

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
POLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA**

**Estudo de Transformações de Fase com
Nucleação em Clusters Esféricos via Método do
Cone Causal**

Nathan Fernandes Ignácio

Orientador: Prof. Wesley Luiz da Silva Assis

VOLTA REDONDA

2020

Universidade Federal Fluminense - UFF

Polo Universitário de Volta Redonda

Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda

Nathan Fernandes Ignácio

Dissertação

**Estudo de Transformações de Fase com Nucleação em
Clusters Esféricos via Método do Cone Causal**

Volta Redonda

Agosto de 2020

Nathan Fernandes Ignácio

Dissertação

Estudo de Transformações de Fase com Nucleação em Clusters Esféricos via Método do Cone Causal

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação
em engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Wesley Luiz da Silva Assis

Volta Redonda
Agosto de 2020



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

Ata da sessão de julgamento da Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Área de Concentração em **Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos** do aluno **Nathan Fernandes Ignácio**, realizada em **07/08/2020**.

Ao sétimo dia do mês de Agosto do ano dois mil e vinte às 14:00 horas, por videoconferência, reuniu-se a Comissão Examinadora designada na forma regimental pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, para julgar a **Dissertação**, orientada pelo professor **Wesley Luiz da Silva Assis**, apresentada pelo aluno Nathan Fernandes Ignácio, sob o Título: **“Estudo de Transformações de Fase com Nucleação em Clusters Esféricos via Método do Cone Causal”**, requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Aberta a sessão pública, o aluno expôs o conteúdo de seu trabalho. Em seguida, foi arguido oralmente pelos membros da banca, que após deliberação concluiu pela **APROVAÇÃO** do aluno. De acordo com o Regulamento Geral dos Cursos de Pós-Graduação desta Universidade, foi lavrada a presente Ata que, após lida e julgada conforme, vai assinada pelos membros presentes.

SUGESTÕES E/OU CONDIÇÕES E PRAZO DA COMISSÃO EXAMINADORA:

Wesley Luiz da Silva Assis, D.Sc. (UFF - Orientador – Presidente da Banca) CPF 053.694.627-20

Paulo Rangel Rios, Ph.D. (UFF) CPF 388477877-34

Tiago Brandão Costa, D.Sc. (UBM) CPF 054.351.827-27

Aos meus pais e irmãos.

Agradecimentos

A Deus, por Sua constante presença em minha vida, sempre me guiando em Seu caminho. À Sua Santa Igreja, por me acolher e nutrir em seu seio. À Santíssima Virgem e a São José, pelo seu sim ao plano salvífico de Deus. A todos os anjos e santos, por sua constante intercessão.

Aos meus pais, Daniel e Gorethe, pelo incondicional amor e ininterrupto suporte. Aos meus irmãos, pelo sempre constante incentivo. A toda minha família, pelas orações e pelo apoio que sempre me concederam.

Aos meus amigos, por sempre partilharem de minhas alegrias e tristezas, em especial àqueles que conheci graças ao Ministério Universidades Renovadas. Aos colegas e companheiros de estudo, pela companhia e auxílio nas horas de estudo; em especial aos meus colegas no núcleo de modelamento microestrutural.

Aos meus professores, em especial ao meu orientador, Wesley Luiz da Silva Assis, por toda dedicação ao ensino demonstrada no decorrer de minha vida acadêmica. A eles, minha eterna gratidão por tudo que me ensinaram.

“Gáudens gaudébo in Dómino, et exsultábit ánima
méa in Déo méo: quia índuit me vestiméntis salútis,
et induménto justítiae circúmdedit me, quiasi spónsam
ornátam monílibus síis. ”

Introíto da missa da Imaculada Conceição,
Isaías,61:10

Lista de ilustrações

Figura 1 – Nucleação não homogênea, extraído de [28]	29
Figura 2 – Exemplificação da condição de contorno periódica para crescimento de grãos.	30
Figura 3 – Fração volumétrica em função do tempo, extraído de [44]	33
Figura 4 – Área superficial em função do tempo, extraído de [44].	34
Figura 5 – Caminho microestrutural, extraído de [44].	35
Figura 6 – Cluster de acidentes de trânsito em Metro Vancouver, British Columbia, Canada, extraído de [12]	36
Figura 7 – Cluster de grãos recristalizados em grãos altamente deformados de tântalo, extraído de [11]	36
Figura 8 – Cinética de transformação de fase para nucleação em cluster, extraído de [19]	37
Figura 9 – Distribuição de tamanho de grão, extraído de [19]	38
Figura 10 – Comparação entre a nucleação homogênea e a em cluster em \mathbb{R}^2 , adaptado de [11].	39
Figura 11 – Nucleação em cluster e nucleação em partículas em aço inoxidável contendo Nb, extraído de [11]	41
Figura 12 – Contiguidade versus fração volumétrica, para recristalização de alumínio comercial deformado a frio, extraído de [10].	45
Figura 13 – Esquematização do método do cone causal em duas dimensões, em sucessivas iterações temporais para um mesmo ponto, extraído de [22]	46
Figura 14 – Exemplificação da condição de contorno periódica para crescimento de grãos.	49
Figura 15 – Exemplificação da condição de contorno periódica para nucleação em cluster.	50
Figura 16 – Exemplificação do fenômeno de impingement de grãos.	51
Figura 17 – Exemplificação da sobreposição de clusters	52
Figura 18 – Exemplificação dos diferentes níveis de sobreposição de clusters.	54
Figura 19 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para fração volumétrica em função do tempo.	65
Figura 20 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para fração volumétrica linearizada.	66
Figura 21 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para área superficial em função do tempo.	66
Figura 22 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para caminho microestrutural.	67
Figura 23 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para fração volumétrica em função do tempo.	67
Figura 24 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para fração volumétrica linearizada.	68

Figura 25 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para área superficial em função do tempo.	68
Figura 26 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para caminho microestrutural.	68
Figura 27 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para fração volumétrica em função do tempo.	69
Figura 28 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para fração volumétrica linearizada.	69
Figura 29 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para área superficial em função do tempo.	70
Figura 30 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para caminho microestrutural.	70
Figura 31 – Distribuições de volume de grão para diferentes cenários de nucleação.	71
Figura 32 – Fração volumétrica em função do tempo.	72
Figura 33 – Fração volumétrica linearizada em função do tempo linearizado.	73
Figura 34 – Área superficial em função do tempo.	73
Figura 35 – Caminho microestrutural.	74
Figura 36 – Contiguidade em função da fração volumétrica.	74
Figura 37 – Intervalo de confiança para os resultados da nucleação homogênea.	75
Figura 38 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação homogênea e 1200 núcleos.	76
Figura 39 – Representação computacional das microestruturas finais das reações com nucleação homogênea com $N_n = 900$ e $N_n = 600$ núcleos.	77
Figura 40 – Distribuição de volume de grão para nucleação homogênea.	77
Figura 41 – Cinética de transformação de fase com nucleação em um único cluster na matriz, variando o número de núcleos.	80
Figura 42 – Representação gerada com auxílio computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em um único cluster com 1200 núcleos no centro da matriz.	81
Figura 43 – Representação computacional das microestruturas finais das reações com nucleação em um único cluster no centro da matriz com $N_n = 900$ e $N_n = 600$ núcleos.	82
Figura 44 – Distribuição de volume de grão para nucleação em um único cluster variando o número de núcleos.	82
Figura 45 – Cinética de transformação de fase com nucleação em um único cluster na matriz, variando o raio do cluster.	84
Figura 46 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em um único cluster de raio $R = 70$	85
Figura 47 – Representação computacional das microestruturas finais das reações com nucleação em um único cluster com raios de $R = 50$ e $R = 60$	86

Figura 48 – Distribuição de volume de grão para nucleação em um único cluster variando o raio do cluster.	87
Figura 49 – Cinética de transformação de fase de uma nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster.	88
Figura 50 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação com nucleação homogênea sobreposta à nucleação em um único cluster de raio $R = 50$	89
Figura 51 – Representação computacional das microestruturas finais das reações com nucleação homogênea sobreposta à nucleação em um único cluster de raio $R = 60$ e $R = 70$	90
Figura 52 – Distribuição de volume de grão para nucleação em um único cluster sobreposto à nucleação homogênea na matriz.	91
Figura 53 – Recorte das seções transversais da microestrutura da figura 42f.	92
Figura 54 – Recorte das seções transversais da microestrutura representada na figura 50f.	93
Figura 55 – Fração volumétrica em função do tempo.	95
Figura 56 – Fração volumétrica linearizada em função do tempo linearizado.	95
Figura 57 – Área superficial em função do tempo.	96
Figura 58 – Caminho microestrutural.	96
Figura 59 – Contiguidade em função da fração volumétrica.	97
Figura 60 – Intervalo de confiança para os resultados da nucleação em cluster variando o raio do cluster.	98
Figura 61 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em cluster com raio $R = 15$	98
Figura 62 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em cluster com raios de $R = 30$ e $R = 45$	100
Figura 63 – Distribuição de volume de grão para nucleação em cluster variando o raio do cluster.	100
Figura 64 – Fração volumétrica em função do tempo.	102
Figura 65 – Fração volumétrica linearizada em função do tempo linearizado.	102
Figura 66 – Área superficial em função do tempo.	103
Figura 67 – Caminho microestrutural.	104
Figura 68 – Contiguidade em função da fração volumétrica.	104
Figura 69 – Intervalo de confiança para os resultados da nucleação em cluster, variando o número de clusters.	105
Figura 70 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em cluster com número de cluster de $N_c = 30$	106

Figura 71 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em cluster com número de cluster de $N_c = 15$ e $N_c = 5$	107
Figura 72 – Distribuição de volume de grão para nucleação em cluster variando o número de clusters.	108
Figura 73 – Cinética de transformação de fase para nucleação em cluster sem sobreposição.	110
Figura 74 – Distribuição do volume de grão para nucleação em cluster sem sobreposição.	110
Figura 75 – Recorte das seções transversais da microestrutura da figura 61.	111
Figura 76 – Recorte das seções transversais da microestrutura da figura 61, distinguindo os clusters.	112
Figura 77 – Fração volumétrica em função do tempo.	115
Figura 78 – Fração volumétrica linearizada em função do tempo linearizado.	115
Figura 79 – Área superficial em função do tempo.	116
Figura 80 – Caminho microestrutural.	116
Figura 81 – Contiguidade em função da fração volumétrica.	117
Figura 82 – Intervalo de confiança para os resultados da nucleação sobreposta variando o raio do cluster.	118
Figura 83 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster com raio de $R = 15$	119
Figura 84 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster com raios de $R = 30$ e $R = 45$	120
Figura 85 – Distribuições de volume de grão para nucleação sobreposta variando o raio do cluster.	121
Figura 86 – Fração volumétrica em função do tempo.	122
Figura 87 – Fração volumétrica linearizada em função do tempo linearizado.	123
Figura 88 – Área superficial em função do tempo.	123
Figura 89 – Caminho microestrutural.	124
Figura 90 – Contiguidade em função da fração volumétrica.	124
Figura 91 – Intervalo de confiança para os resultados da nucleação sobreposta variando o número de clusters.. . . .	125
Figura 92 – Representação gerada com auxílio computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster com número de clusters de $N_c = 30$	126
Figura 93 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster com número de cluster de $N_c = 15$ e $N_c = 5$	128

Figura 94 – Distribuições de volume de grão para nucleação sobreposta variando o número de clusters.	129
Figura 95 – Recorte das seções transversais da microestrutura da figura 83.	130
Figura 96 – Recorte das seções transversais da microestrutura da figura 83, distinguindo os clusters.	131

Lista de tabelas

Tabela 1 – Números de núcleos escolhidos e volume médio esperado.	58
Tabela 2 – Parâmetros de entrada para nucleação homogênea.	58
Tabela 3 – Parâmetros para nucleação em um único cluster, variando número de núcleos.	59
Tabela 4 – Parâmetros para nucleação em um único cluster, variando do raio do cluster.	59
Tabela 5 – Parâmetros para nucleação homogênea sobreposta à em um único cluster. .	60
Tabela 6 – Parâmetros para nucleação em cluster, variando o raio dos clusters.	60
Tabela 7 – Parâmetros para nucleação em cluster, variando o número de clusters.	60
Tabela 8 – Parâmetros para nucleação sobreposta, variando o raio dos clusters.	61
Tabela 9 – Parâmetros para nucleação sobreposta, variando o número de clusters. . . .	61
Tabela 10 – Parâmetros para nucleação em cluster sem sobreposição.	61
Tabela 11 – Volume médio do grão para nucleação homogênea.	78
Tabela 12 – Volume médio do grão em um único cluster variando o número de núcleos. .	83
Tabela 13 – Volume médio do grão para nucleação em um único cluster variando o raio do cluster, com $N_n = 1200$ núcleos.	87
Tabela 14 – Volume médio do grão para nucleação em um único cluster sobreposto à nucleação homogênea, com $N_n = 1200$ núcleos.	91
Tabela 15 – Volume médio do grão para nucleação em cluster variando o raio do cluster.	101
Tabela 16 – Volume médio do grão para nucleação em cluster variando o número de clusters.	109
Tabela 17 – Fração volumétrica dos clusters.	109
Tabela 18 – Volume médio do grão para nucleação em cluster sobreposta à nucleação homogênea, variando o raio do cluster	121
Tabela 19 – Volume médio do grão para nucleação em cluster sobreposta à nucleação homogênea, variando o número de clusters.	129

Lista de Quadros

Quadro 1 – Simulações para comparação dos resultados para cinética de transformação de fase em um único cluster isolado.	62
Quadro 2 – Parâmetros de entrada para simulações para validação do histograma de distribuição de volume.	62
Quadro 3 – Organização das validações de modelo em capítulos.	63
Quadro 4 – Organização dos resultados em capítulos e seções.	63

Lista de símbolos

α	Fase da matriz.
β	Nova fase gerada na matriz α .
β_i	Diferentes fases i originadas em uma matriz α .
β_1	Uma nova fase originada na matriz α .
β_2	Uma nova fase originada na matriz α , distinta de β_1 .
t	Tempo.
G	Velocidade de crescimento da nova fase.
K	Constante de forma de partículas.
m	Constante de Avrami.
N_V	Número de núcleos por unidade de volume
I_V	Taxa de nucleação por unidade de volume.
V_V	Fração volumétrica transformada em função do tempo.
V_E	Volume estendido em função do tempo.
S_V	Área superficial por unidade de volume em função do tempo.
SE	Área superficial estendida por unidade de volume em função do tempo.
n	Número inteiro qualquer.
X_i	Sequência de n pontos X .
\mathbb{R}^d	Conjunto dos números reais em d dimensões.
Φ	Sequência finita de pontos aleatórios localizados em \mathbb{R}^d .
A	Região de tamanho constante em \mathbb{R}^d .
$\Phi(A)$	Sequência finita de pontos aleatórios localizados em A .
$\mathbb{E}(\Phi(A))$	Número médio de pontos X_i em A .
$\Lambda(A) :$	Número médio de pontos X_i em qualquer região A de \mathbb{R}^d .
k	Número qualquer e exato de núcleos.

\mathbb{P}	Probabilidade de um evento ocorrer.
λ	Densidade de Λ , chamada de intensidade do processo de ponto Φ .
λ_P	Intensidade do ponto de Poisson homogêneo pai; equivale ao número médio de clusters por unidade de volume.
λ_c	Intensidade do ponto de Poisson homogêneo filho; equivale ao número médio de núcleos por cluster por unidade de volume.
λ_Φ	Intensidade do processo de cluster de Matérn.
R	Raio do cluster.
N_c	Número de clusters na matriz.
N_n	Número de núcleos na matriz.
N_n^C	Número de núcleos na matriz na fase em cluster.
N_n^H	Número de núcleos na matriz na fase homogênea.
n_C	Número médio de núcleos por cluster.
a	Variável auxiliar.
$g(a)$	Função auxiliar.
$h(a)$	Função auxiliar.
V_V^C	Fração volumétrica dos clusters.
Φ_i	Distintos processos de ponto.
V_V^i	Fração volumétrica para cada tipo de nucleação i presente na matriz.
S_{Vi}	Área superficial para cada tipo de nucleação i presente na matriz.
t_{is}	Tempo de início da nucleação i .
\tilde{V}_{Vi} $t = 0.$	Fração volumétrica associada à reação i considerando seu início em $t = 0$.
\tilde{S}_{Vi} $t = 0.$	Área superficial associada à reação i considerando seu início em $t = 0$.
$\mathbf{1}_{[t_{is}, \infty)}(t)$	Função indicadora.
C_β	Contiguidade.

$S_{V\beta}$	Área entre duas superfícies transformadas adjacentes.
$S_{V\beta F}$	Área superficial entre as regiões transformadas ao final da reação.
C	Constante para cálculo do valor aproximado para contiguidade.
q	Constante para cálculo do valor aproximado para contiguidade.
R_C	Raio da esfera do cone causal.
σ	Desvio padrão.
θ	Grandeza de interesse.
\bar{t}	Tempo médio de reação.
N	Número de simulações.
s	Desvio padrão amostral.
V	Volume dos grãos.
\bar{V}	Volume médio dos grãos calculado.
V_{med}	Estimativa para Volume médio dos grãos.
V_{matrix}	Volume da matriz.
D_{med}	Diâmetro médio dos grãos

Lista de abreviaturas e siglas

<i>1D</i>	Espaço unidimensional.
<i>2D</i>	Espaço bidimensional.
<i>3D</i>	Espaço tridimensional.
<i>IC</i>	Intervalo de confiança.
<i>EP</i>	Erro padrão.

Sumário

	Resumo	22
	Abstract	22
1	INTRODUÇÃO	24
2	OBJETIVOS	27
2.1	Objetivos específicos	27
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
3.1	Transformação de fase por nucleação e crescimento	28
3.2	A cinética formal	31
3.3	Transformação de fase com nucleação em cluster	35
3.4	Modelo de Villa & Rios para nucleação em cluster	38
3.5	Modelo de Rios & Villa para reações simultâneas e sequências	42
3.6	Contiguidade: detectar a não-aleatoriedade da nucleação	43
3.7	Lei de crescimento: cone causal	44
4	METODOLOGIA	47
4.1	Funcionamento do modelo	47
4.2	Condição de contorno periódica	48
4.3	Impingment dos grãos	50
4.4	Sobreposição de clusters	51
4.5	Cálculo da média das informações sobre a cinética do processo evolutivo	52
4.6	Cálculo do intervalo de confiança dos resultados	54
4.7	Apresentação dos resultados a partir do <i>Mathematica</i>	55
4.8	Apresentação das microestruturas a partir do <i>TecPlot</i>	56
4.9	Metodologia e parâmetros de simulação	56
4.9.1	Método para escolha do número de núcleos nas simulações	57
4.9.2	Parâmetros para nucleação homogênea	58
4.9.3	Parâmetros para nucleação em um único cluster localizado no centro da matriz	59
4.9.4	Parâmetros para nucleação de uma fase homogênea sobreposta à de um único cluster localizado no centro da matriz	59
4.9.5	Parâmetros para nucleação em cluster	60
4.9.6	Parâmetros para investigação da influência da nucleação de uma fase homogênea sobreposta à nucleação em cluster	60
4.9.7	Nucleação em clusters sem sobreposição	61
4.9.8	Parâmetros para outros tipos de nucleação	62

4.10	Organização dos resultados	63
5	COMPARAÇÃO DAS FORMAS DE CÁLCULO DA MÉDIA	65
5.1	Comparação através da nucleação homogênea	65
5.2	Comparação através da nucleação em cluster variando o raio do cluster .	67
5.3	Comparação através da nucleação em cluster variando o número de clusters	69
5.4	Conclusão sobre o cálculo da média	70
6	VALIDAÇÃO DO CÁLCULO DA DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE GRÃO	71
7	RESULTADOS PARA NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA	72
7.1	Resultados para cinética de transformação de fase	72
7.2	Erros estatísticos na cinética de transformação de fase	75
7.3	Representações das microestruturas	76
7.4	Resultados para tamanho de grão	77
8	RESULTADOS PARA CLUSTERS ISOLADOS	79
8.1	Nucleação em um único cluster variando o número de núcleos	79
8.1.1	Resultados para cinética de transformação de fase	79
8.1.2	Representações das microestruturas	80
8.1.3	Resultados para tamanho de grão	82
8.2	Nucleação em um único cluster variando o raio do cluster	83
8.2.1	Resultados para cinética de transformação de fase	83
8.2.2	Representações das microestruturas	85
8.2.3	Resultados para tamanho de grão	86
8.3	Nucleação homogênea sobreposta à nucleação em um único cluster . . .	87
8.3.1	Resultados para cinética de transformação de fase	88
8.3.2	Representações das microestruturas	89
8.3.3	Resultados para tamanho de grão	90
8.4	Seções transversais	91
9	RESULTADOS PARA NUCLEAÇÃO EM CLUSTER	94
9.1	Nucleação em cluster variando o raio do cluster	94
9.1.1	Resultados para cinética de transformação de fase	94
9.1.2	Erros estatísticos na cinética de transformação de fase	97
9.1.3	Representações das microestruturas	98
9.1.4	Resultados para tamanho de grão	100
9.2	Nucleação em cluster variando o número de clusters	101
9.2.1	Resultados para cinética de transformação de fase	101
9.2.2	Erros estatísticos na cinética de transformação de fase	105
9.2.3	Representações das microestruturas	106

9.2.4	Resultados para tamanho de grão	108
9.3	Nucleação em cluster sem sobreposição de clusters	109
9.4	Seções transversais	111
10	RESULTADOS PARA NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA SOBREPOSTA À	
	NUCLEAÇÃO EM CLUSTER	114
10.1	Nucleação sobreposta variando o raio do cluster	114
10.1.1	Resultados para cinética de transformação de fase	114
10.1.2	Erros estatísticos na cinética de transformação de fase	117
10.1.3	Representações das microestruturas	118
10.1.4	Resultados para tamanho de grão	120
10.2	Nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster variando o	
	número de clusters	121
10.2.1	Resultados para cinética de transformação de fase	122
10.2.2	Erros estatísticos na cinética de transformação de fase	125
10.2.3	Representações das microestruturas	126
10.2.4	Resultados para tamanho de grão	128
10.3	Seções transversais	129
11	DISCUSSÕES GERAIS	132
12	CONCLUSÕES	135
13	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	136
	REFERÊNCIAS	137
	APÊNDICE — TRABALHOS E RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS	
	DE CONGRESSOS	141

Resumo

Até alguns anos atrás, ao estudar-se a cinética de transformação de fase, era comum supor-se que os núcleos se distribuíam aleatoriamente no espaço. Recentemente, porém, as pesquisas em transformação de fase ganharam novos horizontes devido a uma série de trabalhos que apresentaram modelos analiticamente exatos para situações nas quais a nucleação ocorre de forma não homogênea no espaço. Um desses modelos foi desenvolvido por Villa & Rios para o estudo de clusters, cuja cinética de transformação de fase sólido-sólido diverge consideravelmente daquela inicialmente prevista pelo modelo JMAK. Nesse tipo de nucleação, os núcleos não estão homogêneamente dispersos na matriz, mas sim concentrados em regiões preferenciais chamadas clusters. Esse tipo de nucleação possui três parâmetros principais: Número de núcleos, número de clusters e raio do cluster. Nesse trabalho, utilizando um modelo estocástico baseado na teoria do Cone Causal, foi criado um modelo computacional para simular reações de transformação de fase por nucleação e crescimento que ocorrem especificamente em forma de clusters esféricos a fim de investigar o efeito da variação dos parâmetros da nucleação. Ao fim da simulação computacional é possível obter várias informações de cinética do processo evolutivo microestrutural, tais como: fração volumétrica em função do tempo, área superficial em função do tempo, contiguidade, velocidade de crescimento, dentre outras. Para lidar com a variação estatística intrínseca aos modelos estocásticos, cada simulação foi repetida 50 vezes, de modo a obter-se um resultado médio para cada *input data*. O intervalo de confiança de cada cenário também foi analisado. Os resultados foram comparados com as equações da metodologia analiticamente exata de Villa & Rios. A partir dessa comparação, é possível verificar que o modelo analítico corrobora bem com os resultados numéricos para uma determinada faixa de parâmetros. Como resultados principais tem-se que a cinética da reação de transformação de fase depende significativamente dos parâmetros da nucleação. Outro fato observado é que a microestrutura gerada possui características próprias e os resultados podem ser interpretados de maneira errônea se a presença dos clusters não for propriamente detectada.

Palavra-chave: Microestrutura 3D; Transformação de Fase; Nucleação em cluster; Recristalização; Simulação Numérica;

Abstract

Up to a few years ago, when studying the kinetics of phase transformation, it was assumed that nuclei were randomly distributed in space. Recently, however, the studies on phase transformation have acquired new perspectives due to a series of works that presented analytically exact models for situations in which nucleation does not occur homogeneously in space. One of those models was developed by Villa & Rios for the study of clusters whose kinetics of solid-solid phase transformation differs considerably from that initially predicted by JMAK model. In this type of nucleation, the nuclei are not homogeneously distributed in the matrix, but concentrated in preferential areas called clusters. This type of nucleation has three main parameters: Nuclei's number, clusters' number and clusters' radius. In the present work, using a stochastic model based on the Causal Cone theory, a computational model was developed to model phase transformation's reactions by nucleation and growth that occur specifically in the form of spherical clusters to investigate the effect of variation of the nucleation parameters. At the end of the computational simulation it is possible to obtain several kinetic information from the microstructural evolution process, such as: volumetric fraction as a function of time, surface area as a function of time, contiguity, growth velocity, among others. To deal with the statistical variation intrinsic to the stochastic models, each simulation was repeated 50 times, to obtain an average result for each input data. The confidence interval of each scenario was also analyzed. The results were compared with the equations of the analytically exact model of Villa & Rios. From this comparison, it is possible to verify that the analytical model corroborates well with the numerical results for a certain range of parameters. As main results it is shown that the kinetics of the phase transformation reaction depends significantly on the nucleation parameters. Another fact observed is that the generated microstructure has its own characteristics and the results can be misinterpreted if the presence of the clusters is not properly detected.

Keyword: 3D Microstructure; Phase Transformation; Cluster Nucleation; Recrystallization; Numerical Simulation.

1 Introdução

Um material metálico pode passar por diversas transformações em sua microestrutura, conhecidas como transformação de fase. O comportamento do material, sob certas condições, pode variar de acordo com a fase que ele apresenta em sua microestrutura. Devido a isso, o estudo de como ocorrem essas reações de transformação de fase são de grande interesse no campo da metalurgia. Essas reações podem ocorrer por um processo conhecido como nucleação e crescimento.

Baseado nesse mecanismo, Kolmogorov [1], Johnson e Mehl [2] e Avrami [3–5], desenvolveram um modelo analítico para modelar reações de transformação de fase que ficou conhecido como modelo de JMAK. A formulação deste modelo assume que os núcleos da nova fase estão homogêneamente dispersos no espaço, que por sua vez possui distribuição homogênea de energia para o crescimento das fases com formatos esféricos e velocidade constante. Esse modelo recebeu diversas complementações teóricas posteriores, como por exemplo de De Hoff [6] e Cahn & Hagel [7], o que o tornou bastante robusto. O modelo de JMAK é utilizado para modelar diversas situações comuns na metalurgia, inclusive em casos nos quais o conceito de nucleação e crescimento tem um significado puramente operacional, [8].

Um das principais condições supostas pelo modelo de JMAK é que os núcleos da nova fase estejam distribuídos aleatoriamente dentro do material, porém em muitas situações reais, essa premissa não é válida, [8,9]. Por isso, alguns autores, insistem que é preciso comprovar a aleatoriedade da nucleação antes de se aplicar o modelo JMAK e propõem a contiguidade como ferramenta para tal fim, [10]. Uma das formas não-aleatórias na qual os núcleos podem surgir é a chamada nucleação em cluster, [11].

Cluster é um nome dado a um agrupamento de objetos e é um conceito interdisciplinar, utilizado em trabalhos sobre os mais diversos fenômenos, nas mais diversas disciplinas, [12]. Na metalurgia, em processos de recristalização, podem ocorrer clusters de partículas, [13], ou de poros, [14]. No contexto da física de nanopartículas também ocorrem clusters de átomos, [15] e [16]. Na neuroanatomia, foi detectado clusters de fibras nervosas, [17]. Na epidemiologia, que estuda a frequência e a distribuição de problemas de saúde em seres humanos, clusters são amplamente utilizados para determinar regiões críticas de doenças e acidentes, [12].

Nesse trabalho, cluster é o nome dado ao agrupamento de núcleos ou grãos da nova fase em determinadas regiões do espaço, no contexto de reações de transformação de fase, como visto por [18] e [19]. Esse agrupamento se deve, em geral, a algum gradiente de deformação e/ou temperatura presente no material. Um modelo analiticamente exato para estudar reações de transformação de fase com nucleação em cluster foi elaborado por Villa & Rios [11].

Motivado por todos esses fatores, desenvolveu-se nesse trabalho um modelo

computacional para simular especificamente reações de nucleação e crescimento que ocorrem na forma de cluster esféricos. Dessa forma, é possível estudar não só os parâmetros cinéticos da reação de transformação de fase, mas também é possível acompanhar a evolução microestrutural durante o processo, visualizando, a partir dos dados da reação simulada, a morfologia da microestrutura gerada pela reação de transformação de fase. Como resultados desse trabalho apresentam-se discussões sobre a influência que a variação nos parâmetros da nucleação em cluster provoca na cinética da transformação de fase e na microestrutura final. Também são resultados desse trabalho as distribuições de volume de grão e os intervalos de confiança dos resultados para cinética da transformação de fase dos casos simulados, assim como representações gráficas de microestruturas geradas por simulação computacional.

No capítulo 2 apresenta-se o objetivo geral desse trabalho, assim como os objetivos específicos. No capítulo 3 se têm uma revisão da bibliografia utilizada para embasar esse trabalho, na qual há uma breve exposição sobre os processos de nucleação e crescimento; a cinética formal desenvolvida por Kolmogorov, Johnson e Mehl e Avrami [1–5] é abordada; o modelo de Villa & Rios para nucleação em cluster é exposto, assim como o modelo de Rios & Villa para reações simultâneas e sequências também o é; uma breve exposição sobre a contiguidade como parâmetro para detectar a não aleatoriedade da distribuição de núcleos na matriz é realizada; e, por fim, a lei de crescimento do cone causal utilizada no modelo numérico desenvolvido é brevemente exposta.

No capítulo 4 vê-se como foi desenvolvido um modelo computacional escrito em código fonte aberto e linguagem *Fortran 2013* baseado na teoria do cone causal e na geometria estocástica para modelar reações de nucleação e crescimento que ocorrem especificamente em forma de clusters esféricos. O funcionamento do modelo é explicado, assim como a condição de contorno periódica utilizada é apresentada e uma breve discussão é feita sobre o impingment dos grãos e a sobreposição de clusters.

A variação estatística inerente aos modelos estocásticos foi abordada e investigada. Descobriu-se que o modelo computacional desenvolvido para nucleação em cluster possui uma variação estatística maior do que àquela do modelo para nucleação homogênea fato esse evidenciado pela maior amplitude do intervalo de confiança dos resultados. Atribuiu-se essa maior variação às próprias premissas do modelo para nucleação em cluster, na qual o número de núcleos e o número de clusters em cada simulação depende de um processo de ponto de Poisson.

Tentou-se abordar essa variação estatística através de duas novas formas de se calcular a média dos resultados para a cinética de transformação de fase vistas na seção. Especificamente, essas duas novas formas consideraram a variação entre os diferentes tempos de reação entre as simulações realizadas através do cálculo do tempo médio de reação; assim, uma das formas truncou o cálculo das médias no tempo média e outra realizou uma interpolação em um espaço normalizado utilizando esse valor do tempo médio para retornar os valores para um espaço não normalizado.

Também foi visto na metodologia como os intervalos de confiança com grau de confiança de 95% foram calculados a partir das médias das informações sobre a cinética do processo evolutivo.

No capítulo 5 são comparadas as diferentes formas de se realizar o cálculo das médias das informações sobre a cinética do processo de transformação de fase através de simulações com nucleação homogênea, com nucleação em cluster variando o raio dos clusters e com nucleação em cluster variando o número de clusters. Já a validação da metodologia de construção dos histogramas da distribuição estatística do volume dos grãos normalizados pelo volume médio dos grãos é apresentada no capítulo 6.

No capítulo 7 são apresentados os resultados para a nucleação homogênea que incluem os resultados para a cinética de transformação de fase, comparados com os valores teóricos obtidos através das equação de JMAK; os intervalos de confiança associados à cinética; a apresentação das microestruturas geradas a partir de simulações computacionais e a distribuição de volume de grão.

No capítulo 8 vê-se os resultados para nucleação em um único cluster isolado nas quais é possível ver os resultados para a cinética de transformação de fase, as microestruturas geradas a partir de simulações computacionais dos casos simulados e as distribuições de tamanho de grão. Ainda são apresentadas seções transversais de alguns dos casos simulados nesse capítulo.

No capítulo 9 os resultados das simulações com nucleação em cluster variando o raio do cluster e variando o número de clusters são apresentados e comparados com àqueles obtidos através das equações analiticamente exatas de Villa & Rios; também são exibidos os intervalos de confiança associados a cada variável, as microestruturas geradas a partir das informações simuladas computacionalmente e as distribuições de tamanho de grão. Uma comparação entre os resultados da nucleação em cluster sem sobreposição com o modelo analítico de Villa & Rios também é realizada e, por fim, são apresentadas seções transversais de alguns dos casos simulados nesse capítulo.

No capítulo 10 são apresentados os resultados para nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster, variando o raio do cluster e o número de clusters, em ambas os casos os resultados são comparados com àqueles obtidos através das equações analiticamente exatas de Rios & Villa; também são exibidos os intervalos de confiança associados a cada variável, as microestruturas geradas a partir das informações simuladas computacionalmente e as distribuições de tamanho de grão. Por fim, seções transversais de alguns dos casos simulados nesse capítulo.

No capítulo 11 são feitas discussões gerais em relação aos resultados obtidos nesse trabalho. Já no capítulo 12 são feitas as considerações finais. E, por fim, no capítulo 13 são feitas as sugestões para trabalhos futuros, respectivamente.

2 Objetivos

O objetivo dessa dissertação é desenvolver um modelo computacional compatível com o modelo analiticamente exato para nucleação e crescimento em cluster esféricos proposto por Villa & Rios.

2.1 Objetivos específicos

1. Desenvolver um modelo computacional para simular reações de nucleação e crescimento em clusters esféricos.
2. Desenvolver um modelo computacional para simular reações de nucleação e crescimento em clusters esféricos sobrepostas a nucleação homogênea.
3. Paralelizar o código, de modo a reduzir o tempo de simulação.
4. Investigar qual a melhor forma de se obter a média dos resultados das simulações.
5. Analisar a variação estatística presente nos resultados do modelo numérico.
6. Investigar como a presença de clusters e a variação de seus parâmetros afeta a reação de nucleação e crescimento.
7. Investigar a cinética de crescimento em termos de parâmetros estereológicos.
8. Discutir o papel da contiguidade como parâmetro para detectar a não-aleatoriedade na reação de nucleação e crescimento.
9. Gerar e analisar representações computacionais das microestruturas das reações simuladas.
10. Analisar a distribuição do tamanho de grão dentro das microestruturas geradas.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Transformação de fase por nucleação e crescimento

Um material metálico pode passar por diversas transformações em sua microestrutura, conhecidas como transformações de fase, que ocorrem de modo a diminuir a sua energia interna e assim atingir um melhor equilíbrio termodinâmico. Essas transformações podem ser uma mudança de estado, uma mudança de fase dentro de um dos estados ou um rearranjo microestrutural dentro de uma fase. No estado sólido-sólido, o mecanismo pelo qual essas transformações geralmente ocorrem se chama nucleação e crescimento [20,21].

O estudo das transformações de fase constitui um campo de grande interesse na metalurgia e na ciência dos materiais, visto que as aplicações de um dado material dependem de suas propriedades e essas propriedades, por sua vez, dependem da organização microestrutural do material, ou seja, de suas fases.

Um processo de nucleação e crescimento é um processo dinâmico no qual núcleos de uma nova fase, β , surgem dentro de uma matriz, α , e cada núcleo gera um grão ou fase que cresce de acordo com alguma lei de crescimento determinada. O processo de nucleação pode ocorrer ao longo de toda a reação de transformação de fase, com uma taxa constante ou com dependência temporal, ou apenas no início da reação, no caso chamado saturação de sítios [22].

O processo de nucleação e crescimento divide-se em duas partes. A primeira é a nucleação, na qual os núcleos da nova fase surgem dentro da matriz. A segunda é o crescimento, que consiste na migração de uma interface interfásica, através da qual os átomos da fase α migram para a nova fase β [23].

Um efeito muito importante que ocorre durante o crescimento dos grãos ou fases é o *impingement*. Ele ocorre quando duas superfícies de dois grãos da nova fase β se encontram e impedem uma a outra de continuarem avançando. Quando todas as superfícies sofrem *impingement*, ou seja, são impedidas por outras superfícies de continuarem crescendo, pode-se dizer que a reação chegou ao fim [22].

Uma das formas de se classificar um processo de nucleação e crescimento diz respeito a forma como os núcleos da nova fase se distribuem dentro da matriz. Nesse sentido, a nucleação pode ser homogênea, quando os núcleos são aleatoriamente distribuídos no espaço, ou heterogênea, quando os núcleos seguem alguma forma de arranjo não aleatório no espaço, [22,24–27].

Um dos modelos mais utilizados para o modelamento das transformações por nucleação e crescimento foi proposto por Kolmogorov [1], Johnson e Mehl [2] e Avrami [3–5] na primeira metade do século XX. O modelo de JMAK, como ficou conhecido, é um modelo

de transformação de fase por nucleação e crescimento e que tem como uma de suas premissas a nucleação homogênea, ou seja, a suposição de que os núcleos da nova fase β estão aleatoriamente distribuídos dentro de uma matriz α .

Por diversas razões, porém, em um material real, os núcleos da nova fase não se distribuem de forma aleatória na matriz, mas, sim, em certos locais preferenciais, tais como contornos de grão ou regiões altamente deformadas. Em alguns casos, esses locais são até mesmo induzidos pelo processo de fabricação, no qual um gradiente de temperatura ou deformação é imposto ao material [8–10].

Na figura 1 vê-se um exemplo de uma microestrutura resultante de uma nucleação não homogênea, ou seja, não aleatória. Nesse caso, extraído de [28], a taxa de nucleação é maior em um lado da matriz do que no outro; assim um maior número de núcleos, e conseqüentemente de grãos, surge em uma dada região da matriz do que em outra.

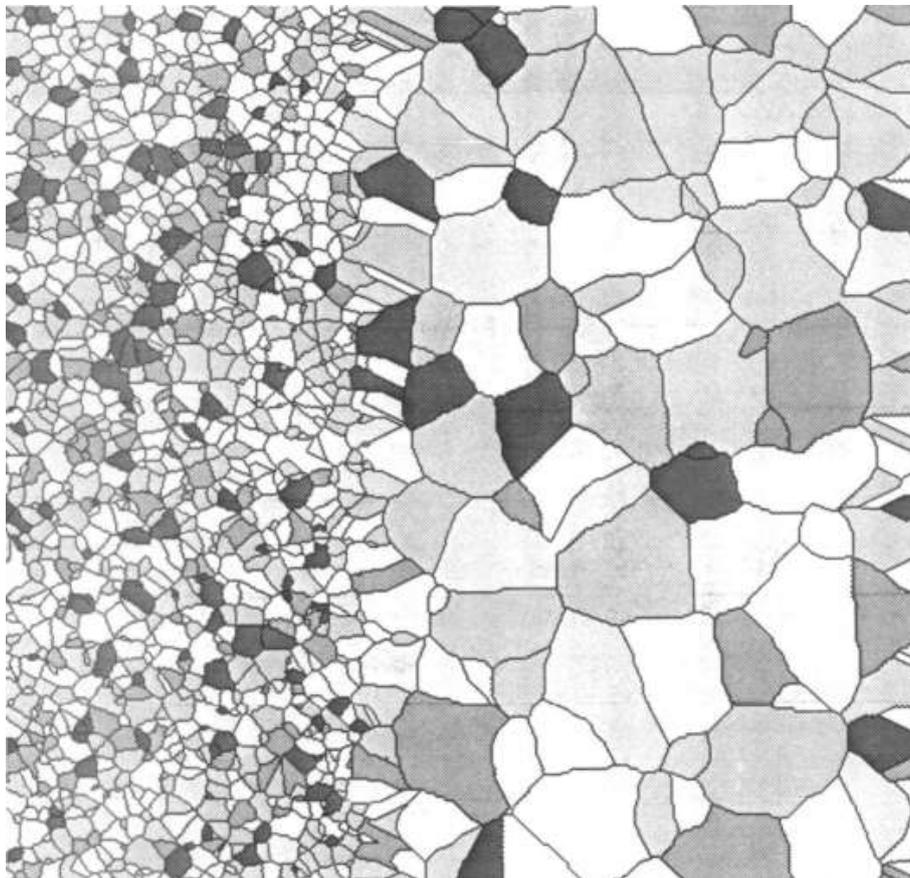


Figura 1 – Nucleação não homogênea, extraído de [28]

Nesses casos, nos quais a nucleação é heterogênea, a cinética de transformação de fase pode divergir significativamente dos resultados previstos pelo modelo de JMAK, [8]. Por isso, Vandermeer & Juul Jensen [10], dentre outros autores como [29, 30], questionam o uso da premissa de nucleação aleatória sem a apresentação da devida prova, e propõem a contigüidade como ferramenta para tal fim, e defendem a criação de modelos matemáticos para melhor estudar esses casos.

Recentemente, Rios & Villa, fazendo uso de desenvolvimentos recentes em um campo da matemática chamado de geometria estocástica [31–33] elaboraram uma série de modelos analiticamente exatos para situações nas quais a nucleação ocorre de forma heterogênea [8, 11, 34].

Alguns exemplos dessas diferentes formas de nucleação que não seguem a premissa de nucleação aleatória são: nucleação não-homogênea, na qual os núcleos da nova fase β surgem na matriz α segundo um gradiente de nucleação [8, 35]; nucleação em planos, na qual os núcleos da nova fase surgem em planos específicos da matriz [36]; nucleação nos contornos de grãos, na qual os núcleos da nova fase aparecem nos vértices, arestas e planos que separam um grão do outro [37–39]; nucleação periódica, na qual os núcleos da nova fase surgem de forma equidistante uns dos outros [24]; nucleação na interface de partículas e precipitados [40, 41]; e, como último exemplo, as reações de nucleação podem ser simultâneas ou sequências ou sobrepostas [34, 42].

