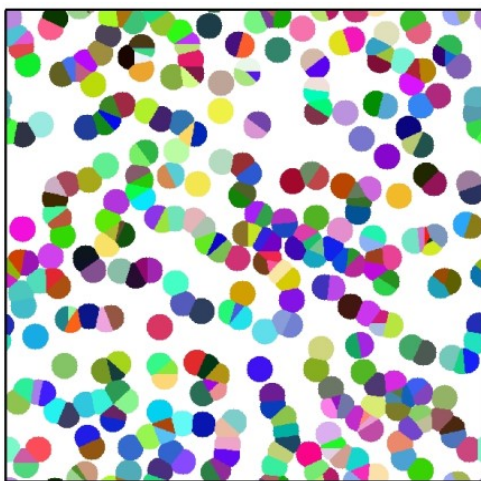
comprimento da interface por unidade de área entre as regiões da nova fase β e fase matriz α .

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Nucleação nos Vértices dos Polígonos de Poisson-Voronoi:

O resultado da evolução microestrutural da nucleação nos vértices com 50% e 100% de área transformada está apresentado nas microestruturas das Figura 6.1(a) e (b), nessa ordem, para 200 núcleos do processo de ponto de Poisson, com $N_L=0.014$

Fonte: Autora



(a)



(b)

Figura 6.1: Microestrutura com (a) 50% de transformação e (b) 100% de transformação nos vértices da tesselação de Poisson-Voronoi.

A Figura 6.2 ilustra a área transformada versus tempo para o processo de ponto de Poisson. Obtida a tesselação de Poisson-Voronoi, com 200 núcleos iniciais, determinou-se que a quantidade média de pontos nos vértices dos polígonos é igual a 397. Para a transformação, considerou-se a existência de um núcleo em cada vértice, ou seja, os resultados cinéticos apresentados na Figura 6.2 são referentes a uma transformação com 397 núcleos.

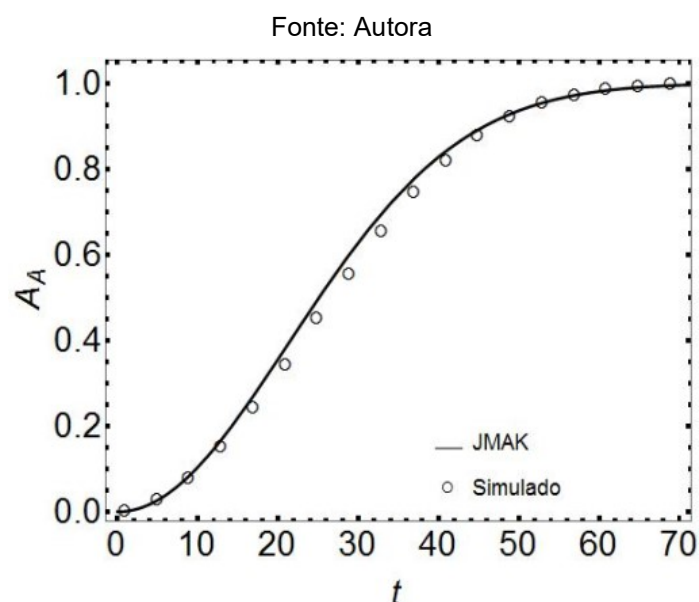


Figura 6.2: Fração de área transformada versus tempo para nucleação de 397 pontos nos vértices da tesselação de Poisson-Voronoi.

Nota-se que as transformações simuladas ocorrem conforme o previsto pela expressão JMAK (Equação (4)). Desta forma, como pode ser observado na Figura 6.2, a suposição feita por Cahn de que os vértices estão distribuídos aleatoriamente no espaço é totalmente satisfeita para os casos simulados nos vértices de polígonos de Poisson-Voronoi.

Os parâmetros dessa simulação não se encontram na **Tabela 1** pois essa simulação tem apenas a finalidade comprovar a suposição de Cahn descrita acima.

6.2 Validação da Expressão Deduzida para 2-d para Retas Aleatórias e Retas Paralelas com Distância Aleatória

As Figura 6.3 (a) e (b) mostram a fração de área transformada da simulação computacional e a expressão analítica deduzida para 2-d (Equação (21)) para linhas aleatórias e linhas paralelas com distância de Poisson, respectivamente. Em ambos os casos, utilizou-se uma média de 15 linhas nas simulações, com média de $N_L = 0.014$ núcleos por unidade de comprimento.

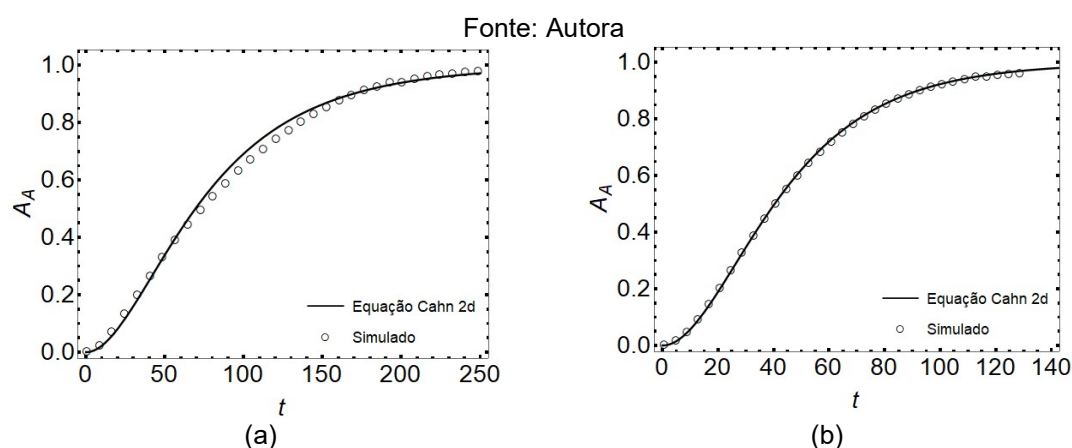


Figura 6.3: Fração de área transformada. (a) Simulação para linhas aleatórias. (b) Simulação para linhas paralelas com distância aleatória.

Como pode ser observado na Figura 6.3, a aplicação do formalismo de Cahn para planos aleatórios e planos paralelos com distância aleatória pode ser aplicado também em 2-d para linhas aleatória e linhas paralelas com distância de Poisson, segundo a Equação (21).

6.3 Simulações de Poisson-Voronoi

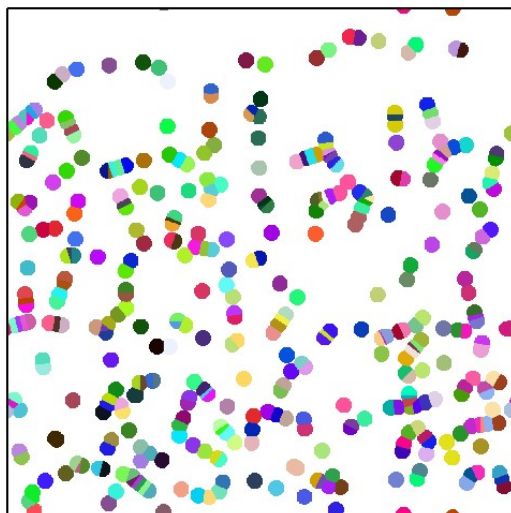
6.3.1 Nucleação nos Contornos do Polígono de Poisson-Voronoi:

6.3.1.1 Caso 1 - $N_L = 0.015$.

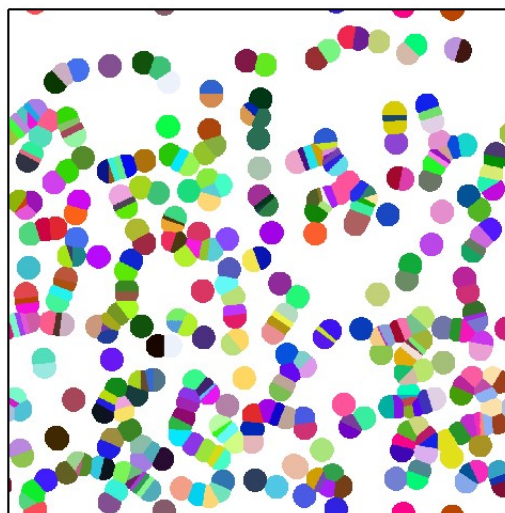
O resultado da evolução microestrutural da nucleação de 500 pontos nos contornos da microestrutura com 20%, 40%, 60%, 80% e 100% de área transformada está apresentado nas microestruturas da Figura 6.4, para 120 núcleos

do processo de ponto de Poisson, no caso 1 ($N_L = 0.015$), com 500 núcleos sorteados nas arestas.

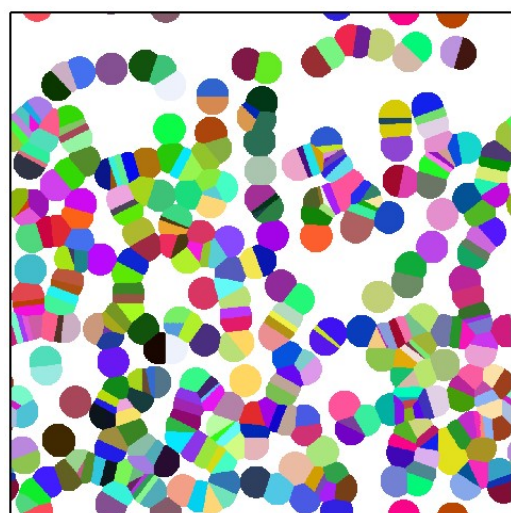
Fonte: Autora



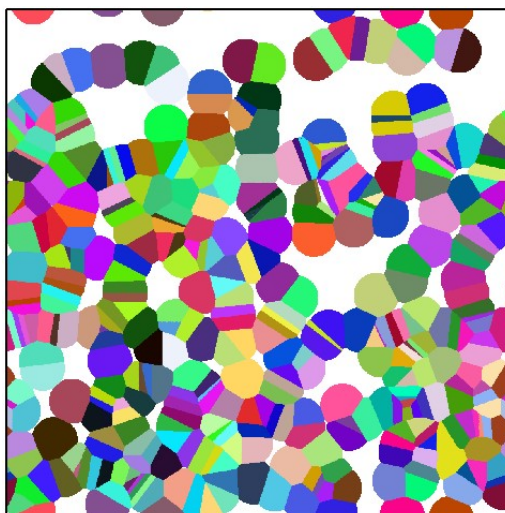
(a)



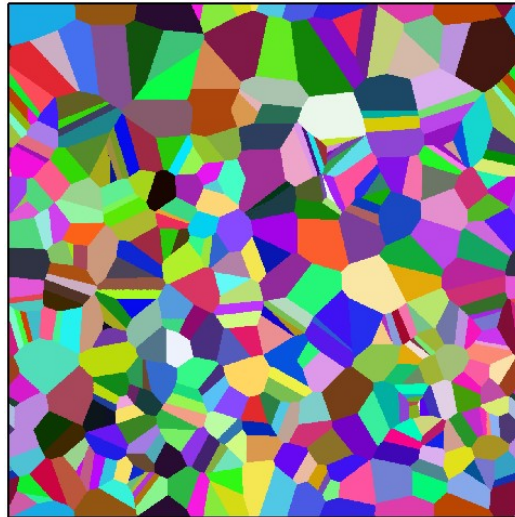
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6.4: Microestruturas da Tesselação Poisson-Voronoi com $N_L = 0.015$. (a) 20% de transformação, (b) 40% de transformação, (c) 60% de transformação, (d) 80% de transformação e (e) 100% de transformação.

A Figura 6.5 ilustra a área transformada *versus* tempo para 500 pontos nos contornos da matriz policristalina de Poisson-Voronoi. Para a transformação, considerou-se a existência de um núcleo em cada ponto sorteado, ou seja, os resultados cinéticos apresentados na Figura 6.5 são referentes a uma transformação com 500 núcleos.

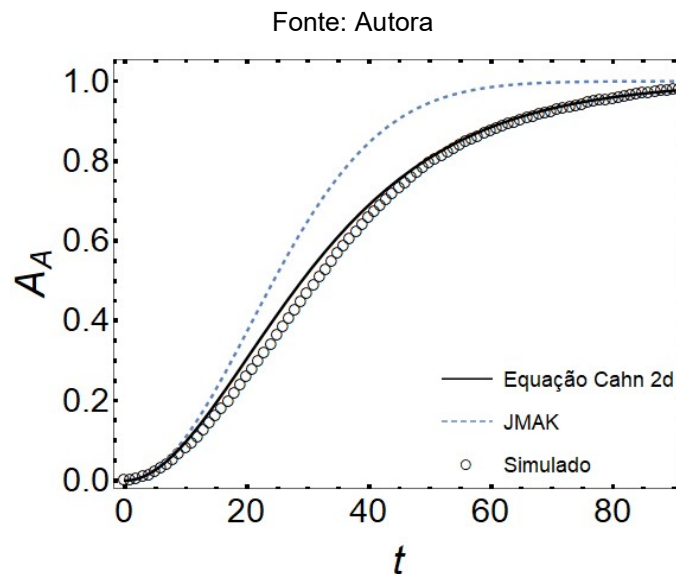


Figura 6.5: Fração de área transformada *versus* tempo para 500 núcleos sorteados nos contornos da Tesselação de Poisson-Voronoi.

Nota-se que as transformações simuladas ocorrem conforme o previsto pela expressão deduzida para este trabalho (Equação (21)), ou seja, como previsto por Cahn, a nucleação nos contornos não é considerada aleatória, mesmo que as posições dos núcleos sejam sorteadas aleatoriamente.

A contiguidade para o caso 1, com 500 núcleos sorteados nos contornos, está representada da Figura 6.6.

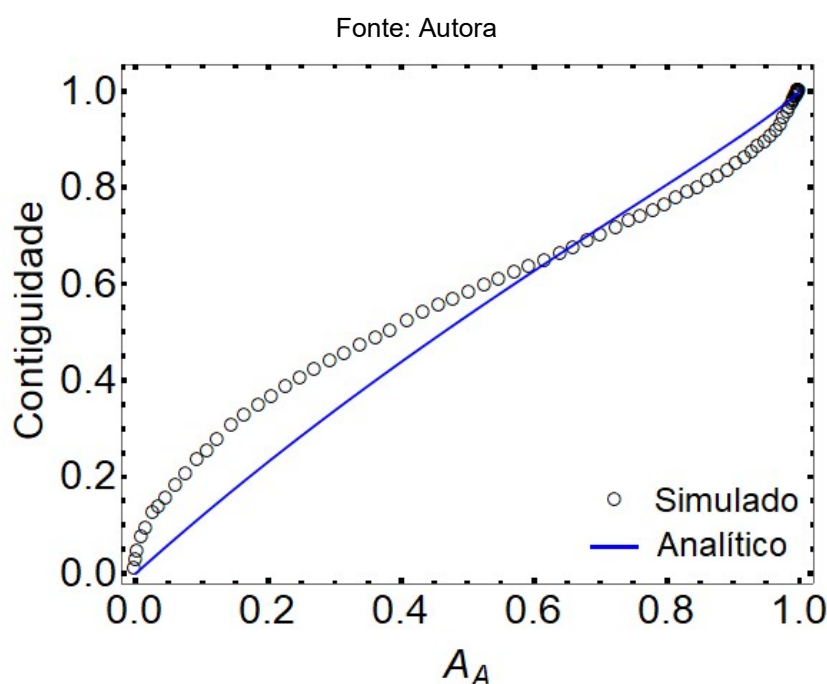


Figura 6.6: Contiguidade *versus* fração transformada para 500 núcleos sorteados nos contornos da Tesselação de Poisson-Voronoi.