Outro exemplo de uma nucleação não aleatória é aquela chamada de nucleação em cluster, na qual os núcleos da nova fase β surgem agrupados em uma região preferencial da matriz α , como por exemplo uma banda de deformação. Para modelar esse tipo de nucleação, Villa & Rios elaboram um modelo analítico para situações nas quais a nucleação ocorre na forma de clusters esféricos [11, 43].

Na figura 2 vê-se alguns exemplos dos diferentes tipos de nucleação mencionados nessa seção, a fim de facilitar a visualização das distintas distribuições espaciais dos núcleos da nova fase de acordo com o tipo de nucleação. Na figura 2a têm-se um exemplo de uma nucleação homogênea; na figura 2b vê-se uma nucleação não-homogênea com gradiente de nucleação; na figura 2c têm-se uma nucleação em planos paralelos; na figura 2d observa-se uma nucleação periódica; vê-se na figura 2e uma nucleação em cluster; e, por fim, na figura 2f vê-se uma nucleação homogênea sobreposta a uma nucleação em cluster.

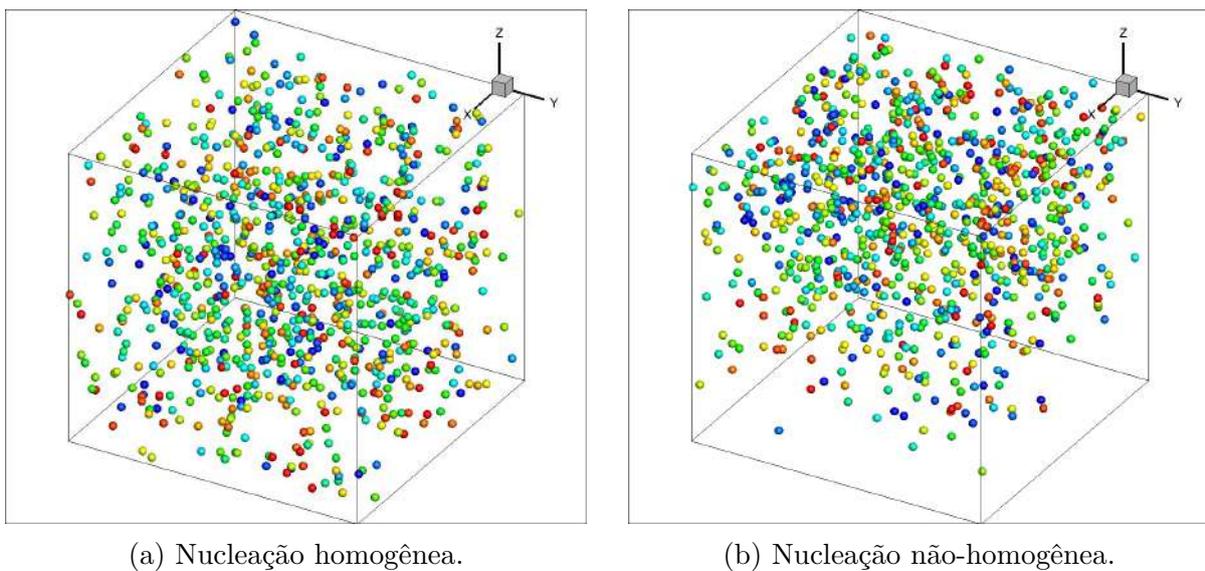


Figura 2 – Exemplificação da condição de contorno periódica para crescimento de grãos.

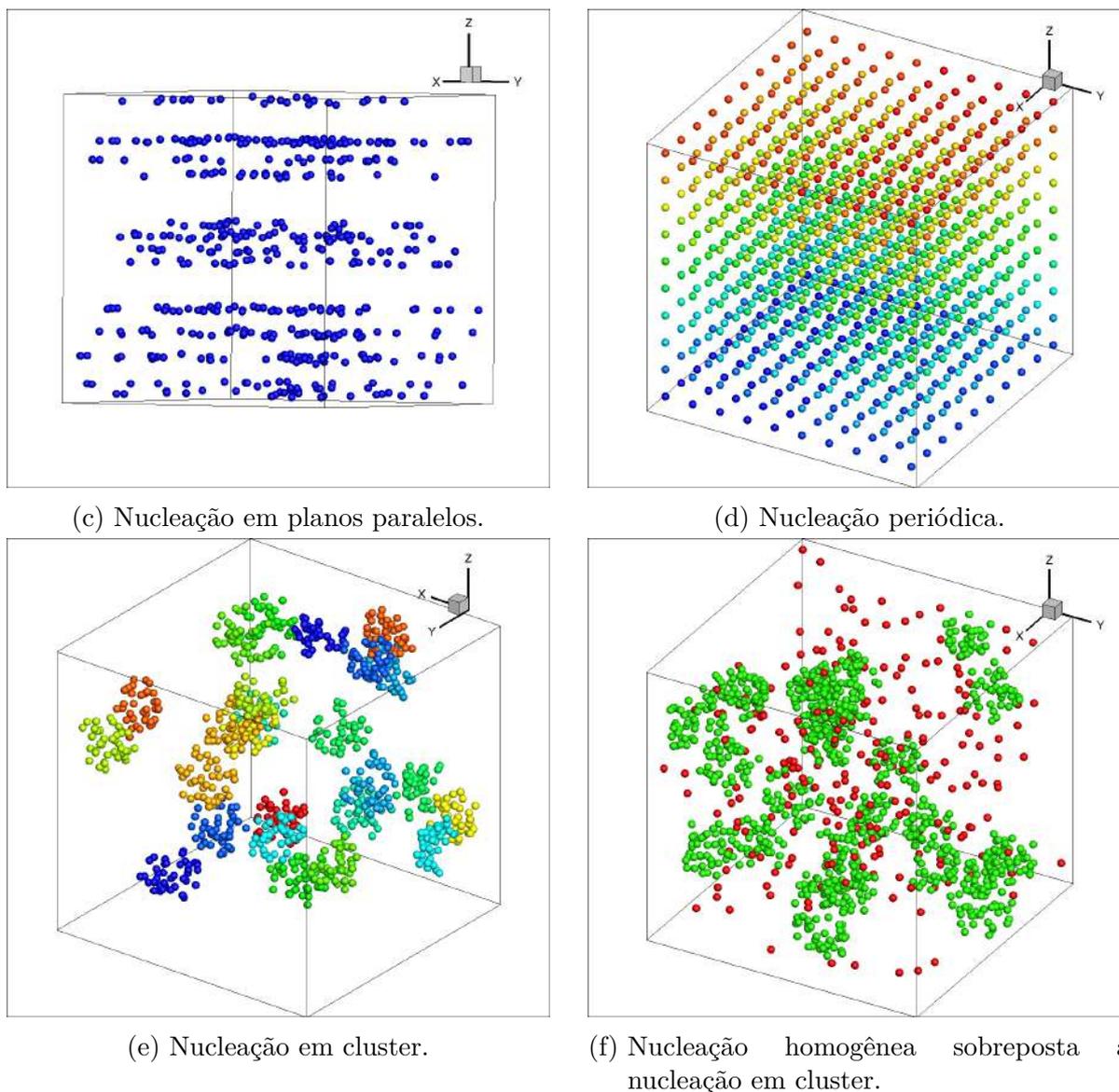


Figura 2 – Representação de alguns dos tipos de nucleação mencionados nessa seção, adaptado de [24].(cont.)

3.2 A cinética formal

Em meados do século XX, Kolmogorov [1], Johnson e Mehl [2] e Avrami [3–5], desenvolveram uma teoria, chamada JMAK, que, junto com suas posteriores extensões, possui numerosas aplicações dentro da metalurgia. Essa teoria considera a transformação que uma fase, α , em uma nova fase, β , por um processo conhecido como nucleação e crescimento. Um das principais premissas dessa teoria é que os núcleos da nova fase, β , estão distribuídos aleatoriamente dentro da fase α , [11].

O modelo de JMAK permite obter um parâmetro cinético global para medir a fração volumétrica transformada em função do tempo, V_V a partir do conceito do volume estendido, V_E . O volume estendido é aqui entendido como a soma dos volumes dos grãos transformados,

considerando que eles crescem sem impedimentos e interferências advindas de outras grãos, dividido pelo volume total da matriz.

Sabe-se que em uma situação real de crescimento de grão esses impedimentos e interferências ocorrem, e esse fenômeno é chamado em inglês de *impingment*. O modelo analítico de JMAK faz uso do V_E para lidar com o *impingment* dos grãos e relaciona o valor de V_E com o valor de V_V através da equação (3.1).

$$V_V = 1 - \exp\left(-V_E\right) \quad (3.1)$$

Outra forma na qual a equação (3.1) pode ser apresentada é através da equação (3.2), que geralmente é chamada de equação generalizada de JMAK. Nela, V_E é substituído por uma constante de forma de partículas, K , multiplicada pelo tempo, t , elevado a constante de Avrami, m [1].

$$V_V = 1 - \exp\left(-Kt^m\right) \quad (3.2)$$

As equações (3.1) e (3.2) podem ser rescritas para o caso de nucleação em sítios-saturados, ou seja, quando todos os núcleos surgem no mesmo instante de tempo, t ; com N_V núcleos por unidade de volume; e com a nova fase crescendo de forma esférica com velocidade constante igual a G . Desse modo, obtém-se a equação (3.3), que é uma das mais conhecidas expressões analíticas para nucleação homogênea [11].

$$V_V = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3}N_VG^3t^3\right) \quad (3.3)$$

É possível que a nucleação não ocorra com saturação de sítios, mas sim com uma taxa de nucleação por unidade de volume constante, I_V , de tal modo que a equação 3.3 deve ser reescrita como 3.4.

$$V_V = 1 - \exp\left(-\frac{\pi I_V G^3 t^4}{3}\right) \quad (3.4)$$

Segundo [8] essas duas equações 3.3 e 3.4 estão associadas ao trabalho inicial de Kolmogorov, Johnson e Mehl e Avrami.

Na figura 3 vê-se um exemplo da curva para fração volumétrica em função do tempo. Nela, uma reação de transformação de fase com nucleação homogênea e saturação de sítios foi simulada numericamente e os resultados obtidos pela simulação foram comparados com o valor esperado pela teoria [44].

Um forma muito comum de se apresentar a fração volumétrica é através do chamado *plot* de Avrami, que consiste em uma forma linearizada da equação (3.2) que pode ser vista na equação (3.5).

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-V_V}\right)\right) = \ln K + m \ln t \quad (3.5)$$

O *plot* de Avrami em si consiste em plotar em um gráfico os valores para $\ln(\ln(1/(1-V_V)))$ versus os valores para $\ln t$ de acordo com o sistema visto na equação (3.6).

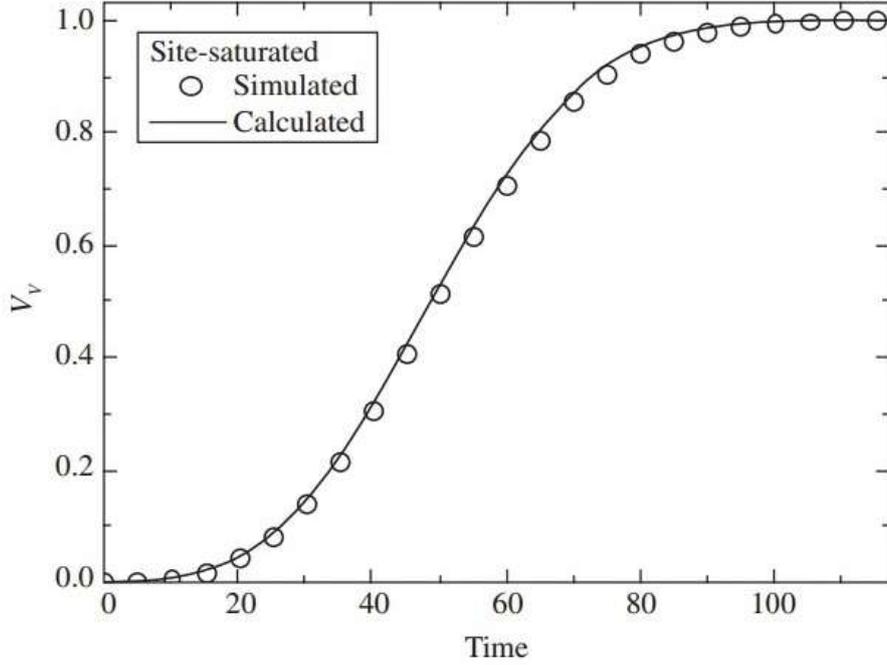


Figura 3 – Fração volumétrica em função do tempo, extraído de [44]

Assim, é possível, a partir de dados experimentais, obter os valores para as constantes K e m vistos na equação (3.2).

$$Plot \text{ de Avrami} = \begin{cases} \text{Eixo horizontal} = \ln t \\ \text{Eixo vertical} = \ln \left(\ln \left(\frac{1}{1 - V_V} \right) \right) \end{cases} \quad (3.6)$$

Em seqüência, dando desenvolvimento a teoria de JMAK, De Hoff [6] propôs um segundo parâmetro cinético global, que ficou conhecido como área superficial por unidade de volume em função do tempo, S_V . Essa grandeza consiste na área superficial entre a nova fase β e a fase α e é dada pela equação (3.7), que relaciona S_V com V_V e S_E , que é a área superficial por unidade de volume desconsiderando os efeitos do *impingment*.

$$S_V = (1 - V_v)S_E \quad (3.7)$$

No caso da nucleação em sítios-saturados, com N_V núcleos por unidade de volume, e com a nova fase crescendo de forma esférica com velocidade constante igual a G , a equação (3.7) assume a forma da equação (3.8).

$$S_V = 4\pi N_V t^2 \exp \left(-\frac{4}{3} N_V t^3 \right) \quad (3.8)$$

Analogamente, se a nucleação não ocorrer com saturação de sítios, mas sim com uma taxa de nucleação por unidade de volume constante, I_V , a equação de (3.7) assume a forma da equação (3.9).

$$S_V = 4I_V t^3 \exp \left(-\frac{1}{3} I_V t^4 \right) \quad (3.9)$$

Na figura 4 vê-se um exemplo de uma curva para área superficial em função do tempo. Assim como foi visto para a 3, um simulação computacional foi realizada para uma reação de transformação de fase com nucleação homogênea e saturação de sítios e os resultados foram comparados com o valor esperado pela teoria [44].

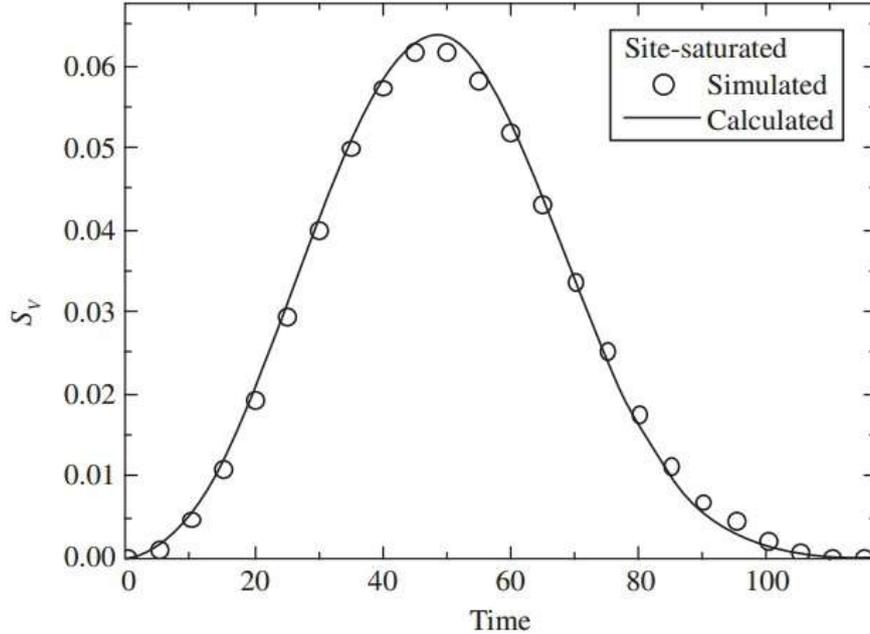


Figura 4 – Área superficial em função do tempo, extraído de [44].

A introdução do conceito de área superficial trouxe ainda a possibilidade de gerar a curva de S_V versus V_V , que apresenta informações importantes sobre a sequência de estados microestruturais pelas quais o sistema passa durante a reação de transformação de fase, [6].

No caso de uma reação de transformação de fase com nucleação em sítios-saturados, com a nova fase crescendo de forma esférica e com velocidade constante, o caminho microestrutural é dado pela equação (3.10).

$$S_V = (36\pi N_V)^{1/3} (1 - V_V) \left(\ln \frac{1}{1 - V_V} \right)^{2/3} \quad (3.10)$$

Na figura 5 vê-se um exemplo da curva para o caminho microestrutural. Da mesma forma que se viu nas figuras ?? e 4, uma simulação computacional foi realizada para uma reação de transformação de fase com nucleação homogênea e saturação de sítios e os resultados foram comparados com o valor esperado pela teoria [44].

Storm & Juul Jensen [19] argumentam que, por ser independente do tempo, a curva do caminho microestrutural é a mais indicada para comparar a cinética de reação de duas ou mais reações quando uma delas ocorre de forma mais rápida ou mais lenta do que as outras.

Outro desdobramento da introdução do conceito de área superficial, é a possibilidade de se estimar a velocidade de crescimento dos grãos da nova fase β a partir de V_V e S_V .

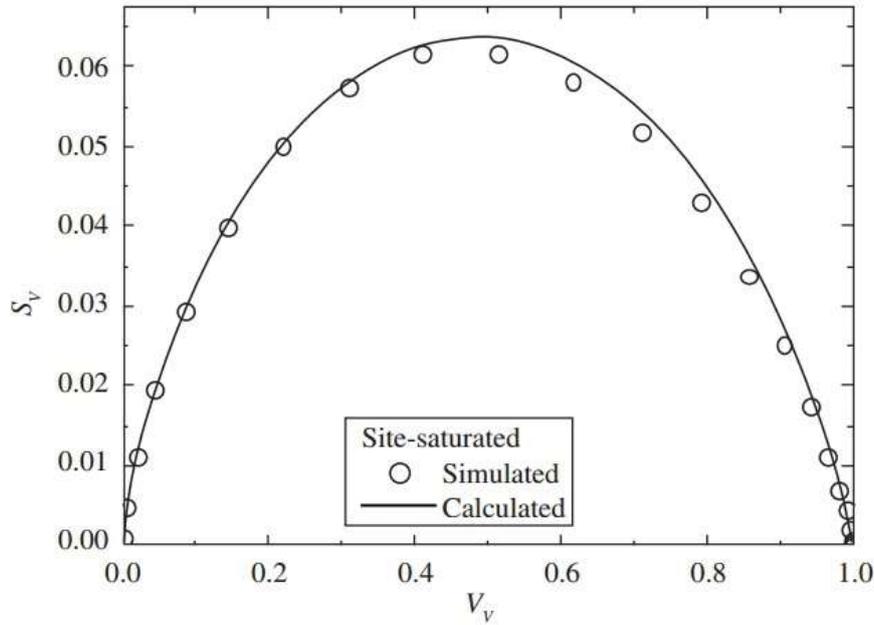


Figura 5 – Caminho microestrutural, extraído de [44].

Para tal, Cahn & Hagel [7] utilizaram um conceito matemático pre-existente e o aplicaram a transformação de fase, gerando a equação (3.11):

$$G = \frac{1}{S_v} \frac{\partial V_v}{\partial t} \quad (3.11)$$

O cálculo da velocidade através da equação (3.11) necessita da derivada temporal da fração volumétrica, o que é pode ser um problema especialmente quando se trabalho com dados experimentais. No caso de uma simulação computacional, esse problema é minimizado e, por isso, a equação (3.11) é muito utilizada para obter a velocidade média das interfaces nesse contexto, [22].

As equações (3.3), (3.8) e (3.10) podem ser utilizadas para representar a cinética de recristalização de uma grande gama de reações. Suas limitações, porém, são as suposições restritivas de que os grãos crescem de de forma esférica e isotrópica, com velocidade constante e uniforme e que os núcleos estejam distribuídos aleatoriamente dentro da matriz.

3.3 Transformação de fase com nucleação em cluster

Como foi visto na seção 3.1, uma das formas de nucleação não aleatória é a nucleação em cluster, na qual os núcleos da nova fase β surgem agrupados em uma região preferencial da matriz α [11].

Segundo o dicionário Priberam [45], cluster é uma palavra de origem inglesa que significa “Aglomerado de coisas semelhantes”. Assim sendo, não é uma palavra específica do campo da metalurgia e da ciência dos materiais é comumente utilizada em outros campo.

Por exemplo, no campo da epidemiologia, que estuda a frequência e a distribuição de problemas de saúde em seres humanos, clusters são amplamente utilizados para determinar regiões críticas de doenças e acidentes, [12]. Na figura 6 vê-se um mapa de Metro Vancouver, British Columbia, Canada, no qual é possível visualizar clusters de acidentes de trânsito com pedestres gravemente feridos entre os anos de 2001 a 2006.

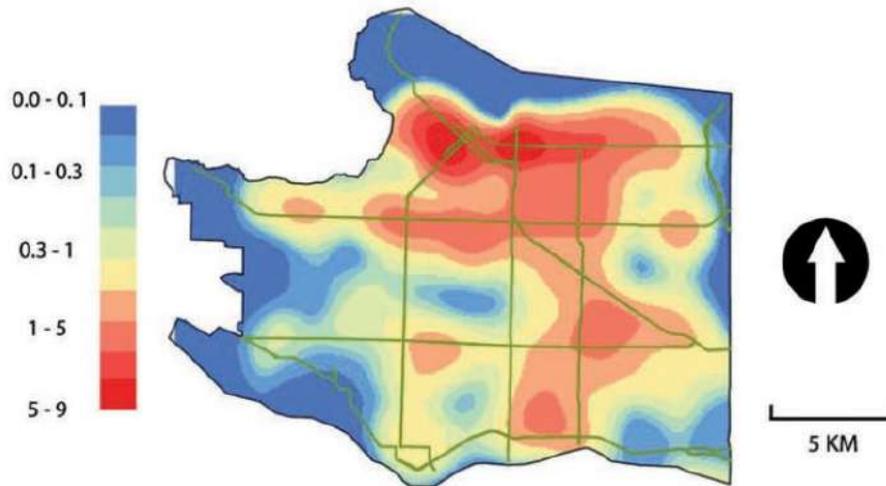


Figura 6 – Cluster de acidentes de trânsito em Metro Vancouver, British Columbia, Canada, extraído de [12]

Nesse trabalho, cluster é o nome dado ao agrupamento de núcleos da nova fase em determinadas regiões do espaço, no contexto de reações de transformação de fase, como visto por [18], [10] e [19]. Esse agrupamento se deve, em geral, a algum gradiente de deformação e/ou temperatura presente no material. Na figura 7 é possível observar um cluster de grãos recristalizados em grãos altamente deformados de tântalo.

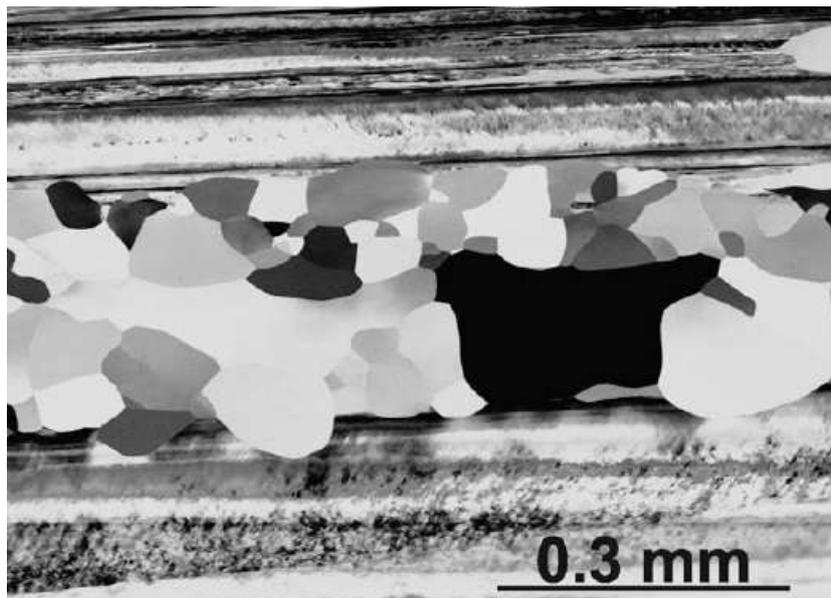


Figura 7 – Cluster de grãos recristalizados em grãos altamente deformados de tântalo, extraído de [11]

Em 2009, Storm & Juul Jensen [19] publicaram um estudo no qual, a partir de uma distribuição de núcleos obtida experimentalmente, foram capazes de simular e modelar a cinética de transformação de fase de uma nucleação com leve presença de clusters na matriz e compará-la com aquela obtida para uma nucleação homogênea. As figuras 8 e 9 foram extraídas do trabalho deles.

Na figura 8 é possível ver os resultados obtidos por Storm & Juul Jensen em seu trabalho [19]. Na figura 8a têm-se a curva do caminho microestrutural, na qual se observa que a nucleação em cluster se distingue da nucleação homogênea por apresentar um desvio para a esquerda. Na figura 8b vê-se o *plot* de Avrami, no qual se observa que a nucleação em cluster apresenta um desvio da linearidade em comparação com a nucleação homogênea que se mantém linear.

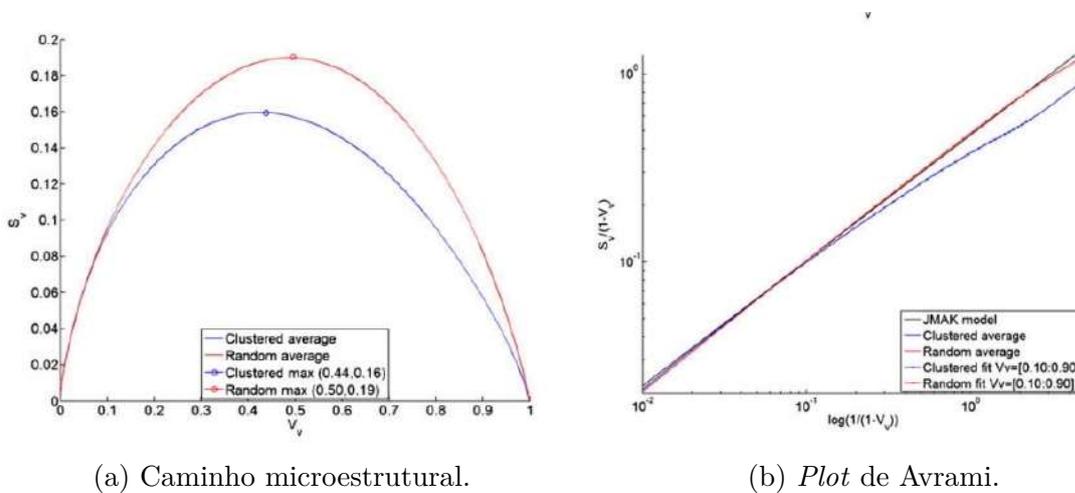


Figura 8 – Cinética de transformação de fase para nucleação em cluster, extraído de [19]

Na figura 9, também extraída de Storm & Juul Jensen [19], vê-se uma comparação da distribuição do tamanho do raio de grão ao final da reação entre a nucleação homogênea, em vermelho, e a nucleação em cluster, em azul. Observa-se que na nucleação homogênea os valores para tamanho de grão estão bem distribuídos em torno da média; enquanto que na nucleação em cluster há um maior número de núcleos com tamanho menor do que o tamanho médio e alguns poucos com um tamanho muito maior que o tamanho médio.

Storm & Juul Jensen chegaram três importantes conclusões em seu trabalho, sendo elas: (i) a presença de clusters afeta a cinética de transformação de fase, de modo a torná-la mais lenta do que àquela vista na nucleação homogênea; (ii) clusters podem ser detectados na morfologia da microestrutura final através do maior gradiente tamanho de grão gerado por esse tipo de nucleação; (iii) clusters possuem grande efeito na distribuição de tamanho de grão, pois esse tipo de nucleação gera muitos grãos menores que o tamanho médio de grão e alguns grãos muito maiores do que o tamanho médio de grão, modificando assim as propriedades mecânicas do material [19].

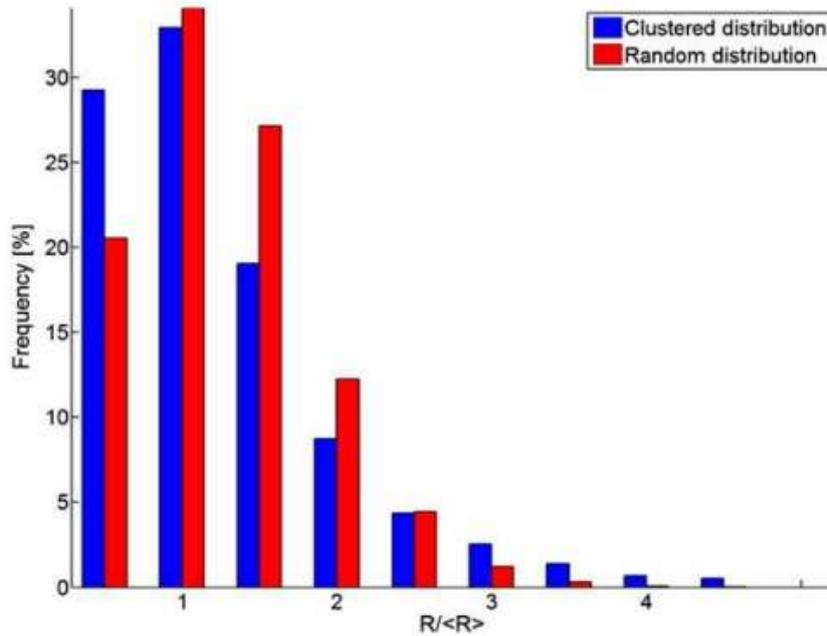


Figura 9 – Distribuição de tamanho de grão, extraído de [19]

3.4 Modelo de Villa & Rios para nucleação em cluster

Em 2009, Villa & Rios [11] publicaram um trabalho no qual, valendo-se de novas descobertas no campo da geometria estocástica [31–33], desenvolveram um modelo analiticamente exato para o problema da nucleação e crescimento em clusters esféricos, no qual a distribuição dos núcleos da nova fase ocorre de acordo com um processo de cluster de Matérn.

O processo de cluster de Matérn é um mecanismo da geometria estocástica capaz de modelar um processo de nucleação em cluster através de um processo de ponto de Poisson homogêneo. Villa & Rios escolheram esse processo de cluster de Matérn por ele prover um modelo para nucleação em cluster capaz de descrever uma grande gama de casos e aplicações reais e por ser de fácil aplicação matemática [11].

Para explicar o funcionamento de um processo de cluster de Matérn, é preciso antes explicar o que é um processo de ponto. Um processo de ponto em \mathbb{R}^d é uma sequência finita de pontos $\Phi = \{X_i\}_i$ aleatoriamente localizados em \mathbb{R}^d de acordo com uma dada lei de probabilidade [8] e [11]. Sendo A uma região qualquer de tamanho constante em \mathbb{R}^d , $\Phi(A)$ é uma variável aleatória e $\mathbb{E}[\Phi(A)]$ denota o número médio de pontos X_i em A . Daí, define-se Λ em \mathbb{R}^d como $\Lambda(A) := \mathbb{E}(\Phi(A))$. A densidade λ de Λ , desde que ela exista, é chamada de intensidade do processo de ponto Φ . Pode-se dizer que λ é o número médio de pontos X_i em A por unidade de volume, assumindo que $\mathbb{R}^d = \mathbb{R}^3$ [8] e [11].

Num processo de nucleação homogênea, com saturação de sítios e com os núcleos nova fase surgem de forma independente uns dos outros, um bom modelo de nucleação é o processo de ponto de Poisson [8] e [11]. De sua formulação matemática, têm-se que esse processo de

ponto é definido apenas pela medida de sua intensidade, de tal forma que a probabilidade, \mathbb{P} , de que um número exato k de núcleos surjam em qualquer região A de \mathbb{R}^d é dada pela equação 3.12.

$$\mathbb{P}(\Phi(A) = k) = e^{-\Lambda(A)} \frac{\Lambda(A)^k}{k!} \quad (3.12)$$

Se a intensidade, λ , do processo de ponto de Poisson for constante, têm-se um processo de ponto de Poisson homogêneo. O processo de cluster de Matérn se baseia em um processo de ponto de Poisson homogêneo, pai, de intensidade λ_P no qual cada ponto é substituído por uma esfera de raio R dentro da qual ocorre um segundo processo de ponto de Poisson homogêneo, filho, que distribuí uma média de n_C núcleos por cluster. A intensidade do processo de cluster de Matérn é igual a $\lambda_\Phi = \lambda_P n_C$.

Para exemplificar esse processo de nucleação em cluster, recorre-se a figura 10, onde é possível observar três casos de nucleação em uma matriz bidimensional. O primeiro 10a é de uma nucleação homogênea, com $\lambda_P = 300$; o segundo 10b é de uma nucleação em cluster, com $\lambda_P = 15$, raio de cluster de $R = 0,15$ e média de núcleos por cluster de $n_c = 20$; o terceiro 10c é outra nucleação em cluster, com $\lambda_P = 15$, raio de cluster de $R = 0,05$ e média de núcleos por cluster de $n_c = 20$.

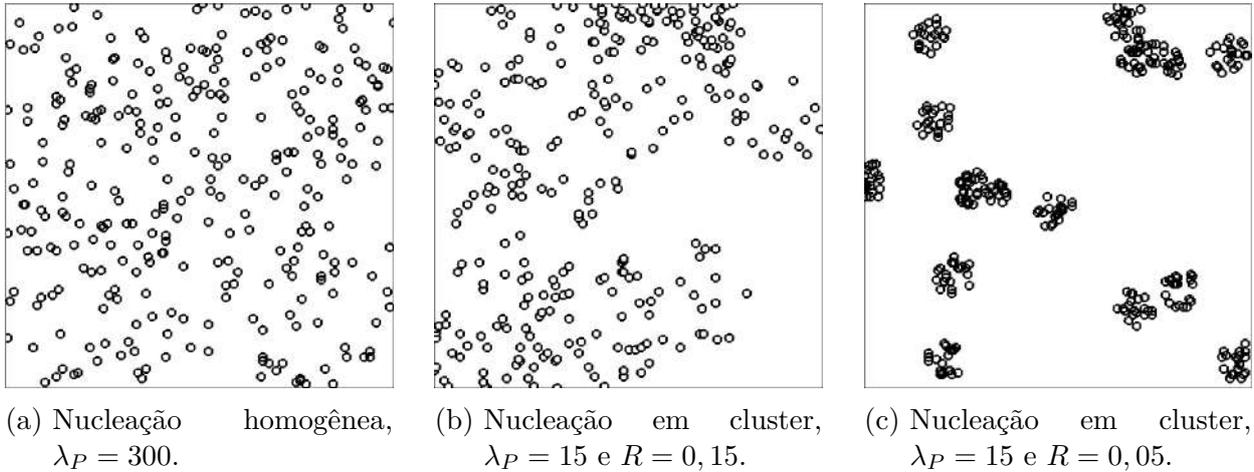


Figura 10 – Comparação entre a nucleação homogênea e a em cluster em \mathbb{R}^2 , adaptado de [11].

Da figura 10 percebe-se que a nucleação em cluster pode afetar consideravelmente a distribuição de núcleos na matriz em comparação com uma nucleação homogênea. Ainda, é também se percebe que a grandes diferenças na distribuição de núcleos na matriz entre duas nucleações em cluster com parâmetros distintos.

Antes de apresentar as equações analíticas obtidas por Villa & Rios, convém relembrar o significado das notações utilizadas: λ_p é o número de clusters por unidade de volume; λ_c é o número de núcleos por cluster por unidade de volume; R é o raio do cluster; G é a velocidade de crescimento; t é o tempo. Foram ainda definidas duas funções auxiliares, $g(a)$ e $h(a)$, que são utilizadas nas equações da fração volumétrica, V_V , e da área interfacial, S_V .

As equações do modelo analiticamente exato de Villa & Rios são apresentadas brevemente nessa seção, porém, para maiores detalhes sobre a obtenção dessas equações, pede-se que o leitor consulte o trabalho de Villa & Rios [11]. A função $g(a)$ é dada pela equação (3.13).

$$g(a) = \frac{\pi R^2 G^2 t^2}{2a} - \frac{\pi R^4}{4a} - \frac{\pi R^2 a}{2} + \frac{2\pi R^3}{3} - \frac{\pi G^4 t^4}{4a} - \frac{\pi G^2 t^2 a}{2} + \frac{\pi a^3}{12} + \frac{2\pi G^3 t^3}{3} \quad (3.13)$$

Já a função $h(a)$ é dada pela equação (3.14).

$$h(a) = (aR^2 Gt - aG^3 t^3 - a^3 Gt + 2a^2 G^2 t^2) \quad (3.14)$$

O cálculo da fração volumétrica divide-se em duas partes, uma para $t \geq R/G$, definida na equação (3.15), e outra para $t < R/G$, definida na equação (3.16).

$$V_V(t) = 1 - \exp \left\{ -\lambda_p \frac{4}{3} \pi (Gt - R)^3 (1 - e^{-\lambda_c \frac{4}{3} \pi R^3}) - 4\lambda_p \pi \int_{Gt-R}^{Gt+R} (1 - e^{-\lambda_c g(a)}) a^2 da \right\} \quad (3.15)$$

e

$$V_V(t) = 1 - \exp \left\{ -\lambda_p \frac{4}{3} \pi (R - Gt)^3 (1 - e^{-\lambda_c \frac{4}{3} \pi G^3 t^3}) - 4\lambda_p \pi \int_{R-Gt}^{R+Gt} (1 - e^{-\lambda_c g(a)}) a^2 da \right\} \quad (3.16)$$

O cálculo da área interfacial, por sua vez, também divide-se em duas partes, uma para $t \geq R/G$, definida na equação (3.17), e outra para $t < R/G$, definida na equação (3.18).

$$S_V(t) = (1 - V_V(t)) 4\pi^2 \lambda_p \int_{Gt-R}^{Gt+R} \lambda_c e^{-\lambda_c g(a)} h(a) da \quad (3.17)$$

e

$$S_V(t) = (1 - V_V(t)) 4\pi^2 \lambda_p \left[\frac{4}{3} \lambda_c G^2 t^2 (R - Gt)^3 e^{-\lambda_c \frac{4}{3} \pi G^3 t^3} + \int_{R-Gt}^{R+Gt} \lambda_c e^{-\lambda_c g(a)} h(a) da \right] \quad (3.18)$$

Convém mencionar que as equações 3.15 e 3.16 podem ser utilizadas para gerar o *plot* de Avrami; enquanto as equações (3.15)-(3.18) podem ser combinadas de modo a obter S_V versus V_V e plotar o gráfico do caminho microestrutural para a cinética de transformação de fase de uma reação com nucleação em cluster.

É importante mencionar que, num processo de nucleação e crescimento em cluster, em um primeiro momento ocorre um intra-cluster impingement, quando grãos do mesmo cluster se encontram e se impedem mutuamente de continuarem crescendo. Em um segundo momento, ocorre o inter-cluster impingement, quando grãos de diferentes clusters se encontram e se impedem mutuamente de continuarem crescendo [11].

Também é conveniente mencionar o problema da superposição de clusters. Como foi visto na figura 10, é comum que os clusters se sobreponham, ou seja, compartilhem entre si uma determinada região da matriz. Esse efeito é previsto pelo modelo analiticamente exato de Villa & Rios para nucleação em cluster, de tal modo que os resultados obtidos pelas equações vistas nessa seção assumem a premissa de que há sobreposição de cluster.

Porém, Villa & Rios, lembrando que é usual os clusters terem um pequeno volume e portanto não se sobreponem, argumentaram que o modelo analítico por eles desenvolvido pode ser utilizado por alguém que queira modelar situações de nucleação em cluster nas quais não ocorra sobreposição de clusters até o limite de $V_V^C \approx 0,2$, onde V_V^C é a fração volumétrica dos clusters e é dada pela equação (3.19) [11].

$$V_V^C = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi\lambda_P R^3}{3}\right) \quad (3.19)$$

Uma análise que pode ser feita a partir da fração volumétrica dos clusters é que, quanto maior for o seu valor, mais a cinética de transformação de fase se aproximará daquela obtida pelo modelo de JMAK para o mesmo número de núcleos. E por outro lado, quanto menor for o seu valor, mais a cinética de transformação de fase se assemelhará daquela obtida pelo modelo de JMAK considerando o número de núcleos igual ao número de clusters, [11].

Outro ponto digno de nota nesse trabalho de Villa & Rios é que nele os autores começaram a desenvolver os conceitos de nucleações sobrepostas, partindo do fato de que nem sempre a nucleação ocorre apenas nos clusters, mas também em outras regiões da matriz a partir de outros processos de nucleação.

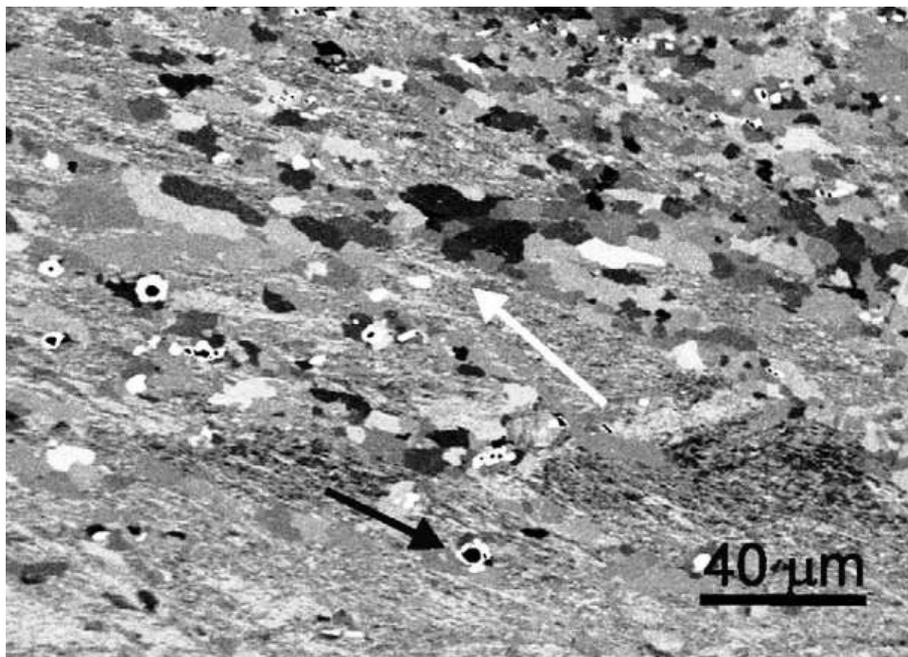


Figura 11 – Nucleação em cluster e nucleação em partículas em aço inoxidável contendo Nb, extraído de [11]

Na figura 11 vê-se um exemplo desse tipo de nucleação envolvendo diferentes formas de

nucleação. Na figura é possível ver grãos ferríticos parcialmente recristalizados em aço inoxidável contendo Nb; a seta preta indica uma nucleação estimulada pela presença de partículas e a seta branca indica um cluster dentro de uma banda de deformação.

$$V_V = 1 - \prod_{i=1}^n (1 - V_V^i) \quad (3.20)$$

A equação (3.20) fornece a fração volumétrica para o caso de nucleação sobrepostas, na qual V_V^i é a fração volumétrica para cada tipo de nucleação i que está presente na matriz. Esses conceitos foram depois mais desenvolvidos e trabalhos em um trabalho posterior de Rios & Villa [34] e são abordados na seção 3.5 desse trabalho, na qual mais será falado sobre eles.

3.5 Modelo de Rios & Villa para reações simultâneas e sequências

Em 2010, Rios & Villa continuaram sua série de trabalhos, que inclui [8] e [11]. Nesses trabalhos, os autores se valeram de novos desenvolvimentos no campo da geometria estocástica [31–33] para desenvolver modelos analiticamente exatos para fenômenos de nucleação e crescimento e assim aumentarem a gama de resultados obtíveis pela cinética formal [34].

Porém, nesses trabalhos, assim como na maior parte dos estudos sobre transformação de fase, supunha-se que, nas as reações abordadas, de uma matriz α apenas uma nova fase β iria surgir através de um único processo de nucleação [34]. Essa premissa, contudo, nem sempre é verdadeira, como Villa & Rios bem se atentaram em seu trabalho sobre nucleação em cluster [11].

O princípio de sobreposição de nucleações que eles apresentaram em [11] deu origem a equação (3.20). Esse princípio foi ampliado e melhor trabalho em um estudo sobre reações simultâneas e sequências [34].

Nas reações de transformação de fase comuns, considera-se que em uma matriz α irá nuclear uma única fase β . Já nas reações simultâneas, em uma matriz α podem nuclear, em um instante de tempo $t = 0$, i diferentes fases β_i [34].

Contudo, é ainda mais genérico supor que as diferentes fases β_i não iniciam seu processo de nucleação e crescimento no mesmo instante de tempo, de tal forma que uma fase β_1 pode surgir no instante de tempo $t = 0$ e outra fase β_2 surgir em um instante de tempo $t > 0$. Rios & Villa argumentam, então, que uma reação simultânea é um caso particular de uma reação sequencial, na qual todas as diferentes fases iniciaram seu processo de nucleação e crescimento no mesmo instante $t = 0$ [34].

Valendo-se do fato que o princípio da superposição é válido para processos de ponto, Rios & Villa [34] escreveram que, se Φ for o processo de ponto que descreve a nucleação de uma reação simultânea, é possível dizer que $\Phi := \bigcup_{i=1}^m \Phi_i$, ou seja, que Φ é a superposição de

Φ_1, \dots, Φ_n . E se os processos de ponto Φ_i forem independentes, é possível escrever que a fração volumétrica dessa reação é dada por (3.21); que é a mesma equação vista em (3.20), repetida aqui por conveniência.

$$V_V = 1 - \prod_{i=1}^n (1 - V_V^i) \quad (3.21)$$

A área superficial dessa reação, por sua vez, é dada pela equação (3.22) [34].

$$S_V = \sum_{i=1}^n \frac{1 - V_V}{1 - V_V^i} S_{V_i} \quad (3.22)$$

E a relação vista na equação (3.11) para a velocidade de avanço da interface ainda é válida para o caso de nucleação simultânea [34].

Porém, no caso de nucleação sequencial, há uma pequena modificação nas relações vistas nas equações (3.21) e (3.22). Essa modificação se deve a diferença temporal entre o início dos diferentes processos de nucleação e crescimento [34].

Seja, pois, t_{is} o tempo de início da nucleação i , é possível definir \tilde{V}_{V_i} e \tilde{S}_{V_i} para serem, respectivamente, a fração volumétrica e a área superficial associadas à reação i tendo seu início em $t = 0$. A função indicadora $\mathbf{1}_{[t_{is}, \infty)}(t)$ possui valor 1 sempre que $t_{is} \leq t < \infty$ e 0 nos outros casos [34].

$$\begin{cases} V_{V_i}(t) = \tilde{V}_{V_i}(t - t_{is}) \mathbf{1}_{[t_{is}, \infty)}(t) \\ S_{V_i}(t) = \tilde{S}_{V_i}(t - t_{is}) \mathbf{1}_{[t_{is}, \infty)}(t) \end{cases} \quad (3.23)$$

Assim, é possível escrever as equações (3.24) e (3.25) para a cinética de transformação de fase de uma reação sequencial.

$$V_V(t) = 1 - \prod_{i=1}^n (1 - \tilde{V}_{V_i}(t - t_{is}) \mathbf{1}_{[t_{is}, \infty)}(t)) \quad (3.24)$$

$$S_V(t) = \sum_{i=1}^n \frac{1 - V_V}{1 - \tilde{V}_{V_i} \mathbf{1}_{[t_{is}, \infty)}(t)} \tilde{S}_{V_i} \mathbf{1}_{[t_{is}, \infty)}(t) \quad (3.25)$$

As equações da transformação simultânea são utilizadas no presente trabalho a fim de modelar reações com nucleação em cluster sobrepostas à nucleação homogêneas, utilizando para tal as equações (3.21) e (3.22). As equações (3.24) e (3.25) foram vistas aqui com fins de completude, pois não são modeladas, nesse trabalho, reações com nucleações sequenciais.

3.6 Contiguidade: detectar a não-aleatoriedade da nucleação

Vandermeer & Juul Jensen [10], ao estudar o efeito da nucleação em cluster, propôs o uso da contiguidade, C_β , como parâmetro experimental para determinar a não-aleatoriedade dos núcleos. Ela pode ser entendida como a razão entre a área superficial de duas superfícies transformadas adjacentes pela área superficial total.

A contiguidade, C_β , pode ser calculada de acordo com a equação (3.26). Para tal, precisa-se conhecer o valor da área superficial, S_V , das superfícies entre a nova fase β e a matriz α ; e o valor de $S_{V\beta}$, que é a área entre duas superfícies transformadas, β , adjacentes [10, 43].

$$C_\beta = \frac{2S_{V\beta}}{S_V + 2S_{V\beta}} \quad (3.26)$$

Analisando a equação (3.26), percebe-se que a variável S_V é, além de um parâmetro que pode ser medido experimentalmente, uma variável que possui equação analiticamente exata, como as equações (3.8)-(3.9) e (3.17)-(3.18). Porém, o mesmo não ocorre para $S_{V\beta}$, que não possui equação analiticamente exata através da qual seu valor possa ser conhecido.

Assim, alguns autores se reuniram para elaborar uma aproximação para a equação da contiguidade de modo a ser possível calcular seu valor. A equação (3.27) é a aproximação por eles encontrado e o leitor é remetido a [46, 47] para mais informações referentes a obtenção dessa equação.

$$C_\beta = \frac{2S_{V\beta F} \left(1 - \frac{\Gamma\left(q+1, \ln\left(\frac{1}{1-V_V}\right)\right)}{\Gamma(q+1)} \right)}{C(1-V_V) \left(\ln\left(\frac{1}{1-V_V}\right) \right)^q + 2S_{V\beta F} \left(1 - \frac{\Gamma\left(q+1, \ln\left(\frac{1}{1-V_V}\right)\right)}{\Gamma(q+1)} \right)} \quad (3.27)$$

Na equação (3.27), os valores para C e q são fornecidos para o caso de nucleação em saturação de sítios como sendo de $C = 3(36N_V)^{1/3}$ e $q = 2/3$. Já o valor de $S_{V\beta F}$ é definido como sendo o valor da área superfácil entre as regiões transformadas ao final da reação e deve ser medido experimentalmente ou através de simulações computacional [46, 47].

Ainda sobre a contiguidade, Vandermeer & Juul Jensen [10] também argumentam que, quando se tem uma nucleação aleatória, a contiguidade apresenta um comportamento próximo ao linear. Quando, porém, a nucleação é heterogênea, a contiguidade apresenta um desvio positivo em relação ao comportamento linear. Já quando a nucleação é periódica, esse desvio é negativo.

Na figura 12 observa-se o comportamento da contiguidade descrito por Vandermeer & Juul Jensen [10] para nucleação não homogênea durante a recristalização de alumínio comercial deformado a frio. Nesse caso, a curva da contiguidade apresenta um desvio em relação ao comportamento quasi-linear esperado para uma nucleação homogênea, o que indica algum tipo de heterogeneidade na nucleação.

3.7 Lei de crescimento: cone causal

O método do cone causal é um processo iterativo, que a cada iteração realizada no tempo avalia todos os pontos da matriz computacional que não fazem parte de um grão e determina se ele será transformado naquela iteração temporal ou se continuará sem ser transformado [48].

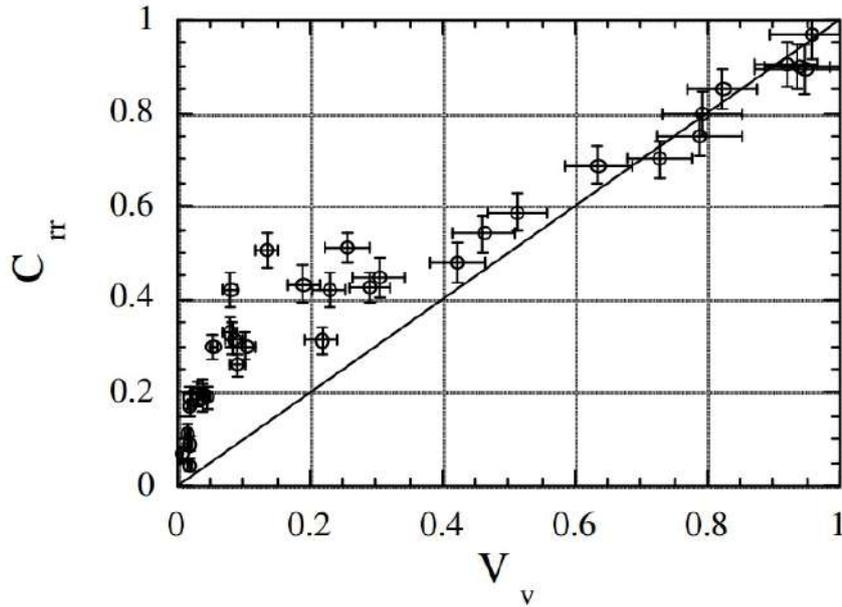


Figura 12 – Contiguidade versus fração volumétrica, para recristalização de alumínio comercial deformado a frio, extraído de [10].

É um processo iterativo, que a cada iteração realizada no tempo avalia todos os pontos da matriz computacional que não fazem parte de um grão e determina se ele será transformado naquela iteração temporal ou se continuará sem ser transformado.

Para realizar essa avaliação, o método calcula, para cada ponto, uma esfera de raio $R_C = Gt$, onde G é a velocidade de crescimento do grão e t é o tempo de reação. Ou seja, a cada iteração no tempo, a esfera aumenta de volume. Depois de calculada a esfera, o próximo passo é avaliar se dentro dela há um núcleo da nova fase.

Se, naquela iteração temporal, houver um núcleo da nova fase dentro da esfera, o ponto que está sendo testado passa a pertencer ao grão gerado por aquele núcleo. Caso não haja nenhum núcleo, o grão continua sem ser transformado e o método passa a avaliar um outro ponto. Quando todos os pontos da matriz são avaliados, o método avança uma iteração no tempo faz uma nova avaliação e assim sucessivamente, até que todos os pontos estejam transformados.

Ribeiro [22] esquematizou o método do cone causal em duas dimensões utilizando a figura 13. Os pontos da matriz estão em vermelho e os núcleos da nova fase estão em azul. Nessa figura, pode-se observar a avaliação do mesmo ponto em sucessivas iterações temporais. Na primeira (a), em $t = 1$, o ponto não se transforma. Na segunda (b), em $t = 2$, o grão também não se transforma. Na terceira (c), em $t = 3$, observa-se que a circunferência do cone causal envolve um dos núcleos da nova fase e, então, nessa iteração temporal, o ponto avaliado é marcado como pertencente ao grão originado por aquele núcleo. Esse processo é repetido para todos os pontos não transformados da matriz, em todas as iterações temporais, até que todos estejam transformados.

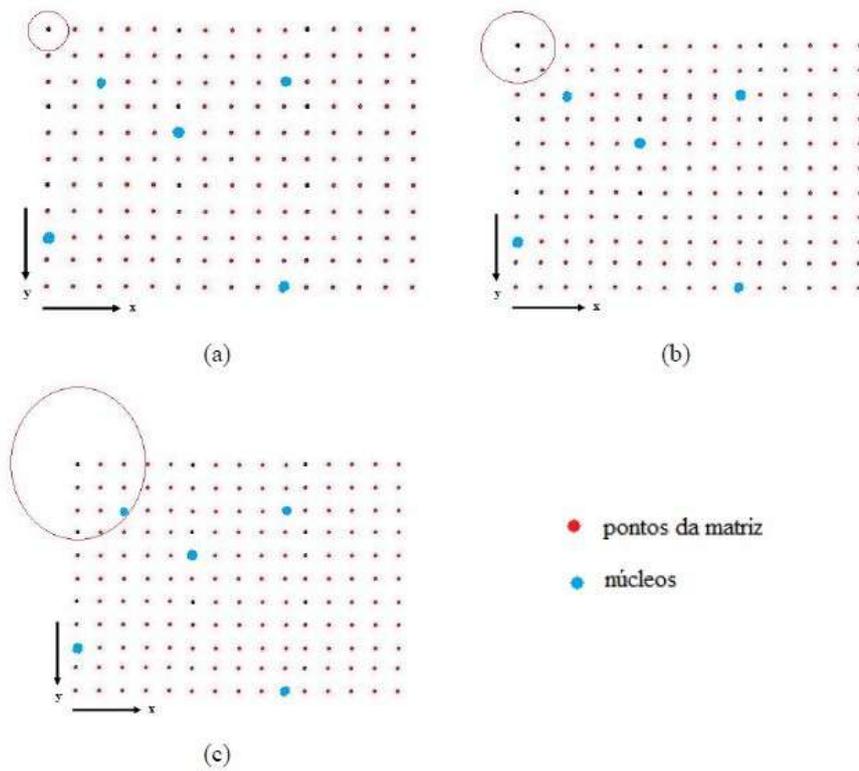


Figura 13 – Esquematização do método do cone causal em duas dimensões, em sucessivas iterações temporais para um mesmo ponto, extraído de [22]

Essa lei de crescimento, que rege o crescimento dos grãos após a nucleação, é utilizada com bons resultados nas simulações computacionais realizadas pelo núcleo de processamento microestrutural [22, 49–53].

4 Metodologia

Um modelo estocástico baseado na teoria do Cone Causal foi desenvolvido no núcleo de modelamento microestrutural para simular reações de nucleação e crescimento que ocorrem especificamente em forma de clusters esféricos. Esse modelo foi inicialmente desenvolvido por Ribeiro [22] a partir de um modelo para nucleação homogênea e recebeu aprimoramentos ao longo do tempo [49]. No escopo desse trabalho, esse modelo computacional foi completamente refeito, resultando em um código de maior clareza e eficiência.

4.1 Funcionamento do modelo

O modelo computacional foi escrito em código fonte aberto e linguagem *Fortran 2013* e, ao final da simulação, fornece diversas informações sobre a cinética do processo evolutivo, tais como: fração volumétrica em função do tempo, V_V ; área superficial em função do tempo, S_V ; contiguidade em função do tempo, C_β ; volume dos grãos, V ; dentre outros. Além de fornecer as variáveis sobre a cinética de transformação de fase, o modelo computacional desenvolvido também viabiliza a representação tridimensional da evolução microestrutural da reação simulada.

Quanto ao funcionamento do modelo, em um primeiro momento, ele recebe os parâmetros de entrada fornecidos pelo usuário em um arquivo de entrada de dados. Nesse arquivo, estão especificados todos os parâmetros para a realização da simulação computacional, tais como: tamanho da matriz; tipo de nucleação; número de núcleos; velocidade de crescimento; número e raio dos clusters; dentre outros.

Convém dizer aqui que, por ser tratar de um modelo computacional que visa retratar um fenômeno estocástico, o valor utilizado pelo programa para o número de núcleos não é necessariamente aquele fornecido no arquivo de entrada, mas sim um valor próximo a ele obtido por um gerador de números aleatórios através da distribuição de poisson cujo valor médio é o valor fornecido no arquivo de entrada. O mesmo se aplica ao número de clusters, quando da nucleação em clusters. Isso se fez necessário porque a base do modelo analítico de Villa & Rios é um modelo estocástico, no qual os valores de números de núcleos iniciais e clusters seguem o perfil de uma distribuição de Poisson.

Após a leitura dos dados fornecidos ao programa, a malha computacional é gerada e inicia-se o processo de nucleação. Nesse processo, no caso de uma nucleação homogênea, o número efetivo de núcleos é sorteado e então a posição dos núcleos da nova fase são sorteadas de forma aleatória dentro da matriz. O modelo para nucleação em cluster, difere do modelo para nucleação homogênea, pois, em um primeiro momento, sorteia o número efetivo e a posição dos centros dos clusters esféricos e, em um segundo momento, sorteia a o quantidade

efetiva e a posição dos núcleos dentro dos limites de cada cluster. Além das reações com nucleação homogênea e nucleação em clusters, o modelo computacional desenvolvido também foi utilizado para simular outros tipos de reações, a saber: nucleação em um único cluster isolado; nucleação homogênea sobreposta à nucleação em um único cluster isolado; nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster; nucleação periódica; nucleação com um único núcleo isolado na matriz; e, por fim, nucleação de dois núcleos ou dois clusters ao longo de uma reta. Algumas dessas formas de nucleação foram utilizadas apenas para validar partes do processo de tratamento de dados, outras foram utilizadas para fornecer parâmetros de comparação e ainda outras para gerar microestruturas que representassem melhor determinado efeito.

Na nucleação em um único cluster isolado, um único cluster é criado no centro da matriz e o número e a posição dos núcleos dentro desse cluster são sorteados aleatoriamente. Na nucleação homogênea sobreposta à nucleação em um único cluster isolado, soma-se a nucleação mencionada anteriormente os núcleos gerados por uma nucleação homogênea. Na nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster soma-se aos núcleos da nucleação em cluster os núcleos gerados por uma nucleação homogênea. Na nucleação periódica, por sua vez, um número de núcleos igual ao fornecido no arquivo de entrada é igualmente distribuído e espaçado dentro da matriz. Na nucleação em um único núcleo isolado, um só núcleo é sorteado dentro da matriz. E, por fim, na nucleação de dois núcleos ou dois clusters na mesma linha, dois núcleos ou dois clusters são posicionados de forma equidistante ao longo de uma reta.

Após o sorteio das posições dos núcleos, o modelo inicia o processo de crescimento, segundo a teoria do Cone Causal. O modelo de crescimento avança no tempo em incrementos de 1 até que a matriz esteja totalmente transformada. Durante o processo de crescimento, o programa calcula os valores das informações sobre a cinética do processo evolutivo.

Ao final do processo de crescimento o programa escreve uma série de arquivos com as informações sobre a cinética do processo evolutivo. O modelo também pode fornecer a microestrutura gerada pela reação simulada ou a evolução microestrutural dessa reação, se assim especificado no arquivo de entrada de dados.

É importante frisar que o modelo computacional utiliza valores adimensionais para a realização dos cálculos. Por isso, todos os valores, tanto os de entrada quanto os de saída, são fornecidos em unidades adimensionais.

4.2 Condição de contorno periódica

Uma das premissas presente em muitos modelos analíticos para transformação de fase por nucleação e crescimento, incluindo aqui os modelos de JMAK [1–5] e de Villa & Rios [11], é a suposição de espaço infinito. Todavia, um modelo computacional não é capaz de lidar com um espaço infinito, o que exige a instalação de condições de contorno que especifiquem o que ocorrerá nas fronteiras do espaço computacional de modo que tais limites não interfiram com

a premissa de espaço infinito do modelo analítico.

A condição de contorno escolhida para o modelo computacional desenvolvido nesse trabalho foi a condição de contorno periódica, na qual o que acontece em um plano, aresta ou vértice limítrofe da matriz computacional é espelhado no plano, aresta ou vértice a ele oposto.

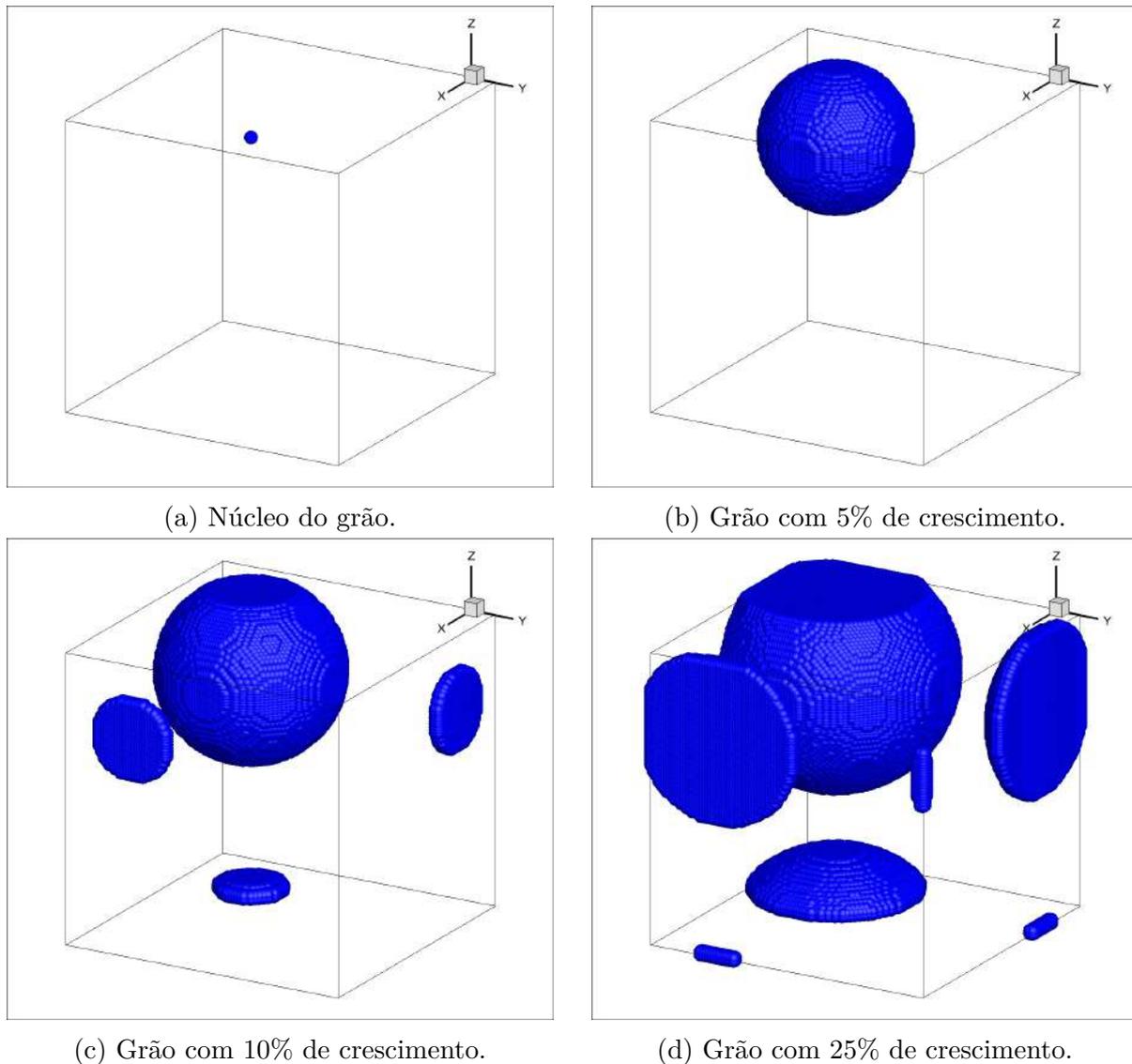
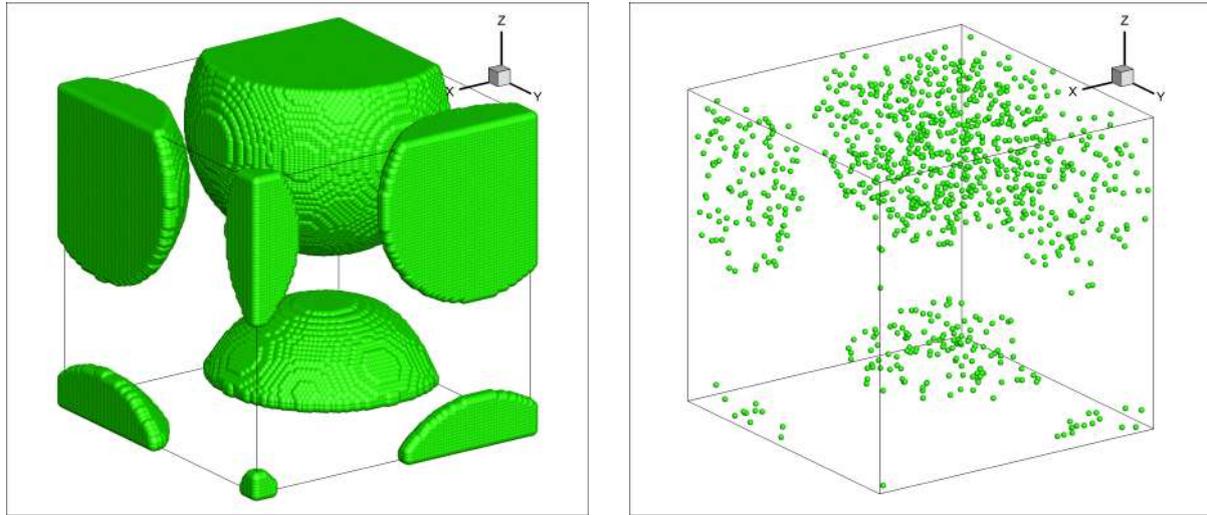


Figura 14 – Exemplificação da condição de contorno periódica para crescimento de grãos.

Na figura 14 é possível observar e acompanhar o crescimento de um grão cujo núcleo surgiu próximo as fronteiras de uma matriz computacional de tamanho $100 \times 100 \times 100$. Na figura 14b observa-se que o grão com 5% de crescimento, ou seja, ocupando 5% do volume da matriz computacional, ainda não atingiu os contornos da matriz. Na figura 14c percebe-se que o grão com 10% de crescimento encontrou alguns dos planos de contorno e seu crescimento continua nos planos respectivamente opostos a esses planos. Na figura 14d vê-se que o grão com 25% de crescimento encontrou, além dos planos de contorno, algumas arestas, e que seu crescimento continua nas arestas respectivamente a elas opostas.

As mesmas condições de contorno que se aplicam ao crescimento do grão são aplicadas aos clusters na etapa de nucleação. Desse modo, se um cluster é gerado muito próximo às

fronteiras do espaço computacional de tal modo partes desse cluster são cortadas pelos limites da matriz, a condição de contorno periódica espelha essas partes em outras regiões da matriz.



(a) Cluster com descontinuidade devida aos contornos da matriz computacional.

(b) Núcleos dentro dos cluster.

Figura 15 – Exemplificação da condição de contorno periódica para nucleação em cluster.

Na figura 15 encontra-se uma exemplificação desse efeito. Assim, na figura 15a têm-se um cluster de raio 40 próximo a borda de uma matriz computacional de tamanho $100 \times 100 \times 100$; as partes desse cluster que ficariam para além dos limites da matriz computacional são espelhadas nos planos, arestas e vértices opostos. Na figura 15b vê-se os núcleos aleatoriamente sorteados dentro desse cluster segundo um processo de ponto de poisson.

Nota-se aqui que a representação gráfica de um cluster, como visto na figura 15a é similar a representação de um grão, como visto nas figuras 14b-14d. Essa similaridade nas representações irá repetir-se ao longo desse trabalho e, portanto, é sempre especificado se uma dada figura representa clusters ou grãos.

4.3 Impingement dos grãos

Uma outra premissa presente em muitos modelos analíticos para transformação de fase por nucleação e crescimento, incluindo aqui os modelos de JMAK [1–5] e de Villa & Rios [11], diz respeito ao impingement dos grãos. Esse fenômeno ocorre quando as superfícies de dois ou mais grãos em crescimento se encontram e impendem-se mutuamente de continuarem crescendo.

Na figura 16 observa-se um exemplo desse fenômeno em uma matriz de tamanho $100 \times 100 \times 100$ na qual dois núcleos estão localizados e igualmente espaçados ao longo de uma mesma linha. Na figura 16a vê-se a posição inicial desses núcleos enquanto nas figuras 16b-16d vê-se diferentes etapas dessa reação de transformação de fase, com 10%, 20% e 50% de fração volumétrica transformada, respectivamente. É possível perceber que enquanto os grãos

crescem de forma isolada, sem se encontrarem, eles possuem a forma de uma esfera; porém, ao se encontrarem, eles formam uma superfície plana no contorno de grão.

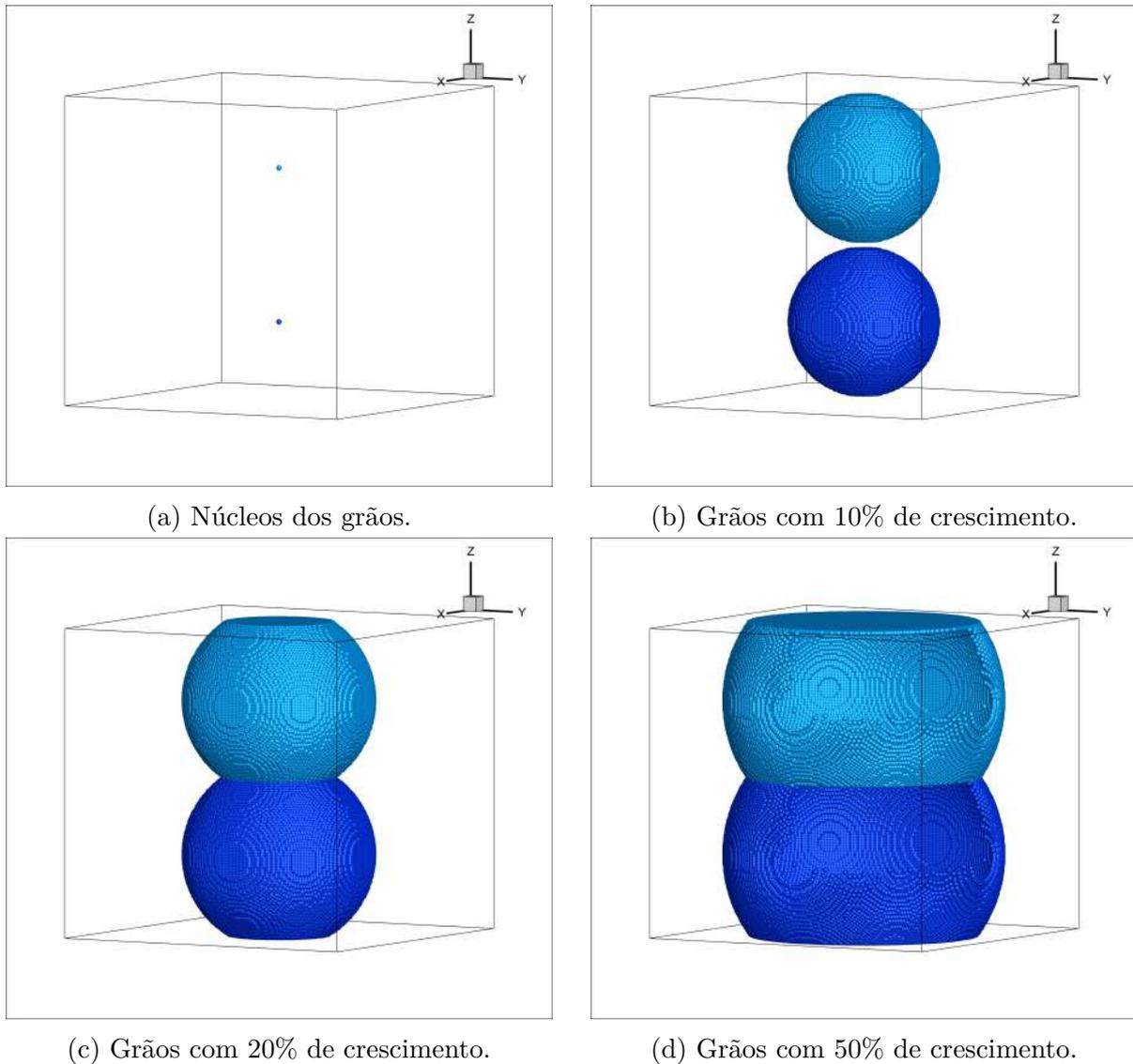


Figura 16 – Exemplificação do fenômeno de impingment de grãos.

4.4 Sobreposição de clusters

Uma outra premissa feita por Villa & Rios [11] ao modelarem o fenômeno de transformação de fase por nucleação e crescimento com nucleação em cluster foi o fato de que os clusters podem se sobrepor. Desse modo, dois clusters podem dividir entre si uma mesma região do espaço e ambos possuírem núcleos dentro dessa mesma região, ou seja, uma dada região do espaço pode conter uma densidade de núcleos maior por ser uma região na qual dois ou mais clusters se sobrepõem.

Na figura 17 pode-se visualizar esse efeito na sobreposição de dois clusters em uma matriz computacional de $100 \times 100 \times 100$. Na figura 17a vê-se dois clusters sobrepostos, porém, por uma limitação dessa forma de representação, não é possível observar a região dividida entre

deles; ainda, percebe-se que representação da sobreposição de clusters é similar a representação do impingement dos grãos vista na figura 16c. Por isso, na figura 17b observa-se os núcleos dentro desses clusters e assim é possível perceber o efeito da sobreposição de clusters, observando que núcleos de ambos os clusters dividem o mesmo espaço. Nas figuras 17c e 17d observa-se os núcleos dentro de cada cluster de forma isolada.

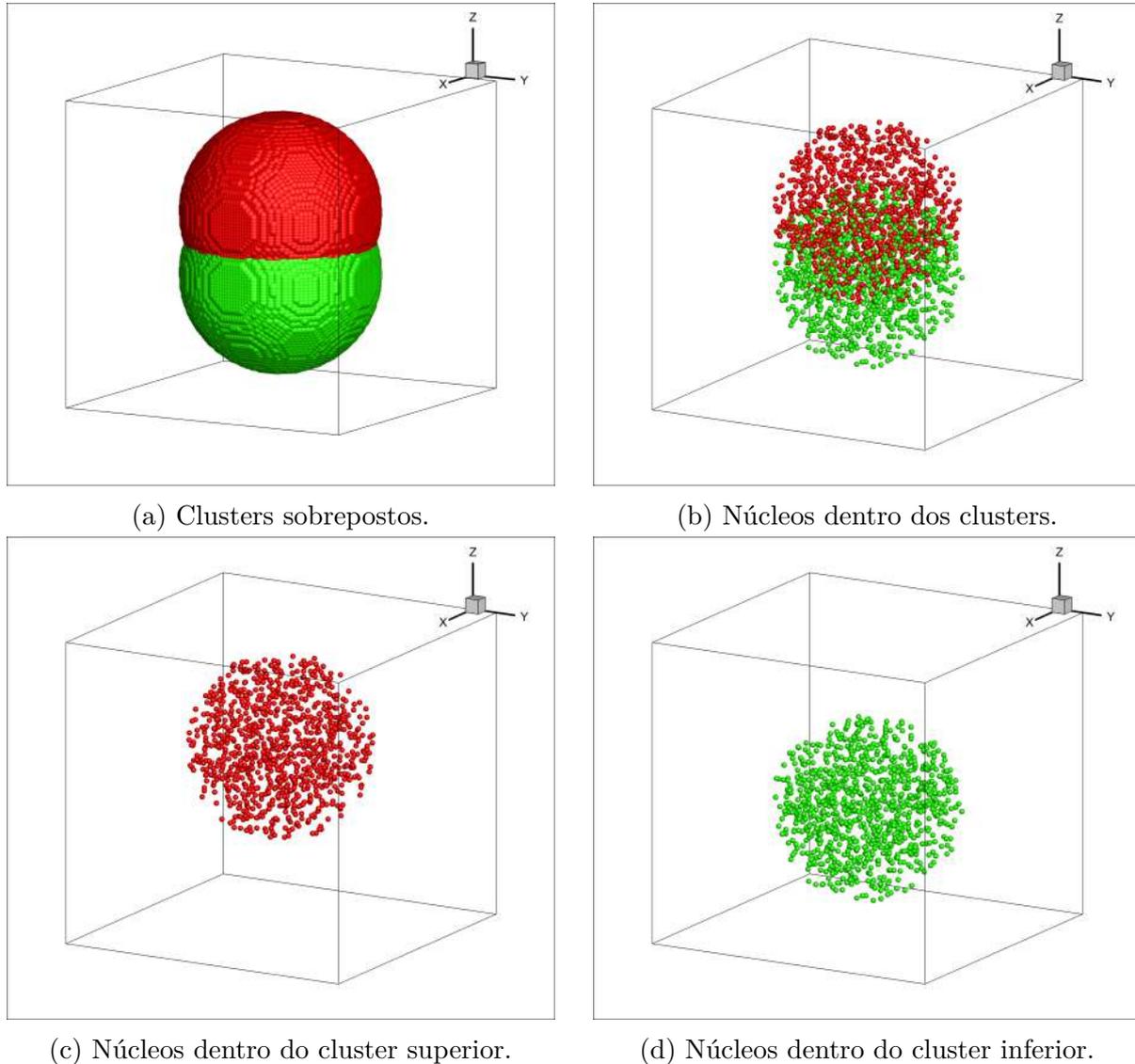


Figura 17 – Exemplificação da sobreposição de clusters

4.5 Cálculo da média das informações sobre a cinética do processo evolutivo

Como para simular a nucleação de uma nova fase é realizado o sorteio do número e das posições dos novos núcleos dentro da matriz, os resultados obtidos por uma simulação não serão necessariamente iguais aos obtidos por uma segunda simulação com os mesmos parâmetros. Desse modo, há uma variação entre os resultados obtidos por duas simulações com os mesmos parâmetros devido à aplicação do modelo estocástico.

Para minimizar os efeitos dos desvios estatísticos inerentes à estrutura do modelo estocástico, as informações sobre a cinética do processo evolutivo para nucleação e crescimento apresentadas nesse trabalho consistem na média de 50 simulações; sendo que esse número de 50 simulações deve-se aos bons resultados obtidos em trabalhos anteriores do núcleo de modelamento microestrutural, [22, 24].

A partir dos resultados dessas 50 simulações com os mesmos parâmetros, calculou-se o valor médio para as informações sobre a cinética do processo evolutivo. Porém, devido a diferença nas posições dos núcleos, cada uma das simulações possui um tempo de reação distinto, de tal modo que algumas ocorrem de forma mais rápida e outras de forma mais lenta, gerando uma variação no tempo de reação; frisa-se aqui que esse tempo de reação é uma unidade de tempo computacional.

No caso da nucleação homogênea, como é visto em 7, esse efeito é pequeno e pode ser negligenciado; contudo, para a nucleação em cluster esse efeito torna-se mais significativo e por isso ele foi abordado nesse trabalho. As razões que levam esse efeito a se tornar mais relevante na nucleação em cluster estão associadas ao fato de que essa nucleação ocorre em regiões limitadas do espaço e que o número e volume dessas regiões varia entre cada simulação.

Ou seja, tanto o número de clusters pode variar, pelo fato desse número depender de um processo de ponto de poisson; quanto os clusters podem se sobrepor uns aos outros, diminuindo o volume ocupado pelos clusters na matriz. Assim, duas simulações com os mesmos parâmetros de entrada podem ter tempos de reação totalmente distintos se uma delas tiver muitos clusters com pouca sobreposição e a outra poucos clusters com muita sobreposição.

Na figura 18 é fornecido um exemplo desse tipo de situação a partir da sobreposição dos clusters. Na figura 18a é possível observar cinco cluster sem sobreposição e na figura 18b os núcleos desses cluster. Já na figura 18c vê-se também cinco cluster, porém sobrepostos de tal modo que seus núcleos, exibidos na figura 18d estão todos agrupados numa região muito pequena da matriz.

Por essa razão, o algoritmo para o cálculo das médias dos resultados das simulações realiza essa operação de três formas. Em uma, que foi nomeada MÉDIA 1, o efeito da variação temporal foi negligenciado de tal modo que o tempo, t , mais longo dentre as simulações foi considerado como o tempo de reação e o último valor obtido em cada simulação foi repetido de modo a completar nessa simulação o número de intervalos temporais, t , da simulação mais longa. Só então foi realizado o cálculo da média das informações sobre a cinética do processo evolutivo.

Em outra, que foi nomeada MÉDIA 2, um procedimento similar ao primeiro foi implementado. A diferença porém é que o tempo médio de reação, \bar{t} , foi calculado de tal forma que o cálculo da média das informações sobre a cinética do processo evolutivo foi truncada no tempo \bar{t} , negligenciando os demais valores após esse tempo.