A contiguidade mede diretamente a razão entre comprimento da interface por unidade de área entre as regiões da nova fase e o comprimento por unidade de área total das interfaces presentes. A contiguidade é uma excelente medida para identificar o impedimento entre regiões da nova fase e, como foi dito, o comprimento total das interfaces entre as diversas regiões.

A contiguidade em função da fração transformada possui uma expressão analítica exata quando os núcleos da nova fase estão localizados aleatoriamente, i.e. de acordo com um processo de ponto de Poisson, no espaço [23]. Esta expressão exata serve como referência e está representada na Figura 6.6 bem como em todos os gráficos da contiguidade apresentados mais adiante.

Esta linha exata desempenha um papel importante por ser uma referência em relação à qual podemos entender o comportamento da contiguidade de outras transformações. Vandermeer [24] observou que a contiguidade acima e abaixo da linha de referência tem significados distintos. A contiguidade das simulações está acima da linha de referência em todos os gráficos da contiguidade desta dissertação com exceção da Figura 6.6 e Figura 6.18 que apresentam resultados não observados previamente e que serão explicados nas figuras específicas.

Segundo Vandermeer a contiguidade acima da linha de referência significa que os núcleos estão agrupados (“clusters”). Isto não ocorre aqui. Os núcleos estão agrupados no sentido que eles se concentram nos contornos de grãos e não estão aleatoriamente dispersos no espaço. Pelo contrário, quando a contiguidade fica abaixo da linha de referência, isto significa que os núcleos tendem a um arranjo periódico como demonstrando por Ventura e col [25].

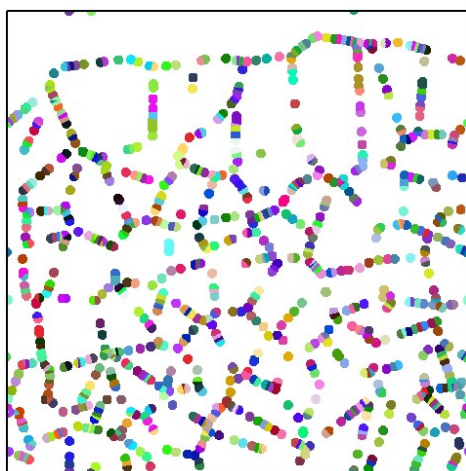
Como pode ser observado na Figura 6.6, a curva da simulação do caso 1 da Tesselação de Poisson-Voronoi, vista em preto, não segue o mesmo padrão observado para contiguidade dos 3 próximos casos da simulação de Poisson-Voronoi. De fato, que seja do conhecimento da autora, o comportamento da contiguidade como o que é mostrado na Figura 6.6 acima nunca foi observado antes. A curva da contiguidade simulada cruza a curva teórica para uma fração transformada de cerca de 0.7.

Assim, as contiguidades simuladas refletem apenas o efeito de crescimento dos grãos, de forma que não há uma conclusão qualitativa simples a ser feita. Este mesmo argumento se aplica à contiguidade obtida nas simulações, também do caso 1, da Matriz Hexagonal. Essas medidas de contiguidade observadas na Figura 6.6 e Figura 6.18 comportam-se de maneira um tanto atípica e será discutida na seção dos resultados para matriz hexagonal.

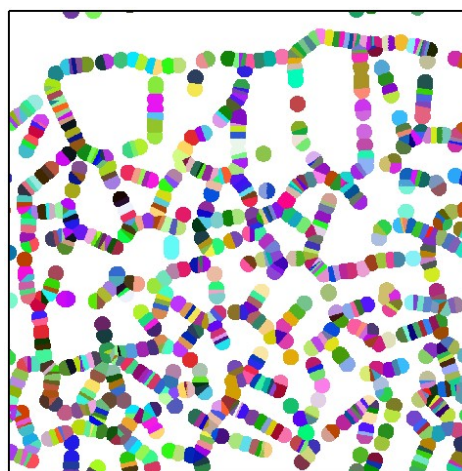
6.3.1.2 Caso 2 - $N_L = 0.030$

Já para 1000 pontos nucleados nos contornos da matriz de Voronoi, o resultado da evolução microestrutural com 20%, 40%, 60%, 80% e 100% de área transformada está apresentado nas microestruturas da Figura 6.7 para, também, 120 núcleos do processo de ponto de Poisson, no caso 2 ($N_L = 0.030$), com 1000 núcleos sorteados nas arestas.

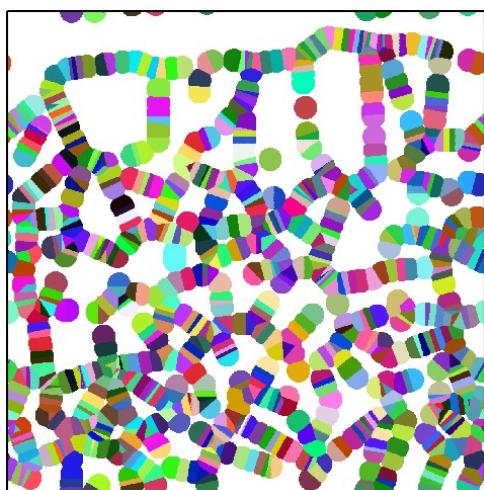
Fonte: Autora



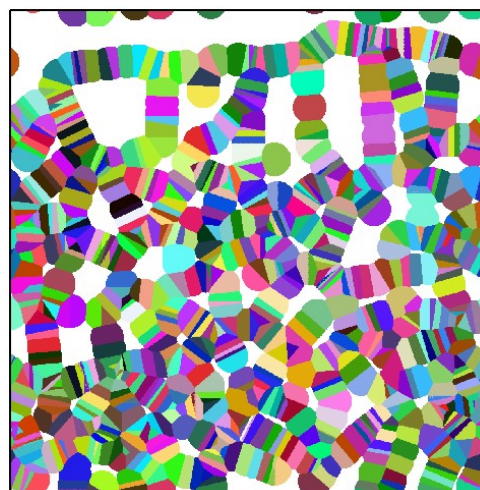
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6.7: Microestruturas da Tesselação Poisson-Voronoi com $N_L = 0.030$. (a) 20% de transformação, (b) 40% de transformação, (c) 60% de transformação, (d) 80% de transformação e (e) 100% de transformação.

A Figura 6.8 ilustra a área transformada *versus* tempo para 1000 núcleos nos contornos da matriz policristalina de Poisson-Voronoi. Para a transformação, considerou-se, também, a existência de um núcleo em cada ponto sorteado, ou seja, os resultados cinéticos apresentados na Figura 6.8 são referentes a uma transformação com 1000 núcleos nas arestas da matriz de Voronoi.

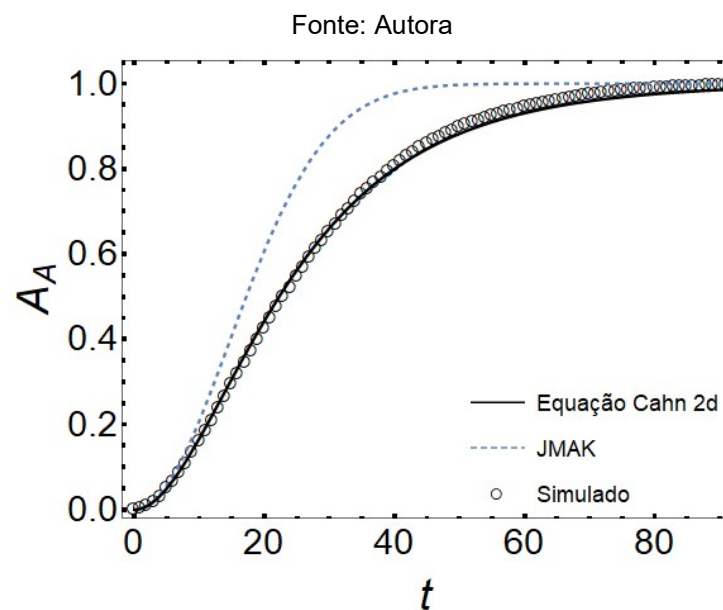


Figura 6.8: Fração de área transformada *versus* tempo para 1000 núcleos sorteados nos contornos da Tesselação de Poisson-Voronoi.

Nota-se que, assim como para o caso 1, as transformações simuladas para o caso 2 também ocorrem conforme o previsto pela expressão deduzida para este trabalho (Equação (21)), comprovando, mais uma vez, que a nucleação nas arestas não pode considerada aleatória como a nucleação nos vértices do polígono de Poisson-Voronoi.

A contiguidade para o caso 2, já com 1000 núcleos nos contornos, pode ser vista na Figura 6.9

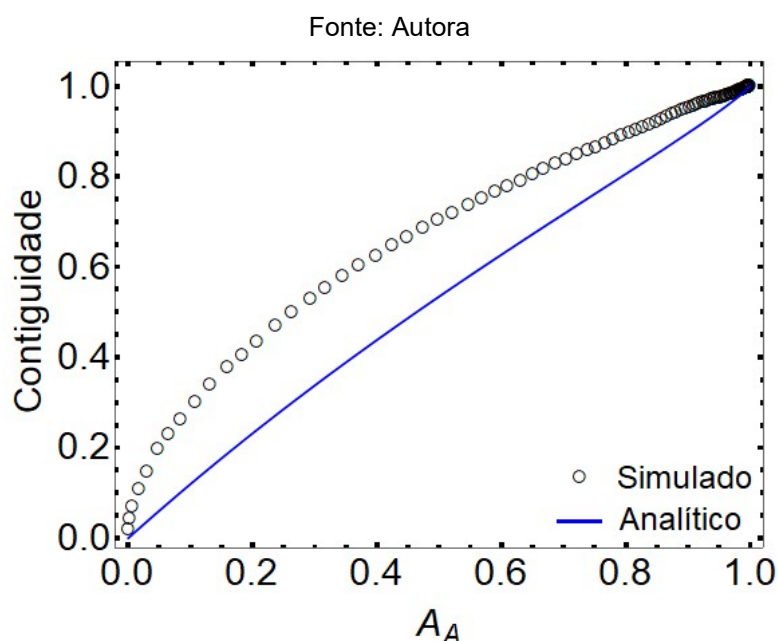


Figura 6.9: Contiguidade *versus* fração transformada para 1000 núcleos sorteados nos contornos da Tesselação de Poisson-Voronoi.

Segundo Vandermeer a contiguidade acima da linha de referência significa que os núcleos estão agrupados (“clusters”). Isto de fato acontece aqui. Os núcleos estão agrupados no sentido que eles se concentram nos contornos de grãos e não estão aleatoriamente dispersos no espaço.

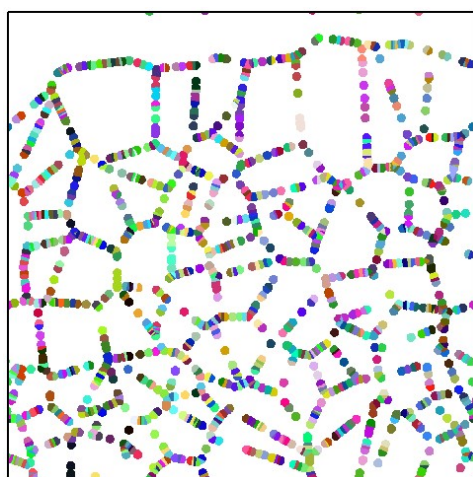
Assim, as contiguidades simuladas refletem o agrupamento dos núcleos que se formam nos contornos de grão. Este mesmo argumento se aplica às contiguidades obtidas nas simulações tomando polígonos de Poisson-Voronoi como ponto de partida. Veremos esse comportamento, também, para os caso 3 e 4 da tesselação de Voronoi.

Assim, a representação analítica é expressa pela Equação (24), e os núcleos sorteados podem ser considerados agrupados como “clusters”.

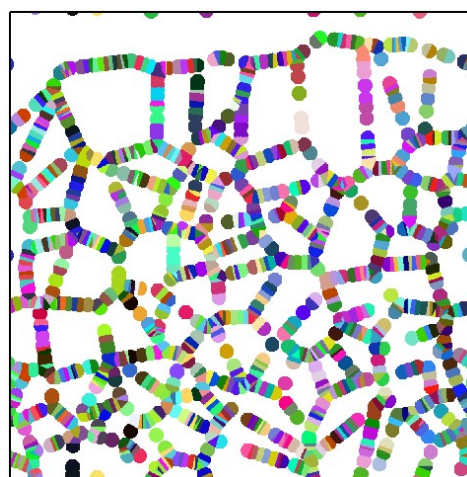
6.3.1.3 Caso 3 - $N_L = 0.045$

Para 1500 pontos sorteados nos contornos da matriz de Voronoi, o resultado da evolução microestrutural com 20%, 40%, 60%, 80% e 100% de área transformada está apresentado nas microestruturas da Figura 6.10, para 120 núcleos do processo de ponto de Poisson, no caso 3 ($N_L = 0.045$) com 1500 núcleos sorteados nas arestas.

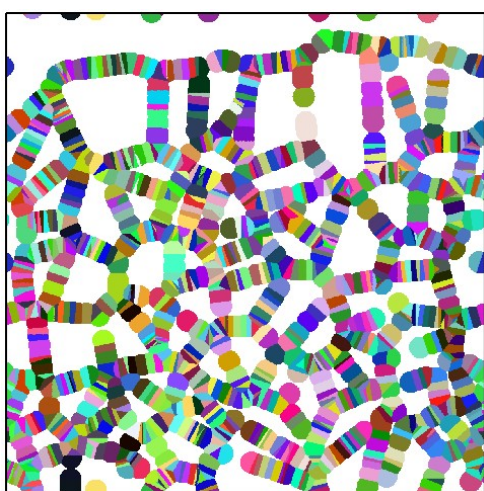
Fonte: Autora



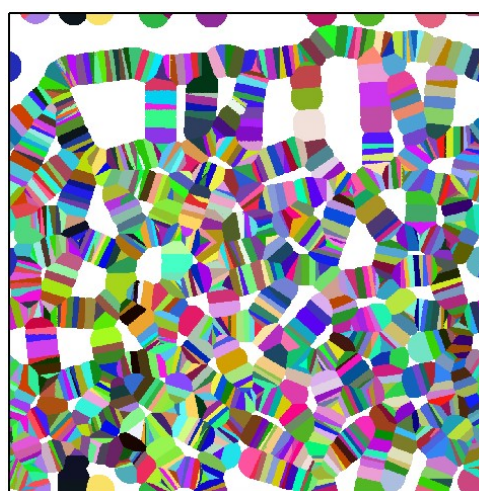
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6.10: Microestruturas da Tesselação Poisson-Voronoi com $N_L = 0.045$. (a) 20% de transformação, (b) 40% de transformação, (c) 60% de transformação, (d) 80% de transformação e (e) 100% de transformação.