Em outra, que foi nomeada MÉDIA 3, antes de ser realizado o cálculo das médias

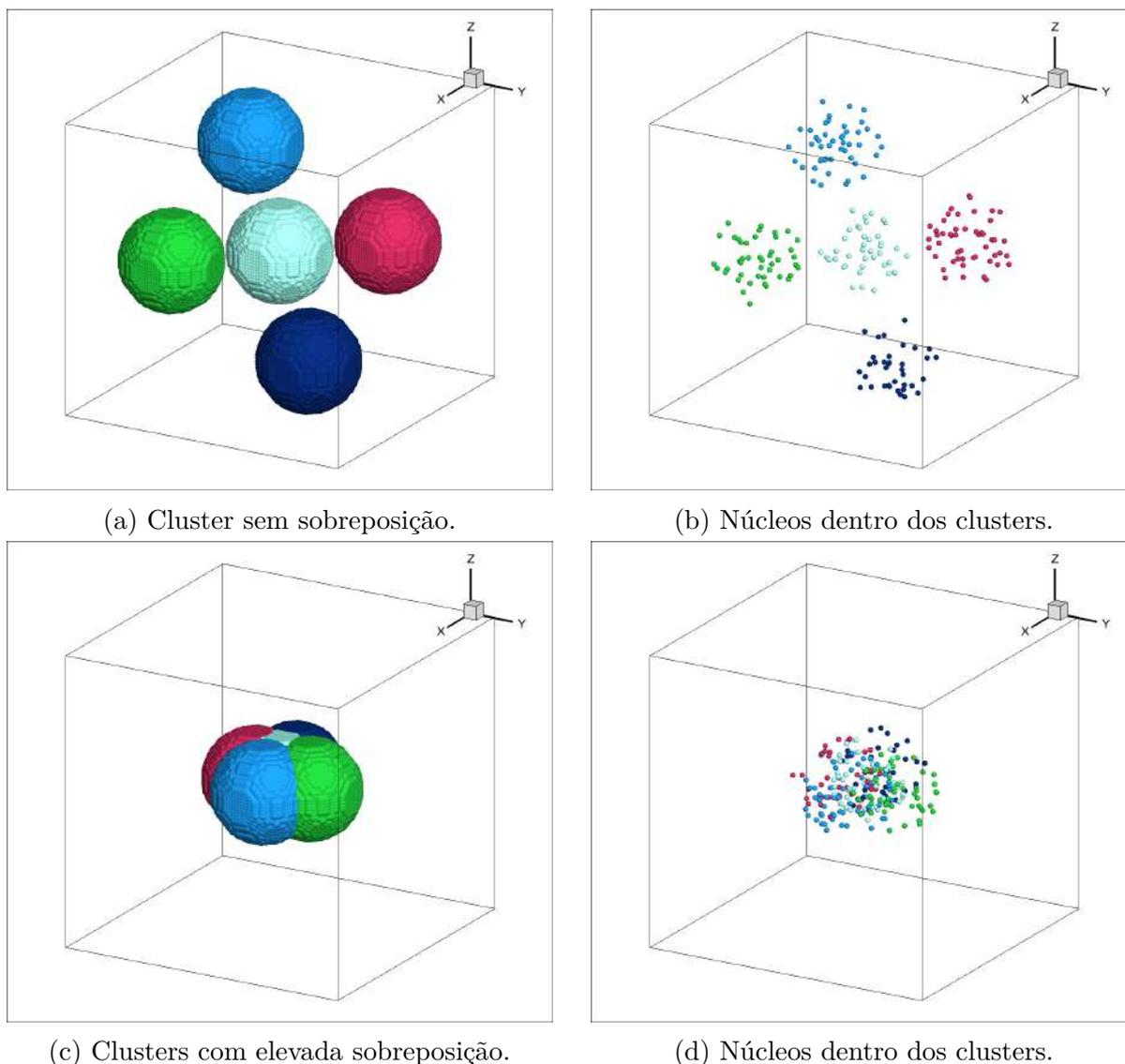


Figura 18 – Exemplificação dos diferentes níveis de sobreposição de clusters.

das informações sobre a cinética do processo evolutivo, os resultados de cada simulação foram normalizados de modo que o tempo, t , de reação de cada uma das 50 simulações estivessem contidos no intervalo $0 \leq t \leq 1$ e, além disso, o próprio tempo médio de reação, \bar{t} , foi calculado. De tal modo que foi possível interpolar e calcular a média dos resultados das simulações dentro de um espaço normalizado e, depois, conhecendo o tempo médio de reação, \bar{t} , foi possível retornar ao espaço não-normalizado.

4.6 Cálculo do intervalo de confiança dos resultados

Junto ao cálculo das médias dos resultados das informações sobre a cinética do processo evolutivo, foi calculado o intervalo de confiança, IC , com grau de confiança de 95%, de acordo com a equação 4.1 [54].

$$IC = 1,96 * EP \quad (4.1)$$

Onde EP corresponde ao erro padrão, que é calculado de acordo com a equação (4.2) [54]:

$$EP = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (4.2)$$

Onde N é o número de simulações realizadas e σ corresponde ao desvio padrão da média dos resultados das simulações. Contudo, as cinquenta simulações realizadas nesse trabalho constituem apenas uma amostra entre diversas simulações possíveis, assim, em vez de *sigma*, faz-se o uso do desvio padrão amostral s , que por sua vez é calculado de acordo com a equação (4.3), na qual θ representa as grandezas de interesse da cinética do processo evolutivo [55].

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\theta_i - \bar{\theta})^2}{N - 1}} \quad (4.3)$$

Dessa forma, a equação (4.1) deve ser reescrita na forma da equação (4.4):

$$IC = 1,96 * \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (4.4)$$

E, por fim, o intervalo de confiança do valor de θ pode ser escrito como:

$$(\bar{\theta} - IC, \bar{\theta} + IC) \quad (4.5)$$

Ao final de todo esse processo, os valores médios das informações sobre a cinética do processo evolutivo e o intervalo de confiança associado a cada uma delas foram escritos em arquivos de saída diversos, de acordo com o método de cálculo da média utilizado e a informação cinética específica.

4.7 Apresentação dos resultados a partir do *Mathematica*

O *software Mathematica* é uma ferramenta para realização de computação técnica, na qual é possível realizar operações matemáticas complexas em um ambiente integrado, que soma a vantagem de permitir a fácil e rápida visualização das operações realizadas. Nesse trabalho, o *Mathematica* foi utilizado para gerar os gráficos do processo evolutivo e as distribuições de volume de grão.

Para tal fim, as equações analiticamente exatas do modelo de Villa & Rios (3.15, 3.16, 3.17 e 3.18) foram implementadas no *Mathematica*. Assim, foi possível calcular os resultados analíticos para as curvas de fração volumétrica, área superficial e caminho microestrutural para comparar com os resultados simulados. Além do modelo de Villa & Rios, também foi implementado no *Mathematica* o modelo JMAK, de acordo com as equações (3.3) e (3.8).

Desse modo, também é possível comparar os resultados simulados com àqueles que seriam esperados em um processo de nucleação aleatório.

Depois de implementar e calcular os resultados analíticos, os arquivos contendo os valores médios das informações sobre a cinética do processo evolutivo e o intervalo de confiança associado a cada uma delas foram lidos pelo *Mathematica*. A partir daí, foi possível plotar as curvas para fração volumétrica, área superficial e caminho microestrutural, comparando os resultados simulados com os valores esperados pela teoria.

Um caso a parte são as curvas para a contiguidade, pois, como a contiguidade foi proposta como um parâmetro experimental, não existe uma equação analítica exata que permita a obtenção de $S_{V\beta}$. Por isso, os resultados apresentados para a contiguidade são oriundos apenas da simulação computacional. Nesse caso, para comparar os resultados do modelo de nucleação em cluster com o modelo de nucleação aleatória, foram realizadas simulações cuja nucleação é homogênea.

4.8 Apresentação das microestruturas a partir do *TecPlot*

O *software TecPlot* é uma ferramenta de representação gráfica em 1, 2 3D (visualização dos resultados). Neste trabalho o *TecPlot* foi utilizado para gerar representações gráficas de microestruturas em 3D através dos resultados gerados pela simulação computacional. A representação das microestruturas foram apresentadas em 3 dimensões em vista isométrica. De acordo com a necessidade, algumas microestruturas podem ser representadas em termos de seção transversal, extraíndo alguns planos de interesse para uma melhor visualização do interior da microestrutura.

A possibilidade de gerar representações gráficas de microestruturas, com o auxílio de softwares como o *TecPlot*, é o grande diferencial do modelamento computacional em relação ao modelamento analítico. Pois, com o uso dos computadores torna-se possível, além de simular parâmetros cinéticos, acompanhar a evolução microestrutural em cada passo de tempo discreto da simulação.

4.9 Metodologia e parâmetros de simulação

A simulações realizadas nesse trabalho foram realizadas em um servidor disponível no núcleo de modelamento microestrutural da escola de engenharia industrial metalúrgica de Volta Redonda, cujo sistema operacional é *Windows Server 64bits*, com 16 *threads* e 128Gb de memória RAM.

O tempo de processamento de cada simulação variou em razão dos parâmetros de entrada de cada cenário simulado, porém, em geral, cada simulação levou em torno de 5 minutos para ser concluída. Como cada cenário foi repetido 50 vezes para lidar com os desvios estatísticos

intrínsecos aos processos estocásticos, o tempo total de processamento para cada cenário foi de cerca de 4 horas.

Esses valores já constituem um dos resultados alcançados nesse trabalho, pois, à época da defesa da proposta dessa dissertação, cada simulação variava em torno de 2 horas e o tempo total de processamento para cada cenário simulado era de cerca de 100 horas.

Isso significa que cada simulação passou a ser realizada 24 vezes mais rapidamente, representando um redução de mais de 95% no tempo de processamento. A melhor paralelização do código visando maior eficiência no uso dos recursos computacionais e otimização do tempo de processamento foi listada como um dos objetivos.

Um dos parâmetros que mais afetam o tempo de processamento é o tamanho da matriz computacional utilizada. Quanto maior for essa matriz, maior será o tempo de processamento necessário para concluir a simulação e maiores serão os arquivos gerados como resultados.

Como as simulações realizadas nesse trabalho estão em três dimensões e a matriz é um cubo; o tamanho da matriz, o tempo de processamento e o tamanho dos arquivos gerados aumentam exponencialmente conforme se aumenta o tamanho do lado da matriz. Ressalta-se aqui que quanto maior o tamanho dos arquivos de saída, mais tempo e recursos computacionais são necessários para o tratamento dos dados obtidos.

Assim, visando obter a maior eficiência no uso dos recursos computacionais e otimizar o tempo de processamento; e de acordo com os bons resultados obtidos em trabalhos anteriores do núcleo de modelamento microestrutural [22, 24] o tamanho da matriz foi escolhido como sendo um cubo de lado 300, sendo que em alguns casos esse valor foi abaixado para 200 visando otimizar o uso dos recursos computacionais.

4.9.1 Método para escolha do número de núcleos nas simulações

O número de núcleos da nova fase que irão surgir e se desenvolver em grãos é um dos parâmetros de entrada da simulação computacional, ou seja, é um valor definido pelo usuário. Assim sendo, faz-se necessário estabelecer algum nível de critério para essa escolha.

O método utilizado nesse trabalho consiste em dividir o volume da matriz, V_{matrix} computacional por uma estimativa do valor para o volume médio dos grãos, V_{med} , e daí extrair o valor para o número de núcleos, N_n , conforme a equação 4.6. Assim, é o volume médio dos grãos ao final da simulação que precisa ser estimado pelo usuário; porém, nesse caso, é possível consultar a literatura de modo a fazer uma escolha que não fuja à realidade das coisas. Essa metodologia é recorrentemente utilizada em trabalhos do núcleo de modelamento microestrutural.

$$N_n = \frac{V_{matrix}}{V_{med}} \quad (4.6)$$

Como o tamanho de grão é uma grandeza que varia significativamente com a

composição química e tratamentos prévios do material, conforme pode ser visto em [56–59], o usuário possui grande liberdade para escolher esse valor. Dessa forma, outros critérios podem ser considerados, como por exemplo, o fato de que um número de núcleos maior acarreta em um maior tempo de processamento do programa.

Tabela 1 – Números de núcleos escolhidos e volume médio esperado.

Caso	Dimensão da Matriz	Nº de núcleos, N_n	Volume médio do grão, V_{med}	Diâmetro médio do grão, D_{med}
1	300^3	$N_n = 1200$	$V_{med} = 22500$	$D_{med} \approx 35,03$
2	300^3	$N_n = 900$	$V_{med} = 30000$	$D_{med} \approx 38,55$
3	300^3	$N_n = 600$	$V_{med} = 45000$	$D_{med} \approx 44,13$
4	200^3	$N_n = 1200$	$V_{med} \approx 6667$	$D_{med} \approx 23,35$
5	200^3	$N_n = 900$	$V_{med} \approx 8889$	$D_{med} \approx 25,70$
6	200^3	$N_n = 600$	$V_{med} \approx 1333$	$D_{med} \approx 29,42$

No caso desse trabalho, os valores para escolhidos para número de núcleos estão listados na tabela 1. Ainda, convém mencionar que o valor de número de núcleos de $N_n = 1200$ está conveniente próximo ao valor utilizado por Villa & Rios ao exemplificarem seu trabalho [11].

As dimensões apresentadas na tabela 1 para dimensão da matriz, volume médio de grão e diâmetro médio de grão estão em unidades adimensionais, assim como as demais dimensões apresentadas nesse trabalho. O volume médio do grão foi estimada dividindo-se o volume da matriz pelo número de núcleos presentes. Já o diâmetro equivalente médio dos grãos, D_{med} , foi estimado como o diâmetro de uma esfera de volume equivalente ao volume do grão.

4.9.2 Parâmetros para nucleação homogênea

A fim de verificar a funcionalidade do modelo numérico desenvolvido na seção 4.1 e validar os resultados obtidos pelas diferentes formas de calcular a média, conforme visto na seção 4.5, foram simulados três cenários com nucleação homogênea, de acordo com os parâmetros estabelecidos na tabela 2. Os resultados dessas simulações foram comparados com os resultados analíticos da teoria de JMAK.

Tabela 2 – Parâmetros de entrada para nucleação homogênea.

Caso	Dimensões da matriz	Nº de núcleos, N_n
1	$300 \times 300 \times 300$	$N_n = 1200$
2	$300 \times 300 \times 300$	$N_n = 900$
3	$300 \times 300 \times 300$	$N_n = 600$

4.9.3 Parâmetros para nucleação em um único cluster localizado no centro da matriz

Motivado por razões pedagógicas e visando facilitar a visualização das representações das microestruturas resultantes da subseção 4.9.5, foi simulado uma série de cenários no qual a nucleação da nova fase ocorre em um único cluster localizado no centro da matriz computacional. Dessa forma, os efeitos que a variação nos parâmetros de entrada provocam na representação da microestrutura se tornam mais perceptíveis devido ao isolamento em um único cluster.

Tabela 3 – Parâmetros para nucleação em um único cluster, variando número de núcleos.

Caso	Dimensões da matriz	Nº de núcleos, N_n	Raio, R
1	$200 \times 200 \times 200$	$N_n = 1200$	$R = 50$
2	$200 \times 200 \times 200$	$N_n = 900$	$R = 50$
3	$200 \times 200 \times 200$	$N_n = 600$	$R = 50$

Na tabela 3 têm-se os parâmetros de entrada para investigar os efeitos da variação do número de núcleos dentro do cluster. Já na tabela 4 apresentam-se os parâmetros de entrada para investigar os efeitos da variação do raio do cluster.

Tabela 4 – Parâmetros para nucleação em um único cluster, variando do raio do cluster.

Caso	Dimensões da matriz	Nº de núcleos, N_n	Raio, R
1	$200 \times 200 \times 200$	$N_n = 1200$	$R = 50$
2	$200 \times 200 \times 200$	$N_n = 1200$	$R = 60$
3	$200 \times 200 \times 200$	$N_n = 1200$	$R = 70$

4.9.4 Parâmetros para nucleação de uma fase homogênea sobreposta à de um único cluster localizado no centro da matriz

Novamente motivado por razões pedagógicas e visando facilitar a visualização das representações das microestruturas resultantes da subseção 4.9.6, foi simulado uma série de cenários no qual a reação de transformação de fase ocorre com a nucleação dentro um único cluster localizado no centro da matriz sobreposto à nucleação homogênea na matriz.

Na tabela 5 encontram-se os parâmetros de entrada para essas simulações, que investigam os efeitos da variação do raio do cluster. O número de núcleos em cada fase foi mantido em 1200 e dividido entre as duas fases na proporção de 3 : 1, de tal forma que para cada núcleo da fase homogênea há três núcleos na fase em cluster. Os valores para raio do cluster e número de clusters foram escolhidos de modo a estarem próximos aos utilizados por Villa & Rios ao exemplificarem seu trabalho [11].

Tabela 5 – Parâmetros para nucleação homogênea sobreposta à em um único cluster.

Caso	Dimensão	Nº de núcleos na fase em cluster, N_n^C	Nº de núcleos na fase homogênea, N_n^H	Raio, R
1	200^3	$N_n^C = 900$	$N_n^H = 300$	$R = 50$
2	200^3	$N_n^C = 900$	$N_n^H = 300$	$R = 60$
3	200^3	$N_n^C = 900$	$N_n^H = 300$	$R = 70$

4.9.5 Parâmetros para nucleação em cluster

A fim de investigar os efeitos da variação dos parâmetros de entrada na cinética de transformação de fase, foram realizadas uma série de simulações listadas nas tabelas 6 e 7.

Tabela 6 – Parâmetros para nucleação em cluster, variando o raio dos clusters.

Caso	Dimensão	Nº de núcleos, N_n	Raio, R	Nº de clusters, N_c
1	300^3	$N_n = 1200$	$R = 15$	$N_c = 60$
2	300^3	$N_n = 1200$	$R = 30$	$N_c = 60$
3	300^3	$N_n = 1200$	$R = 45$	$N_c = 60$

Na tabela 6 têm-se os parâmetros de entrada para investigar a influência da variação do raio dos clusters. Já na tabela 7 apresentam-se os parâmetros de entrada para investigar a influência da variação do número de clusters. Os resultados obtidos por essas simulações foram comparadas com os esperados pela teoria de Villa & Rios [11].

Tabela 7 – Parâmetros para nucleação em cluster, variando o número de clusters.

Caso	Dimensão	Nº de núcleos, N_n	Raio, R	Nº de clusters, N_c
1	300^3	$N_n = 1200$	$R = 30$	$N_c = 30$
2	300^3	$N_n = 1200$	$R = 30$	$N_c = 15$
3	300^3	$N_n = 1200$	$R = 30$	$N_c = 5$

4.9.6 Parâmetros para investigação da influência da nucleação de uma fase homogênea sobreposta à nucleação em cluster

Visando investigar a influência da variação dos parâmetros de entrada na cinética de transformação de fase de uma nucleação em cluster sobreposta a uma nucleação homogênea, foram realizadas uma série de simulações listadas nas tabelas 8 e 9.

Na tabela 8 encontram-se os parâmetros de entrada para investigar a influência da variação do raio dos clusters. Já na tabela 9 têm-se os parâmetros de entrada para investigar a influência da variação do número de clusters. Os valores para raio do cluster e número de

Tabela 8 – Parâmetros para nucleação sobreposta, variando o raio dos clusters.

Caso	Dimensão	Nº de núcleos em clusters, N_n^C	Nº de núcleos homogêneos, N_n^H	Raio, R	Nº de clusters, N_c
1	300^3	$N_n^C = 900$	$N_n^H = 300$	$R = 15$	$N_c = 60$
2	300^3	$N_n^C = 900$	$N_n^H = 300$	$R = 30$	$N_c = 60$
3	300^3	$N_n^C = 900$	$N_n^H = 300$	$R = 45$	$N_c = 60$

clusters seguiram àqueles utilizados na seção 4.9.5 e a proporção de núcleos na fase em cluster e na fase homogênea seguiu àquela mencionada na seção 4.9.4.

Tabela 9 – Parâmetros para nucleação sobreposta, variando o número de clusters.

Caso	Dimensão	Nº de núcleos em clusters, N_n^C	Nº de núcleos homogêneos, N_n^H	Raio, R	Nº de clusters, N_c
1	300^3	$N_n^C = 900$	$N_n^H = 300$	$R = 30$	$N_c = 30$
2	300^3	$N_n^C = 900$	$N_n^H = 300$	$R = 30$	$N_c = 15$
3	300^3	$N_n^C = 900$	$N_n^H = 300$	$R = 30$	$N_c = 5$

Os resultados obtidos nessas simulações foram comparados com os resultados teóricos esperados de acordo com o trabalho de Rios & Villa e sua teoria das [34].

4.9.7 Nucleação em clusters sem sobreposição

Como mencionado na seção 3.4, Villa & Rios analisaram o problema da sobreposição de clusters e o modelo analítico por eles desenvolvido assume a premissa de que os clusters podem sofrer sobreposição. Porém, eles mencionaram que, caso alguém desejasse modelar situações nas quais os clusters não possuem possibilidade de sobreposição, a solução por eles desenvolvida poderia ser utilizada até a fração volumétrica de clusters de $V_V^C \approx 0,2$, dada pela equação (3.19).

Tabela 10 – Parâmetros para nucleação em cluster sem sobreposição.

Caso	Dimensão	Nº de clusters, N_c	Raio, R	Nº de núcleos, N_n
1	300^3	$N_c = 60$	$R = 30$	$N_n = 1200$
2	300^3	$N_c = 30$	$R = 30$	$N_n = 1200$
3	300^3	$N_c = 15$	$R = 30$	$N_n = 1200$
4	300^3	$N_c = 5$	$R = 30$	$N_n = 1200$

Assim, foram realizadas uma série de quatro simulações, cujos parâmetros estão na tabela 10, nas quais o modelo computacional não permitia a sobreposição de clusters a fim de

verificar a concordância do modelo de Villa & Rios também para essas situações.

4.9.8 Parâmetros para outros tipos de nucleação

Como mencionado na seção 4.1, algumas reações de transformação de fase com outros tipos de nucleação foram simuladas a fim de validar determinado procedimento ou fornecer uma comparação capaz de contribuir para a interpretação dos resultados de outras simulações nesse trabalho foram realizadas as simulações listadas nos quadros 1-2.

No quadro 1 estão listados os parâmetros de simulação para duas simulações que foram utilizadas para fornecer uma comparação e ajudar na interpretação dos resultados da cinética de transformação de fase das simulações realizadas nas subseções 4.9.3 e 4.9.4.

Quadro 1 – Simulações para comparação dos resultados para cinética de transformação de fase em um único cluster isolado.

Caso	Tipo de nucleação	Dimensões da matriz	Nº de núcleos, N_n
1	Homogênea	$200 \times 200 \times 200$	$N_n = 1200$
2	Grão Central	$200 \times 200 \times 200$	$N_n = 1$

Fonte – Autor.

Já no quadro 2 estão listados os parâmetros de simulação para duas simulações que foram utilizadas para validar a metodologia de cálculo da distribuição de tamanho de grão normalizado pelo tamanho médio de grão. Essas duas simulações foram escolhidas pois, em ambos os casos, é possível prever o resultado dessa distribuição.

Quadro 2 – Parâmetros de entrada para simulações para validação do histograma de distribuição de volume.

Caso	Tipo de nucleação	Dimensões da matriz	Nº de núcleos, N_n
1	Periódica	$200 \times 200 \times 200$	$N_n = 1000$
2	Grão Central	$200 \times 200 \times 200$	$N_n = 1$

Fonte – Autor.

No caso da nucleação periódica, todos os grãos resultantes apresentarão o mesmo volume (ou valores bem próximos); dessa forma, é possível prever que a distribuição estatística do volume do grão, V , normalizado pelo volume médio dos grãos estará concentrada ao redor de $V/\bar{V} = 1$. Da mesma forma, no caso no qual haja apenas um único grão na matriz, o valor do volume do grão dividido pelo volume médio dos grão é de $V/\bar{V} = 1$.

4.10 Organização dos resultados

Visando facilitar a compreensão dos resultados apresentados nos capítulos 5-10, foram elaborados os quadros 3 e 4. No quadro 3 estão as descrições dos temas que são abordados nos capítulos 5-7. Ou seja, no capítulo 5 é feita a comparação das formas de cálculo da média; no capítulo 6 é mostrada a validação do cálculo da distribuição de volume de grão; e no capítulo 7 são apresentados os resultados para nucleação homogênea, que visam validar alguns elementos do modelo desenvolvido nesse trabalho, como o cálculo da fração volumétrica.

Quadro 3 – Organização das validações de modelo em capítulos.

Capítulo	Descrição
5	Comparação das formas de cálculo da média
6	Validação do cálculo da distribuição do volume de grão
7	Resultados para nucleação homogênea

Fonte – Autor.

No quadro 4 é apresentado um esquema, dividido em capítulos e seções, da organização dos resultados das simulações realizadas nesse trabalho.

Quadro 4 – Organização dos resultados em capítulos e seções.

Cap.	Nucleação	Seção	Descrição	Variável Investigada
8	Clusters Isolados	8.1	Nucleação em um único cluster	Número de núcleos
		8.2	Nucleação em um único cluster	Raio do cluster
		8.3	Nucleação em um único cluster sobreposta a nucleação homogênea	Raio do cluster
		8.4	Comparação das seções transversais	N/A
9	Cluster	9.1	Nucleação em cluster	Raio do cluster
		9.2	Nucleação em cluster	Número de clusters
		9.3	Nucleação em cluster sem sobreposição de clusters	Número de clusters
		9.4	Comparação das seções transversais	N/A
10	Sobreposta	10.1	Nucleação em cluster sobreposta a nucleação homogênea	Raio do cluster
		10.2	Nucleação em cluster sobreposta a nucleação homogênea	Número de clusters
		10.3	Comparação das seções transversais	N/A

Fonte – Autor.

No capítulo 8 são vistos os resultados para nucleação em cluster isolados na matriz, investigando os efeitos da variação do número de núcleos e do raio do cluster; incluindo um caso no qual ocorre nucleação homogênea sobreposta a nucleação em um único cluster. Ao fim desse capítulo, algumas seções transversais são apresentadas e comparadas.

No capítulo 9 são apresentados os resultados para nucleação em cluster, investigando os efeitos da variação do número de clusters e do raio do cluster; incluindo um caso no qual ocorre nucleação em clusters sem ocorrer sobreposição entre clusters. Ao fim desse capítulo, algumas seções transversais são apresentadas e comparadas.

No capítulo 10 são apresentados os resultados para nucleação homogênea sobreposta a nucleação em cluster, investigando os efeitos da variação do número de clusters e do raio do cluster. Ao fim desse capítulo, algumas seções transversais são apresentadas e comparadas.

5 Comparação das formas de cálculo da média

Nesse capítulo são comparadas as diferentes formas de se realizar o cálculo das médias das informações sobre a cinética do processo de transformação de fase propostas na seção 4.5. Para tal, são apresentados lado a lado os resultados obtidos pelos três tipos de cálculo da média, de modo a estabelecer uma comparação visual entre eles, para três conjuntos de simulações distintos.

Foram utilizados os resultados das simulações para nucleação homogênea, cujos parâmetros de entrada são dados pela tabela 2; os resultados para nucleação em cluster variando o raio do cluster, de acordo com a tabela 6; e os resultados para nucleação em cluster variando o número de clusters, conforme a tabela 7. Os comentários sobre os efeitos que a variação dos parâmetros de entrada provocam na cinética de transformação de fase são feitos em outros capítulos desse trabalho.

5.1 Comparação através da nucleação homogênea

Nas figuras 19-22 observam-se os resultados para nucleação homogênea. Na figura 19 vê-se os resultados para fração volumétrica em função do tempo; enquanto na figura 20 os resultados para fração volumétrica em função do tempo são apresentados em escala logarítmica; na figura 21 têm-se os resultados para área superficial em função do tempo; e na figura 22 acham-se os resultados para caminho microestrutural. Em cada figura os resultados são apresentados três vezes: no item (a) através da média 1; no item (b) através da média 2; e no item (c) através da média 3.

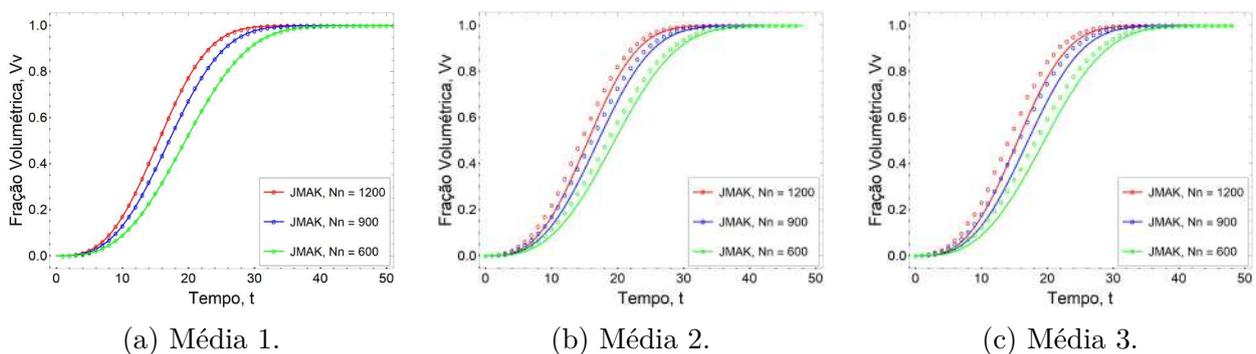


Figura 19 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para fração volumétrica em função do tempo.

Ao observar os gráficos da figura 19 percebe-se uma pequena variação nos tempos de reação entre os três, porém essa variação pode ser considerada como não significativa. Entretanto, ao se comparar os diferentes tipos de cálculo de média, percebe-se que a chamada

média 1 apresenta boa concordância com o modelo de JMAK, enquanto os demais métodos de se calcular a média apresentam uma variação em relação ao valor previsto pela teoria.

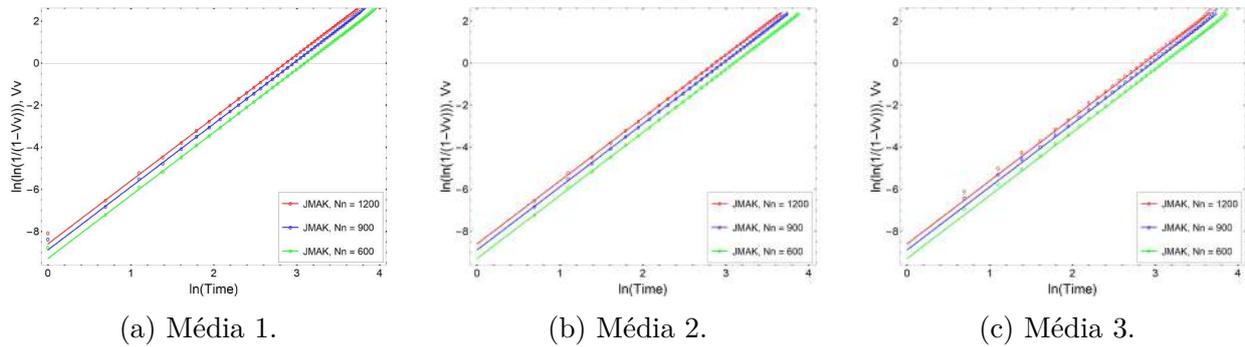


Figura 20 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para fração volumétrica linearizada.

Na figura 20 têm-se os resultados para fração volumétrica em função do tempo em escala logarítmica. Aqui os resultados para a média 1 e a média 2 são convergentes com o esperado pela teoria, enquanto os resultados para a média 3 divergem. Ainda, faz-se necessário mencionar que no início do gráfico 20a há uma divergência entre o resultado encontrado e o valor teórico, em decorrência da forma como o programa gera a matriz inicial no começo da reação; essa divergência não ocorre nos outros dois gráficos pois o estado inicial da matriz não está sendo plotado neles.

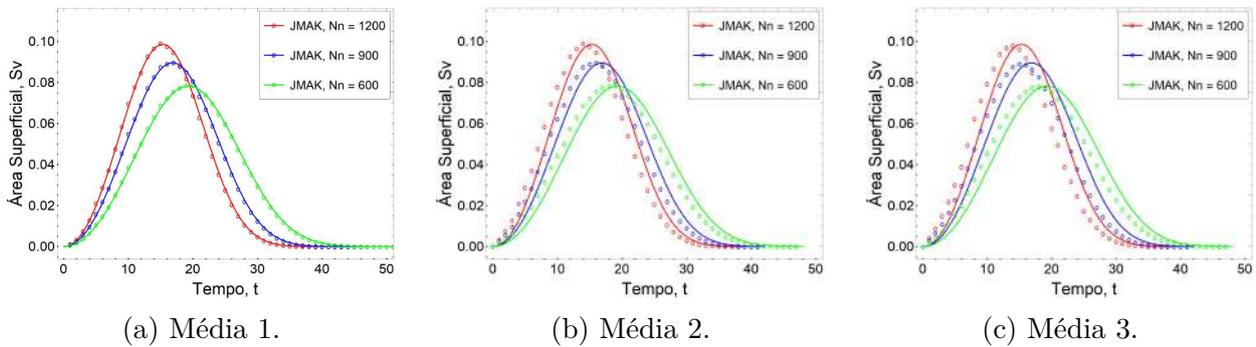


Figura 21 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para área superficial em função do tempo.

Na figura 21 têm-se os resultados para área superficial em função do tempo e, como visto anteriormente, os resultados obtidos com a média 1 apresentam boa concordância com o modelo de JMAK e os demais apresentam um variação em relação ao valor previsto pela teoria.

Na figura 22 vê-se que os resultados para caminho microestrutural para os três tipos de média são concordantes com os valores esperados por JMAK, ao menos diante de uma inspeção visual. Esse efeito provavelmente decorre do fato de haver pouca variação temporal entre as diferentes simulações com nucleação homogênea.

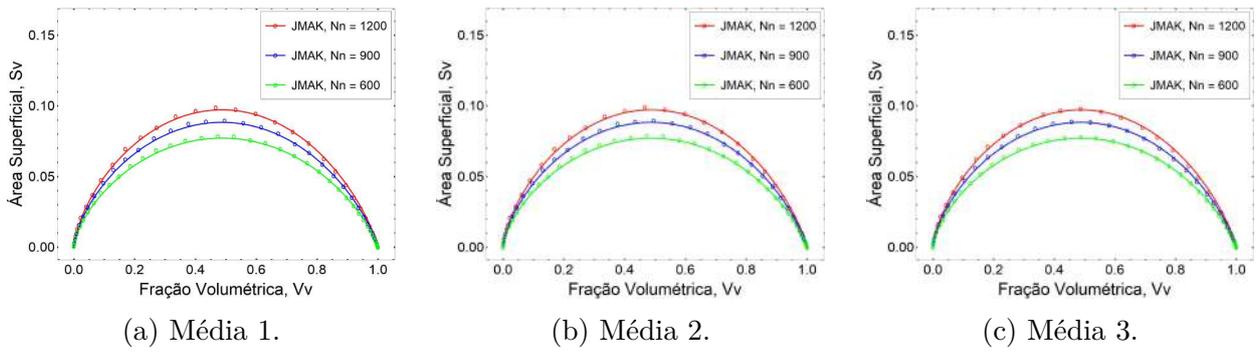


Figura 22 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para caminho microestrutural.

5.2 Comparação através da nucleação em cluster variando o raio do cluster

Nas figuras 23-26 apresentam-se os resultados para nucleação em cluster variando o raio do cluster. Na figura 23 vê-se os resultados para fração volumétrica em função do tempo; enquanto na figura 24 os resultados para fração volumétrica em função do tempo são apresentados em escala logarítmica; na figura 25 têm-se os resultados para área superficial em função do tempo; e na figura 26 acham-se os resultados para caminho microestrutural. Em cada figura os resultados são apresentados três vezes: no item (a) através da média 1; no item (b) através da média 2; e no item (c) através da média 3.

Nos gráficos da figura 23, que apresentam os resultados para fração volumétrica em função do tempo, observa-se que a variação temporal entre as diferentes simulações para nucleação em cluster é mais significativa do que no caso da nucleação homogênea. Ainda, quando se analisa a concordância entre os resultados simulados e os valores esperados pela teoria de Villa & Rios, o cálculo da média chamado média 1 apresenta boa concordância com o modelo teórico, enquanto os demais métodos de se calcular a média apresentam uma considerável divergência.

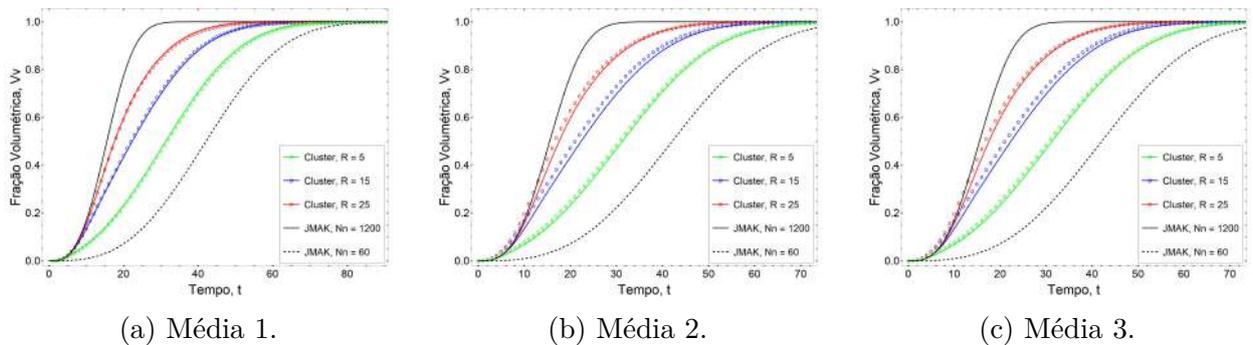
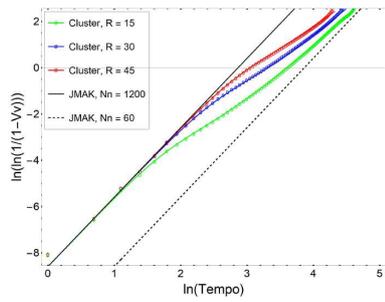
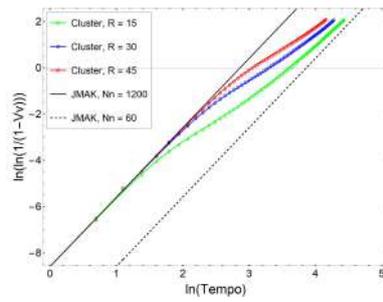


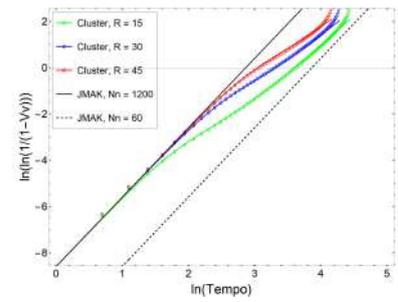
Figura 23 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para fração volumétrica em função do tempo.



(a) Média 1.



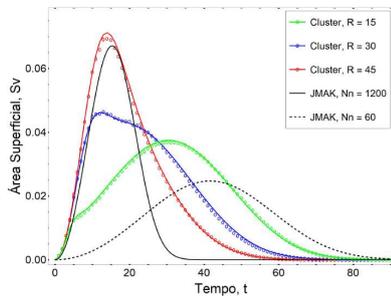
(b) Média 2.



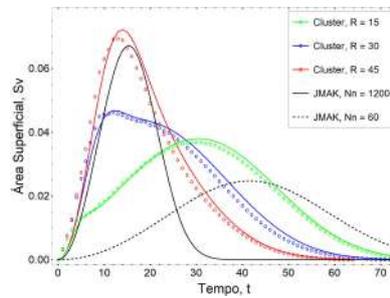
(c) Média 3.

Figura 24 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para fração volumétrica linearizada.

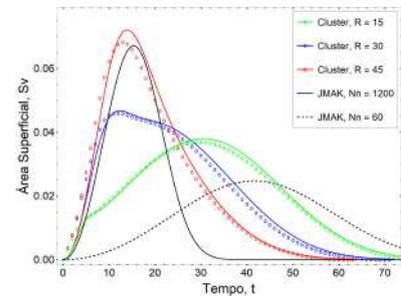
Um aspecto interessante a ser resultado na figura 24, que apresenta os resultados para a fração volumétrica em função do tempo em escala logarítmica, é que no gráfico 24c observa-se um considerável desvio ao final da reação.



(a) Média 1.



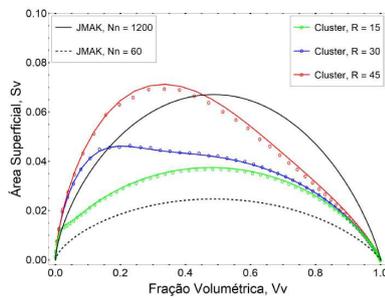
(b) Média 2.



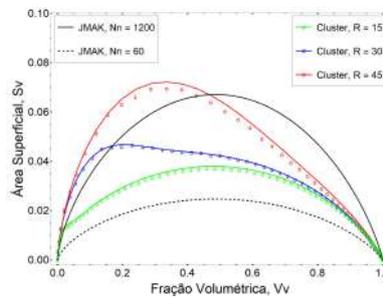
(c) Média 3.

Figura 25 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para área superficial em função do tempo.

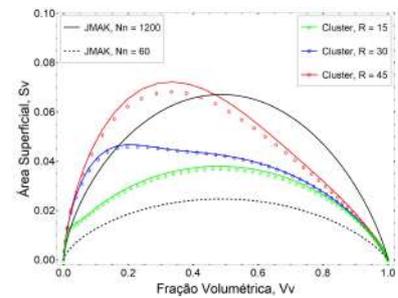
Nas figuras 25 e 26 têm-se, respectivamente, os resultados para área superficial em função do tempo e caminho microestrutural. Neles, é possível observar que os resultados considerando a média 1 são mais concordantes com a teoria do que os resultados das demais formas de se calcular a média, sendo que para a área superficial a discordância é mais explícita.



(a) Média 1.



(b) Média 2.



(c) Média 3.

Figura 26 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para caminho microestrutural.

5.3 Comparação através da nucleação em cluster variando o número de clusters

Nas figuras 27-30 observam-se os resultados para nucleação em cluster variando o número de clusters. Na figura 27 vê-se os resultados para fração volumétrica em função do tempo; enquanto na figura 28 os resultados para fração volumétrica são apresentados em escala logarítmica; na figura 29 têm-se os resultados para área superficial em função do tempo; e na figura 30 os resultados para caminho microestrutural. Em cada figura os resultados são apresentados três vezes: no item (a) através da média 1; no item (b) através da média 2; e no item (c) através da média 3.