A Figura 6.11 ilustra a área transformada *versus* tempo para 1500 pontos nos contornos da matriz policristalina de Poisson-Voronoi. Para a transformação, considerou-se, novamente, a existência de um núcleo em cada ponto sorteado, ou seja, os resultados cinéticos apresentados na Figura 6.11 são referentes a uma transformação com 1500 núcleos nos contornos da matriz.

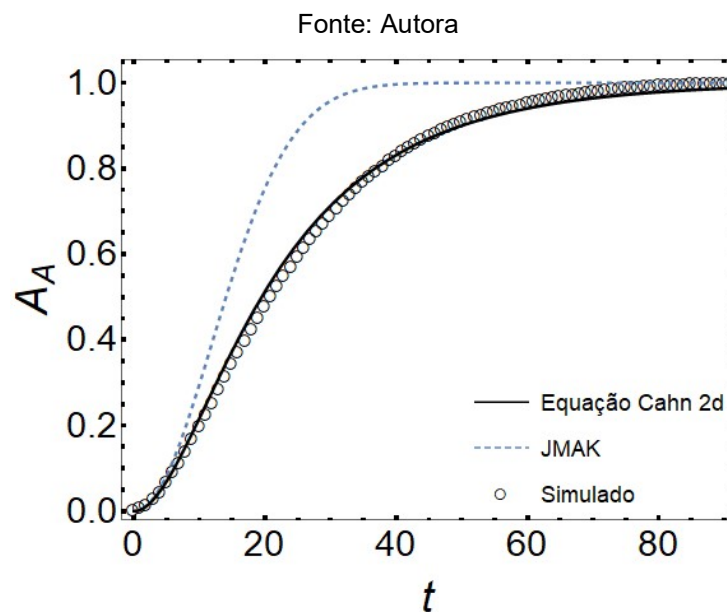


Figura 6.11: Fração de área transformada *versus* tempo para 1500 núcleos sorteados nos contornos da Tesselação de Poisson-Voronoi.

Nota-se que as transformações simuladas na tesselação de Poisson-Voronoi para o caso 3, assim como para os casos anteriores, também ocorrem conforme o previsto pela expressão deduzida para este trabalho (Equação (21)), comprovando novamente a suposição de Cahn.

A contiguidade para o caso 3, agora com 1500 núcleos nas arestas, pode ser vista na Figura 6.12.

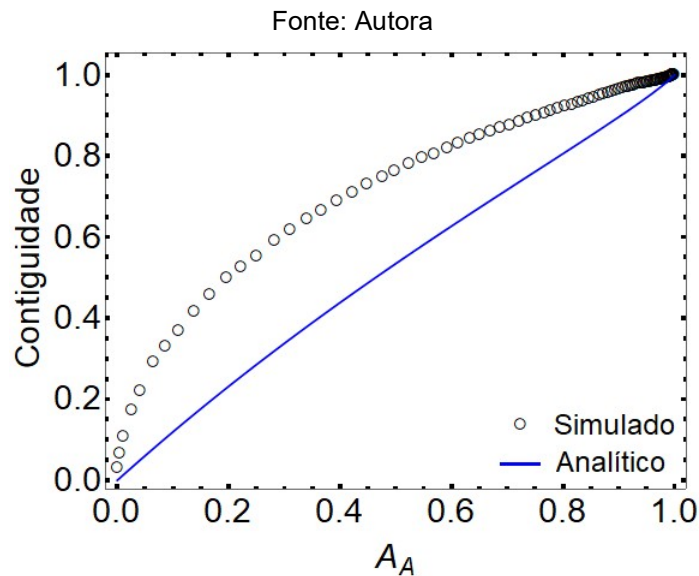


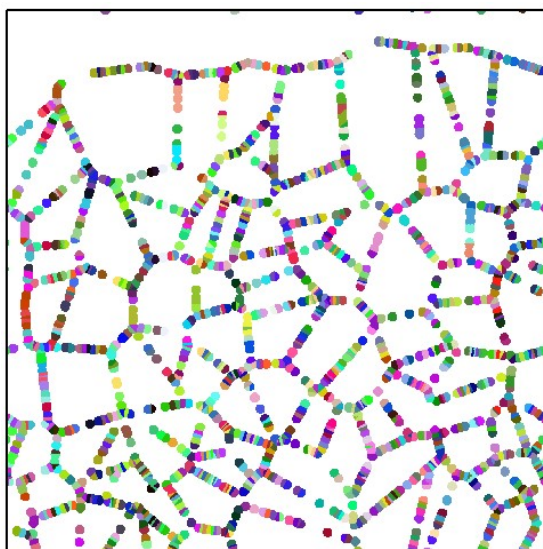
Figura 6.12: Contiguidade *versus* fração transformada para 1500 núcleos sorteados nos contornos da Tesselação de Poisson-Voronoi.

Semelhante ao caso 2, a representação analítica é, também, expressa pela Equação (24), e os núcleos sorteados podem ser, também, considerados agrupados como “*clusters*”.

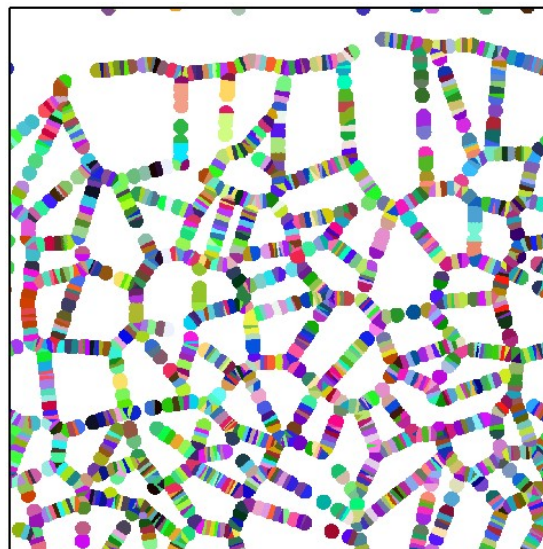
6.3.1.4 Caso 4 - $N_L = 0.060$

Ainda, para 2000 pontos sorteados nos contornos da matriz de Voronoi, o resultado da evolução microestrutural com 20%, 40%, 60%, 80% e 100% de área transformada está apresentado nas microestruturas da Figura 6.13, para 120 núcleos do processo de ponto de Poisson, no caso 4 ($N_L = 0.060$), com o sorteio de 2000 núcleos nos contornos.

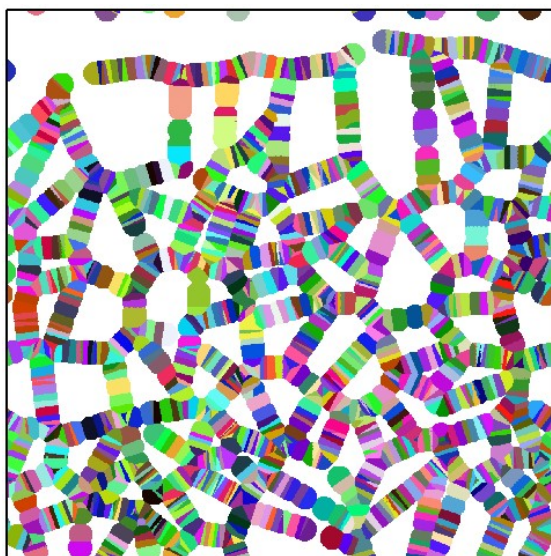
Fonte: Autora



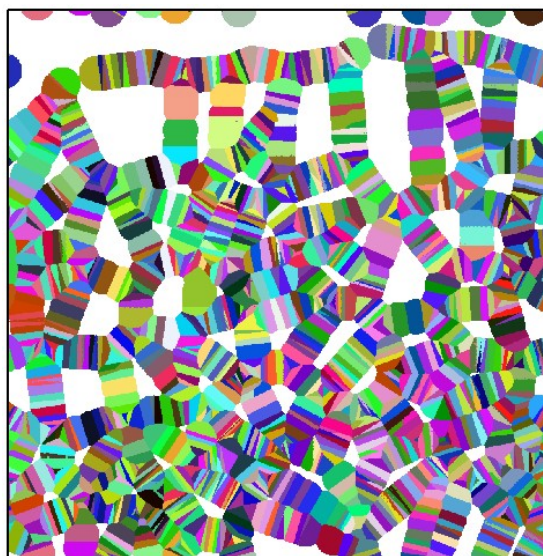
(a)



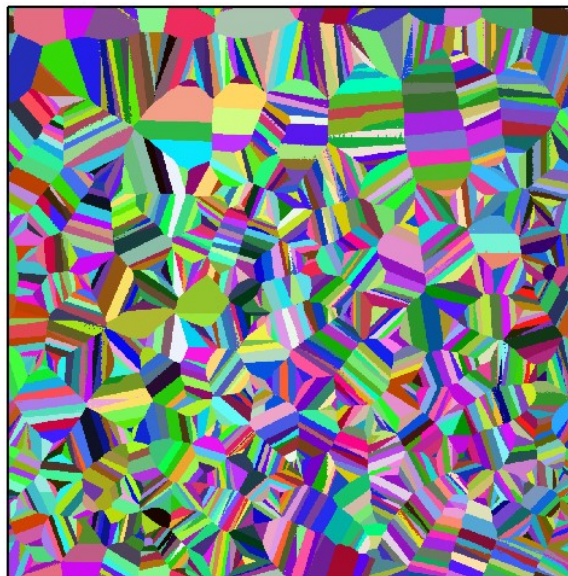
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6.13: Microestruturas da Tesselação Poisson-Voronoi com $N_L = 0.060$. (a) 20% de transformação, (b) 40% de transformação, (c) 60% de transformação, (d) 80% de transformação e (e) 100% de transformação.

A Figura 6.14 ilustra a área transformada *versus* tempo para 2000 pontos nos contornos da matriz policristalina de Poisson-Voronoi. Para a transformação, considerou-se, também, a existência de um núcleo em cada ponto sorteado, ou seja, os resultados cinéticos apresentados na Figura 6.14 são referentes a uma transformação com 2000 núcleos nas arestas da matriz.

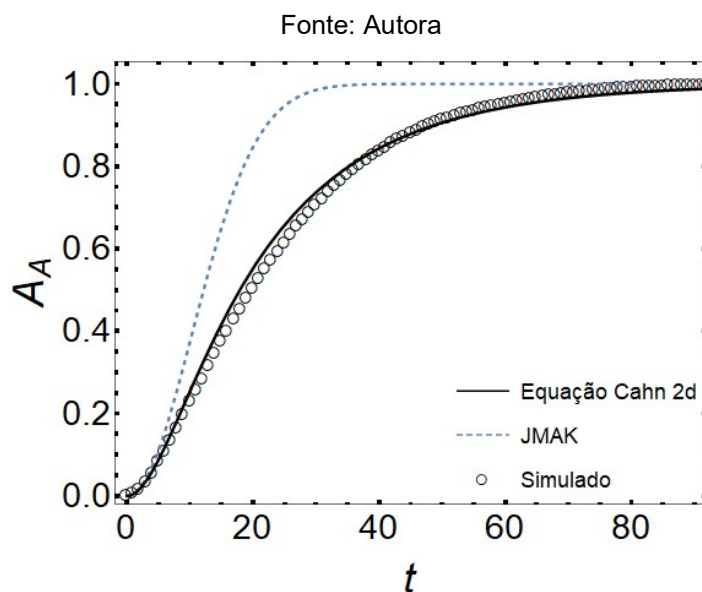


Figura 6.14: Fração de área transformada *versus* tempo para 2000 núcleos sorteados nos contornos da Tesselação de Poisson-Voronoi.

Nota-se que as transformações simuladas para 2000 núcleos sorteados também ocorrem conforme o previsto pela expressão deduzida para este trabalho (Equação (21)), assim como para os 3 casos anteriores a esse. Desta forma, como pode ser observado, a suposição feita por Cahn é totalmente satisfeita para os casos simulados nos contornos da Tesselação de Poisson-Voronoi.

A contiguidade para o caso 4, com 2000 núcleos sorteados nas arestas da Tesselação de Poisson-Voronoi está representada no gráfico da Figura 6.15, a seguir:

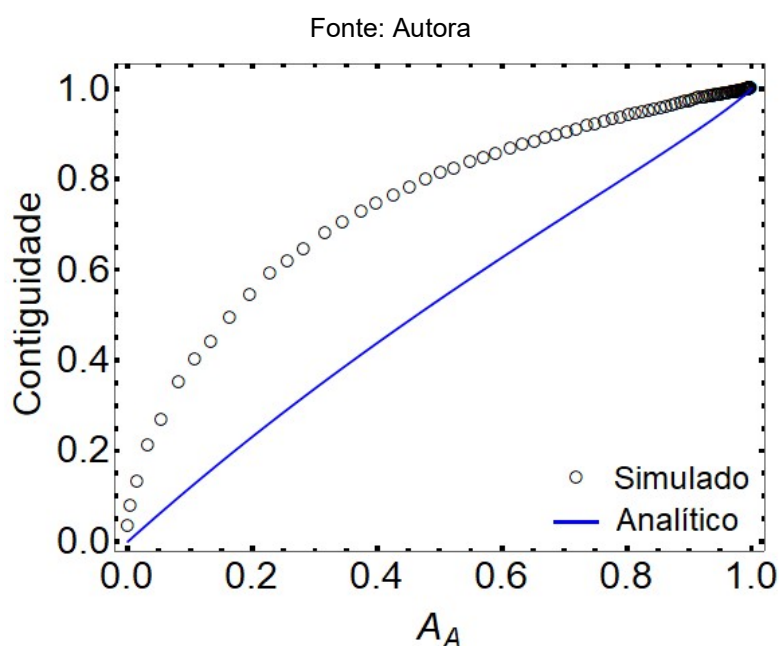


Figura 6.15: Contiguidade *versus* fração transformada para 2000 núcleos sorteados nos contornos da Tesselação de Poisson-Voronoi.

Assim como para os casos 2 e 3 anteriores das simulações na tesselação de Poisson-Voronoi, a representação analítica é expressa pela Equação (24), e os núcleos sorteados podem ser considerados agrupados como “*clusters*”.

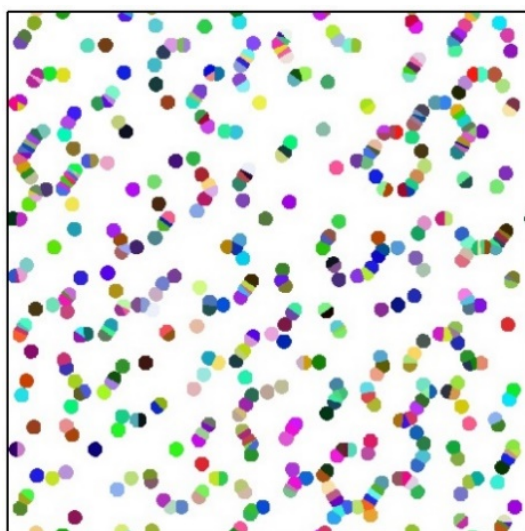
6.4 Simulação dos Hexágonos

6.4.1 Nucleação nos Contornos da Matriz Hexagonal:

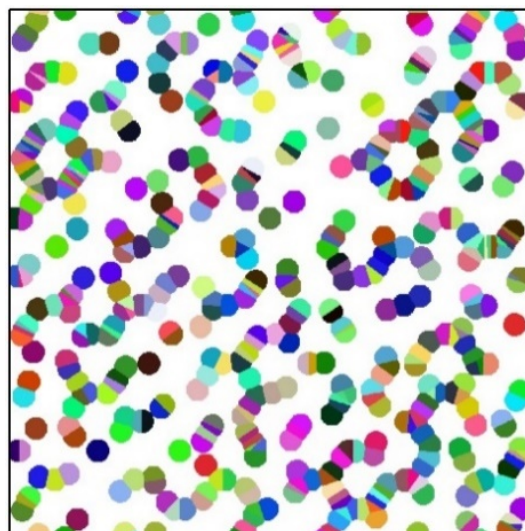
6.4.1.1 Caso 1 - $N_L=0.015$

A evolução microestrutural da nucleação nos contornos com 20%, 40%, 60%, 80% e 100% de área transformada está apresentada nas microestruturas da Figura 6.16, para $N_L=0.015$ e 500 núcleos sorteados nos contornos.

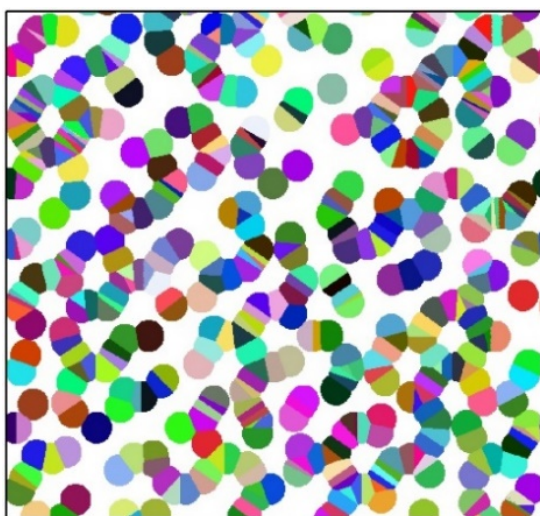
Fonte: Autora



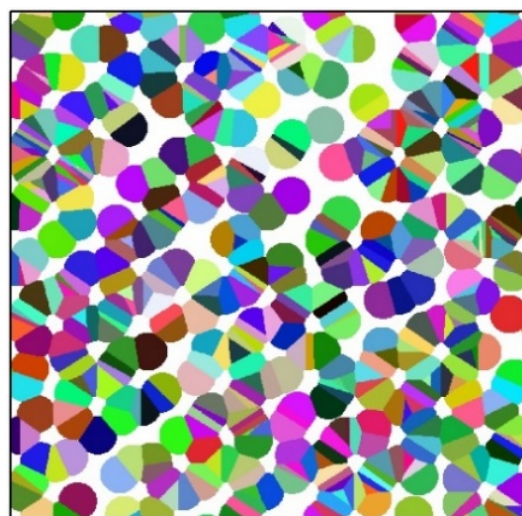
(a)



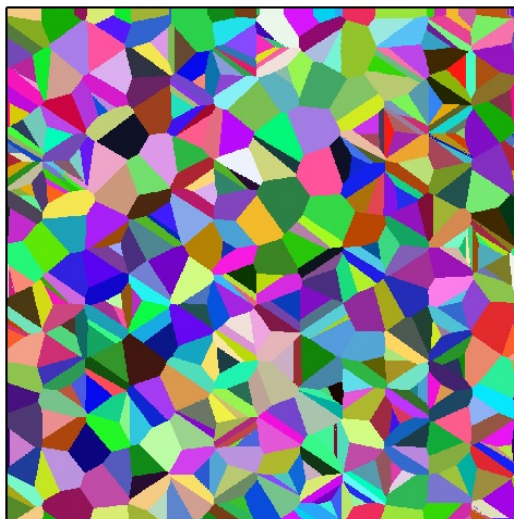
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6.16: Microestruturas da Matriz Hexagonal com $N_L = 0.015$. (a) 20% de transformação, (b) 40% de transformação, (c) 60% de transformação, (d) 80% de transformação e (e) 100% de transformação.

As microestruturas da Figura 6.16 apresenta, aparentemente, um padrão um pouco mais regular se comparado às da Figura 6.4. Essa característica se deve ao fato da matriz hexagonal apresentar um comportamento periódico. Nota-se também que os grãos maiores possuem menos vizinhos próximos, logo, eles sofrem menos com o “*impingement*”, o que possibilita que cresçam mais.

A Figura 6.17 apresenta a fração de área transformada *versus* tempo para transformação nos contornos da matriz hexagonal para o Caso 1.

Fonte: Autora

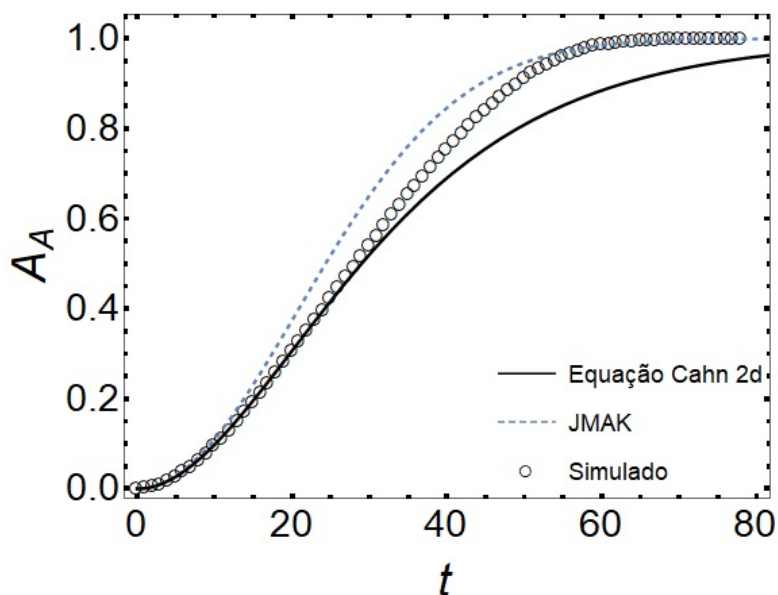


Figura 6.17: Fração de área transformada *versus* tempo para 500 núcleos sorteados nos contornos da Matriz Hexagonal.

Para as simulações de nucleação e crescimento na matriz hexagonal, pela Figura 6.17, nota-se que os resultados de simulação concordam com a Equação (21) até aproximadamente 50% de área transformada. Esses resultados têm uma sutil tendência de afastamento da curva de Cahn. Devido à baixa quantidade de núcleos sorteados para a matriz hexagonal (500 núcleos) no caso 1, pode-se considerar que os núcleos foram distribuídos no espaço de forma quase aleatória.

A contiguidade para o caso 1, com 500 núcleos nas arestas da matriz hexagonal pode ser vista na Figura 6.18:

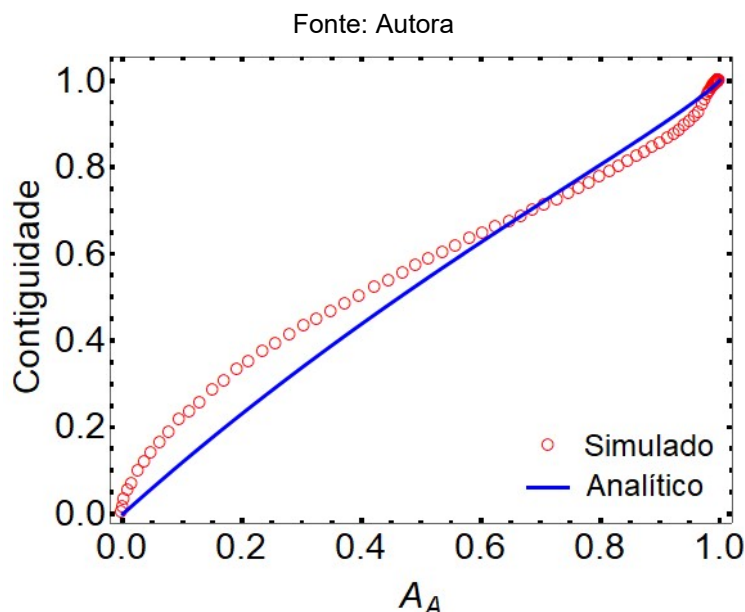


Figura 6.18: Contiguidade *versus* tempo para 500 núcleos sorteados nos contornos da Matriz Hexagonal.

Como pode ser observado na Figura 6.18, a curva da simulação do caso 1 da matriz hexagonal, vista em vermelho, não segue o mesmo padrão observado para contiguidade dos 3 últimos casos da simulação de Poisson-Voronoi, e sim o padrão do caso 1, também com 500 núcleos nos contornos. De fato, que seja do conhecimento da autora, o comportamento da contiguidade como o que é mostrado na figura acima nunca foi observado antes. A curva da contiguidade simulada cruza a curva teórica para uma fração transformada, novamente, de cerca de 0.7. Este ponto de cruzamento se desloca para a direita à medida que o número de núcleos aumenta quando se vai do caso 1 para o caso 4 nas simulações da Matriz Hexagonal.

Uma explicação para este comportamento não é fácil. Entretanto, o que pode estar ocorrendo é que para poucos núcleos inicialmente se tem um efeito de agrupamento e a contiguidade simulada fique acima da teórica. Contudo nos estágios finais a nucleação periódica devido à periodicidade da matriz pode ter como efeito que a curva fique abaixo da curva teórica. Isto refletiria uma periodicidade da fração transformada devido à periodicidade subjacente da matriz. À medida que o número de núcleos nos lados dos grãos aumenta o efeito de agrupamento predomina e o cruzamento ocorre para frações transformadas cada vez mais altas.

Para os casos 3 e 4, o cruzamento se dá próximo à fração volumétrica final como será visto abaixo.

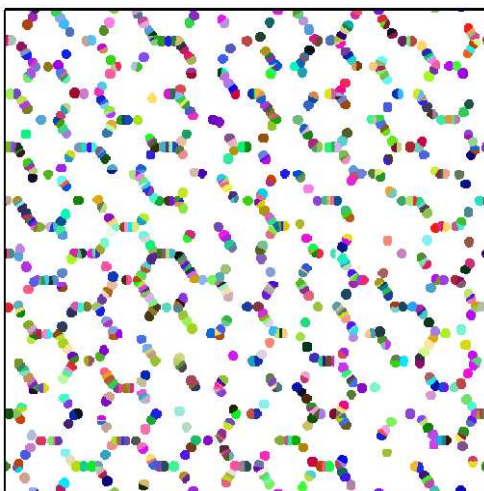
Portanto, para os casos 3 e 4 tem-se um comportamento similar ao apresentado pelas simulações que tomam como ponto de partida os polígonos de Poisson-Voronoi.

6.4.1.2 Caso 2 - $N_L=0.030$

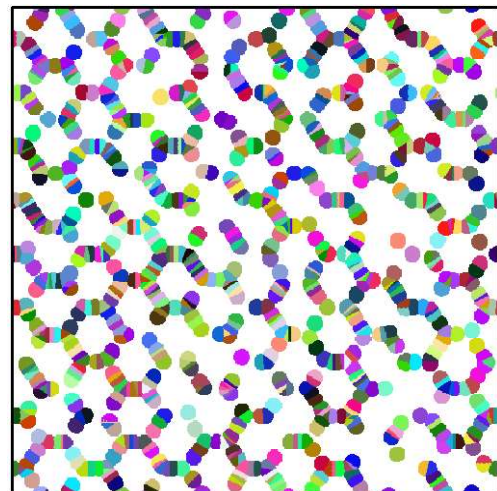
A evolução microestrutural da nucleação nos contornos com 20%, 40%, 60%, 80% e 100% de área transformada está apresentada nas microestruturas da Figura 6.19, para $N_L=0.030$ com 1000 núcleos sorteados nas arestas da matriz hexagonal.

Na Figura 6.19(a) é possível observar, mais claramente, que a nucleação ocorreu nos contornos dos hexágonos. Assim, na Figura 6.19(e), nota-se um padrão bastante regular e periódico dos grãos. Novamente como a quantidade de grãos aumentou em duas vezes, observa-se uma microestrutura com grãos mais refinados. O padrão da microestrutura da nova fase assemelha-se ao padrão da matriz hexagonal.

Fonte: Autora



(a)



(b)

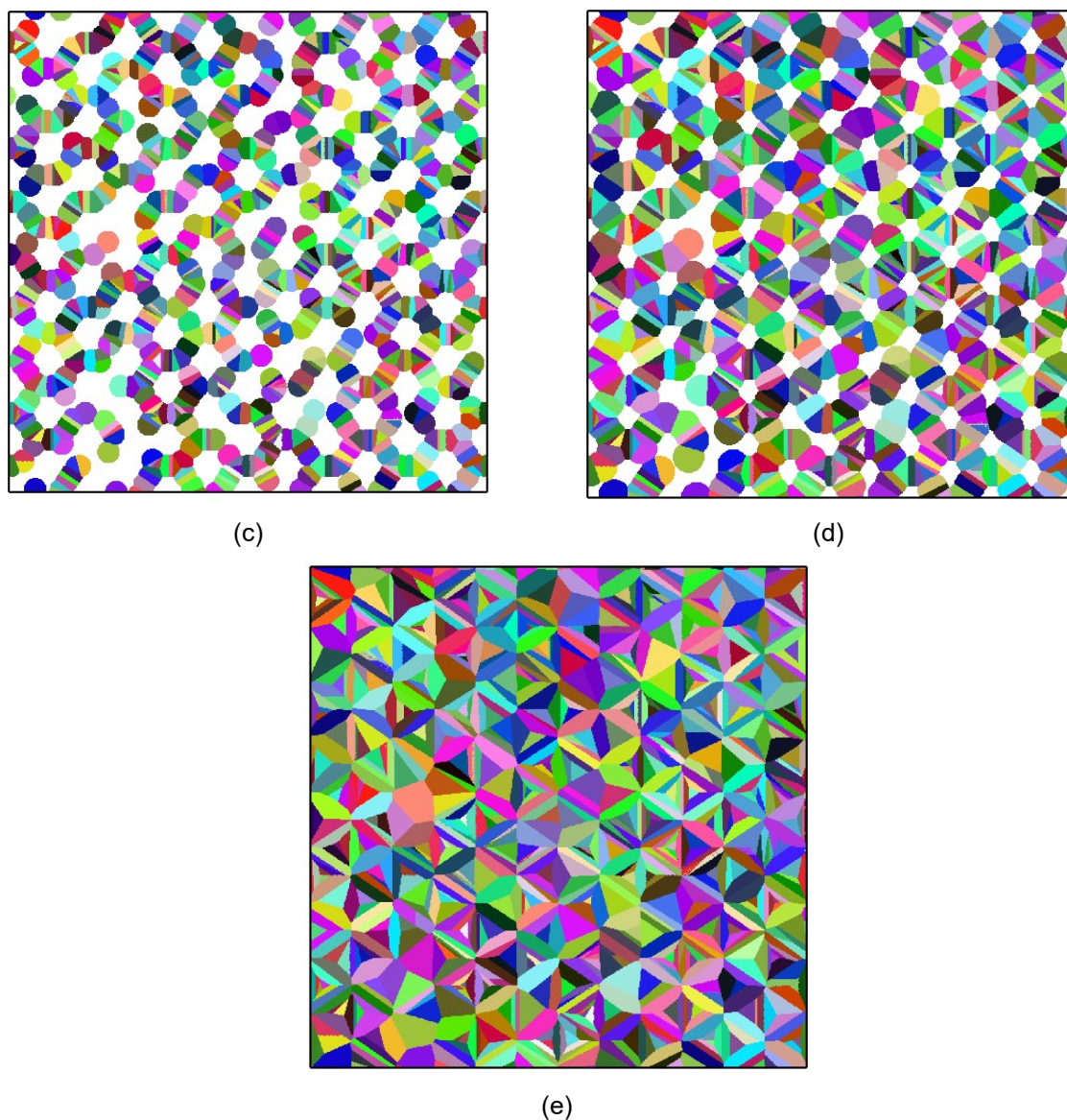


Figura 6.19: Microestruturas da Matriz Hexagonal com $N_L = 0.030$. (a) 20% de transformação, (b) 40% de transformação, (c) 60% de transformação, (d) 80% de transformação e (e) 100% de transformação.