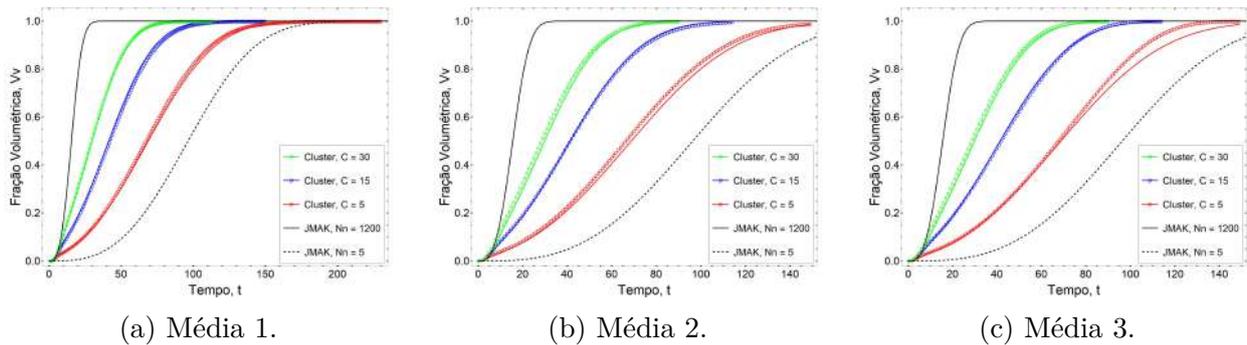


Figura 27 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para fração volumétrica em função do tempo.

Nos gráficos da figura 27 vê-se os resultados para fração volumétrica em função do tempo. Neles, observa-se que a variação temporal entre as diferentes simulações para nucleação em cluster variando o número de clusters é ainda mais significativa do que a variação observada quando se variou o raio do cluster. Por isso, pode-se supor que quanto menor o número de clusters na matriz, maior é o efeito dessa variação temporal. E, novamente, quando se analisa a concordância entre os resultados simulados e com os valores esperados pela teoria de Villa & Rios, o cálculo da média chamado média 1 apresenta boa concordância com o modelo teórico, enquanto os demais métodos de se calcular a média apresentam uma considerável divergência.

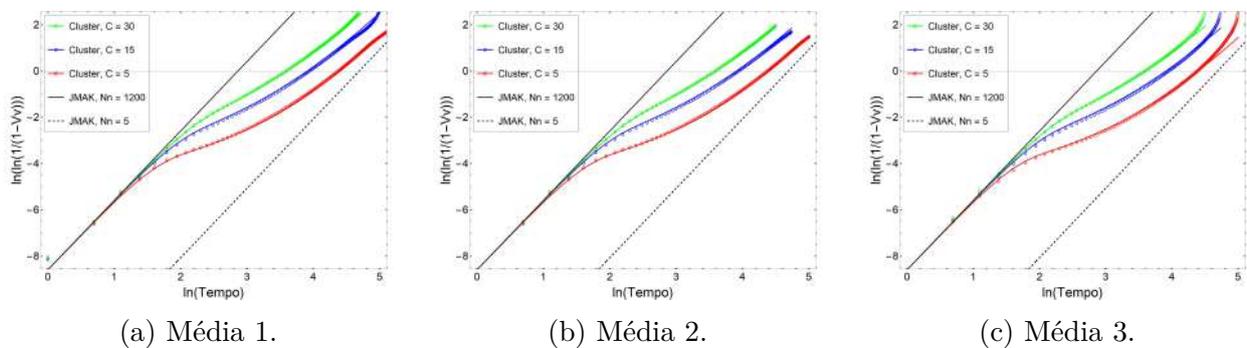


Figura 28 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para fração volumétrica linearizada.

Na figura 28 vê-se os resultados para fração volumétrica em função do tempo em escala

logarítmica e, assim como foi visto na figura 24c, na figura 28c se observa um considerável desvio nos valores ao final da reação. Nas figuras 29 e 30 têm-se, respectivamente, os resultados para área superficial em função do tempo e caminho microestrutural. Em ambos podem ser feitas as considerações já realizadas nos casos anteriores.

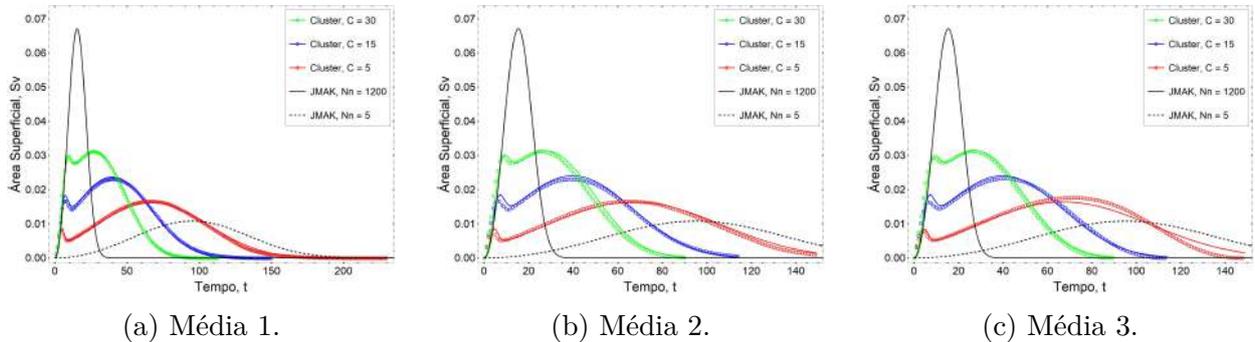


Figura 29 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para área superficial em função do tempo.

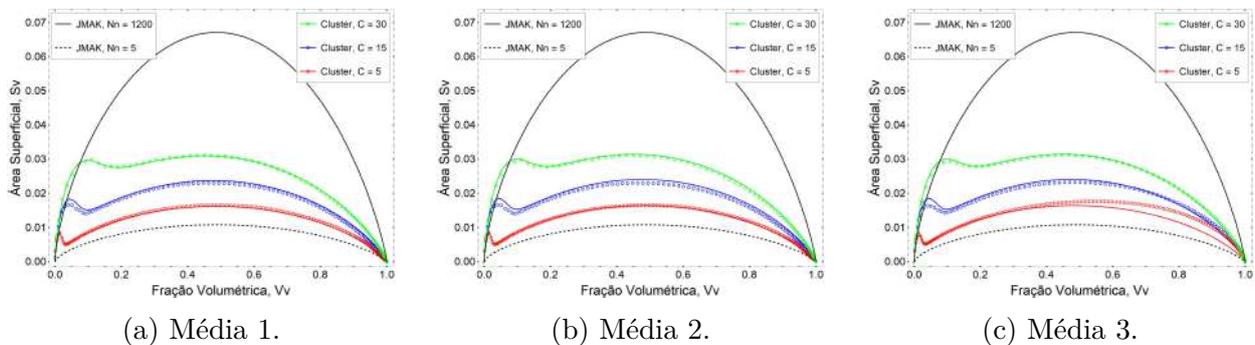


Figura 30 – Comparação das diferentes formas de cálculo da média, resultados para caminho microestrutural.

5.4 Conclusão sobre o cálculo da média

Dado o que foi visto nessa seção, conclui-se que a variação temporal entre diferentes simulações de um cenário com nucleação em cluster é bem mais significativa do que aquela observada nos cenários com nucleação homogênea. Essa maior variação deve-se provavelmente a maior concentração dos núcleos da nova fase quando se tem a presença de clusters. Contudo, os novos métodos testados para lidar com a variação temporal entre as simulações e realizar o cálculo da média das informações sobre a cinética de transformação de fase não foram capazes de fornecer um bom resultado final concordante com o esperado pelo modelo de Villa & Rios.

Dessa forma, os resultados apresentados nas demais seções desse trabalho seguirão o modelo da média 1 e propõe-se para trabalhos futuros a investigação de outras formas de realizar a interpolação dos resultados obtidos pelo algoritmo de simulação de reações de transformação de fase com nucleação em cluster.

6 Validação do cálculo da distribuição do volume de grão

Nesse capítulo, de acordo com o mencionado na subseção 4.9.8, a fim de validar a metodologia de construção dos histogramas da distribuição estatística do volume dos grãos normalizados pelo volume médio dos grãos, foram realizadas as duas simulações descritas no quadro 2.

Elas são, respectivamente, uma nucleação periódica, com $N_n = 1200$ núcleos, e a nucleação de um único núcleo na matriz. As distribuições de volume de grão para esses dois cenários estão apresentadas na figura 31. Na figura 31a vê-se a distribuição para o caso da nucleação periódica. Já na figura 31b têm-se a distribuição para o caso da nucleação de um único cluster na matriz.

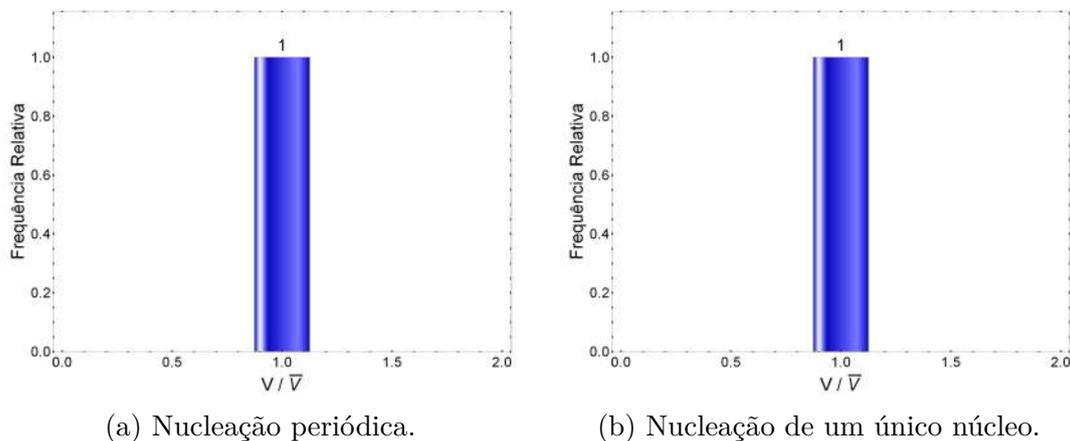


Figura 31 – Distribuições de volume de grão para diferentes cenários de nucleação.

Como pode-se perceber, a distribuição estatística do volume do grão normalizado pelo volume médio dos grãos nos dois casos visto aqui está concentrada no valor de $V/\bar{V} = 1$. Esse valor está de acordo com o esperado, visto que na nucleação periódica os grãos possuem, senão o mesmo volume, um volume aproximadamente igual; também na nucleação e crescimento de um único núcleo, um único grão é formado, cujo volume necessariamente é igual ao volume médio dos grãos presentes na matriz.

Assim, os resultados exibidos na figura 31 estão de acordo com o que era esperado e, portanto, validam a metodologia usada para o cálculo da distribuição de volume de grão resultante das simulações realizadas nesse trabalho.

7 Resultados para nucleação homogênea

Conforme mencionado na subseção 4.9.2, a fim de verificar o funcionamento do algoritmo desenvolvido para modelar reações de transformação de fase e, assim, validar o cálculo das grandezas referentes a cinética do processo evolutivo, foram simulados três cenários com nucleação homogênea cujos parâmetros de entrada estão listados na tabela 2.

Nas próximas seções são apresentados os resultados para a cinética de transformação de fase, 7.1; os resultados juntos aos respectivos intervalos de confiança, pois há uma variação estatística entre as 50 simulações realizadas, 7.2; as representações das microestruturas geradas computacionalmente para reações com esses parâmetros, 7.3; e as distribuições estatísticas para o tamanho de grão gerados por essas reações, 7.4.

7.1 Resultados para cinética de transformação de fase

Os resultados para cinética de transformação de fase das simulações com nucleação homogênea foram comparados com os valores esperados pela teoria JMAK nos gráficos apresentados pelas figuras 32-36, nos quais os resultados simulados, marcados por círculos, foram plotados simultaneamente com as curvas dos valores teóricos, exibidas nas linhas cheias; com exceção dos resultados para a contiguidade que é apresentada sem valores teóricos de comparação.

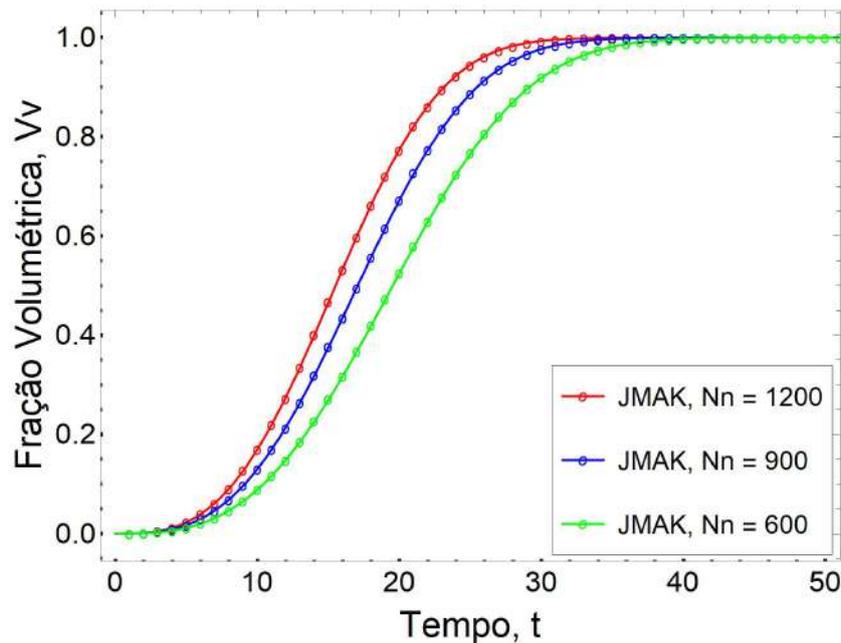


Figura 32 – Fração volumétrica em função do tempo.

Na figura 32 vê-se os resultados para fração volumétrica em função do tempo. Percebe-se que existe concordância entre os valores simulados e os valores previstos analiticamente. Também se percebe que quanto menor o número de núcleos na matriz, mais lenta é a reação de transformação de fase.

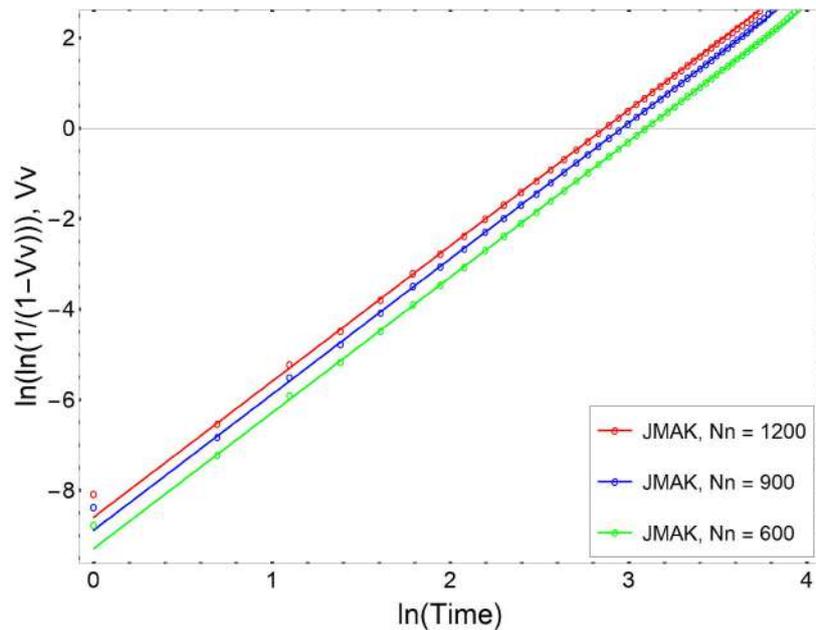


Figura 33 – Fração volumétrica linearizada em função do tempo linearizado.

No gráfico da figura 33 têm-se a fração volumétrica em função do tempo em escala logarítmica. Um aspecto interessante desse gráfico é que a cinética de transformação de fase, nessa escala, se apresenta como uma reta. Aqui, percebe-se concordância entre os resultados simulados e analíticos, com exceção para o primeiro ponto simulado que traduz o estado inicial da matriz computacional.

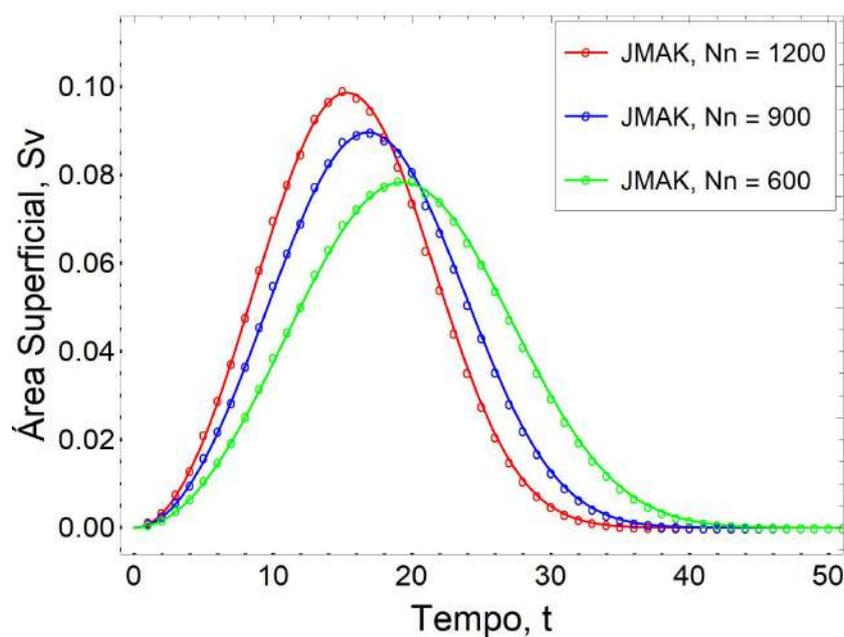


Figura 34 – Área superficial em função do tempo.

Na figura 34 observa-se os resultados para área superficial em função do tempo. Aqui, além da grande concordância entre os valores simulados e analíticos, percebe-se que, quanto maior o número de núcleos, maior é o pico atingido pela curva $S_V(t)$.

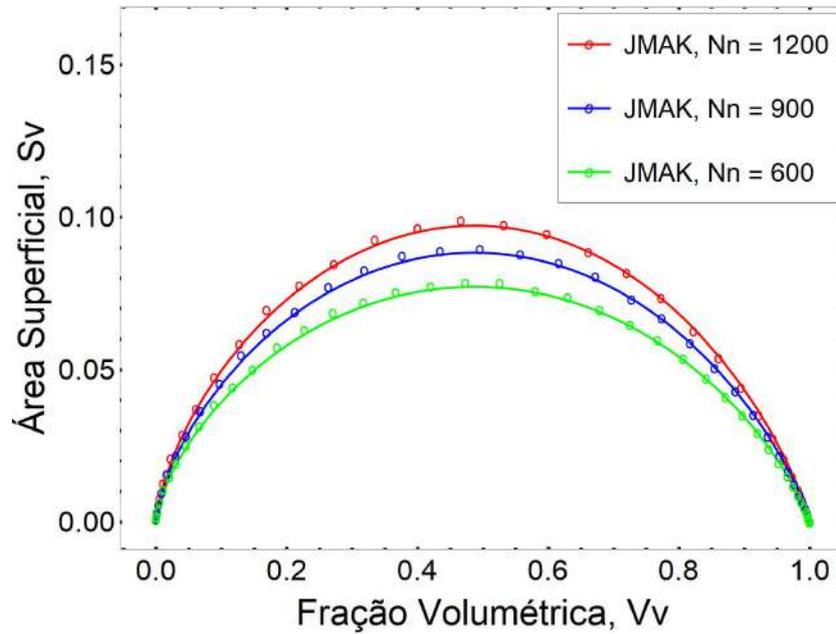


Figura 35 – Caminho microestrutural.

Na figura 35 têm-se os resultados para caminho microestrutural. Observa-se aqui que há grande concordância entre os valores simulados e analíticos e que todas as curvas possuem simetria em torno do valor máximo para S_V .

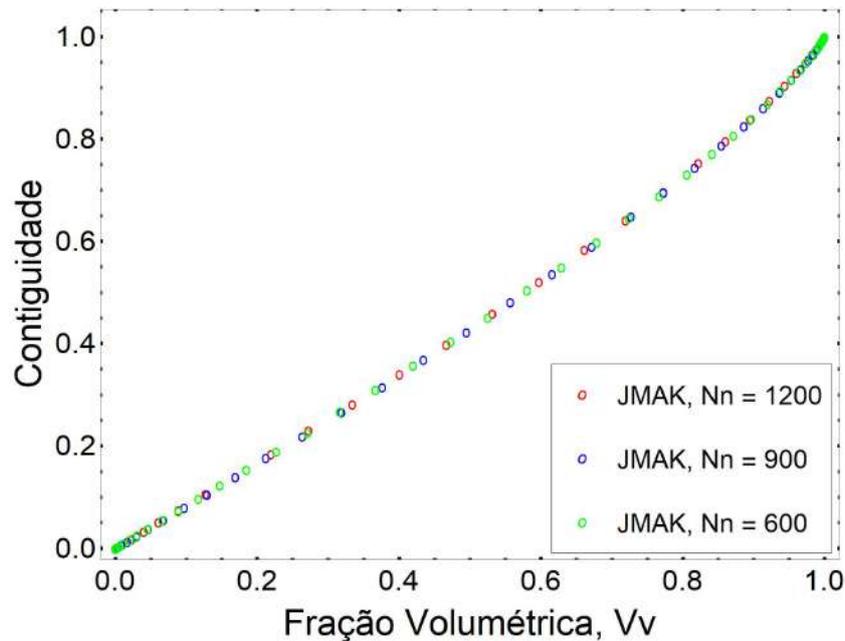


Figura 36 – Contiguidade em função da fração volumétrica.

Os resultados para contiguidade são apresentados na figura 36. Percebe-se que há grande concordância entre os três resultados obtidos e que eles se comportam de forma quase linear, como era esperado pela literatura.

7.2 Erros estatísticos na cinética de transformação de fase

Como cada cenário simulado foi repetido 50 vezes para lidar com as variações estatísticas inerentes ao modelo estocástico, é conveniente, além de realizar o cálculo das médias dos valores da cinética de transformação de fase, calcular o valor do erro padrão associado a cada um desses valores e apresentar o intervalo de confiança para os resultados obtidos, o que foi feito através das equações (4.3) e (4.4).

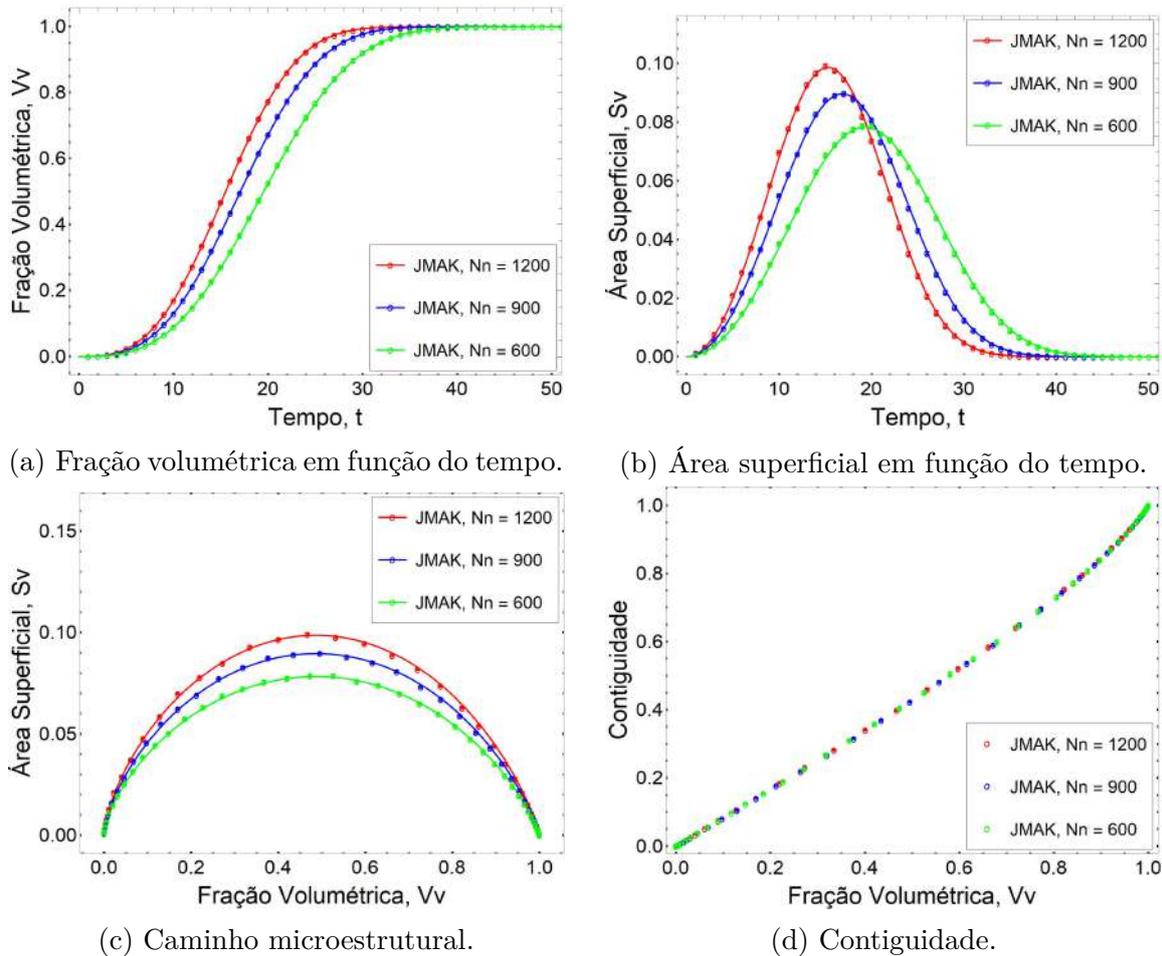


Figura 37 – Intervalo de confiança para os resultados da nucleação homogênea.

Na figura 37 apresentam-se os intervalos de confiança para fração volumétrica em função do tempo 37a, área superficial em função do tempo 37b, caminho microestrutural 37c e contiguidade 37d.

Percebe-se que em cada um desses gráficos os valores para o intervalo de confiança são tão pequenos que a marcação deles se confunde facilmente com a marcação dos resultados da cinética de transformação de fase obtidos pela simulação computacional. Isso sinaliza que existe pouca variação entre as diferentes simulações realizadas para cada caso simulado nessa seção.

7.3 Representações das microestruturas

Fazendo uso do *software TecPlot*, foi gerada uma representação gráfica da evolução microestrutural da reação de nucleação homogênea com $N_n = 1200$ núcleos apresentada pela figura 38, na qual é possível distinguir quatro estágios da evolução microestrutural, sendo eles: a posição inicial dos núcleos da nova fase no começo da reação 38a; a matriz com 10% de fração volumétrica transformada 38b; a matriz com 40% de fração volumétrica transformada 38c; e a matriz totalmente transformada 38d.

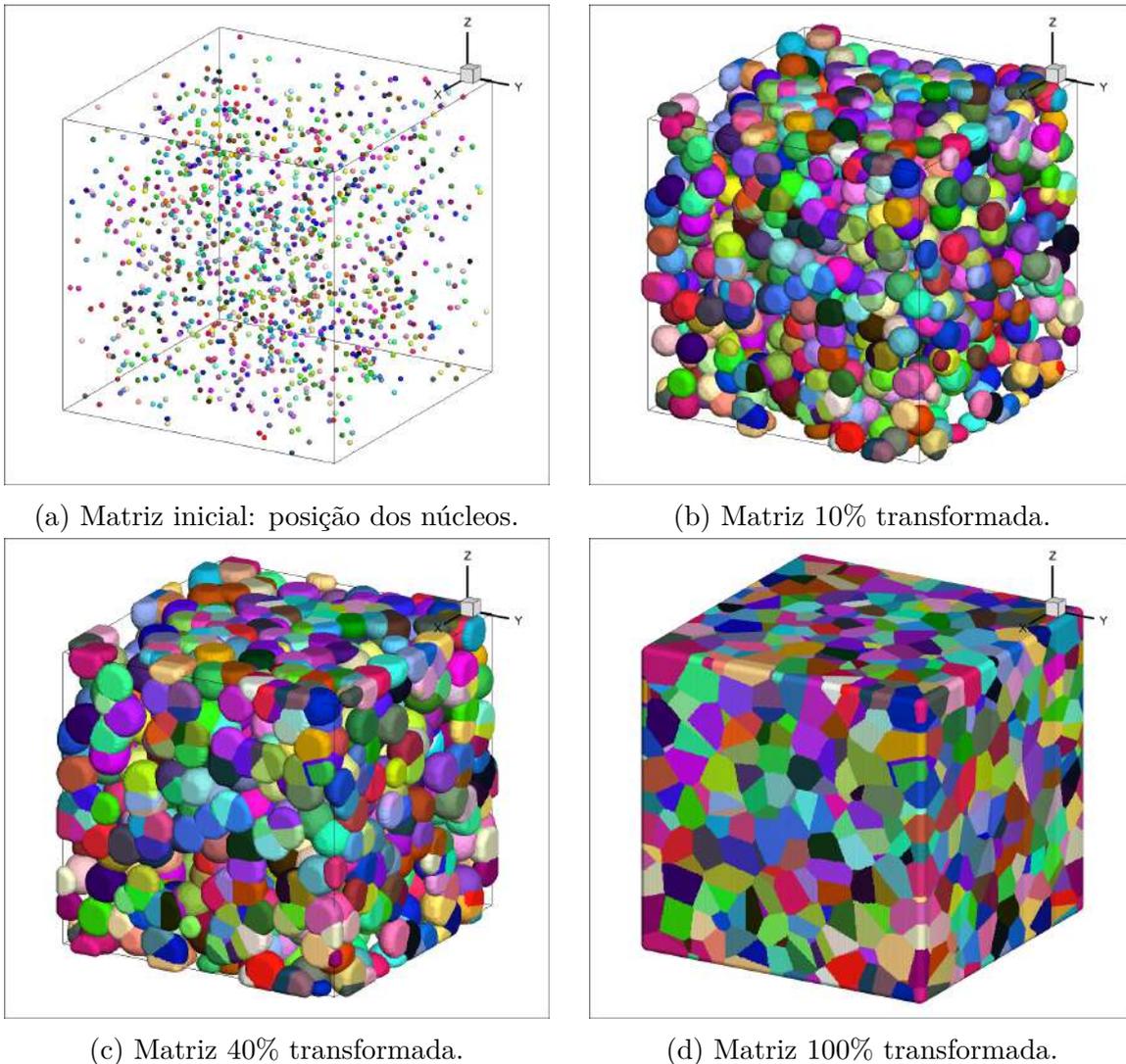
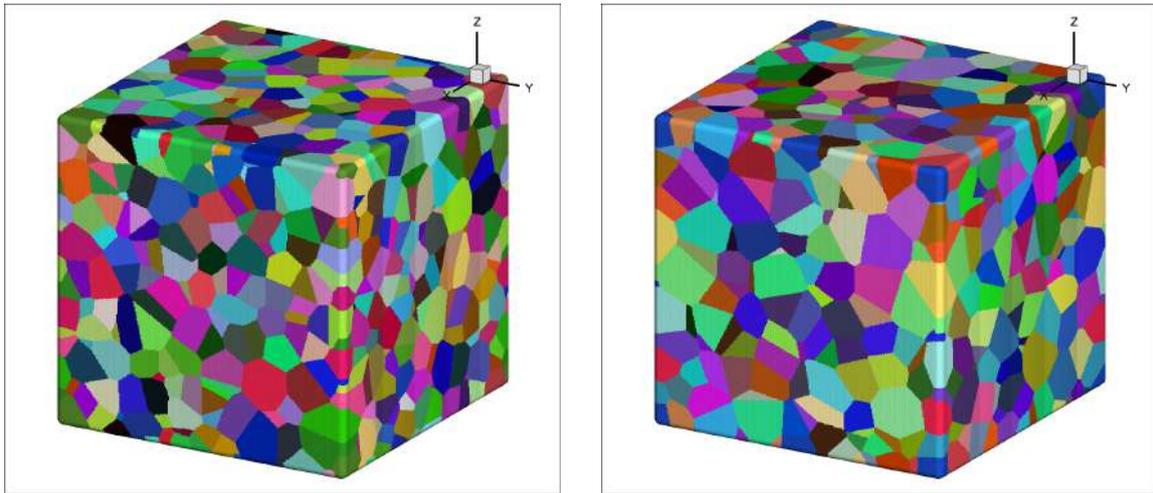


Figura 38 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação homogênea e 1200 núcleos.

Na figura 39 o resultado final das microestruturas com $N_n = 900$ e $N_n = 600$ núcleos são apresentados para possibilitar a comparação visual com o obtido na figura 38d. A partir dessa inspeção visual é possível supor que quanto menor o número de núcleos maior é o tamanho dos grãos, porém tal afirmação não pode ser feita apenas através de uma inspeção visual.



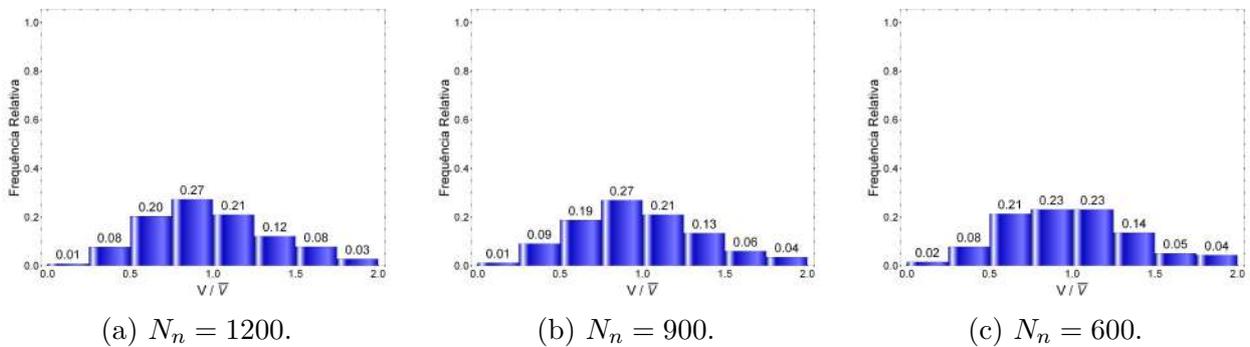
(a) $N_n = 900$.

(b) $N_n = 600$.

Figura 39 – Representação computacional das microestruturas finais das reações com nucleação homogênea com $N_n = 900$ e $N_n = 600$ núcleos.

7.4 Resultados para tamanho de grão

Nessa subseção é apresentada, na figura 40, a distribuição estatística do volume do grão normalizado pelo volume médio dos grãos em cada um dos três cenários simulados com nucleação homogênea. Na figura 40a têm-se a distribuição do cenário com número de núcleos de $N_n = 1200$; na figura 40b vê-se a distribuição do cenário com número de núcleos de $N_n = 900$; e na figura 40c encontra-se a distribuição do cenário com número de núcleos de $N_n = 600$.



(a) $N_n = 1200$.

(b) $N_n = 900$.

(c) $N_n = 600$.

Figura 40 – Distribuição de volume de grão para nucleação homogênea.

É possível observar que em todos os três cenários a distribuição de volume dos grãos se assemelha a uma distribuição normal em torno do volume médio. Ainda, para contribuir na análise dos volumes dos grãos, na tabela 11 estão listados os valores para o volume médio de grão de cada cenário simulado e a comparação com o valor esperado de acordo com a tabela 1. A diferença entre esses valores é que o valor esperado foi calculado de forma analítica, a partir dos parâmetros de entrada da simulação; enquanto o valor simulado foi fornecido pelo modelo numérico desenvolvido após a conclusão da simulação.

Tabela 11 – Volume médio do grão para nucleação homogênea.

Cenário	Nº de núcleos, N_n	Valor simulado	Valor esperado
Caso 1	$N_n = 1200$	$\bar{V} = 22500$	$V_{med} = 22500$
Caso 2	$N_n = 900$	$\bar{V} = 30000$	$V_{med} = 30000$
Caso 3	$N_n = 600$	$\bar{V} = 45000$	$V_{med} = 45000$

Com os dados da tabela 11 é possível confirmar a suposição feita anteriormente de que quanto menor o número de grãos, maior é o tamanho médio dos mesmos; além disso, obtém-se outro parâmetro para validação do modelo numérico desenvolvido.

8 Resultados para clusters isolados

Nesse capítulo, são apresentados os resultados para nucleação em clusters isolados na matriz. A principal motivação para se simular esse tipo de cenário, não abordado pelo modelo analiticamente exato de Villa & Rios foi de caráter pedagógico; pois, ao se isolar o cluster na matriz, pode-se tecer comentários úteis a visualização e interpretação dos efeitos dos clusters.

Na seção 8.1 são vistos os resultados para esse tipo de nucleação variando o número de núcleos, enquanto na seção 8.2 são exibidos os resultados para essa forma de nucleação variando o raio do cluster; já na seção 8.3 são exibidos os resultados para uma nucleação homogênea sobreposta a nucleação em um único cluster; e, por fim, na seção 8.4 têm-se as seções transversais de alguns dos casos simulados para facilitar a visualização das simulações.

8.1 Nucleação em um único cluster variando o número de núcleos

Conforme discutido na subseção 4.9.3, motivado por razões pedagógicas, decidiu-se realizar uma série de simulações nas quais a nucleação da nova fase ocorre em um único cluster localizado no centro da matriz, visando sobretudo gerar uma representação de microestrutura com o cluster isolado e tecer considerações para facilitar a visualização e interpretação dos efeitos dos clusters nas matrizes das seções 9.1 e 9.2.

Portanto, nessa seção, são apresentados os resultados para as simulações cujos parâmetros estão listados na tabela 3, ou seja, simulações nas quais o valor para o número de núcleos varia. Nas próximas subseções são apresentados os resultados para a cinética de transformação de fase, 8.1.1; as representações das microestruturas geradas computacionalmente para reações com esses parâmetros, 8.1.2; e as distribuições para o tamanho de grão geradas por essas reações, 8.1.3. Os intervalos de confiança poderiam ser calculados para essas simulações, porém, como o objetivo aqui não é tanto a análise da cinética, mas apenas apontar alguns efeitos da nucleação em cluster, preferiu-se não realizá-los.

8.1.1 Resultados para cinética de transformação de fase

Os resultados para cinética de transformação de fase das simulações realizadas nessa seção são apresentados pela figura 41. Nela, vê-se quatro gráficos: um para fração volumétrica em função do tempo, 41a; outro para área superficial em função do tempo, 41b; outro para caminho microestrutural, 41c; e ainda um para a contiguidade 41d. Os resultados simulados são representados por círculos e a linha cheia representa a curva de JMAK de acordo com a equação adequada à variável de interesse analisada. Como as premissas dessas simulações são distintas das premissas do modelo analítico de Villa & Rios, nesses gráficos não estão plotadas

curvas analíticas para a nucleação em cluster; porém, para não deixar os gráficos totalmente desprovidos de um parâmetro de comparação, outras duas simulações foram realizadas, sendo uma homogênea $N_n = 1200$ núcleos e outra com um único núcleo isolado na matriz.

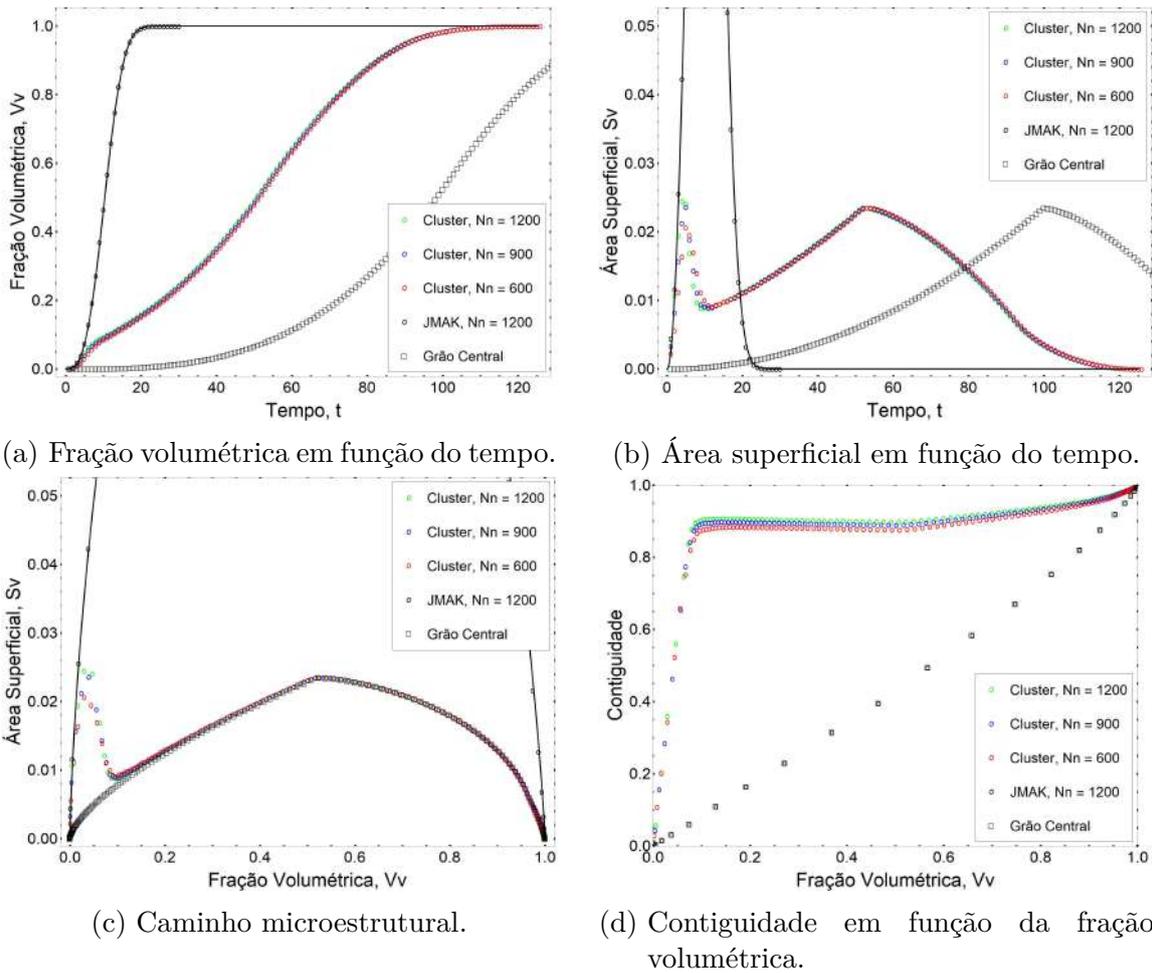
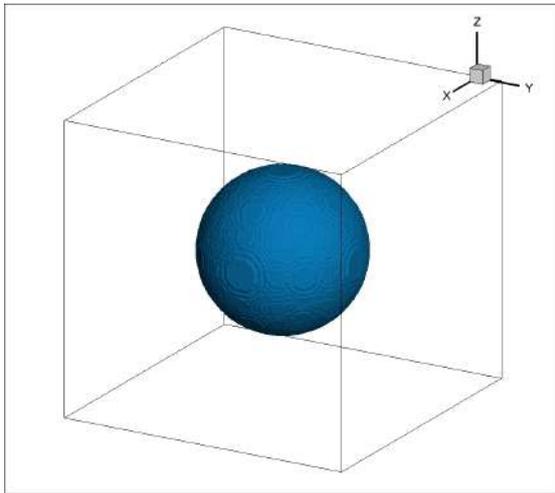


Figura 41 – Cinética de transformação de fase com nucleação em um único cluster na matriz, variando o número de núcleos.

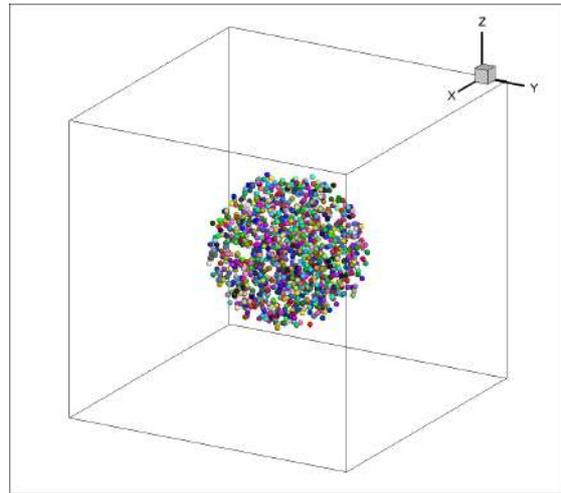
Duas observações podem ser feitas a partir desses gráficos, sendo que a primeira diz respeito a velocidade de reação, que aumenta quanto menor for o número de núcleos, sendo que esse efeito difícil de ser visualizado na figura 41a devido a proximidade dos resultados. A segunda observação diz respeito ao efeito do intra-cluster impingement, ou seja, quando os grãos dentro de um cluster se impedem mutuamente de continuarem crescendo e apenas os grãos mais externos continuam com superfícies livres para continuarem crescendo e a partir desse ponto o cluster passa a se comportar como se fosse um único grão. Por isso, na figura 41c é possível ver que os resultados simulados para a nucleação em cluster se sobrepõem ao resultado para a nucleação de um único grão isolado após $V_V = 0,1$.

8.1.2 Representações das microestruturas

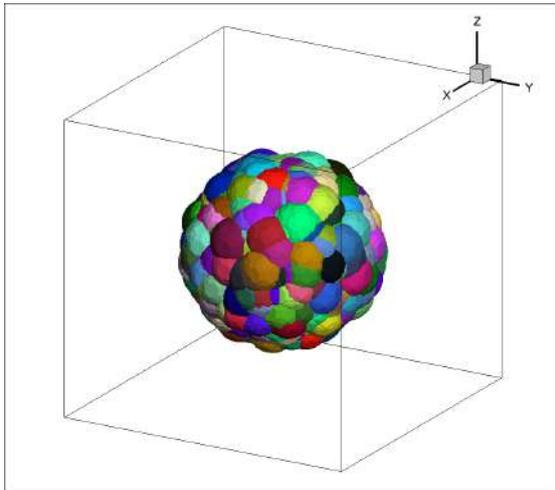
Fazendo uso do *TecPlot*, foi gerada uma representação da evolução microestrutural da reação de nucleação em um único cluster com $N_n = 1200$ núcleos apresentada pela figura 42.



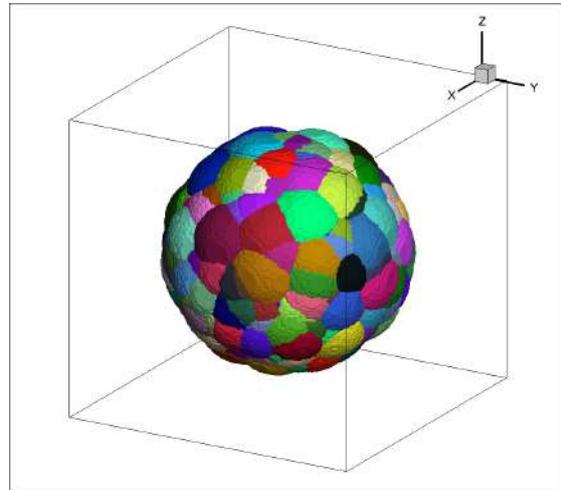
(a) Matriz inicial: posição dos clusters.



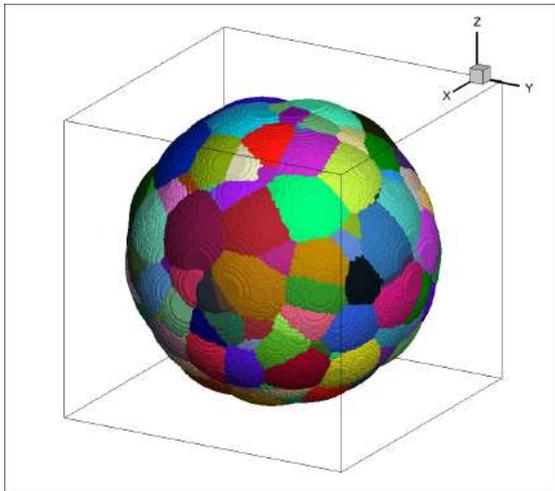
(b) Matriz inicial: posições dos núcleos.



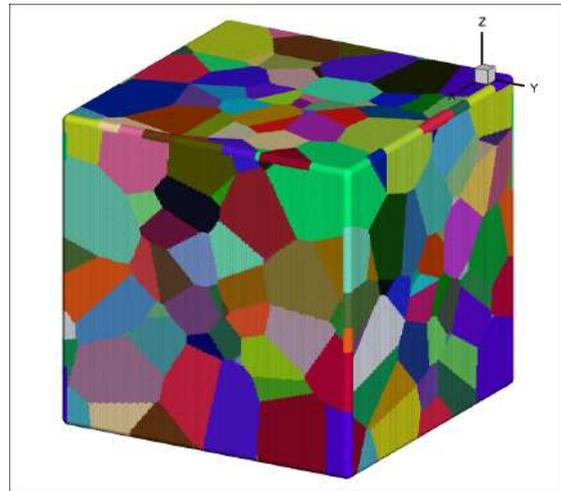
(c) Matriz 10% transformada.



(d) Matriz 20% transformada.



(e) Matriz 40% transformada.



(f) Matriz 100% transformada.

Figura 42 – Representação gerada com auxílio computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em um único cluster com 1200 núcleos no centro da matriz.

Na figura 42 é possível distinguir cinco estágios da evolução microestrutural, sendo eles: a situação inicial da matriz, dividida entre a representação do cluster no central da matriz, 42a,

e na representação dos núcleos da nova fase dentro do cluster, 42b; a matriz com 10% de fração volumétrica transformada, 42c; com 20% de fração volumétrica transformada, 42d; com 40% de fração volumétrica transformada, 42e; e a matriz totalmente transformada 42f.

Na figura 43 têm-se as microestruturas finais geradas computacionalmente a partir dos dados simulados para os casos com $N_n = 900$ e $N_n = 600$ núcleos. Visualmente, há pouca diferença entre essas figuras e a figura 42f na qual a microestrutura final para $N_n = 1200$ é apresentada.

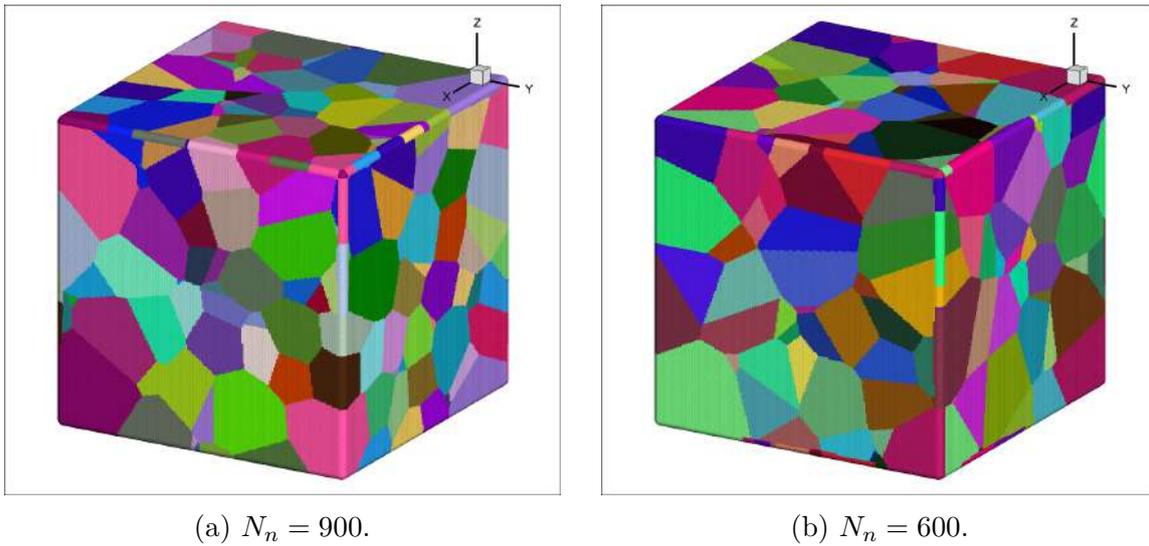


Figura 43 – Representação computacional das microestruturas finais das reações com nucleação em um único cluster no centro da matriz com $N_n = 900$ e $N_n = 600$ núcleos.

8.1.3 Resultados para tamanho de grão

Na figura 44 é apresentada a distribuição de volume do grão normalizado pelo volume médio em cada um dos três cenários simulados com nucleação em um único cluster no centro da matriz variando o número de núcleos. Na figura 44a têm-se a distribuição do cenário com número de núcleos de $N_n = 1200$; na figura 44b vê-se a distribuição do cenário com número de núcleos de $N_n = 900$; e na figura 44c encontra-se a distribuição do cenário com número de núcleos de $N_n = 600$.

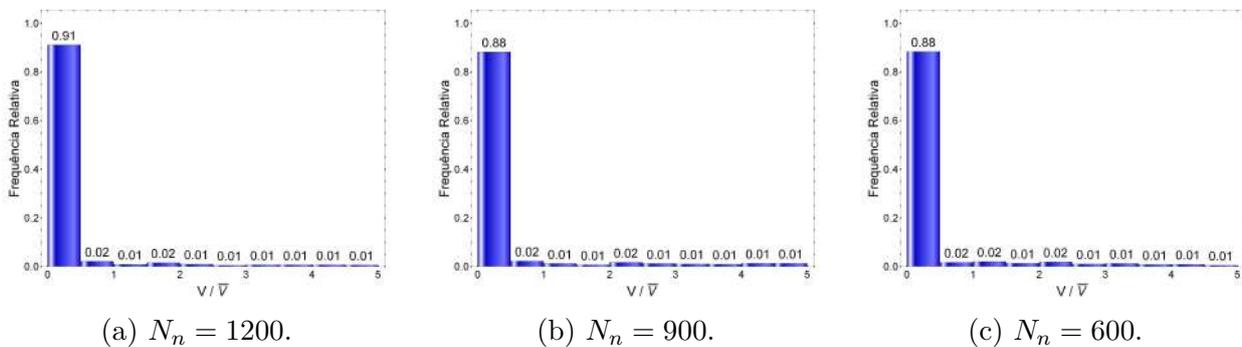


Figura 44 – Distribuição de volume de grão para nucleação em um único cluster variando o número de núcleos.

É possível observar que a maior parte dos grãos estão abaixo do volume médio dos grãos. Isso ocorre pois muitos grãos surgem no interior do cluster e tem seu crescimento bloqueados pelo crescimento de outros grãos.

Na tabela 12 é possível verificar que os volumes médios dos grãos foram maiores quando o número de núcleos foi menor e que os resultados simulados são similares aos esperados, sendo que alguma variação é percebido devido ao fato de que o número de núcleos realmente presente na matriz é algum valor em torno do número de núcleos usado como parâmetro de entrada.

Tabela 12 – Volume médio do grão em um único cluster variando o número de núcleos.

Cenário	Nº de núcleos, N_n	Valor simulado	Valor esperado
Caso 1	$N_n = 1200$	$\bar{V} = 6639$	$V_{med} = 6667$
Caso 2	$N_n = 900$	$\bar{V} = 9009$	$V_{med} = 8889$
Caso 3	$N_n = 600$	$\bar{V} = 13333$	$V_{med} = 13333$

8.2 Nucleação em um único cluster variando o raio do cluster

Como foi mencionado na subseção 4.9.3, decidiu-se realizar uma série de simulações nas quais a nucleação da nova fase ocorre em um único cluster localizado no centro da matriz, de modo a gerar uma representação de microestrutura com o cluster isolado e desenvolver considerações para facilitar a visualização e interpretação dos efeitos dos clusters nas matrizes das seções 9.1 e 9.2.

Nessa seção, são, portanto, apresentados os resultados para as simulações cujos parâmetros estão listados na tabela 4, ou seja, simulações nas quais o valor para o raio do cluster varia. Nas próximas subseções são apresentados os resultados para a cinética de transformação de fase, 8.2.1; as representações das microestruturas geradas computacionalmente para reações com esses parâmetros, 8.2.2; e as distribuições para o tamanho de grão geradas por essas reações, 8.2.3. Os intervalos de confiança poderiam ter sido calculados, porém, como o objetivo dessas simulações não é tanto a análise da cinética, mas apenas apontar alguns efeitos da nucleação em cluster, preferiu-se não realizá-los.

8.2.1 Resultados para cinética de transformação de fase

Os resultados para cinética de transformação de fase das simulações realizadas nessa seção são apresentados pela figura 45. Nela, vê-se quatro gráficos: um para fração volumétrica em função do tempo, 45a; outro para área superficial em função do tempo, 45b; outro para caminho microestrutural, 45c; e ainda um para a contiguidade 45d. Os resultados simulados são representados por círculos e a linha cheia representa a curva de JMAK de acordo com a equação adequada à variável de interesse analisada.

Como as premissas dessas simulações são distintas das premissas do modelo analítico de Villa & Rios, nesses gráficos não foram plotadas curvas analíticas para a nucleação em cluster; porém, para não deixar os gráficos totalmente desprovidos de um parâmetro de comparação, outras duas simulações foram realizadas, sendo uma homogênea com $N_n = 1200$ núcleos e outra com um único núcleo isolado na matriz.

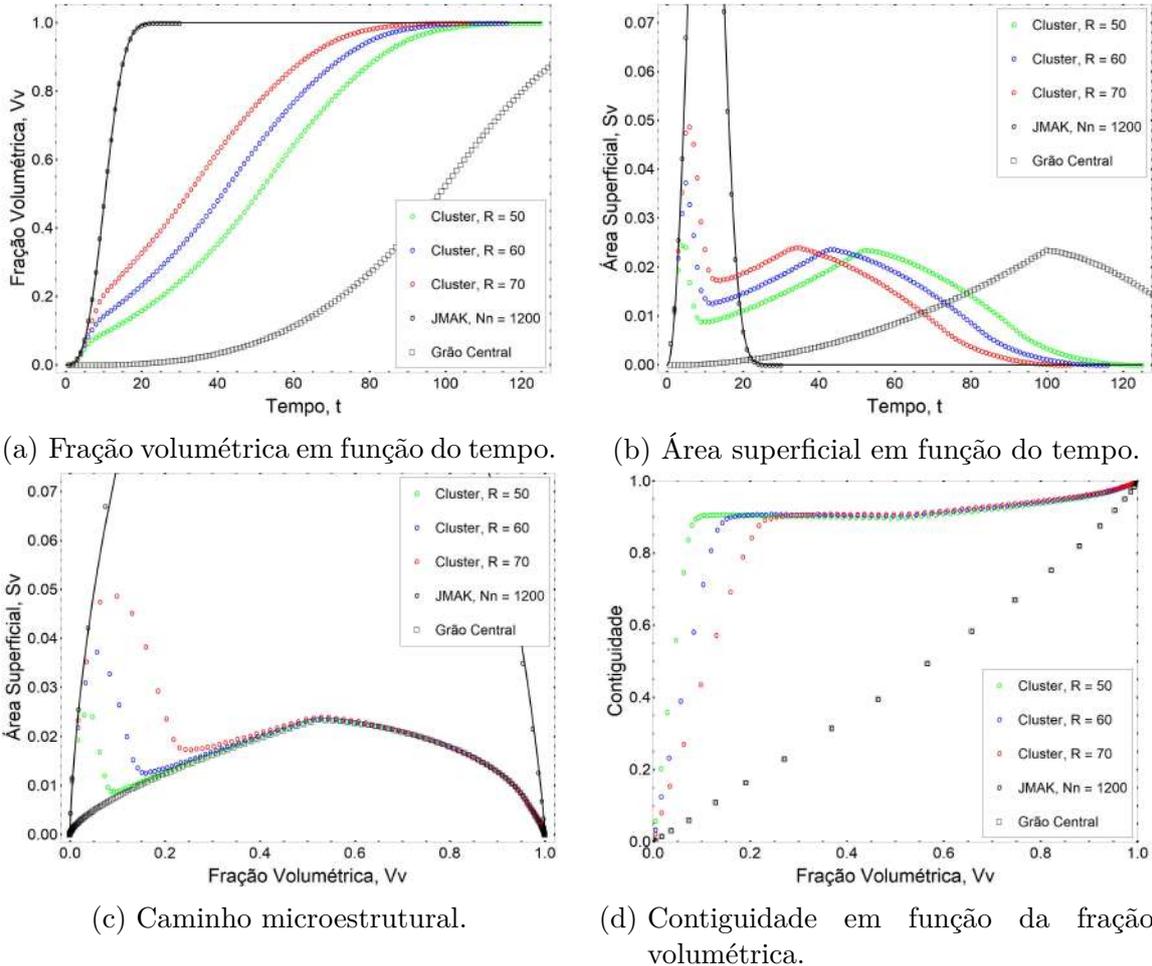
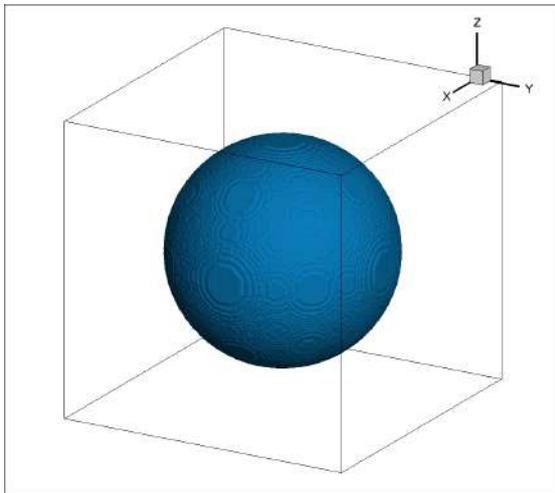


Figura 45 – Cinética de transformação de fase com nucleação em um único cluster na matriz, variando o raio do cluster.

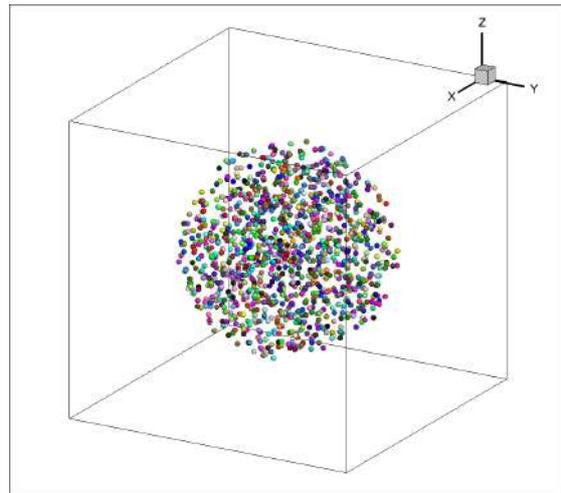
Duas observações podem ser feitas a partir desses gráficos, assim como na subseção 8.1.1. A primeira se trata de que o raio do cluster afeta a velocidade de reação, sendo que quanto maior o raio do cluster, mais rápida é a reação de transformação de fase; esse efeito é facilmente percebido nas figuras 45a e 45b. A segunda observação diz respeito ao efeito do intra-cluster impingement, ou seja, quando os grãos dentro de um cluster se impedem mutuamente de continuarem crescendo e apenas os grãos mais externos continuam com superfícies livres para continuarem crescendo. Por isso, na figura 41c é possível ver que os resultados simulados para a nucleação em cluster se sobrepõem ao resultado para a nucleação de um único grão isolado após um determinado valor de V_V que é tanto maior quanto maior for o raio do cluster.

8.2.2 Representações das microestruturas

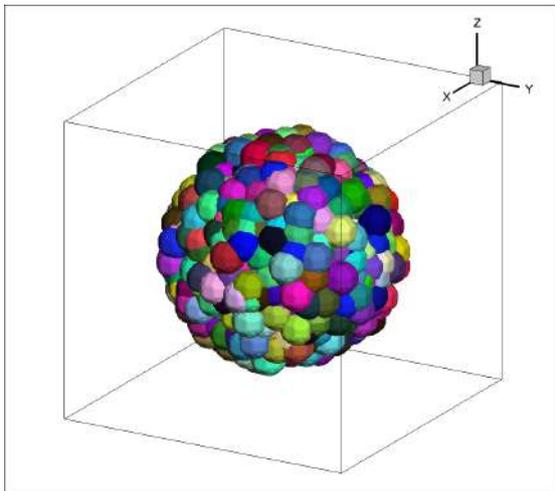
Fazendo uso do *software TecPlot*, foi gerada uma representação gráfica da evolução microestrutural da reação de nucleação em um único cluster com raio de cluster de $R = 70$ apresentada pela figura 45, na qual é possível distinguir cinco estágios da evolução microestrutural, sendo eles: a situação inicial da matriz, dividida entre a representação do cluster no central da matriz, 46a, e na representação dos núcleos da nova fase dentro do cluster, 46b; a matriz com 10% de fração volumétrica transformada, 46c; com 20% de fração volumétrica transformada, 46d; com 40% de fração volumétrica transformada, 46e; e a matriz totalmente transformada 46f.



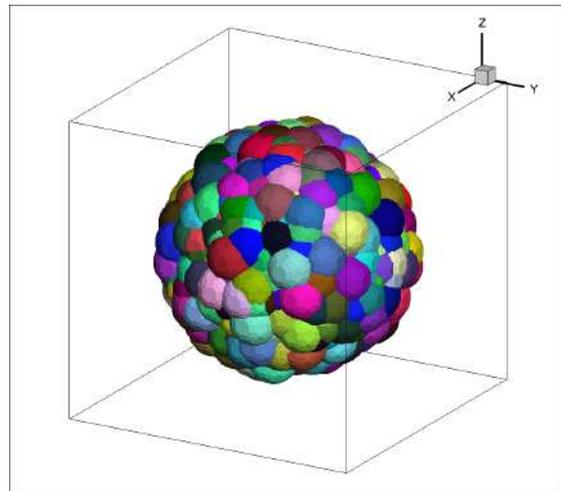
(a) Representação do cluster esférico no centro da matriz.



(b) Matriz no início da transformação, mostrando as posições dos núcleos da nova fase.

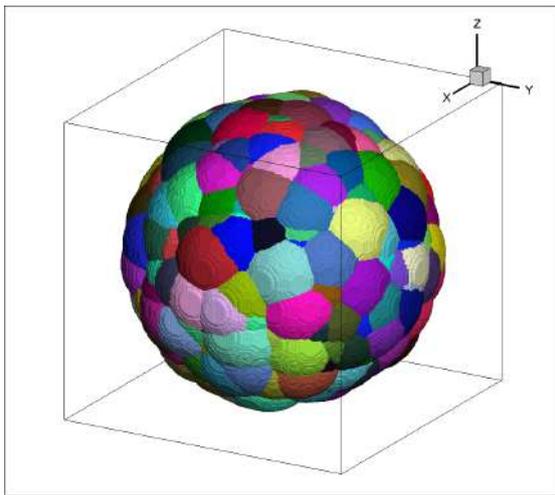


(c) Matriz 10% transformada.

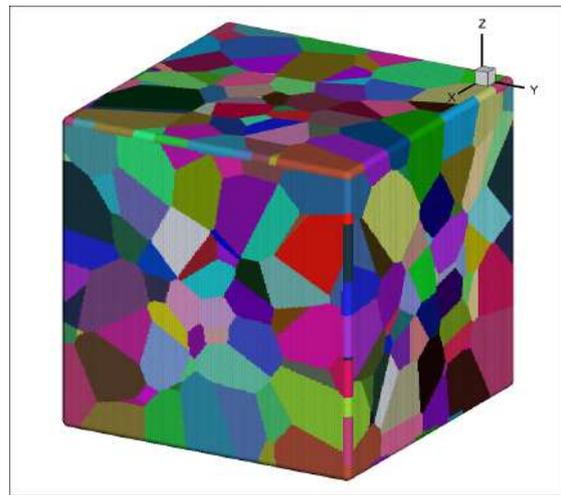


(d) Matriz 20% transformada.

Figura 46 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em um único cluster de raio $R = 70$.



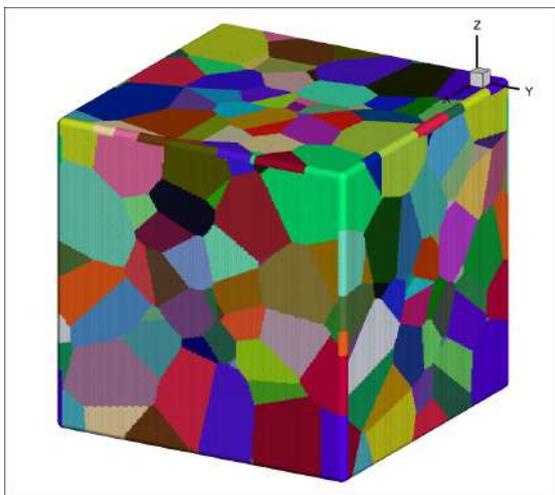
(e) Matriz 40% transformada.



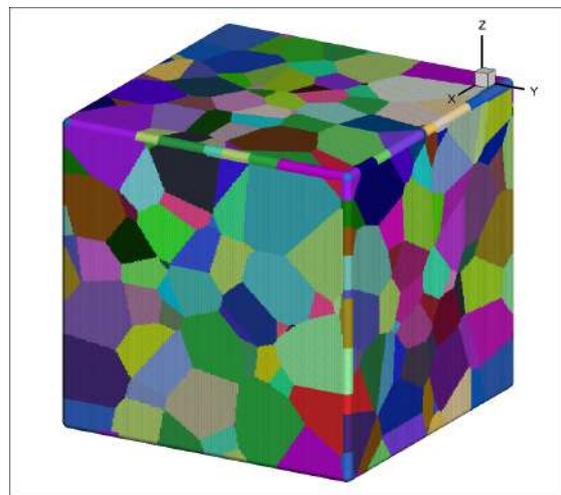
(f) Matriz 100% transformada.

Figura 46 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em um único cluster de raio $R = 70$. (cont.)

Na figura 47 têm-se as microestruturas finais geradas computacionalmente a partir dos dados simulados para os casos com raio de cluster $R = 50$ e $R = 60$. Comparando visualmente essas figuras com a figura 46f, seria possível dizer que o tamanho dos grãos são menores quanto maior for o raio do cluster, porém essa não é uma afirmação que possa ser feita simplesmente através de uma inspeção visual dessas figuras.



(a) $R = 50$.



(b) $R = 60$.

Figura 47 – Representação computacional das microestruturas finais das reações com nucleação em um único cluster com raios de $R = 50$ e $R = 60$.

8.2.3 Resultados para tamanho de grão

Nessa subseção são apresentados três histogramas nos quais é possível observar a distribuição estatística do volume do grão normalizado pelo volume médio dos grãos em cada um dos três cenários simulados com nucleação em um único cluster localizado no centro da matriz, variando o raio do cluster. Na figura 48 vê-se esses histogramas. Na figura 48a têm-se

a distribuição do cenário com raio de cluster de $R = 50$; na figura 48b vê-se a distribuição do cenário com raio de cluster de $R = 60$; e na figura 48c encontra-se a distribuição do cenário com raio de cluster de $R = 70$.

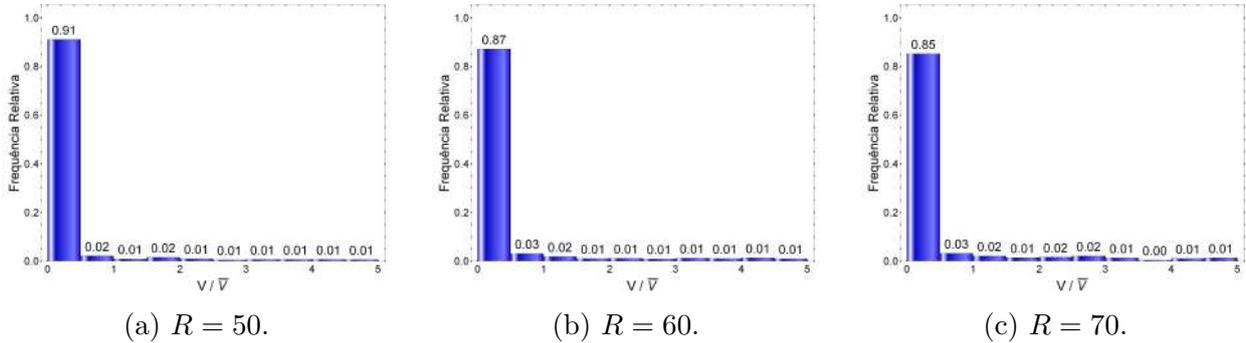


Figura 48 – Distribuição de volume de grão para nucleação em um único cluster variando o raio do cluster.

É possível observar que a maior parte dos grãos estão abaixo do volume médio dos grãos. Isso ocorre pelo motivo já comentado anteriormente na subseção 8.1.3; a saber, muitos grãos surgem no interior do cluster e tem seu crescimento bloqueados pelo crescimento de outros grãos. Na tabela 13 é possível verificar que o volume médio dos grãos foram similares entre as diferentes simulações e próximos aos valores esperados.

Tabela 13 – Volume médio do grão para nucleação em um único cluster variando o raio do cluster, com $N_n = 1200$ núcleos.

Cenário	Raio, R	Valor simulado	Valor esperado
Caso 1	$R = 50$	$\bar{V} = 6677$	$V_{med} = 6667$
Caso 2	$R = 60$	$\bar{V} = 6683$	$V_{med} = 6667$
Caso 3	$R = 70$	$\bar{V} = 6711$	$V_{med} = 6667$

8.3 Nucleação homogênea sobreposta à nucleação em um único cluster

Em conformidade com a subseção 4.9.4, decidiu-se realizar uma série de simulações nas quais a reação de transformação de fase ocorre com a nucleação em um único cluster localizado no centro da matriz sobreposto à nucleação homogênea, de modo a obter representações de microestrutura e tecer considerações visando facilitar a visualização dos efeitos da nucleação em clusters sobreposta à nucleação homogênea nas seções 10.1 e 10.2.

Dessa forma, nessa seção são apresentados os resultados para simulações cujos parâmetros estão listados na tabela 5. Nas próximas subseções são apresentados os resultados para a cinética de transformação de fase, 8.3.1; as representações das microestruturas geradas computacionalmente para reações com esses parâmetros, 8.3.2; e as distribuições estatísticas para o tamanho de grão geradas por essas reações, 8.3.3. Os intervalos de confiança

correspondentes aos resultados da cinética de transformação de fase poderiam ter sido calculados, porém, por razões expostas em 8.1 e 8.2 decidiu-se não fazê-lo.

8.3.1 Resultados para cinética de transformação de fase

Os resultados para cinética de transformação de fase dessas reações são apresentados pela figura 49. Nela, vê-se quatro gráficos: um para fração volumétrica em função do tempo, 49a; outro para área superficial em função do tempo, 49b; outro para caminho microestrutural, 49c; e ainda um para a contiguidade 49d. Os resultados simulados são representados por círculos e a linha cheia representa a curva de JMAK de acordo com a equação adequada à variável de interesse analisada. Como as premissas dessas simulações são distintas das premissas do modelo analítico de Villa & Rios, nesses gráficos não estão plotadas curvas analíticas para a nucleação em cluster sobreposta; porém, para não deixar os gráficos totalmente desprovidos de um parâmetro de comparação foi realizada uma simulação homogênea com $N_n = 1200$ núcleos.

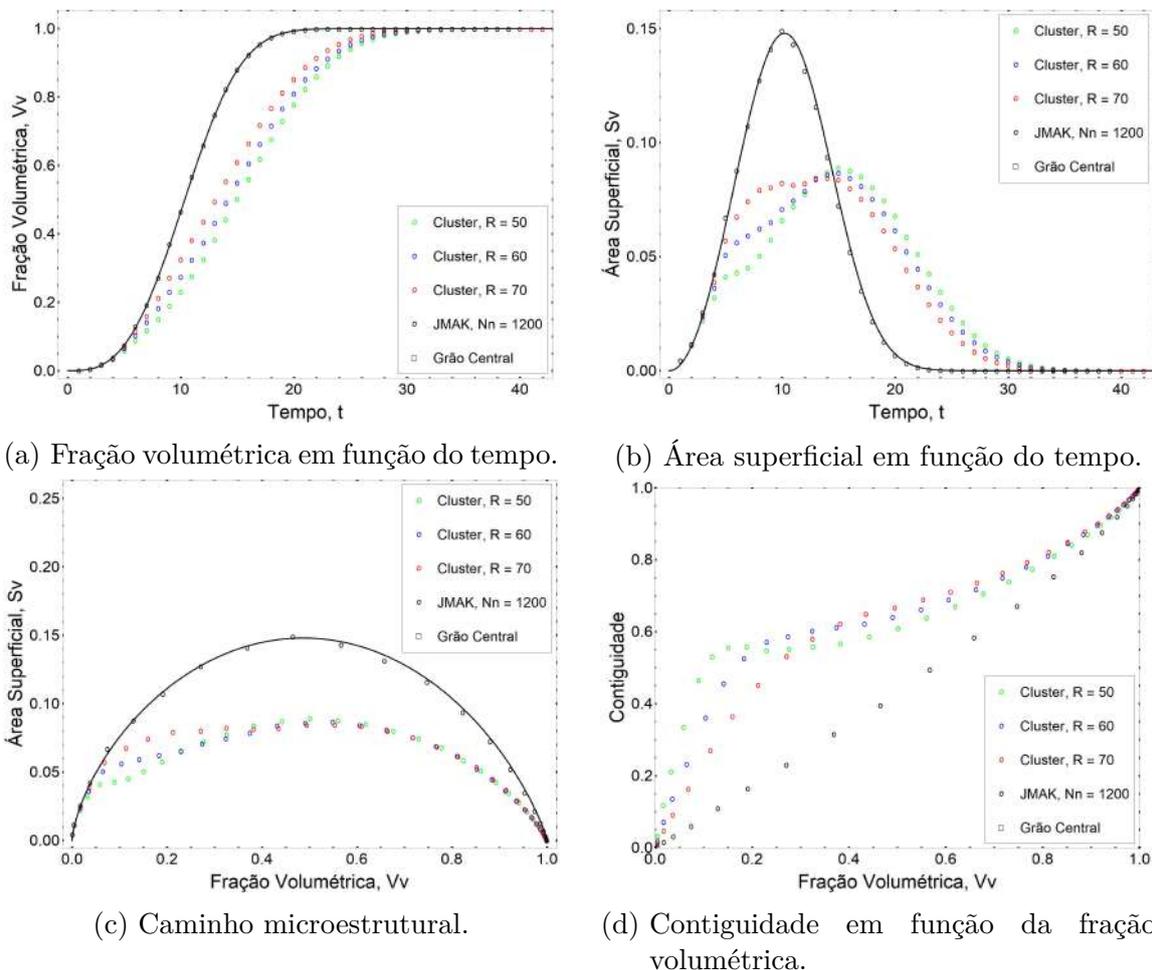


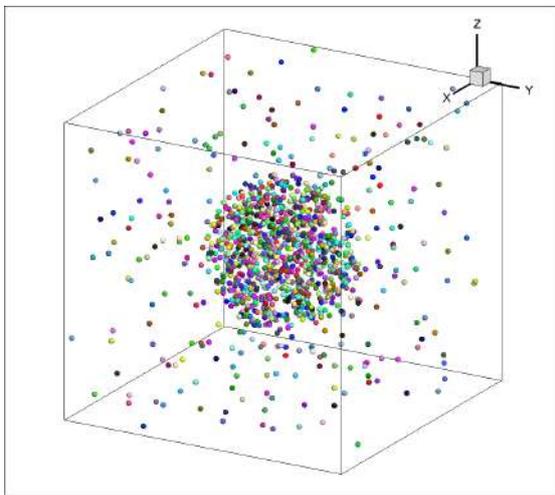
Figura 49 – Cinética de transformação de fase de uma nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster.

Assim como nas subseções 8.1.1 e 8.2.1, duas observações podem ser feitas a partir desses gráficos. A primeira é que quanto menor o raio do cluster mais lenta é a reação de transformação de fase nesses cenários, como pode ser visto através da figura 49a. A segunda

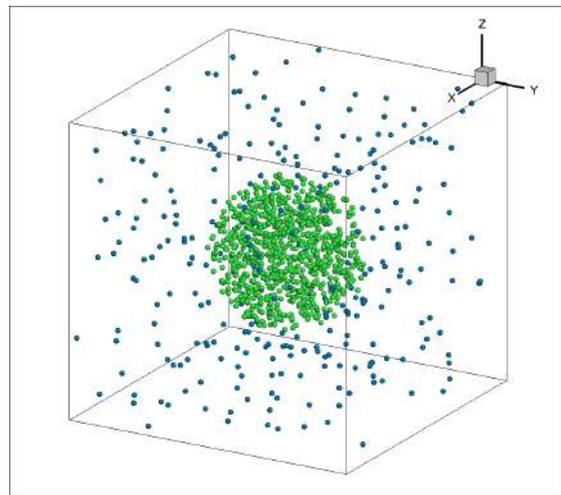
observação diz respeito ao efeito do intra-cluster impingement, pois ao se observar a figura 49c é possível perceber que os resultados simulados se sobrepõem quando $V_V \approx 0,5$.

8.3.2 Representações das microestruturas

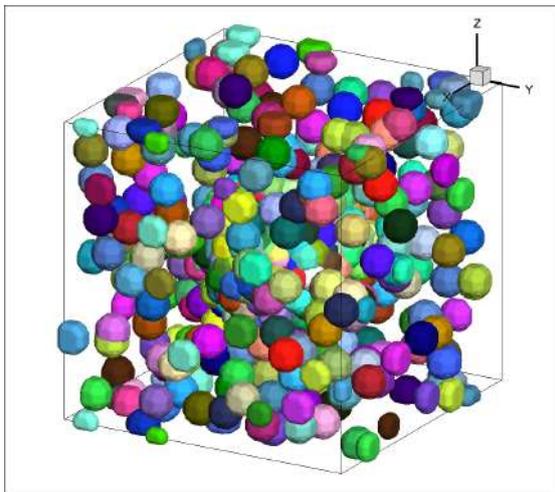
Fazendo uso do *software TecPlot*, uma representação da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação homogênea sobreposta à nucleação em um cluster com raio $R = 50$ foi gerada. Essa representação é apresentada pela figura 50. Na figura 50a vê-se a matriz no início da transformação. Na figura 50b têm-se a matriz inicial, mas agora distinguindo os núcleos advindos da nucleação homogênea da em cluster; na figura 50c vê-se a matriz com 10% de fração volumétrica transformada; e na figura 50d vê-se a mesma matriz com 10% de fração volumétrica transformada, focando porém apenas nos grãos do cluster; na figura 50e têm-se a matriz com 40% de fração volumétrica transformada; e, por fim, na figura 50f vê-se a matriz totalmente transformada.



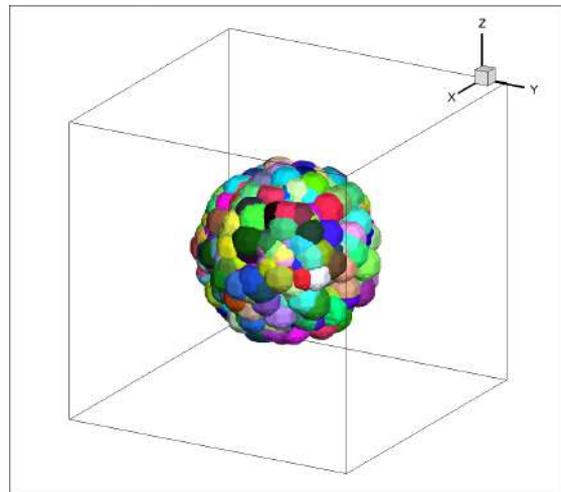
(a) Matriz inicial.



(b) Matriz inicial: distinguindo os tipos de nucleação.

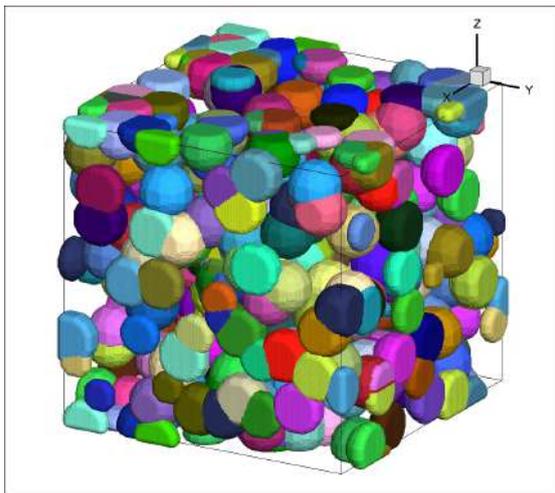


(c) Matriz 10% transformada.