Novamente, as microestruturas da Figura 6.19 apresenta, aparentemente, um padrão um pouco mais regular se comparado às da Figura 6.7, logo, sofrem menos com o “*impingement*” também.

A Figura 6.20 apresenta a fração de área transformada *versus* tempo para transformação nos contornos da matriz hexagonal para o Caso 2.

Fonte: Autora

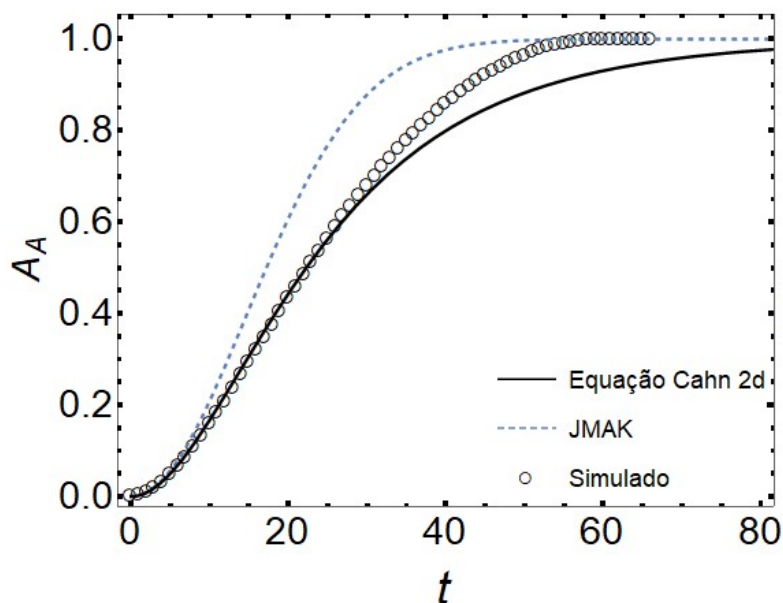


Figura 6.20: Fração de área transformada *versus* tempo para 1000 núcleos sorteados nos contornos da Matriz Hexagonal.

Para as simulações de nucleação e crescimento na matriz hexagonal, pela Figura 6.20, nota-se que os resultados de simulação concordam com a Equação (21) até aproximadamente 60% de área transformada, o que é um percentual maior que o do caso 1. Esses resultados têm, também, uma sutil tendência para a curva de JMAK, porém menor que o caso 1.

A contiguidade, para segundo caso, com 1000 núcleos nos contornos da matriz hexagonal, pode ser vista na Figura 6.21 a seguir:

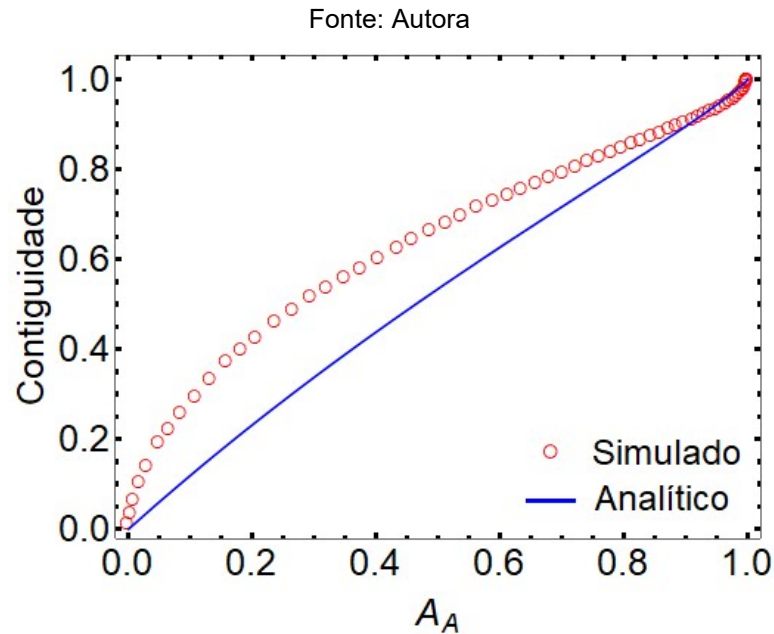


Figura 6.21: Contiguidade *versus* fração transformada para 1000 núcleos sorteados nos contornos da Matriz Hexagonal.

De forma análoga ao caso 1, porém não exatamente igual, pode-se observar na Figura 6.21 que a curva da simulação, em vermelho, não segue o mesmo padrão que as simulações de Poisson-Voronoi, como foi explicado anteriormente. E é possível observar, também, que o ponto de interseção dos dados simulados com a expressão teórica, desloca-se para direita, ao se aumentar a quantidade de núcleos nos contornos. Novamente, a explicação para esse comportamento não está clara.

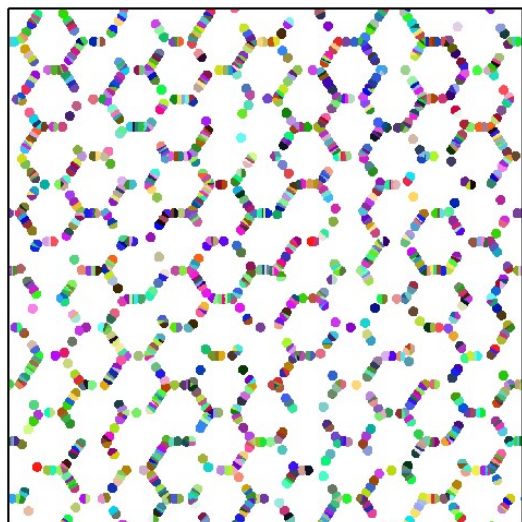
6.4.1.3 Caso 3 - $N_L = 0.045$

A evolução microestrutural da nucleação nos contornos com 20%, 40%, 60%, 80% e 100% de área transformada está apresentada nas microestruturas da Figura 6.22 (a), (b), (c), (d) e (e), nessa ordem, para $N_L = 0.045$, com 1500 núcleos sorteados nos contornos.

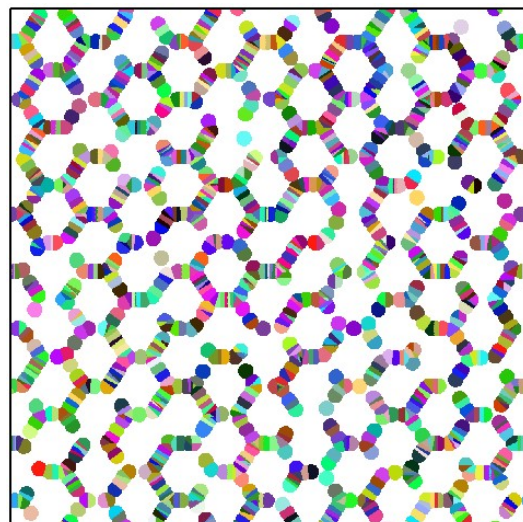
Na Figura 6.22(a) é possível observar, mais claramente, que a nucleação ocorreu nos contornos dos hexágonos. Assim, na Figura 6.22(e), nota-se um padrão bastante regular e periódico dos grãos. Como a quantidade de grãos aumentou em 3

vezes, observa-se uma microestrutura com grãos mais refinados. O padrão da microestrutura da nova fase assemelha-se ao padrão da matriz hexagonal.

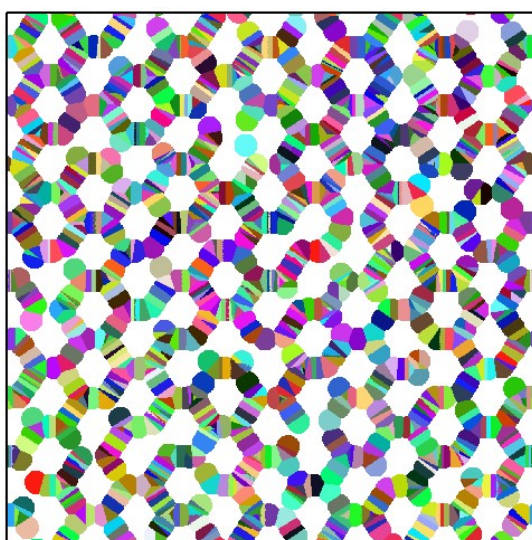
Fonte: Autora



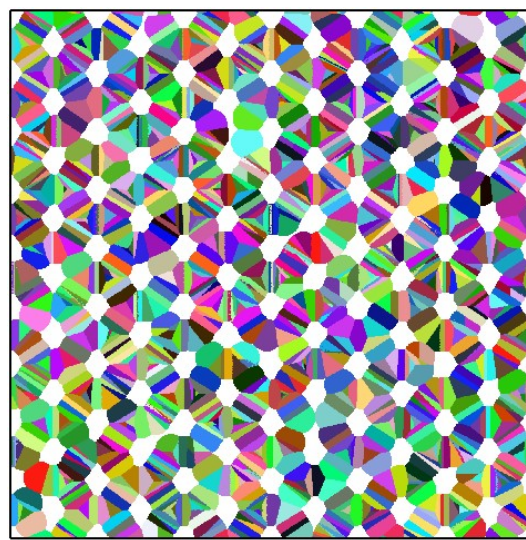
(a)



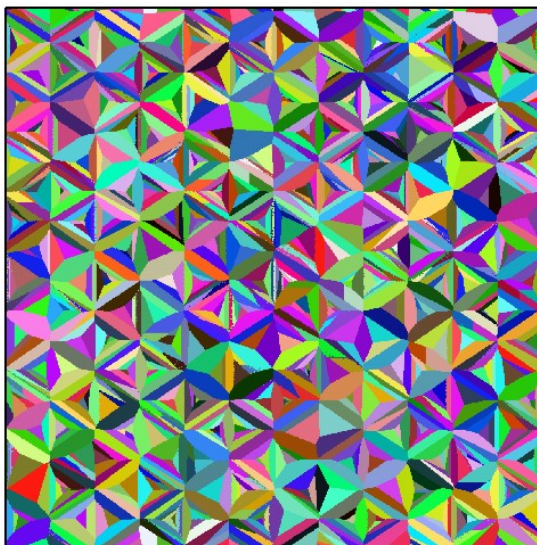
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6.22: Microestruturas da Matriz Hexagonal com $N_L = 0.045$. (a) 20% de transformação, (b) 40% de transformação, (c) 60% de transformação, (d) 80% de transformação e (e) 100% de transformação.

Novamente, as microestruturas da Figura 6.22 apresenta, aparentemente, um padrão um pouco mais regular, logo, sofrem menos com o “*impingement*” também.

A Figura 6.23 apresenta a fração de área transformada *versus* tempo para transformação nos contornos da matriz hexagonal para o Caso 3.

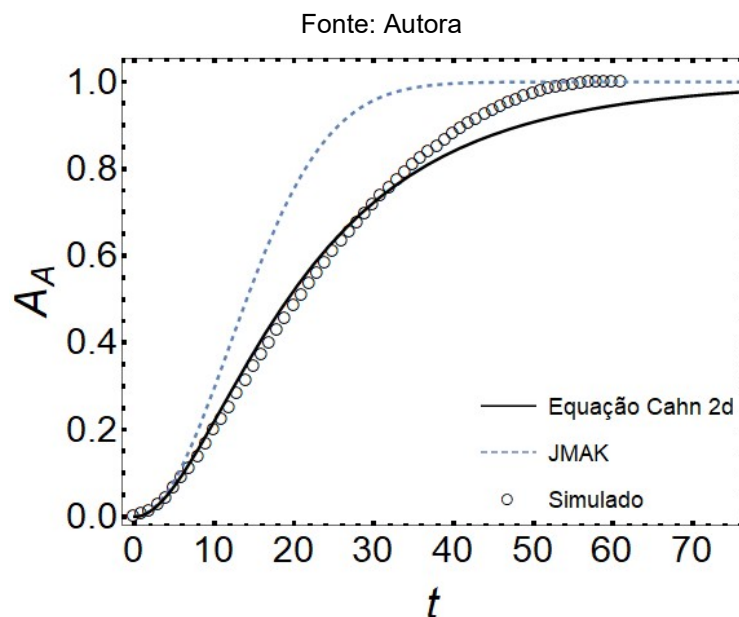


Figura 6.23: Fração de área transformada *versus* tempo para 1500 núcleos sorteados nos contornos da Matriz Hexagonal.

Para as simulações de nucleação e crescimento na matriz hexagonal, pela Figura 6.23, nota-se que os resultados de simulação concordam com a Equação (21) até aproximadamente 80% de área transformada, o que é um percentual maior que o do caso 1 e 2. Esses resultados têm, também, uma sutil tendência de afastamento da curva teórica de Cahn, porém menor que o caso 1 e 2.

A contiguidade, para o caso 3, com 1500 núcleos sorteados nas arestas da matriz hexagonal, está representada na Figura 6.24 a seguir:

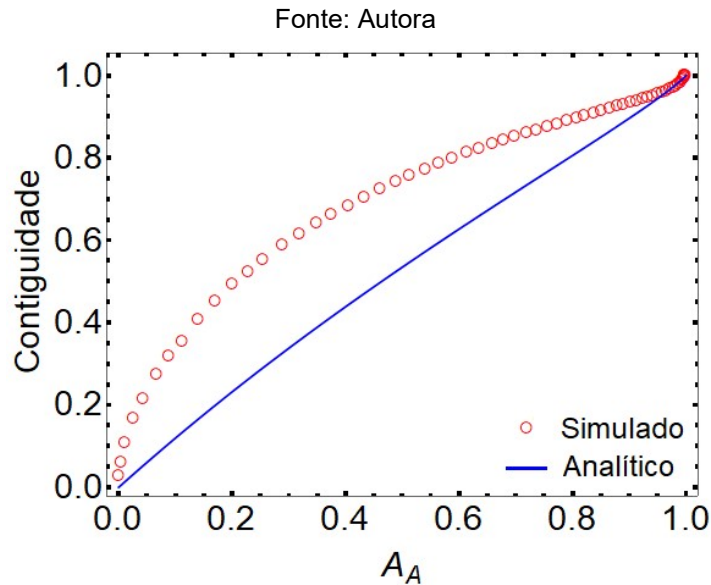


Figura 6.24: Contiguidade versus fração transformada para 1500 núcleos sorteados nos contornos da Matriz Hexagonal.