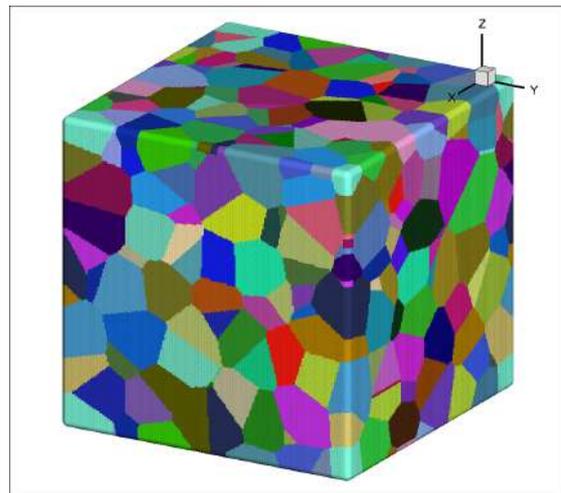


(d) Matriz 10% transformada, focando apenas no cluster.

Figura 50 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação com nucleação homogênea sobreposta à nucleação em um único cluster de raio $R = 50$.



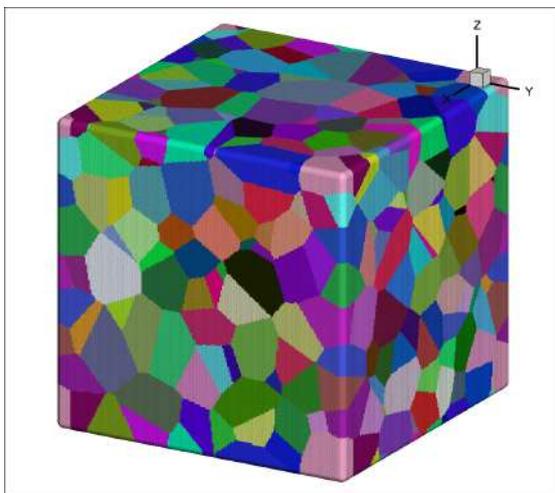
(e) Matriz 40% transformada.



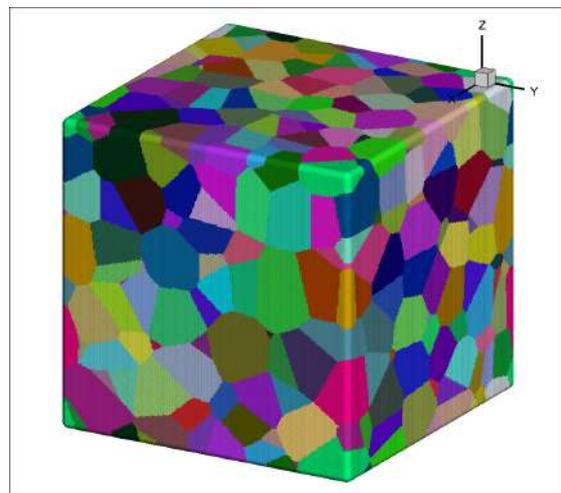
(f) Matriz 100% transformada.

Figura 50 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação com nucleação homogênea sobreposta à nucleação em um único cluster de raio $R = 50$. (cont.)

Já na figura 51 têm-se as microestruturas finais geradas computacionalmente a partir dos dados simulados para os casos com raio de cluster $R = 60$ e $R = 70$. Comparando visualmente essas figuras com a figura 50f, seria possível dizer que o tamanho dos grãos são maiores quanto menor for o raio do cluster, porém essa não é uma afirmação que possa ser feita através somente de uma inspeção visual dessas figuras.



(a) $R = 50$.



(b) $R = 60$.

Figura 51 – Representação computacional das microestruturas finais das reações com nucleação homogênea sobreposta à nucleação em um único cluster de raio $R = 60$ e $R = 70$.

8.3.3 Resultados para tamanho de grão

Nessa subseção é apresentada, na figura 52, a distribuição estatística do volume do grão normalizado pelo volume médio dos grãos em cada um dos casos simulados nessa seção, com nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster. Na figura 52a têm-se a distribuição do cenário com raio de cluster de $R = 50$; na figura 52b vê-se a distribuição do cenário com

raio de cluster de $R = 60$; e na figura 52c encontra-se a distribuição do cenário com raio de cluster de $R = 70$.

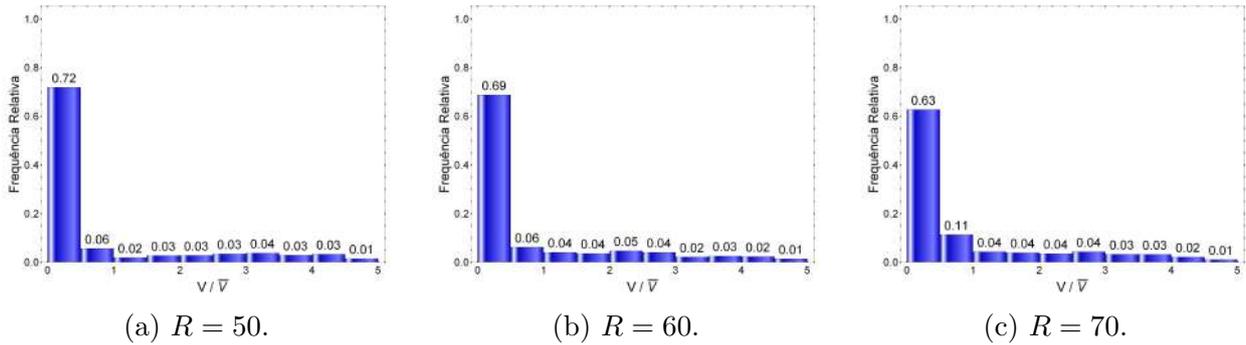


Figura 52 – Distribuição de volume de grão para nucleação em um único cluster sobreposto à nucleação homogênea na matriz.

É possível assim observar que a maior parte dos grãos estão abaixo do volume médio dos grãos. Isso ocorre pelo motivo já comentado anteriormente em 8.1.3. Porém aqui a variação na distribuição estatística entre cada caso simulado é maior do que àquela observada anteriormente nas subseções 8.1.3 e 8.2.3, contudo essa variação não chega ao ponto de mudar o formato das distribuições. Na tabela 14 é possível verificar que o volume médio dos grãos foram similares entre os diferentes casos simulados e concordantes com os valores esperados.

Tabela 14 – Volume médio do grão para nucleação em um único cluster sobreposto à nucleação homogênea, com $N_n = 1200$ núcleos.

Cenário	Raio, R	Valor simulado	Valor esperado
Caso 1	$R = 50$	$\bar{V} = 6655$	$V_{med} = 6667$
Caso 2	$R = 60$	$\bar{V} = 6661$	$V_{med} = 6667$
Caso 3	$R = 70$	$\bar{V} = 6672$	$V_{med} = 6667$

8.4 Seções transversais

Nessa seção são apresentados as seções transversais ao longo do eixo x para as duas microestruturas finais. Uma representando a nucleação em um único cluster vista nas seções 8.1 e 8.2 com $N_n = 1200$ núcleos e raio de cluster de $R = 50$. Outra representando a nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster vista na seção 8.3, $N_n = 300$ núcleos na nucleação homogênea $N_n = 900$ núcleos dentro de um cluster de raio de $R = 50$.

Na figura 53 expõem-se as seções transversais da microestrutura apresentada na figura 42f para nucleação em um único cluster isolado. Nela é possível observar nove recortes igualmente espaçados entre 10% e 90% do eixo x e reparar como a nucleação em cluster afeta o crescimento dos grãos, observando como o formato dos grãos em cada seção varia de acordo com a proximidade do centro do cluster localizado no centro da matriz.

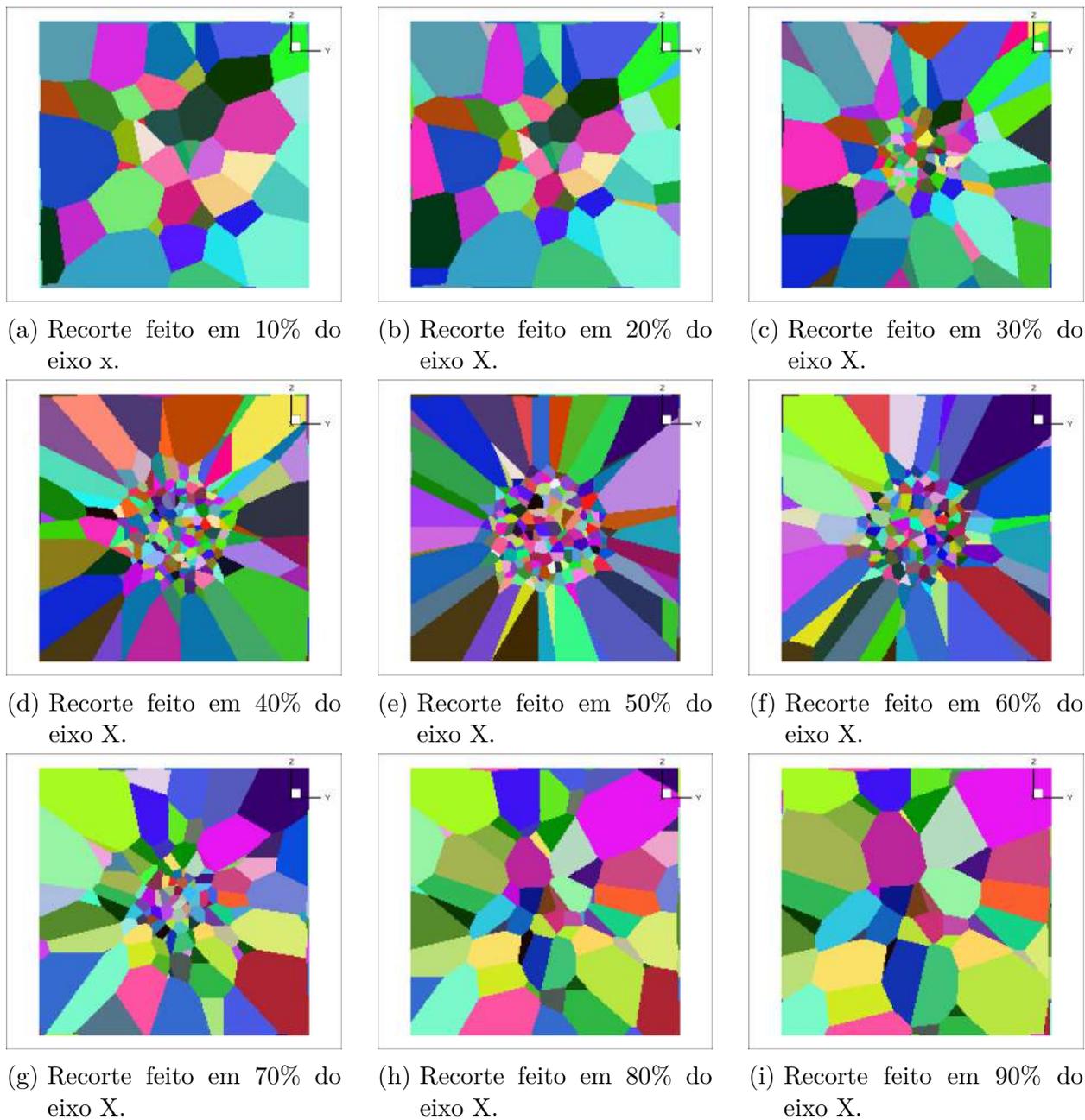


Figura 53 – Recorte das seções transversais da microestrutura da figura 42f.

Partindo da figura 53e e seguindo para as figuras mais externas é nota-se que na matriz há um elevado gradiente de tamanho de grão; que um elevado número de grãos teve seu crescimento limitado dentro do centro do cluster e que apenas os núcleos mais externos continuaram crescendo como que irradiando do cluster. Ainda, é possível perceber nas seções mais externas que os recortes dos grãos ali expostos possuem uma variação no tamanho, porém, essa observação não fornece um indicio claro de que há um cluster no centro da matriz.

Já na figura 54 exibem-se as seções transversais da microestrutura apresentada na figura 50f para nucleação homogênea sobreposta à nucleação em um único cluster. Foram selecionados nove recortes entre 10% e 90% do eixo x para serem exibidos. Através desses recortes, partindo do centro da matriz, ou seja, da figura 54e, e seguindo para suas extremidades, é possível



Figura 54 – Recorte das seções transversais da microestrutura representada na figura 50f.

perceber que há um elevado gradiente de tamanho de grão, porém menor do que o observado no caso da figura 53. Aqui também um elevado número de grãos teve seu crescimento limitado dentro do cluster, porém os grãos externos do cluster também tiveram seu crescimento limitado pelos grãos que surgiram da nucleação homogênea. Nesse caso, observando apenas as seções mais externas poderia-se erroneamente assumir que ocorre apenas nucleação homogênea na matriz e não se identificar o cluster no interior da mesma.

Do que foi visto nessa seção, pode-se concluir que a presença dos clusters na matriz não necessariamente deixará uma indicação clara nas seções bidimensionais, se esse for o único tipo de análise feita, pode acontecer do tipo de nucleação ser falsamente diagnosticado dependendo de quais seções transversais sejam utilizadas na análise.

9 Resultados para nucleação em cluster

Nesse capítulo, são apresentados os resultados para nucleação em cluster. Na seção 9.1 são vistos os resultados para esse tipo de nucleação variando o raio do cluster, enquanto na seção 9.2 são exibidos os resultados para essa forma de nucleação variando o número de clusters. Ainda, na seção 9.4 têm-se as seções transversais de um dos casos simulados. E, por fim, na seção 9.3 são exibidos resultados para uma nucleação em cluster na qual não é permitida a sobreposição de clusters.

9.1 Nucleação em cluster variando o raio do cluster

Conforme mencionado na subseção 4.9.5, visando investigar os efeitos da variação do raio do cluster na cinética de transformação de fase com nucleação em cluster, foram realizadas as simulações cujos parâmetros estão descritos na tabela 6.

Nas próximas subseções são apresentados os resultados para a cinética de transformação de fase, 9.1.1; os resultados juntos aos respectivos intervalos de confiança derivados da variação estatística entre as repetidas simulações, 9.1.2; as representações das microestruturas geradas computacionalmente para reações com esses parâmetros, 9.1.3; e as distribuições de volume de grão geradas por essas reações, 9.1.4.

9.1.1 Resultados para cinética de transformação de fase

Os resultados para cinética de transformação de fase dessas reações foram comparados com os valores esperados pela teoria de Villa & Rios através dos gráficos das figuras 55-59, nos quais estão plotados simultaneamente os resultados simulados, marcados por círculos, e as curvas dos valores teóricos, representados pelas linhas cheias. Para efeitos de comparação, também foram plotadas duas curvas teóricas para nucleação homogênea, uma com $N_n = 1200$ núcleos e outra na qual $N_n = N_c = 60$ núcleos.

Na figura 55 vê-se os resultados para fração volumétrica em função do tempo. Percebe-se que os resultados numéricos são concordantes com os valores teóricos. Quanto a cinética, observa-se que quanto menor o raio do cluster mais lenta é a reação de transformação de fase, devido a maior densidade de núcleos por cluster resultante da diminuição do raio; e que os resultados para a nucleação em cluster se encontram entre dois extremos, sendo um extremo a nucleação homogênea com $N_n = 1200$ núcleos e o outro extremo a nucleação homogênea com $N_n = N_c = 60$ núcleos.

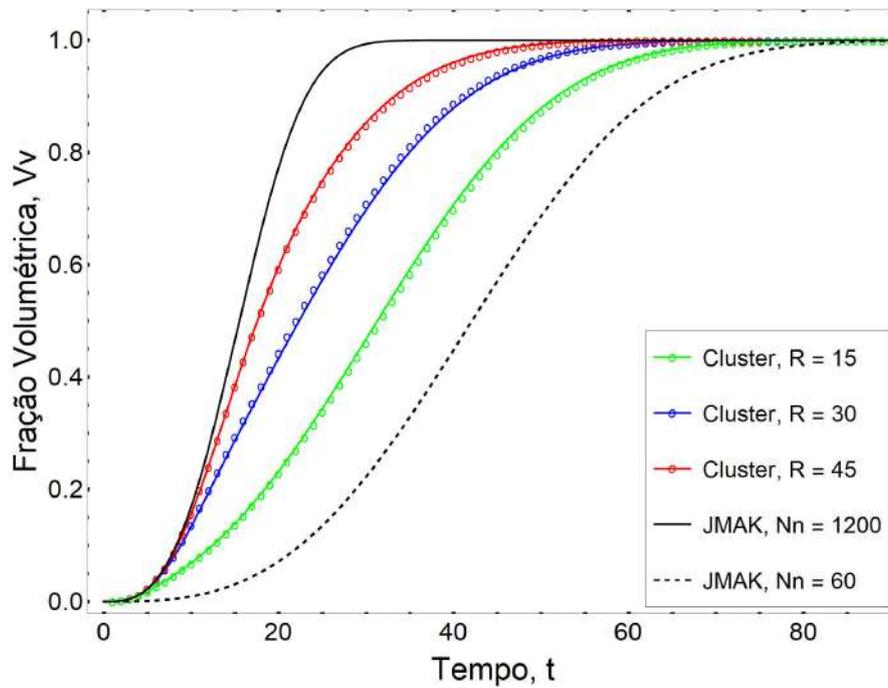


Figura 55 – Fração volumétrica em função do tempo.

Na figura 56 têm-se os resultados para fração volumétrica em escala logarítmica. Observa-se que os resultados para nucleação em cluster não apresentam o comportamento linear apresentado pela nucleação homogênea, mas ao contrário, no início da reação se aproximam do comportamento da nucleação homogênea de igual número de núcleos e depois se curvam em direção à reta da nucleação homogênea cujo número de núcleos é igual ao número de clusters; quanto menor o raio do cluster, maior o desvio apresentado.

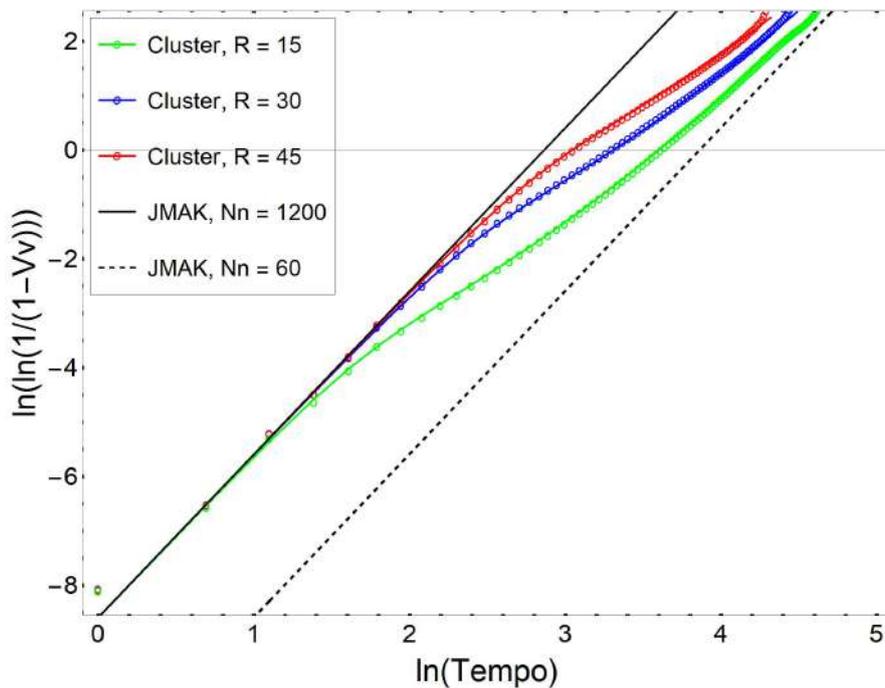


Figura 56 – Fração volumétrica linearizada em função do tempo linearizado.

Na figura 57 mostra-se os resultados para área superficial em função do tempo. Nota-se que os resultados para a nucleação em cluster apresentam um pequeno desvio em relação ao valor teórico, particularmente para o caso com raio de cluster de $R = 45$. Quanto a cinética, percebe-se que a nucleação em cluster muda significativamente o formato das curvas para área superficial em função do tempo.

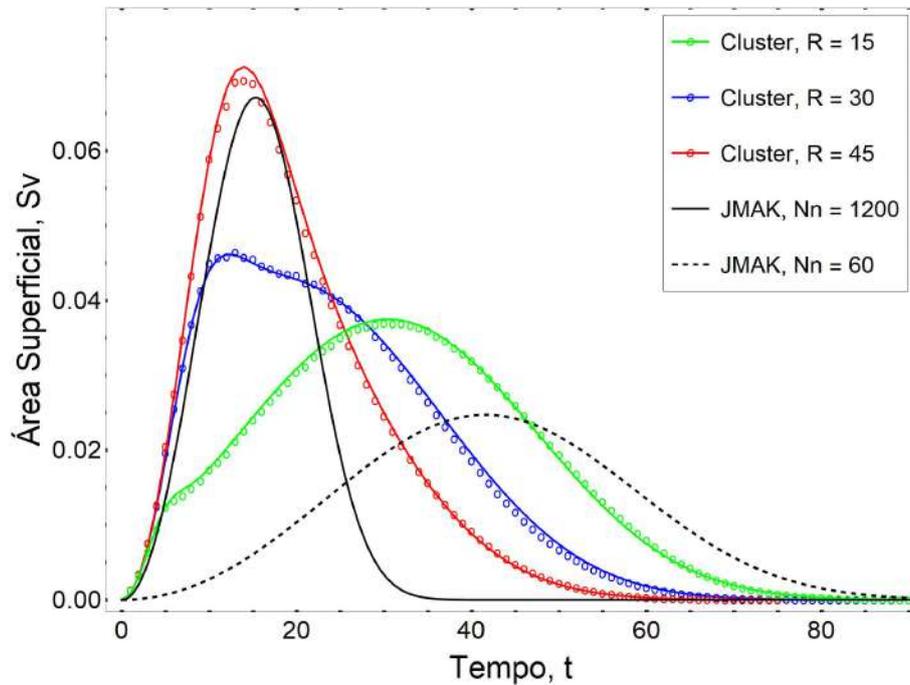


Figura 57 – Área superficial em função do tempo.

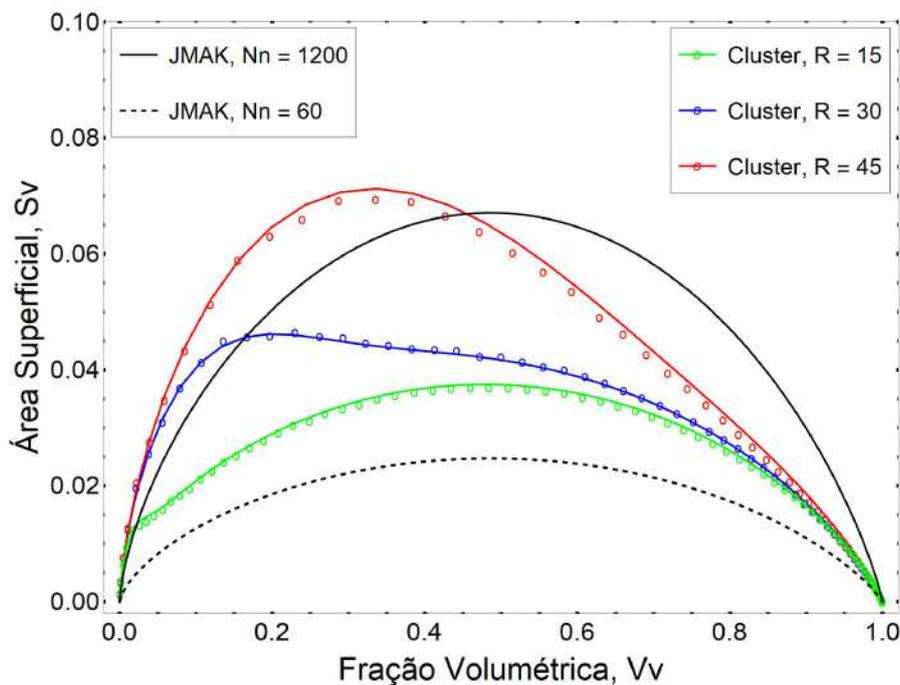


Figura 58 – Caminho microestrutural.

Na figura 58 vê-se os resultados para caminho microestrutural. Os desvios observados na figura 57 também são notados aqui. Em relação a cinética de transformação de fase, as curvas para nucleação em cluster não apresentam a simetria observada na nucleação homogênea, mas sim um desvio à esquerda.

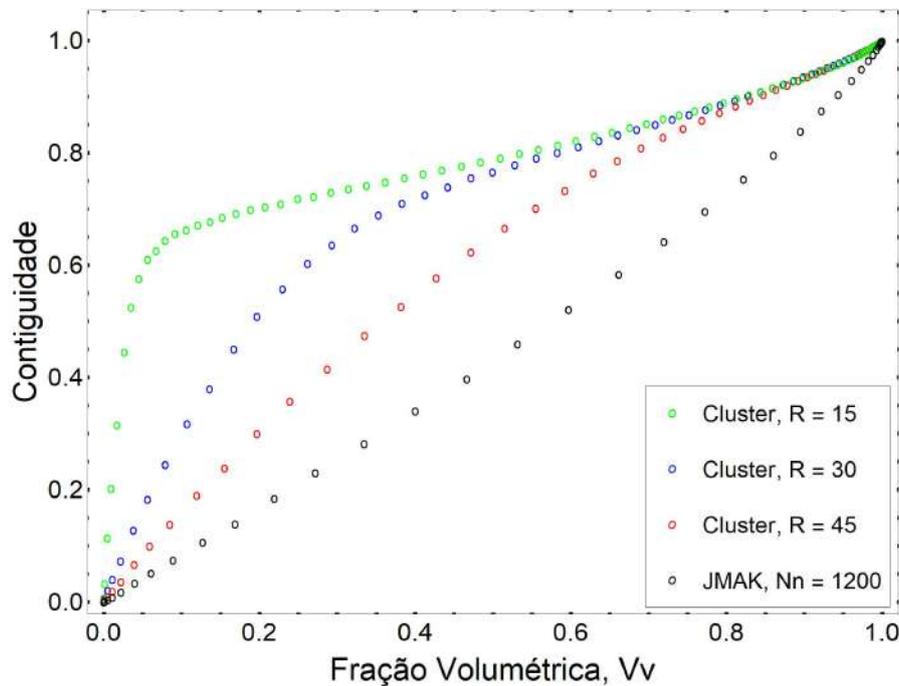


Figura 59 – Contiguidade em função da fração volumétrica.

Os resultados para contiguidade podem ser observados na figura 59. Como não há uma solução analítica para a contiguidade, apenas resultados numéricos estão plotados nesse gráfico. A nucleação homogênea apresenta um comportamento quase linear, enquanto a nucleação em cluster apresenta um desvio para cima, sendo que quanto menor o raio do cluster maior é o desvio observado, indicando a maior aleatoriedade desses casos.

9.1.2 Erros estatísticos na cinética de transformação de fase

Como cada cenário simulado foi repetido 50 vezes para lidar com as variações estatísticas inerentes ao modelo estocástico, é conveniente, além de realizar o cálculo das médias dos valores da cinética de transformação de fase, calcular o valor do erro padrão associado a cada um desses valores e apresentar o intervalo de confiança para os resultados obtidos, o que foi feito através das equações (4.3) e (4.4).

Na figura 60 exibem-se os intervalos de confiança para fração volumétrica em função do tempo 60a, área superficial em função do tempo 60b, caminho microestrutural 60c e contiguidade 60d. A partir dessas figuras, percebe-se que os valores teóricos estão dentro dos intervalos de confiança dos resultados numéricos. Ainda nota-se que a variação dos resultados é pequena no início da reação, aumenta no meio da reação e diminui novamente ao final do processo.

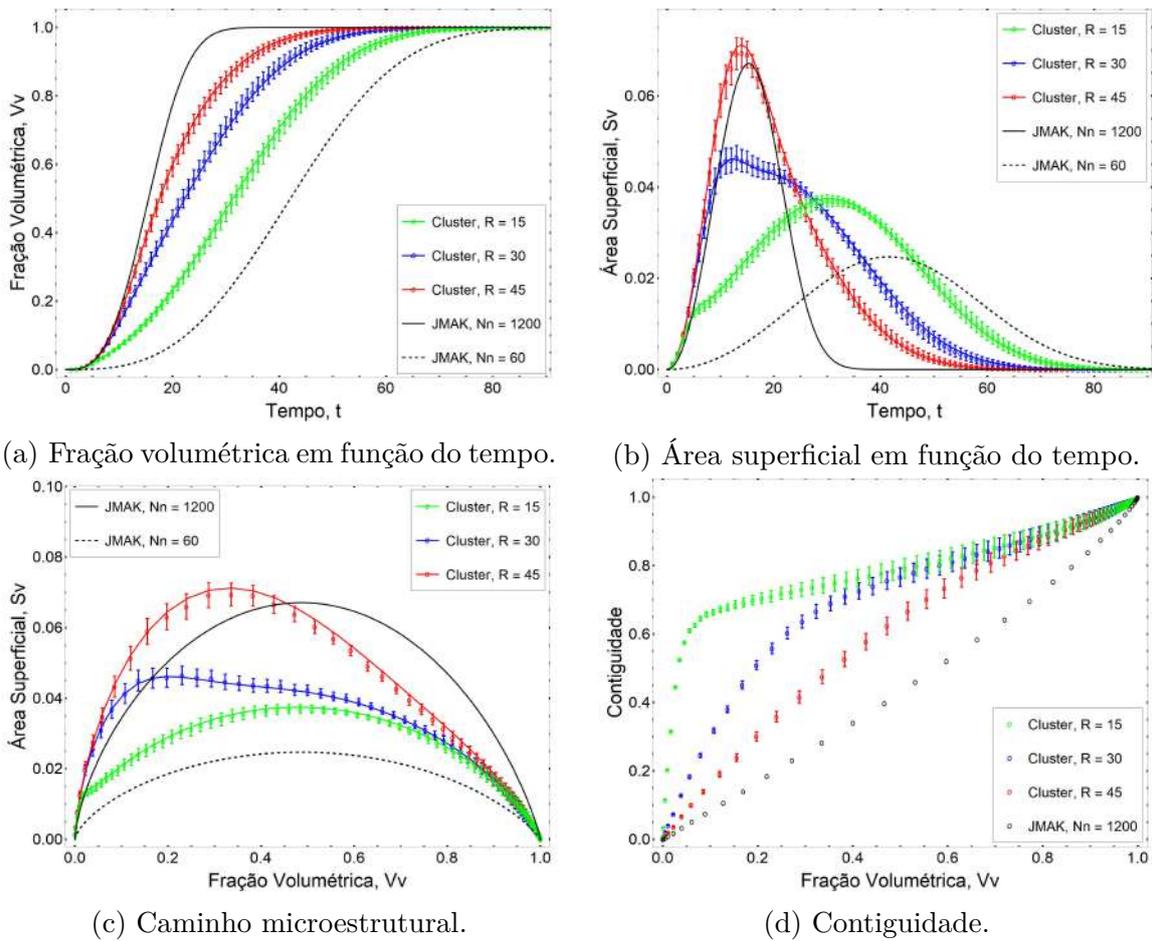


Figura 60 – Intervalo de confiança para os resultados da nucleação em cluster variando o raio do cluster.

9.1.3 Representações das microestruturas

Fazendo uso do *software TecPlot*, foi gerada uma representação gráfica da evolução microestrutural, na figura 61, com $N_n = 1200$ núcleos e raio de cluster de $R = 15$.

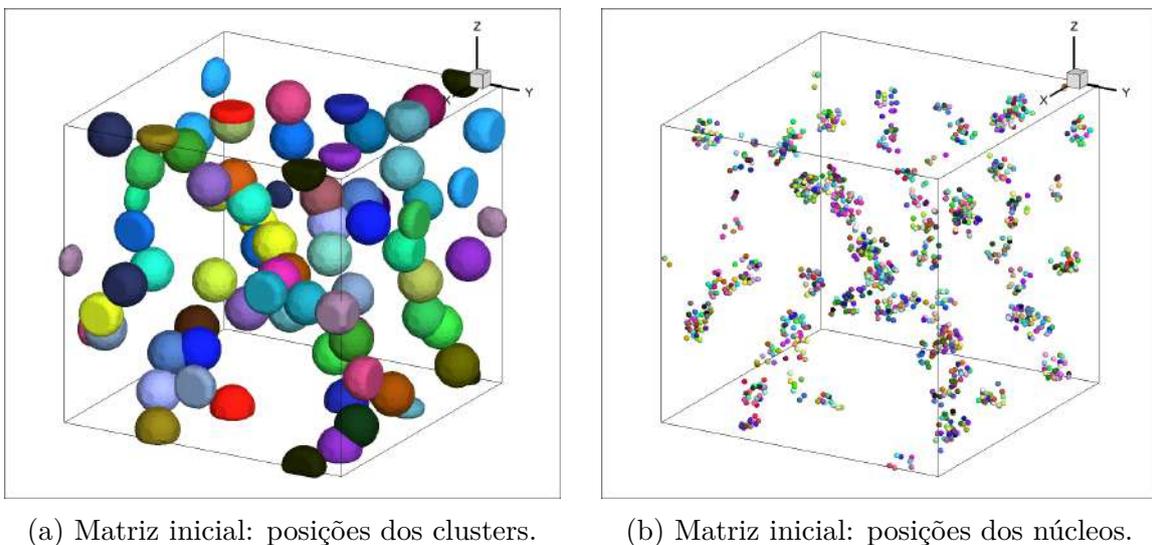
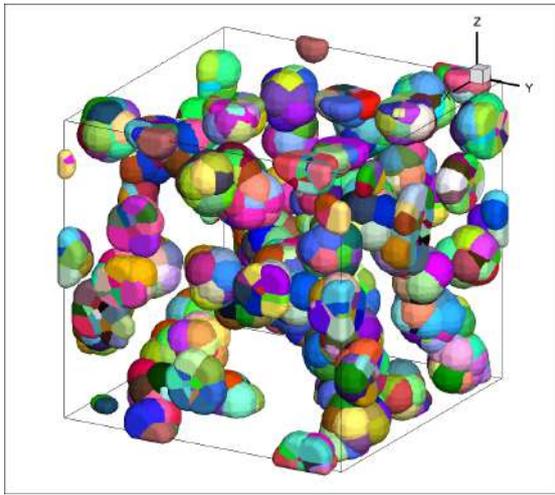
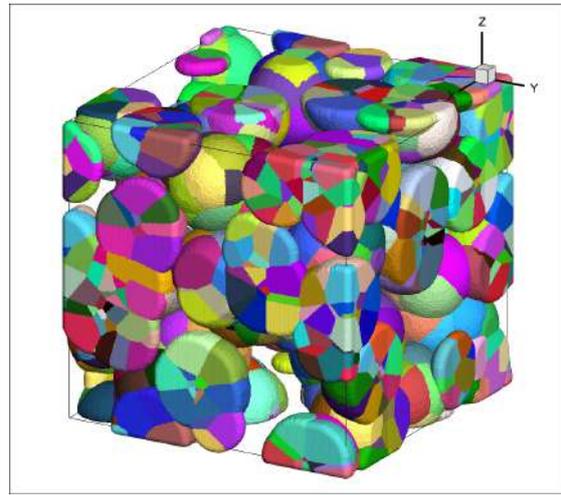


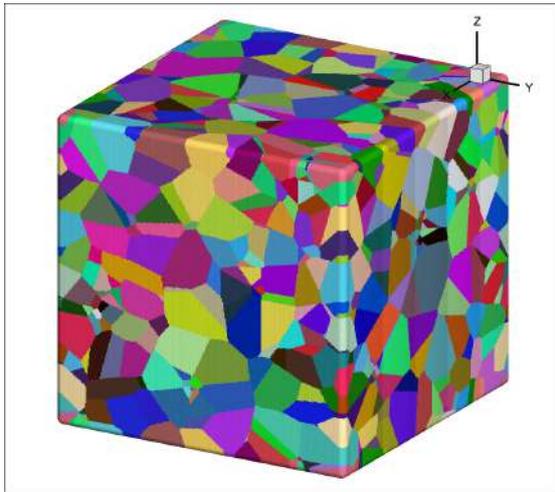
Figura 61 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em cluster com raio $R = 15$.



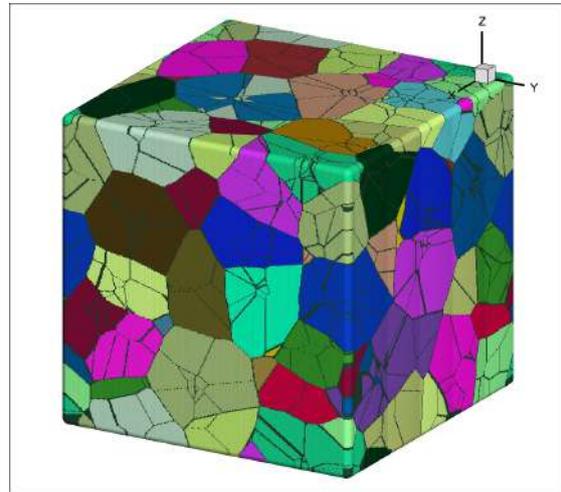
(c) Matriz 10% transformada.



(d) Matriz 40% transformada.



(e) Matriz 100% transformada.

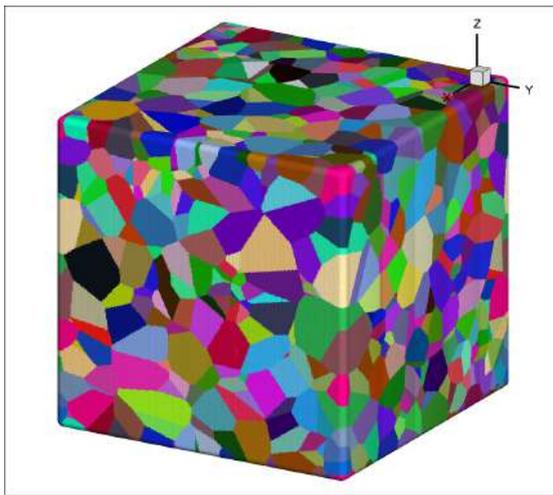


(f) Matriz 100% transformada, distinguindo os grãos pertencentes aos diferentes clusters.

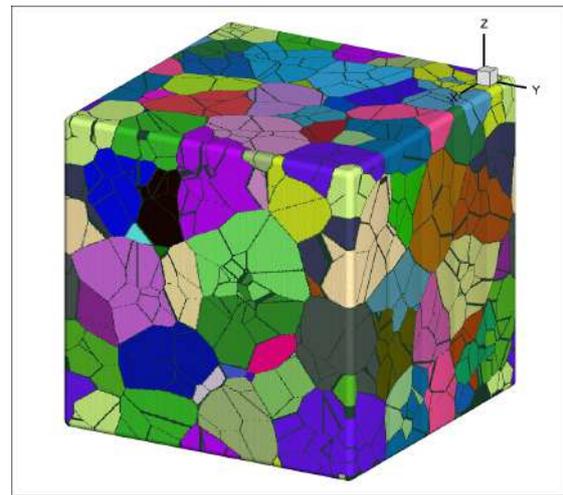
Figura 61 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em cluster com raio $R = 15$. (cont.)

Na figura 61 é possível distinguir quatro estágios da evolução microestrutural, sendo eles: a matriz inicial, dividida em duas figuras, sendo uma mostrando as posições dos clusters 61a e outra mostrando as posições dos núcleos dentro dos clusters 61b; a matriz com 10% de fração volumétrica transformada 61c; a matriz com 40% de fração volumétrica transformada 61d; e a matriz totalmente transformada, também dividida em duas figuras, um mostrando os grãos finais 61e e outra distinguindo o cluster de origem de cada grão 61f.

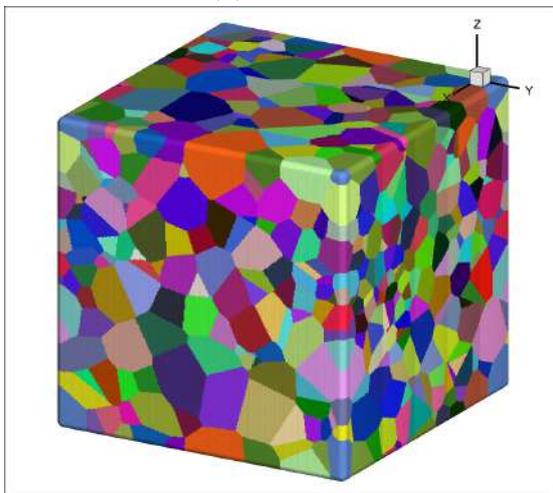
Na figura 62 o resultado final das microestruturas com raio de cluster de $R = 30$ e $R = 45$ são apresentados para possibilitar a comparação visual com representação mostrada na figura 61, mostrando primeiro o estado final dos grãos e depois distinguindo os clusters de origem de cada grão; porém, a partir dessa inspeção visual, não é possível perceber se há alguma variação no tamanho de grão devido ao raio do cluster.



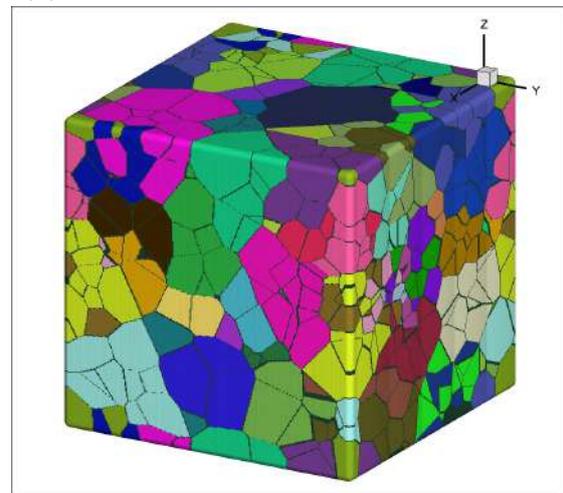
(a) $R = 30$.



(b) $R = 30$, com destaque para os cluster.



(c) $R = 45$.

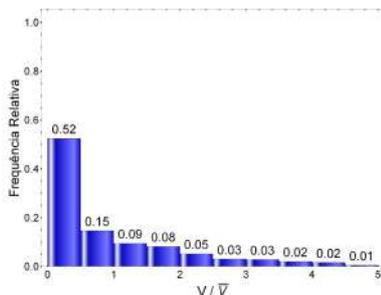


(d) $R = 45$, com destaque para os cluster.