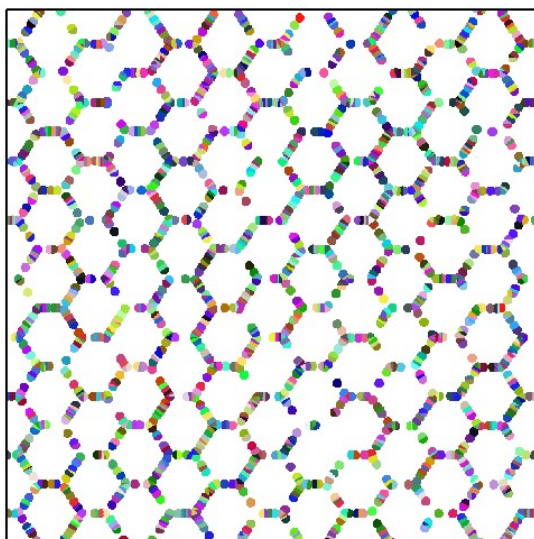
Como pode ser observado na Figura 6.24, a contiguidade para o caso 3, das simulações da matriz hexagonal apresenta um comportamento semelhante ao visto nas simulações da tesselação de Poisson-Voronoi, explicado mais acima.

6.4.1.4 Caso 4 - $N_L = 0.060$

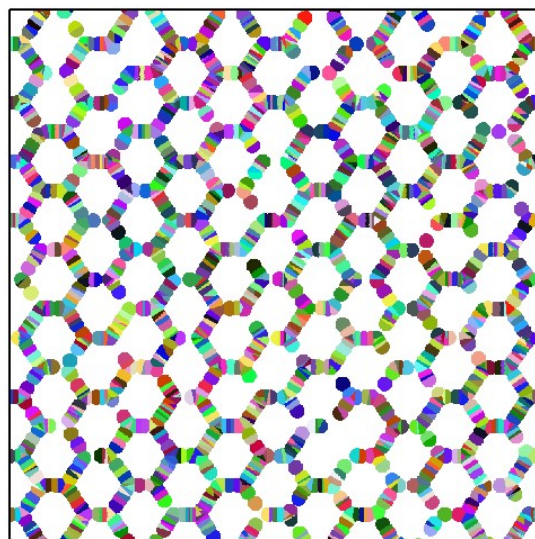
A evolução microestrutural da nucleação nos contornos com 20%, 40%, 60%, 80% e 100% de área transformada está apresentada nas microestruturas da Figura 6.25(a), (b), (c), (d) e (e), nessa ordem, para $N_L = 0.060$, com sorteio de 2000 núcleos nos contornos dos hexágonos da matriz inicial.

Na Figura 6.25(a) é nítido que a nucleação ocorreu nos contornos dos hexágonos. Assim, na Figura 6.25(e), nota-se um padrão bastante regular e periódico dos grãos. Novamente como a quantidade de grãos aumentou em 4 vezes, observa-se uma microestrutura com grãos mais refinados. O padrão da microestrutura da nova fase assemelha-se ao padrão da matriz hexagonal.

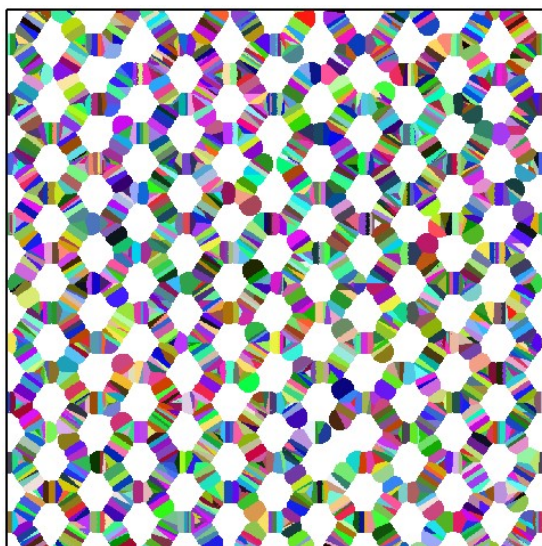
Fonte: Autora



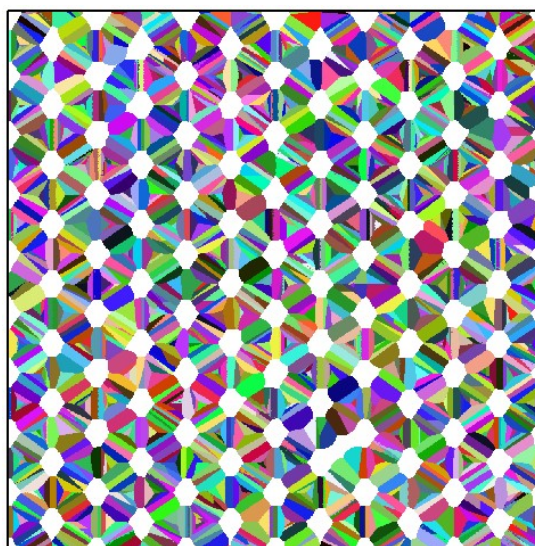
(a)



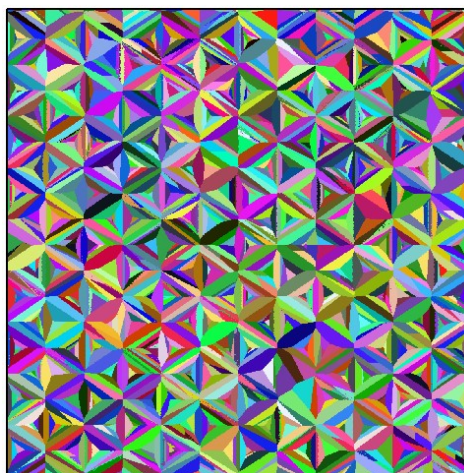
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6.25: Microestruturas da Matriz Hexagonal com $N_L = 0.045$. (a) 20% de transformação, (b) 40% de transformação, (c) 60% de transformação, (d) 80% de transformação e (e) 100% de transformação.

Novamente, as microestruturas da Figura 6.25 apresenta, aparentemente, um padrão um pouco mais regular se comparado às figuras anteriores da simulação Hexagonal..

A Figura 6.26 apresenta a fração de área transformada *versus* tempo para transformação nos contornos da matriz hexagonal para o Caso 4.

Fonte: Autora

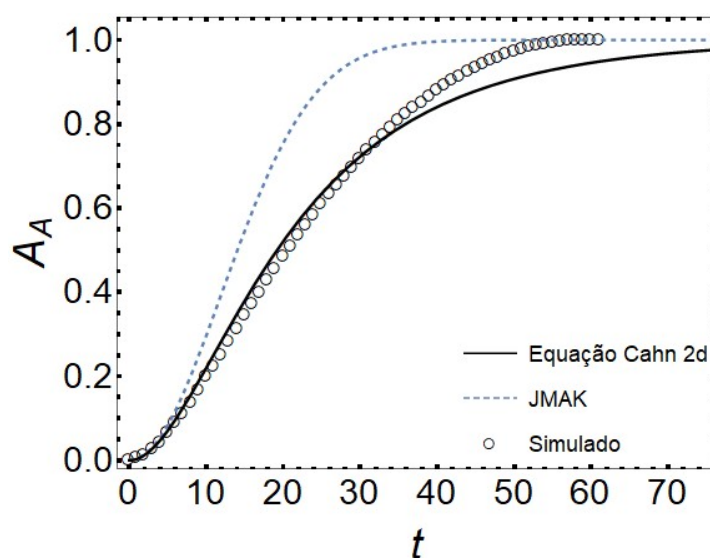


Figura 6.26: Fração de área transformada *versus* tempo para 2000 núcleos sorteados nos contornos da Matriz Hexagonal.

Para as simulações de nucleação e crescimento na matriz hexagonal, pela Figura 6.26, nota-se que os resultados de simulação concordam com a Equação (21) até aproximadamente 80% de área transformada, o que é um percentual maior que o do caso 1 e 2 e semelhante ao caso 3. Esses resultados têm, também, uma sutil tendência de afastamento da curva de Cahn, porém menor que o caso 1 e 2 e próximo ao caso 3.

A contiguidade para o último caso das transformações nucleadas nos contornos da matriz hexagonal, com 2000 núcleos, está representada no gráfico da Figura 6.27:

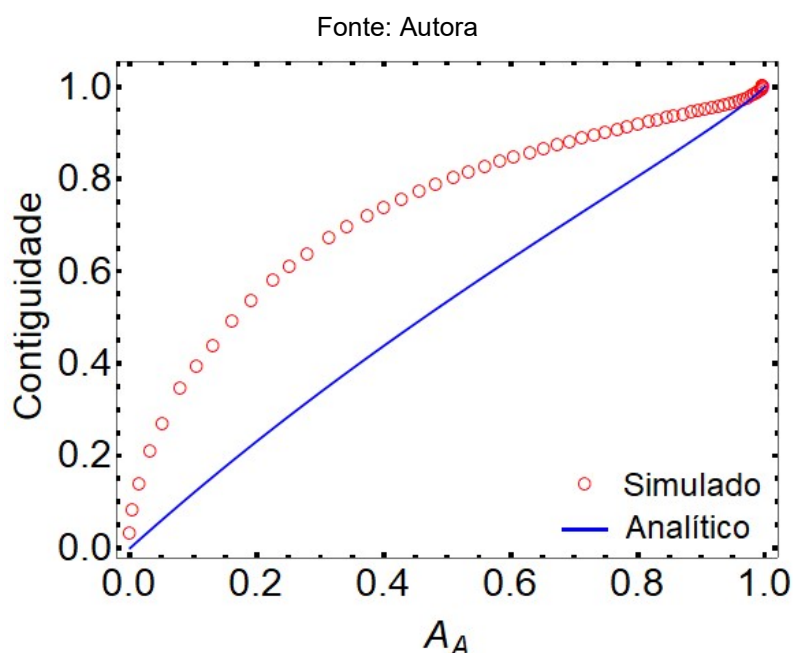


Figura 6.27: Contiguidade *versus* fração transformada para 2000 núcleos sorteados nos contornos da Matriz Hexagonal.

Como pode ser observado na Figura 6.27, a contiguidade para o caso 4, das simulações da matriz hexagonal apresenta um comportamento semelhante ao do caso 3, porém diferente dos casos 1 e 2. Os resultados dos casos 3 e 4 concordam melhor com os vistos nas simulações da tesselação de Poisson-Voronoi, explicado mais acima.

Como pode ser observado na Figura 6.23 e Figura 6.26, os resultados das simulações dos Casos 3 e 4 apresentam maior concordância com o previsto pela

Equação (21) até cerca de 80% de transformação, aproximadamente, enquanto que para os casos iniciais com 500 e 1000 núcleos sorteados nos contornos, essa concordância é de 50% e 60%, respectivamente.

Fonseca e col. estudaram em seus trabalhos transformações de fase nas interfaces de uma rede de poliedro de Kelvin[19]. A representação ilustrativa em 2-d da rede do poliedro de Kelvin em 3-d é dada pela Figura 6.28. Fonseca e col. consideraram 128 tetracaedraedros, valor esse similar ao número de hexágonos da matriz inicial da Figura 5.2 (120 hexágonos).

Fonte: Modeling and Simulation of Nucleation and Growth Transformations with Nucleation on Interfaces of Kelvin Polyhedra Network[19].

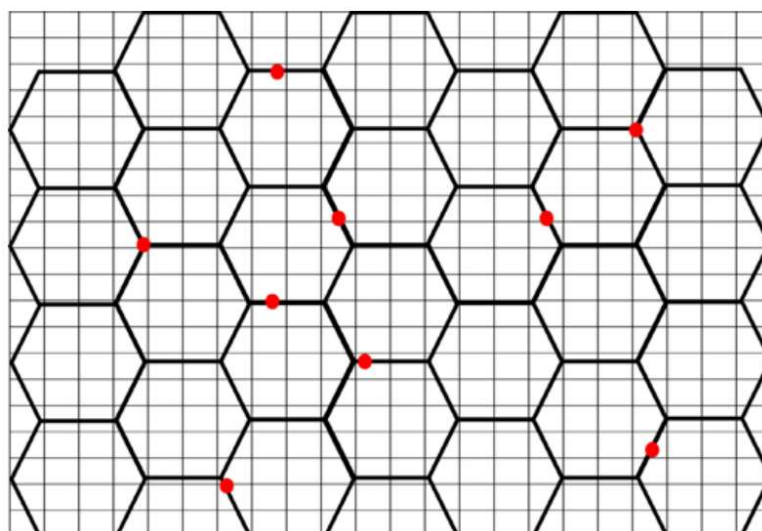


Figura 6.28: Representação bidimensional para fins ilustrativos da rede 3-d mais malha cúbica usada na simulação. A nucleação ocorre nas interfaces, como mostrado na figura.

Os resultados das simulações para uma quantidade de núcleos sorteados igual a 224 e 3511 estão apresentados na Figura 3.7 mostrada na revisão bibliográfica.

Como pode ser visto na Figura 3.7 (a), para uma menor quantidade de núcleos sorteados nos contornos do poliedro de Kelvin, a transformação segue a tendência de JMAK visto na Equação (3). Ou seja, a posição desses núcleos é considerada aleatória. Conforme aumenta-se essa quantidade de núcleos de 224 para 351, observa-se na Figura 3.7 (b) que a fração volumétrica transformada segue o formalismo de Cahn visto na Equação (6). Ou seja, essa maior quantidade de núcleos sorteados nos contornos não pode ser considerada uma distribuição aleatória dos núcleos.

Uma tendência similar é observada aqui para a representação hexagonal de um policristal bidimensional. Como observado nas simulações mostradas nas Figuras Figura 6.16; Figura 6.19; Figura 6.22; e Figura 6.25, acredita-se que algo semelhante ocorra aqui. Com um aumento da quantidade de núcleos nos contornos, os resultados das simulações se aproximam do formalismo de Cahn para 2-d deduzido acima.

6.5 Comparação das simulações com nucleação nos contornos dos polígonos de Poisson-Voronoi com simulações com nucleação na Matriz Hexagonal

Neste trabalho duas representações foram utilizadas para descrever policristais 2D. Uma representação é a tesselação de Poisson-Voronoi. A outra é uma matriz de grãos hexagonais idênticos. A tesselação de Poisson-Voronoi é a microestrutura final quando a transformação se dá por saturação sítios. Já os hexágonos são uma representação bastante idealizada motivada por semelhança com uma rede de poliedros de Kelvin em 3-d, utilizada em trabalhos anteriores [19]. De certa forma estas representações representam extremos das possíveis representações. Os polígonos de Poisson-Voronoi representam o extremo aleatório. A distribuição de tamanho de grão real não é aleatória[26]. Na verdade, após tanto a recristalização quanto uma transformação de fases com nucleação com saturação de sítios resultam numa tesselação de Poisson-Voronoi. Entretanto, se após a recristalização ou transformação de fase ocorrer crescimento de grão a distribuição de tamanhos de grão tende à distribuição característica dos tamanhos de grão. Detalhar esta questão está além do escopo desta tese e pode ser encontrada no trabalho de Zöllner e Rios[26]. De certa forma o hexágono representa o outro extremo. Todos os grãos têm o número de faces médio para 2-d – seis faces e são hexágonos regulares. Pode-se especular que talvez o comportamento da distribuição real esteja entre estes dois extremos.

Nesta seção serão comparados diretamente os resultados das simulações com nucleação nos contornos dos polígonos de Poisson-Voronoi com simulações com nucleação na Matriz Hexagonal. São comparados resultados de:

1. Microestrutura
2. Cinética
3. Contiguidade

A Figura 6.29 ilustra a comparação entre as microestruturas com 100% de transformação do caso 1, com 500 núcleos sorteados nos contornos tanto da Tesselação de Poisson-Voronoi quanto da Matriz Hexagonal.

Fonte: Autora

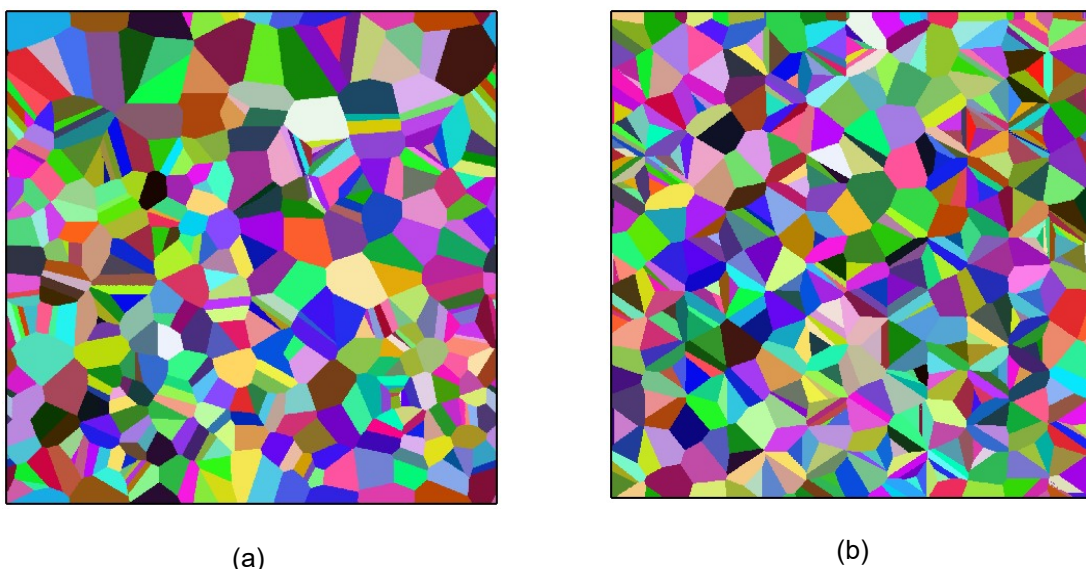


Figura 6.29: Comparação entre as microestruturas com 500 núcleos sorteados nos contornos da matriz inicial. (a) Poisson-Voronoi e (b) Matriz Hexagonal.

É possível ver na Figura 6.29 (a) que existem grãos maiores na parte superior da microestrutura e grãos menores na parte inferior. Isso deve-se, provavelmente ao sorteio das posições iniciais desses núcleos da nova fase que cresceu nos contornos da tesselação de Voronoi. Já na Figura 6.29 (b) os grãos apresentam tamanhos mais uniformes. Apenas em algumas partes da na Figura 6.29 (b) é possível notar a formação de hexágonos, mas essa característica ainda não é predominante nessa microestrutura.

A Figura 6.30 ilustra a comparação entre as microestruturas com 100% de transformação do caso 2, com 1000 núcleos sorteados nos contornos tanto da Tesselação de Poisson-Voronoi quanto da Matriz Hexagonal.

Fonte: Autora

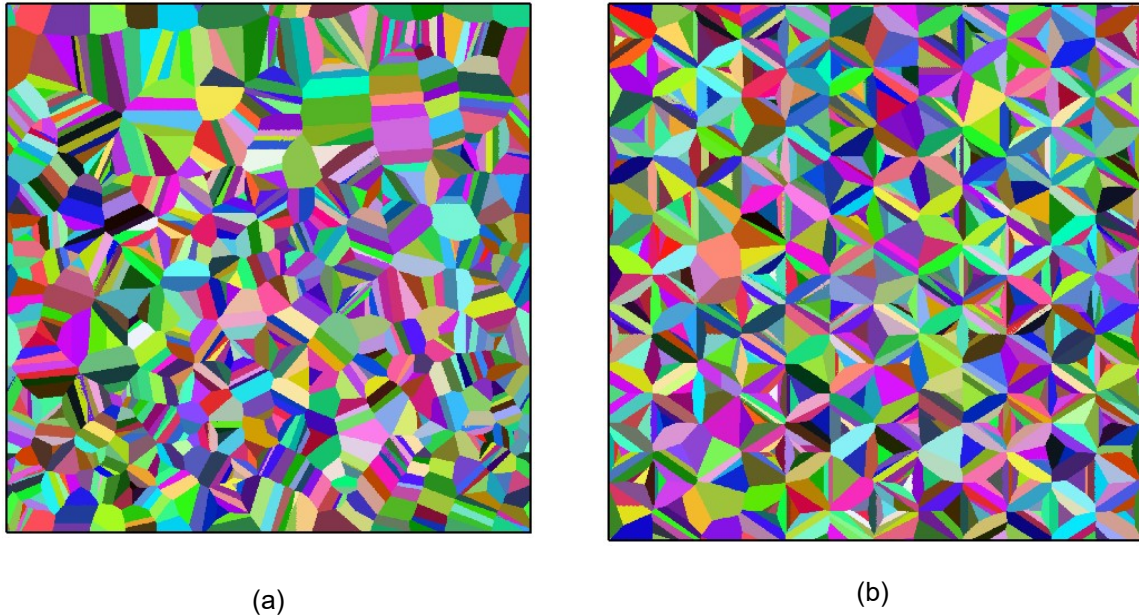


Figura 6.30: Comparação entre as microestruturas com 1000 núcleos sorteados nos contornos da matriz inicial. (a) Poisson-Voronoi e (b) Matriz Hexagonal

Na Figura 6.30 (a) pode-se notar que, de forma análoga ao caso 1, existem grãos maiores na parte superior da microestrutura e grãos menores na parte inferior. Esses grãos maiores sofreram menos como o “*impingement*”, pois menos núcleos foram sorteados na parte superior da tesselação, possibilitando o crescimento “livre” desses núcleos. Já na Figura 6.30 (b) os grãos apresentam tamanhos mais uniformes e no formato de “ripas”, em sua maioria. Na Figura 6.30 (b) é possível notar a formação de um padrão hexagonal em quase toda microestrutura.

A Figura 6.31 ilustra a comparação entre as microestruturas com 100% de transformação do caso 3, com 1500 núcleos sorteados nos contornos tanto da Tesselação de Poisson-Voronoi quanto da Matriz Hexagonal.

Fonte: Autora

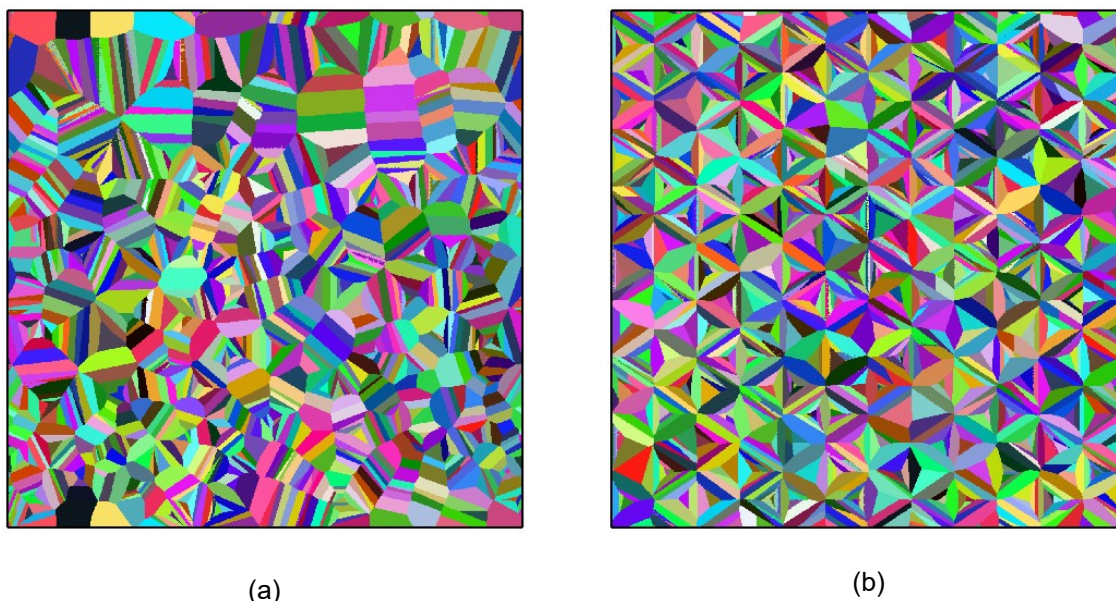


Figura 6.31: Comparação entre as microestruturas com 1500 núcleos sorteados nos contornos da matriz inicial. (a) Poisson-Voronoi e (b) Matriz Hexagonal

Já na Figura 6.31 (a) observa-se, também de forma análoga aos casos 1 e 2, que existem grãos maiores na parte superior da microestrutura e grãos menores na parte inferior. Porém, a maioria desses grãos, agora, também apresenta o formato de “ripas”, tanto para tesselações de Voronoi quanto para a Matriz Hexagonal, vistas na Figura 6.31 (a) e (b), respectivamente. Na Figura 6.31 (b) os grãos apresentam tamanhos mais uniformes, assim como para os casos anteriores. Na Figura 6.31 (b) é possível notar a formação de um padrão hexagonal em toda microestrutura.

A Figura 6.32 ilustra a comparação entre as microestruturas com 100% de transformação do caso 4, com 2000 núcleos sorteados nos contornos tanto da Tesselação de Poisson-Voronoi quanto da Matriz Hexagonal.

Fonte: Autora

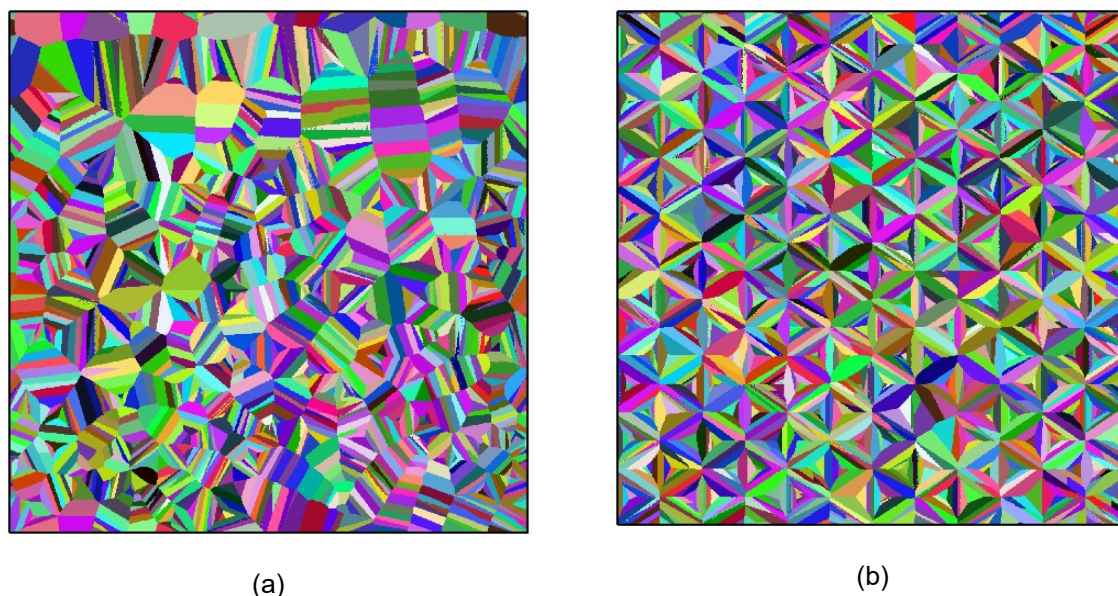


Figura 6.32: Comparação entre as microestruturas com 2000 núcleos sorteados nos contornos da matriz inicial. (a) Poisson-Voronoi e (b) Matriz Hexagonal

Como nos casos 1, 2, e 3, na Figura 6.32 (a) existem grãos maiores na parte superior da microestrutura e grãos menores na parte inferior. Novamente, a maioria desses grãos também apresenta o formato de “ripas”, tanto para tesselações de Voronoi quanto para a Matriz Hexagonal, vistas na Figura 6.32 (a) e (b), nessa ordem. Na Figura 6.32 (b) os grãos apresentam tamanhos mais uniformes, assim como para os casos anteriores. Na Figura 6.32 (b) é possível notar, também, a formação clara de um padrão hexagonal em toda microestrutura.

Esse padrão observado na Figura 6.32 deve-se ao fato de que os núcleos sofrem rapidamente com o “*impingement*” na direção das arestas tanto da Tesselação de Voronoi quanto da Matriz Hexagonal, uma vez que a nucleação nos contornos está quase saturada de núcleos, com isso a direção “livre” para crescimento acaba sendo na direção dos centros dos grãos das matrizes iniciais vistas na Figura 5.1e Figura 5.2.

A Figura 6.33 ilustra a comparação das áreas transformadas para os 4 casos de nucleação na Tesselação de Poisson-Voronoi e Matriz Hexagonal.

Como pode ser observado, as simulações apresentam uma curva cinética do tipo sigmoidal. As curvas estão um pouco distantes no caso 1, mas se aproximam

razoavelmente para os casos 2,3 e 4, ou seja com o aumento da quantidade de núcleos sorteados nos contornos.

Fonte: Autora

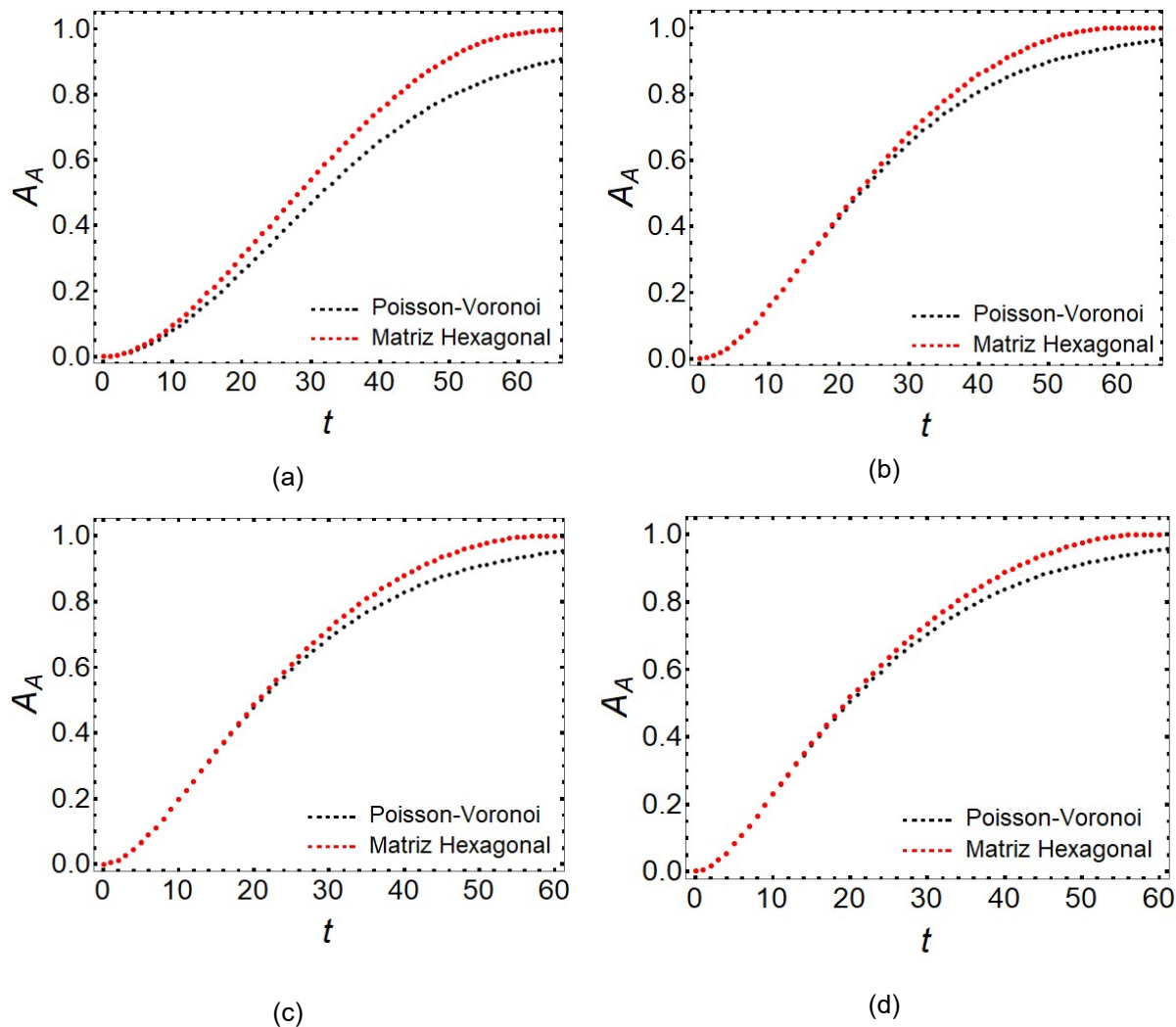


Figura 6.33: Comparação da fração de área transformada versus tempo das transformações nucleadas na Tesselação de Poisson-Voronoi e Matriz Hexagonal. (a) 500 núcleos, (b) 1000 núcleos, (c) 1500 núcleos e (d) 2000 núcleos.

A Figura 6.34 apresenta uma comparação entre as contiguidades para os 4 casos de pontos nucleados nos contornos da Matriz Hexagonal e Tesselação de Poisson-Voronoi.

Fonte: Autora

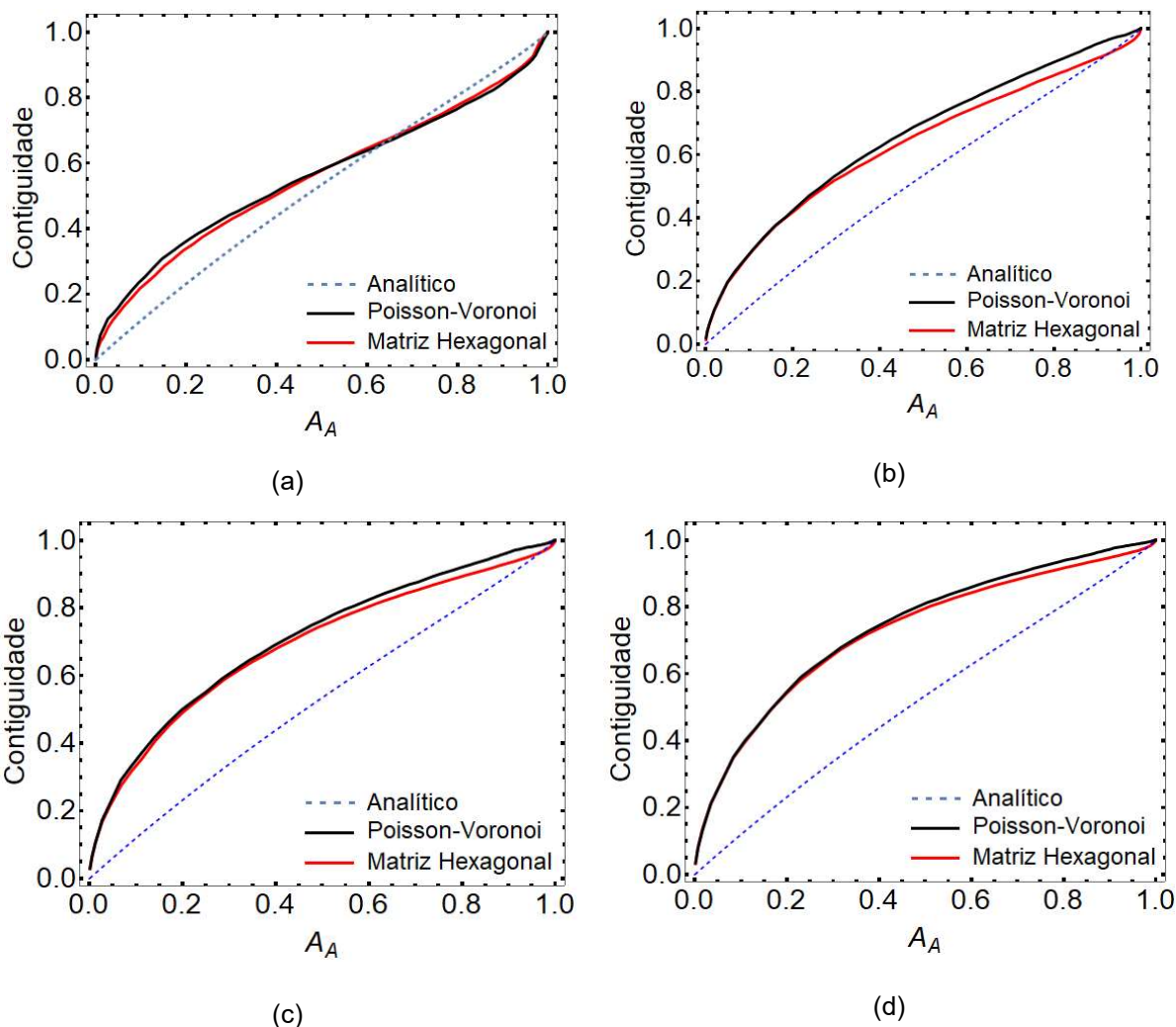


Figura 6.34: Comparação da contiguidade das transformações nucleadas na Tesselação de Poisson-Voronoi e Matriz Hexagonal. (a) 500 núcleos, (b) 1000 núcleos, (c) 1500 núcleos e (d) 2000 núcleos.

Assim como para o caso de comparação entre as frações de áreas transformadas, a comparação feita para contiguidade vista na Figura 6.34, acima, também apresenta boa concordância, entre si, para os 4 casos das nucleações nas arestas do polígono de Voronoi e da Matriz Hexagonal.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho duas representações foram utilizadas para descrever policristais 2D. Uma representação é a tesselação de Poisson-Voronoi. A outra é uma matriz de grãos hexagonais idênticos. A tesselação de Poisson-Voronoi é a microestrutura final quando a transformação se dá por saturação sítios. Já os hexágonos são uma representação bastante idealizada motivada por semelhança com uma rede de poliedros de Kelvin em 3D, utilizada em trabalhos anteriores[19]. Das simulações realizadas podemos retirar as seguintes conclusões:

- Como previsto por Cahn, uma nucleação nos vértices do polígono de Voronoi, pode ser considerada de caráter aleatório, de maneira que os dados simulados corroboram bem com a expressão analítica de JMAK (Equação (4)), como visto na Figura 6.2.
- A Equação(21) deduzida nesse trabalho para descrever a fração de área transformada em função do tempo, segundo o formalismo de Cahn, em 2-d se prova válida para nucleação em linhas aleatórias e linhas paralelas com distância aleatória, como visto na Figura 6.3.
- A Equação(21) descreve a fração de área transformada em função do tempo completamente para os casos das transformações nucleadas nos contornos da tesselação de Poisson-Voronoi, como pode ser visto nas Figuras Figura 6.5, Figura 6.8, Figura 6.11 e Figura 6.14. Nota-se, também que

quanto maior a quantidade de núcleos sorteados, melhor a concordância com a Equação(21).

- Já para a simulações das transformações nucleadas nos contornos da Matriz Hexagonal, a Equação(21) só apresenta boa concordância até 50% no caso 1, com 500 núcleos nas arestas. Para o caso 2, com 1000 núcleos nas arestas, a Equação(21) apresenta boa concordância até 60%. Enquanto que para os casos 3 e 4, com 1500 e 2000 núcleos nos contornos, respectivamente, a concordância da Equação(21) é apenas até 80% de fração de área transformada. Acredita-se que aumentando a quantidade de núcleos sorteados, essa concordância melhore.
- Apesar da sensível diferença entre as microestruturas com 100% de transformação, vistas nas Figuras 6.29, 6.30, 6.31 e 6.32, as cinéticas de transformação, vistas na Figura 6.33 não apresenta grande diferença para a mesma quantidade de núcleos sorteados nos contornos, nos 4 casos, das duas matrizes iniciais (Voronoi e Hexagonal). Até mesmo a contiguidade não apresenta tanta sensibilidade à matriz, com exceção do caso com menor número de núcleos (500 núcleos).

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

Baseados nos resultados obtidos pode-se dar as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- 1- Estudar transformações nucleadas nos contornos grãos utilizando uma representação que se aproxime mais da distribuição de tamanhos de grão real.
- 2- Estender o trabalho para transformações em 3-d num poliedro de Voronoi

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.W. Christian, The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Elsevier Science, 2002. <https://books.google.com.br/books?id=kiWjakQeUSAC>.
- [2] W.A. Johnson, R.F. Mehl, Reaction kinetics in processes of nucleation and growth, *Tranz AIME*. 135 (1939) 416. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9421-1>.
- [3] M. Avrami, Kinetics of phase change. I: General theory, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103–1112. <https://doi.org/10.1063/1.1750380>.
- [4] M. Avrami, Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212–224. <https://doi.org/10.1063/1.1750631>.
- [5] A.N. Kolmogorov, On the statistical theory of metal crystallization, *Isvetiia Acad. Nauk. SSSR-Seriia Mat.* 1 (1937) 335–359.
- [6] J.W. Cahn, The Time Cone Method for Nucleation and Growth Kinetics on a Finite Domain, *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.* 398 (1996) 425–437. <https://doi.org/10.1557/PROC-398-425>.
- [7] J.M. Rickman, W.S. Tong, K. Barmak, Impact of heterogeneous boundary nucleation on transformation kinetics and microstructure, *Acta Mater.* 45 (1997) 1153–1166. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00245-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00245-5).
- [8] J.W. Cahn, The kinetics of grain boundary nucleated reactions, *Acta Metall.* 4 (1956) 449–459. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(56\)90041-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(56)90041-4).
- [9] P.R. Rios, E. Villa, W.L.S. Assis, T.C.S. Ribeiro, Kinetics of transformations nucleated on random parallel planes: Analytical modelling and computer simulation, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 20 (2012).

- <https://doi.org/10.1088/0965-0393/20/3/035017>.
- [10] E. Villa, P.R. Rios, Transformation kinetics for nucleation on random planes and lines, *Image Anal. Stereol.* 30 (2011) 153–165. <https://doi.org/10.5566/ias.v30.p153-165>.
- [11] J.M. Sung Nok Chiu, Dietrich Stoyan, Wilfrid S. Kendall, *Stochastic Geometry and Its Applications*, 3rd ed, Wiley, Chichester-United Kingdom, 2013.
- [12] J.O. and F. Mücklich, *Statistical Analysis of Microstructures in Materials Science*, 1st ed, Wiley, New York, 2000.
- [13] J.W. Gibbs, *The collected works of J. Willard Gibbs. Volume I: Thermodynamics.*, Green and Co., New York, 1931.
- [14] J.W. Gibbs, *The collected works of J. Willard Gibbs. Volume II: Elementary principles in statistical mechanics.*, Green and Co., New York, 1931.
- [15] R.A. Vandermeer, B.B. Rath, Modeling recrystallization kinetics in a deformed iron single crystal, *Metall. Trans. A.* 20 (1989) 391–401. <https://doi.org/10.1007/BF02653918>.
- [16] E. Villa, P.R. Rios, Transformation kinetics for nucleus clusters, *Acta Mater.* 57 (2009) 3714–3724. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.014>.
- [17] P.R. Rios, R.W.K. Honeycombe, Effect of niobium on decomposition of austenite in 0.2C–10Cr steel, *Mater. Sci. Technol.* 8 (1992) 1057–1062. <https://doi.org/10.1179/026708392790170306>.
- [18] P.R. Rios, Nucleação nos contornos de grão segundo J. W. Cahn - Parte I, Youtube. (2018). <https://www.youtube.com/watch?v=HwgceSgPX6k&list=PL9LihUFIQZbyM-gNmNFQRdWd5PskAf5LE&index=4&t=0s> (accessed December 15, 2019).
- [19] G.D. da Fonseca, A.L.M. Alves, M.F.B. da Costa, M.S. Lyrio, W.L. da S. Assis, P.R. Rios, Modeling and simulation of nucleation and growth transformations with nucleation on interfaces of kelvin polihedra network, *Mater. Sci. Forum.* 930 MSF (2018) 299–304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.930.299>.
- [20] E.A.E.J.M. Jäggle, The kinetics of grain-boundary nucleated phase transformations : Simulations and modelling, *Acta Mater.* 59 (2011) 5775–5786.

- <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.05.054>.
- [21] P.R. Rios, E. Villa, Transformation kinetics for inhomogeneous nucleation, *Acta Mater.* 57 (2009) 1199–1208. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.11.003>.
- [22] C.H. Rycroft, VORO ++ : A three-dimensional Voronoi cell library in C ++, 041111 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.3215722>.
- [23] P.R. Rios, R.B. Godiksen, S. Schmidt, D. Juul Jensen, R.A. Vandermeer, Analytical expression for the evolution of interfacial area density between transformed grains during nucleation and growth transformations, *Scr. Mater.* 54 (2006) 1509–1513. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.12.037>.
- [24] R.A. Vandermeer, Microstructural descriptors and the effects of nuclei clustering on recrystallization path kinetics, *Acta Mater.* 53 (2005) 1449–1457. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.10.054>.
- [25] H.S. Ventura, A.L.M. Alves, W.L.S. Assis, E. Villa, P.R. Rios, Influence of an exclusion radius around each nucleus on the microstructure and transformation kinetics, *Materialia.* 2 (2018) 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.07.009>.
- [26] D. Zöllner, P. Streitenberger, P.R. Rios, Shedding some light on the early grain growth regime: About the effect of the initial microstructure on normal grain growth, *Comput. Mater. Sci.* 113 (2016) 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.11.022>.