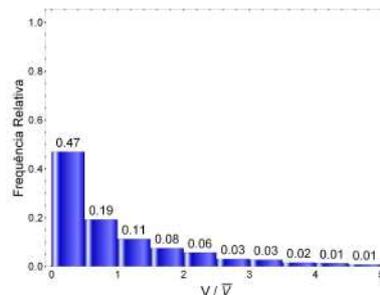
Figura 62 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em cluster com raios de $R = 30$ e $R = 45$.

9.1.4 Resultados para tamanho de grão

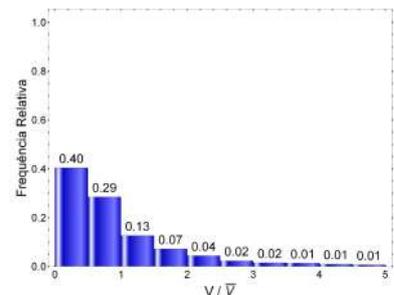
Nessa subseção é apresentada, na figura 63, a distribuição estatística do volume do grão normalizado pelo volume médio dos grãos para cada um dos três casos simulados nessa seção.



(a) $R = 15$.



(b) $R = 30$.



(c) $R = 45$.

Figura 63 – Distribuição de volume de grão para nucleação em cluster variando o raio do cluster.

Na figura 63a vê-se a distribuição para o caso no qual $R = 15$; na figura 63b vê-se a distribuição para o caso no qual $R = 30$; e na figura 63c vê-se a distribuição para o caso no qual $R = 45$. Observa-se que em todos os três casos a distribuição de volume dos grãos a maior parte dos grãos se encontram abaixo do volume médio dos grãos, pois muitos dos grãos dentro dos clusters se impedem mutuamente de continuarem crescendo. Contudo, nota-se que quando maior o raio do cluster, menos abrupta é a variação na distribuição de tamanho de grão.

Tabela 15 – Volume médio do grão para nucleação em cluster variando o raio do cluster.

Cenário	Raio, R	Valor simulado	Valor esperado
Caso 1	$R = 15$	$\bar{V} = 22258$	$V_{med} = 22500$
Caso 2	$R = 30$	$\bar{V} = 19189$	$V_{med} = 22500$
Caso 3	$R = 45$	$\bar{V} = 22369$	$V_{med} = 22500$

Na tabela 15 estão listados os valores simulados e os valores esperados para o volume médio de grão; nota-se que esses valores são concordantes, porém não exatamente iguais, pois o número de núcleos em cada simulação varia de acordo com um processo de ponto de poisson.

9.2 Nucleação em cluster variando o número de clusters

Conforme mencionado na subseção 4.9.5, visando investigar os efeitos da variação do número de clusters na cinética de transformação de fase de reações com nucleação em cluster, foram realizadas as simulações descritas na tabela 7.

Nas próximas subseções são apresentados os resultados para a cinética de transformação de fase, 9.2.1; os resultados juntos aos respectivos intervalos de confiança derivados da variação estatística entre as diferentes simulações para um mesmo caso, 9.2.2; as representações das microestruturas geradas computacionalmente para reações com esses parâmetros, 9.2.3; e as distribuições de tamanho de grão geradas por essas reações, 9.2.4.

9.2.1 Resultados para cinética de transformação de fase

Os resultados para cinética de transformação de fase dessas reações foram comparados com os valores esperados pela teoria de Villa & Rios através dos gráficos das figuras 64-59, nos quais estão plotados simultaneamente os resultados simulados, marcados por círculos, e as curvas dos valores teóricos, representados pelas linhas cheias.

Na figura 64 têm-se os resultados para fração volumétrica em função do tempo. Nota-se que os resultados numéricos são concordantes com os resultados teóricos, exceto pelo caso no qual $N_c = 5$ no qual aparece um desvio quando a reação chega à $V_V \approx 0,8$. Em relação a cinética de transformação de fase pode-se dizer que quanto menor o número de cluster mais lenta é a reação de transformação de fase. Ainda, para possibilitar um parâmetro de comparação

para esses resultados duas curvas teóricas para nucleação homogênea foram plotadas, uma com $Nn = 1200$ núcleos e outra na qual $Nn = Nc = 5$ núcleos; essas curvas também estarão presentes nos próximos gráficos.

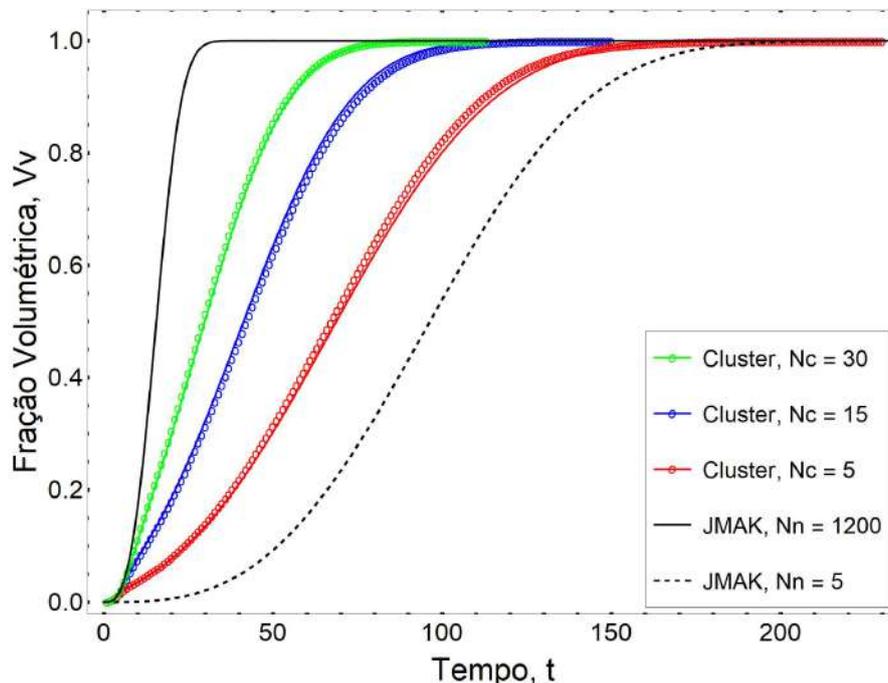


Figura 64 – Fração volumétrica em função do tempo.

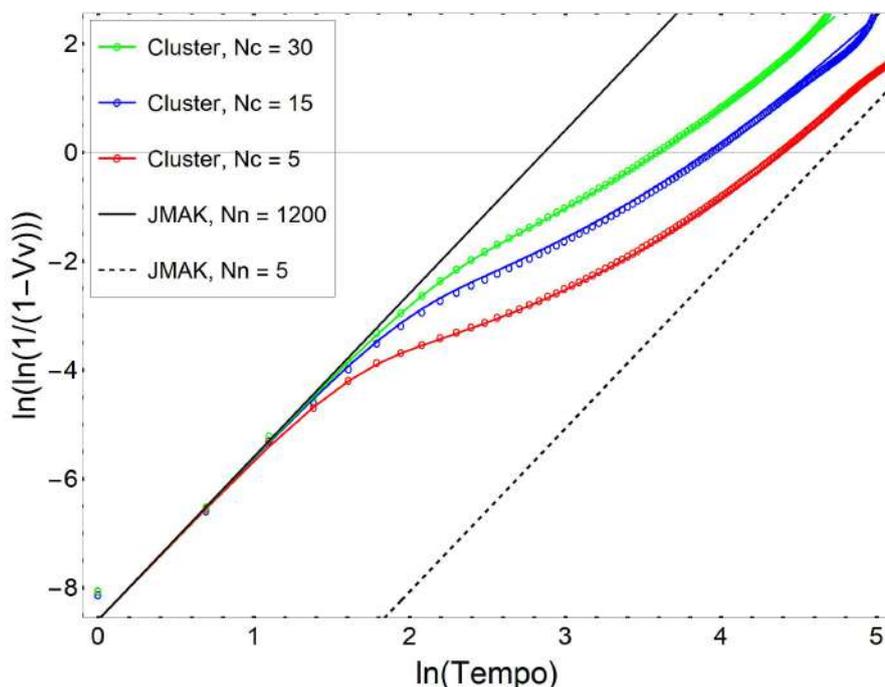


Figura 65 – Fração volumétrica linearizada em função do tempo linearizado.

Na figura 65 têm-se os resultados para fração volumétrica em escala logarítmica. Observa-se um pequeno desvio entre os resultados numéricos e teóricos ao fim da reação. Nota-se que os resultados para nucleação em cluster não apresentam o comportamento linear apresentado pela nucleação homogênea, mas ao contrário, no início da reação se aproximam

do comportamento da nucleação homogênea com número de núcleos de $N_n = 1200$ e depois se curvam em direção à reta da nucleação homogênea cujo número de núcleos é de $N_n = 5$; quanto menor o número de clusters, maior o desvio observado.

Na figura 66 vê-se os resultados para área superficial em função do tempo. Percebe-se que os resultados para a nucleação em cluster apresentam alguns pequenos desvios em relação ao valor teórico; um no caso para $N_c = 5$, ao redor de $t = 130$, e outro no caso para $N_c = 15$ no primeiro pico da curva de S_V . Uma possível razão para esse desvio é a diferença que existe, durante o crescimento dos grãos, entre a superfície teórica, que é perfeitamente esférica, e a superfície computacional, que é apenas a aproximação para uma esfera. Ainda, convém mencionar que o aparecimento de um segundo pico na curva da área superficial em função do tempo é uma das características da nucleação em cluster que ocorre devido ao intra-cluster impingement que ocasiona uma queda momentânea na área da superfície entre a região transformada e a região não transformada.

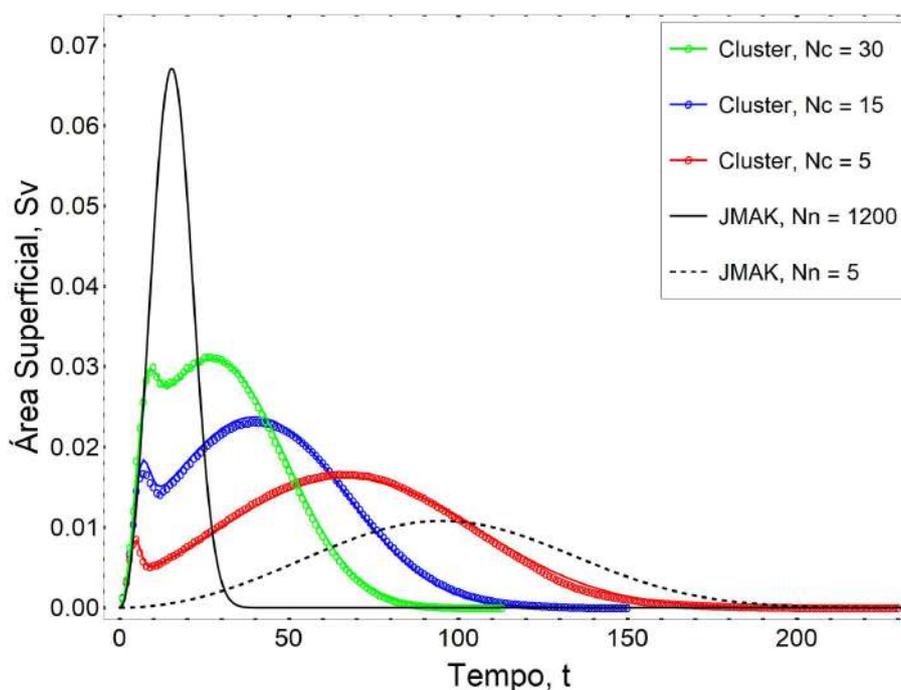


Figura 66 – Área superficial em função do tempo.

Na figura 67 têm-se os resultados para caminho microestrutural. O desvio comentado anteriormente para o primeiro pico do caso com $N_c = 15$ pode também ser visto aqui. Em relação a cinética de transformação de fase, as curvas para nucleação em cluster não apresentam a simetria observada quando se têm uma reação com nucleação homogênea, mas apresentam inclusive um segundo pico para S_V no início da reação. O surgimento e a intensidade desse pico está provavelmente relacionado com a densidade de clusters na matriz, sendo tanto maior quanto menor o número de cluster. Ressalta-se aqui que, no caso da nucleação em cluster com $N_c = 60$, $R = 30$ e $N_n = 1200$, apresentado pela figura 58 em azul, e que se diferencia dos casos abordados nessa seção apenas pelo maior número de clusters, não apresenta um segundo pico em S_V .

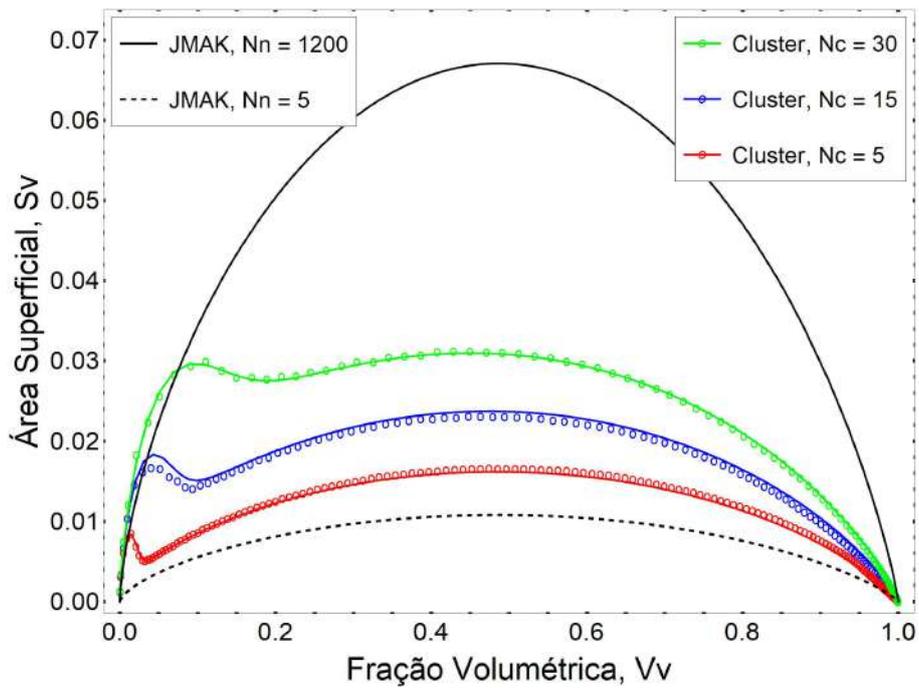


Figura 67 – Caminho microestrutural.

Os resultados para contiguidade podem ser observados na figura 68. Como não há uma solução analítica para a contiguidade, apenas resultados numéricos estão plotados nesse gráfico. A nucleação homogênea apresenta um comportamento quase linear, enquanto a nucleação em cluster apresenta um desvio para cima, sendo que quanto menor o número de clusters maior é o desvio observado, indicando a maior aleatoriedade desses casos.

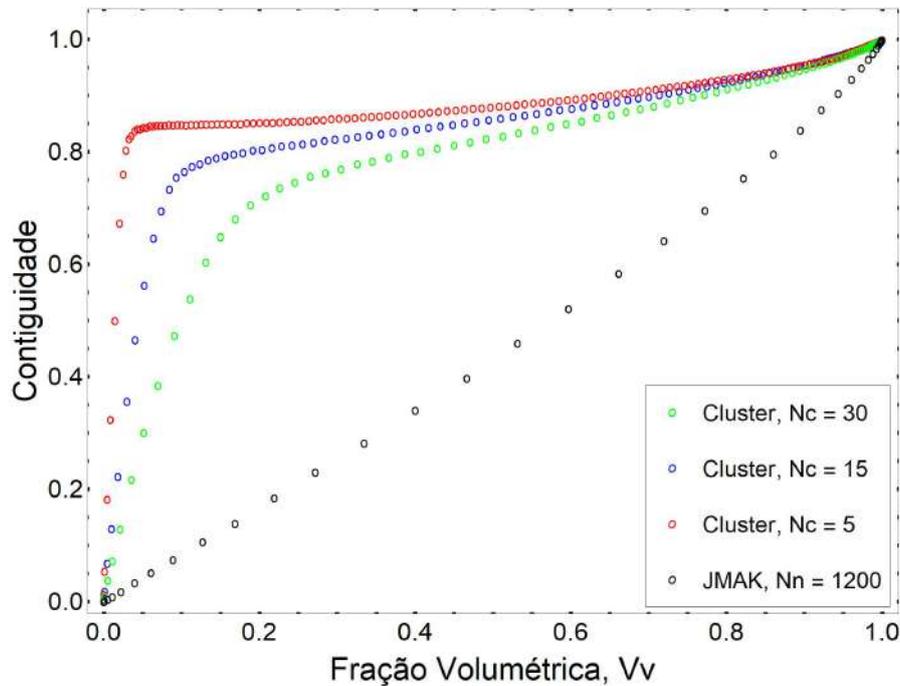


Figura 68 – Contiguidade em função da fração volumétrica.

9.2.2 Erros estatísticos na cinética de transformação de fase

Como cada cenário simulado foi repetido 50 vezes para lidar com as variações estatísticas inerentes ao modelo estocástico, é conveniente, além de realizar o cálculo das médias dos valores da cinética de transformação de fase, calcular o valor do erro padrão associado a cada um desses valores e apresentar o intervalo de confiança para os resultados obtidos, o que foi feito através das equações (4.3) e (4.4).

Na figura 69 encontram-se os intervalos de confiança para fração volumétrica em função do tempo 60a, área superficial em função do tempo 60b, caminho microestrutural 60c e contiguidade 60d. A partir dessas figuras, percebe-se que os valores teóricos estão dentro dos intervalos de confiança dos resultados numéricos.

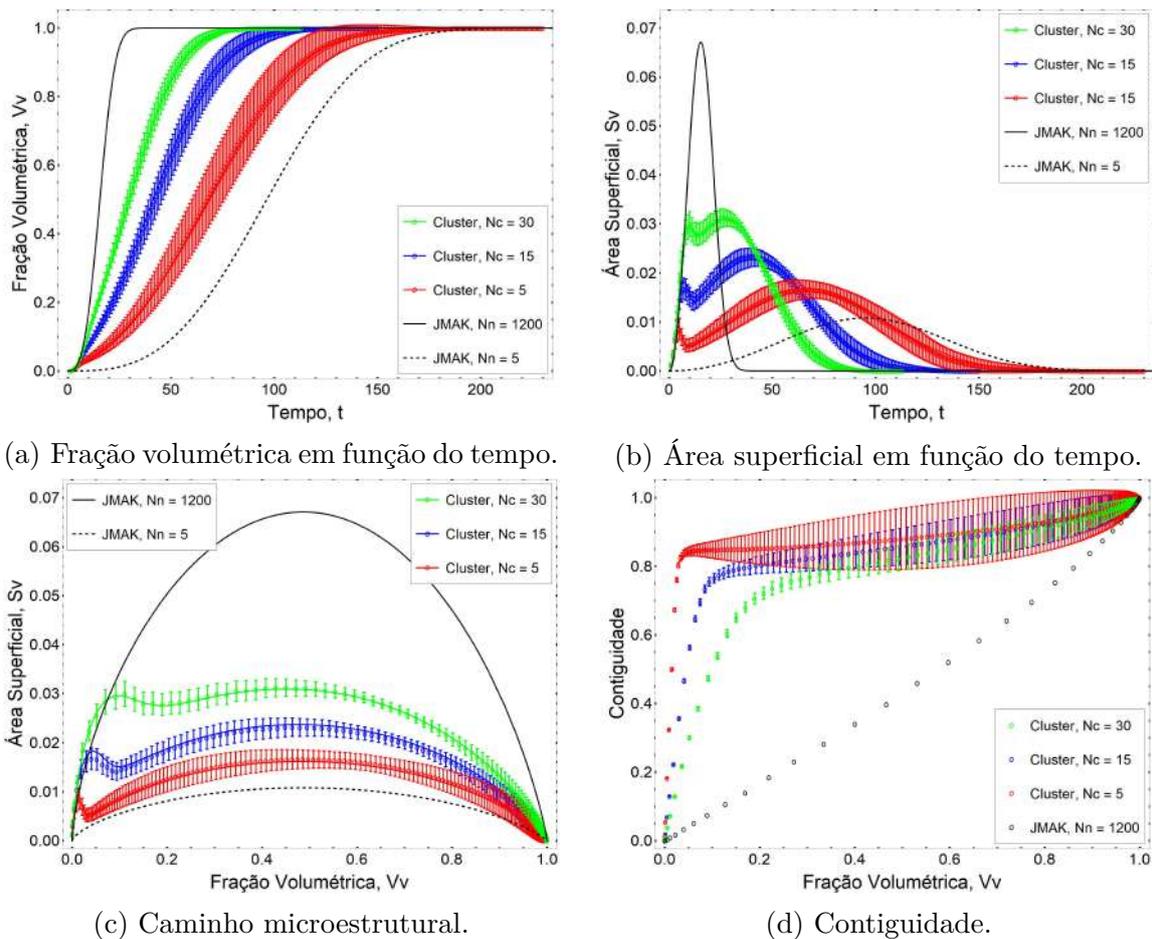
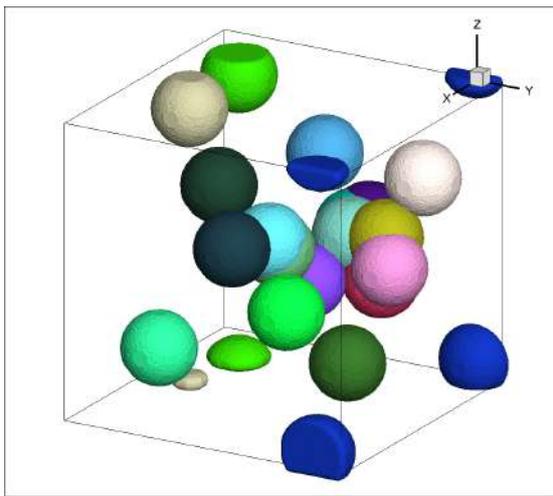


Figura 69 – Intervalo de confiança para os resultados da nucleação em cluster, variando o número de clusters.

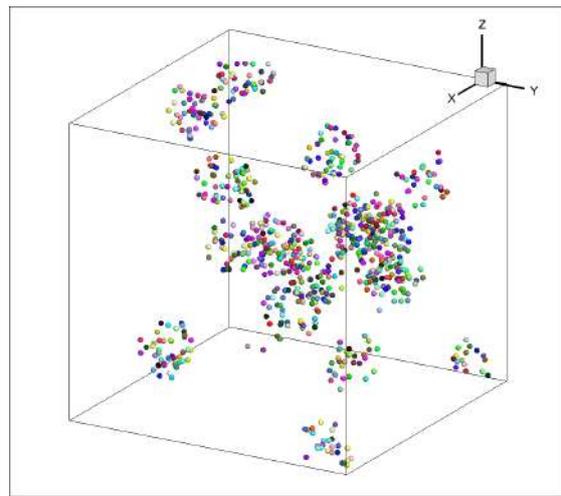
Nota-se ainda que a variação dos resultados não possui um valor constante, mas sim que ela varia de acordo com a evolução da reação de transformação de fase e da variável analisada. Por exemplo, no caso para fração volumétrica 69a a variação é pequena no início da reação, aumenta com o decorrer da reação e diminui novamente ao seu final. Outro exemplo é que no caso da área superficial 69b ou do caminho microestrutural 69c a variação vai aumentando com o progresso da reação e então diminui e aumenta novamente antes de tornar a diminuir no fim da reação.

9.2.3 Representações das microestruturas

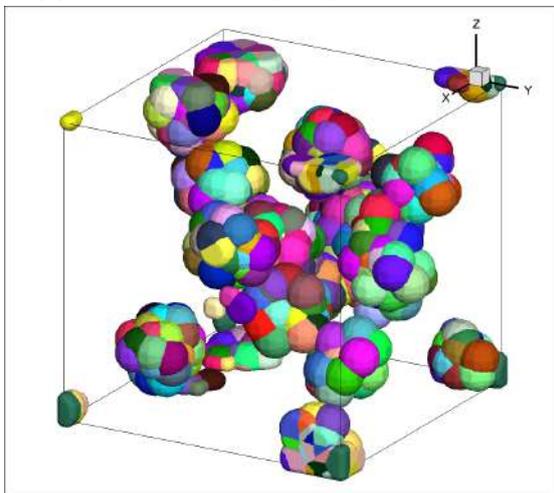
Fazendo uso do *software TecPlot*, foi gerada uma representação gráfica da evolução microestrutural da reação de nucleação em cluster com número de clusters de $N_c = 30$ exibida na figura 70. Nela é possível distinguir quatro estágios da evolução microestrutural, sendo eles: a matriz inicial, dividida em duas figuras, sendo uma mostrando as posições dos clusters 70a e outra mostrando as posições dos núcleos dentro dos clusters 70b; a matriz com 10% de fração volumétrica transformada 70c; a matriz com 40% de fração volumétrica transformada 70d; e a matriz totalmente transformada, também dividida em duas figuras, um mostrando os grãos finais 70e e outra distinguindo o cluster de origem de cada grão 70f.



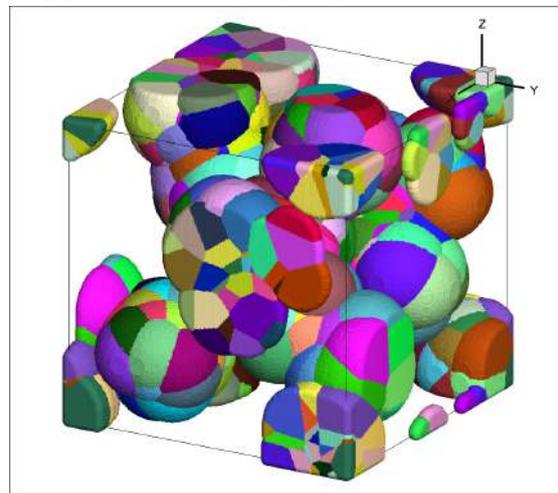
(a) Matriz inicial: posições dos clusters.



(b) Matriz inicial: posições dos núcleos.

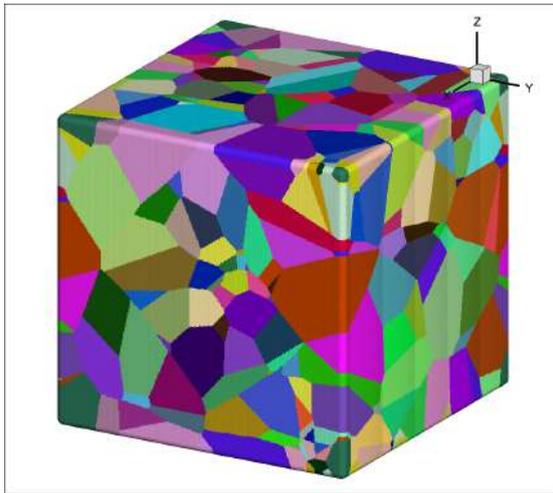


(c) Matriz 10% transformada.

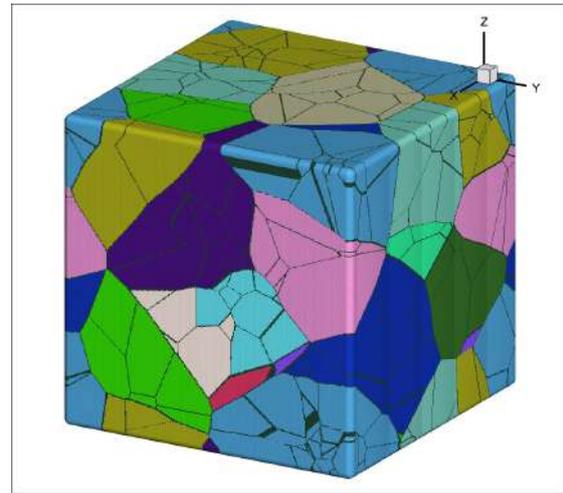


(d) Matriz 40% transformada.

Figura 70 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em cluster com número de cluster de $N_c = 30$.



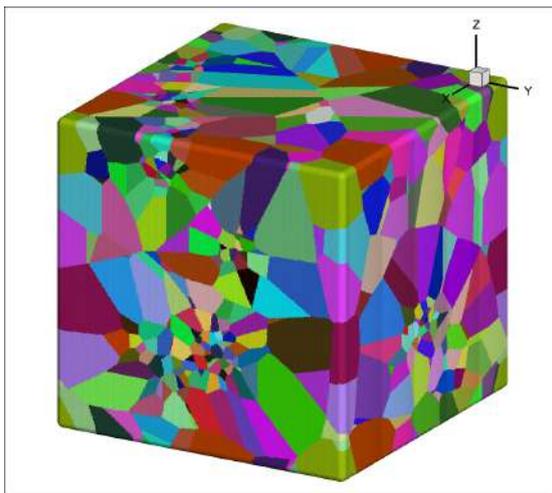
(e) Matriz 100% transformada.



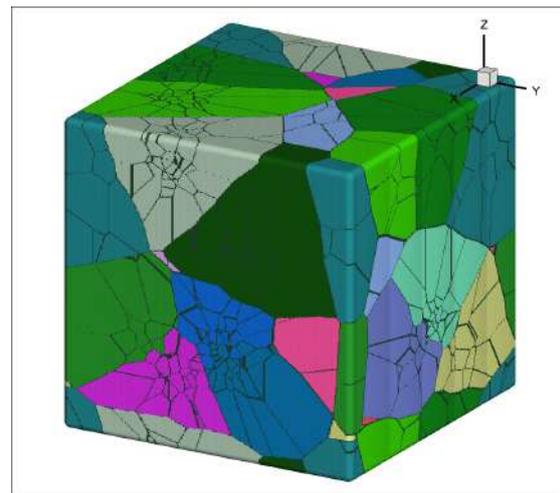
(f) Matriz 100% transformada, distinguindo os grãos pertencentes aos diferentes clusters.

Figura 70 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em cluster com número de cluster de $N_c = 30$. (cont.)

Na figura 71 o resultado final das microestruturas com número de clusters de $N_c = 15$ e $N_c = 5$ são apresentados para possibilitar a comparação visual com representação mostrada na figura 70; para cada um dos casos é exibido primeiro o estado final dos grãos e depois o estado final dos grãos distinguindo os clusters de origem de cada um deles. Nessas figuras é possível notar, nas superfícies externas, regiões aproximadamente circulares com um elevado número de grãos de pequena seção transversal, que dão um indício da presença de clusters na matriz.

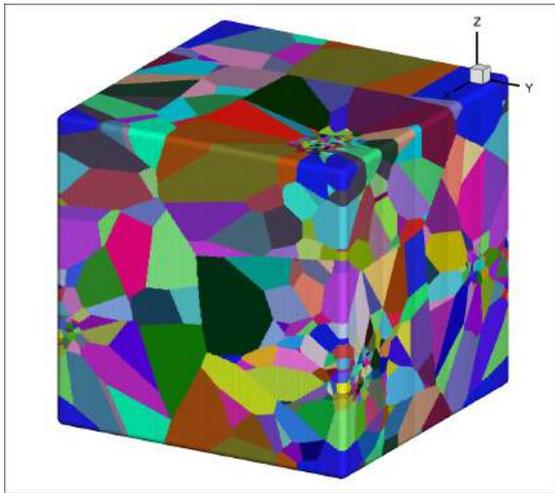


(a) $N_c = 15$.

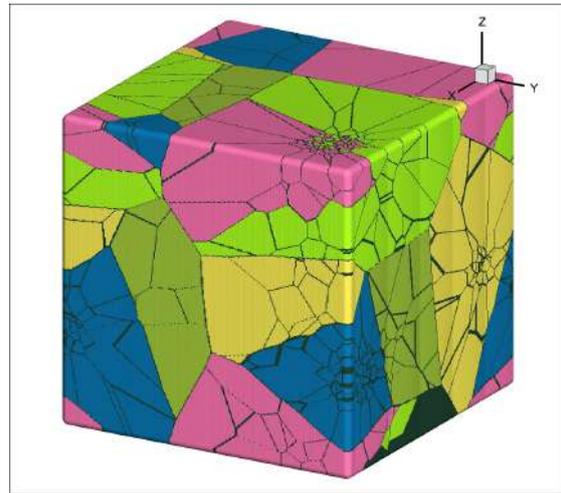


(b) $N_c = 15$, com destaque para os cluster.

Figura 71 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em cluster com número de cluster de $N_c = 15$ e $N_c = 5$.



(c) $N_c = 5$.

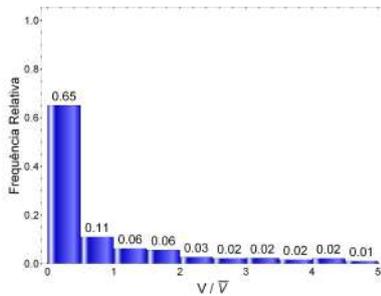


(d) $N_c = 5$, com destaque para os cluster.

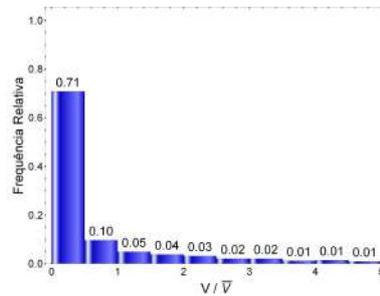
Figura 71 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em cluster com número de cluster de $N_c = 15$ e $N_c = 5$. (cont.)

9.2.4 Resultados para tamanho de grão

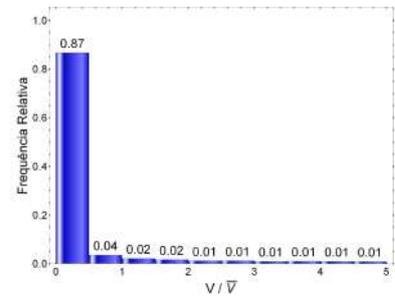
Nessa subseção é apresentada, na figura 72, a distribuição estatística do volume do grão normalizado pelo volume médio dos grãos para cada um dos três casos simulados simulados com nucleação em cluster variando o número de clusters. Na figura 72a vê-se a distribuição para o caso no qual $N_c = 30$; na figura 72b vê-se a distribuição para o caso no qual $N_c = 15$; e na 72c vê-se a distribuição para o caso no qual $N_c = 5$.



(a) $N_c = 30$.



(b) $N_c = 15$.



(c) $N_c = 5$.

Figura 72 – Distribuição de volume de grão para nucleação em cluster variando o número de clusters.

Nota-se que a maior parte dos grãos nesses cenários ficaram com um volume inferior ao volume médio dos grãos, devido aos efeitos ocasionados pelo intra-cluster impingment. Além disso, percebe-se que o número de clusters afeta a distribuição dos volumes de grão de tal modo que quanto menor o número de clusters, maior é o número de grãos menores que o volume médio.

Na tabela 16 encontram-se os valores simulados e os valores esperados para o volume médio de grão; porém, como o valor efetivo para o número de núcleos na matriz varia de acordo

com um processo de ponto de poisson, os valores listados nessa tabela possuem uma considerável discordância.

Tabela 16 – Volume médio do grão para nucleação em cluster variando o número de clusters.

Cenário	Nº de clusters, N_c	Valor simulado	Valor esperado
Caso 1	$N_c = 30$	$\bar{V} = 35019$	$V_{med} = 22500$
Caso 2	$N_c = 15$	$\bar{V} = 20224$	$V_{med} = 22500$
Caso 3	$N_c = 5$	$\bar{V} = 22881$	$V_{med} = 22500$

9.3 Nucleação em cluster sem sobreposição de clusters

De acordo com a seção 4.9.7, buscando investigar a concordância do modelo de Villa & Rios também para casos nos quais os clusters não sofrem sobreposição, foram realizadas as simulações descritas na tabela 10. Aqui são apresentados os resultados para essas reações: na tabela 17 são apresentados os valores para a fração volumétrica dos clusters; enquanto na figura 73 vê-se os resultados para a cinética de transformação de fase; e na figura 74 têm-se as distribuições de volume de grão geradas por essas transformações.

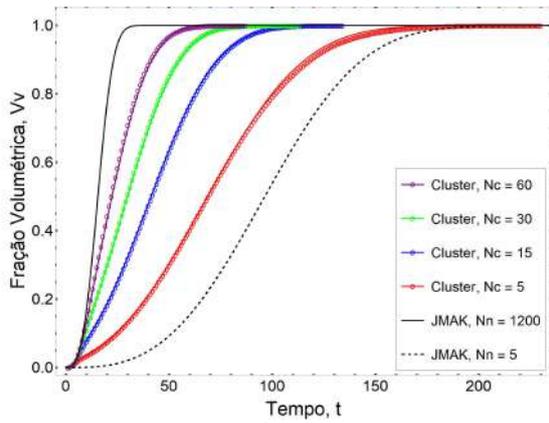
Tabela 17 – Fração volumétrica dos clusters.

Cenário	Nº de clusters, N_c	Fração volumétrica dos clusters, V_V^C
Caso 1	$N_c = 60$	$V_V^C = 0,251$
Caso 2	$N_c = 30$	$V_V^C = 0,125$
Caso 3	$N_c = 15$	$V_V^C = 0,062$
Caso 4	$N_c = 5$	$V_V^C = 0,021$

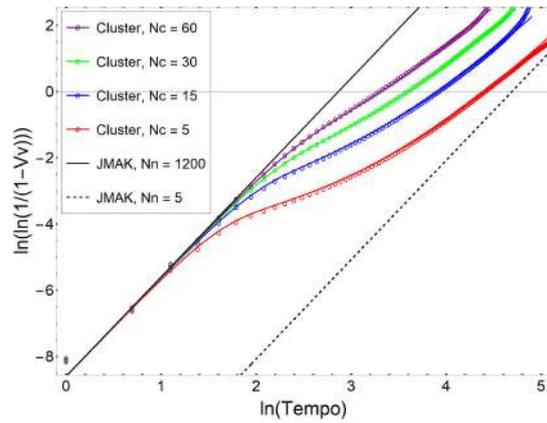
Vê-se na tabela 17 os valores para fração volumétrica dos clusters de acordo com a equação (3.19). Percebe-se que eles ficaram abaixo do valor de $V_V^C \approx 0,2$ sugerido por Villa & Rios, exceto para o caso no qual $N_c = 60$; esse caso ainda assim foi mantido e simulado.

Na figura 73 encontram-se os resultados para a cinética de transformação de fase das reações simuladas nessa seção. Percebe-se que existe concordância entre os resultados simulados e os valores teóricos segundo o modelo analiticamente exato de Villa & Rios. Porém, no caso da figura 73b ocorre um desvio ao final da reação e na figura 73c há um desvio no caso com $N_c = 15$ ao redor do primeiro pico da curva para S_V ; discordâncias similares foram observadas nas figuras 65 e 66.

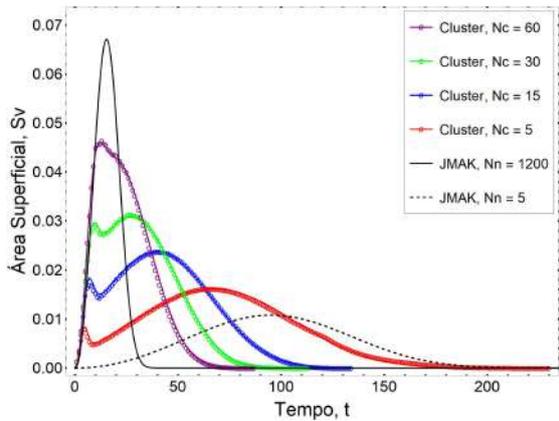
Em relação a cinética de transformação de fase, os comentários já feitos da seção 9.2 se aplicam aqui, ou seja: quando maior o número de núcleos na matriz mais rapidamente ocorrerá



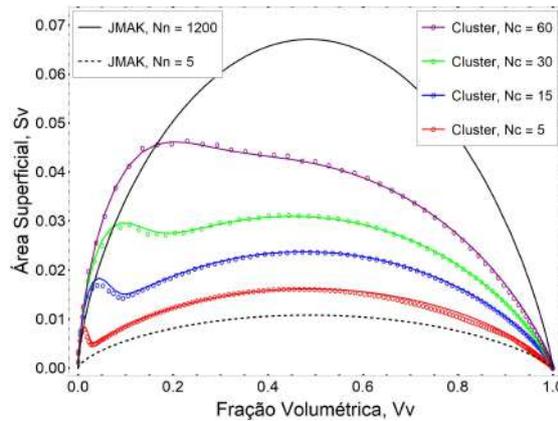
(a) Fração volumétrica em função do tempo.



(b) Fração volumétrica em escala logarítmica.



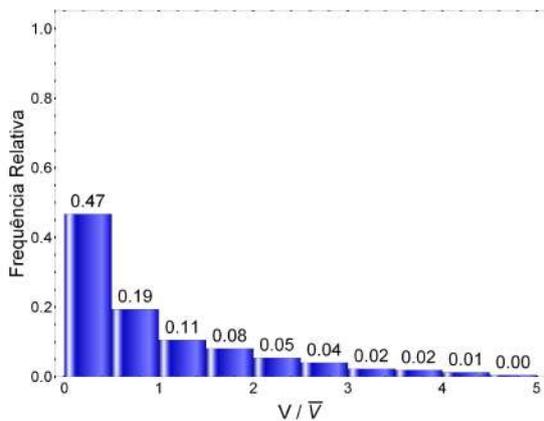
(c) Área superficial em função do tempo.



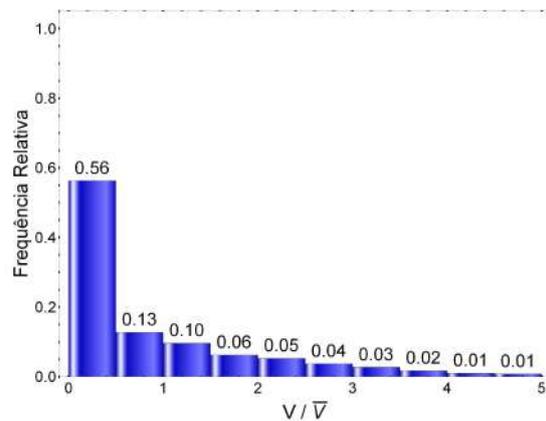
(d) Caminho microestrutural.

Figura 73 – Cinética de transformação de fase para nucleação em cluster sem sobreposição.

a reação de transformação de fase, como pode ser visto em 73a; a reação de transformação em seu início é similar à nucleação homogênea com $N_n = 1200$ núcleos e depois se desvia e se aproxima do comportamento de uma nucleação homogênea com $N_n = 5$, como se vê na figura 73b; e, por fim, as curvas para área superficial e caminho microestrutural apresentam, em alguns casos, um segundo pico no valor de S_v no início da reação, como se vê em 73c e 73d.



(a) $N_c = 60$



(b) $N_c = 30$

Figura 74 – Distribuição do volume de grão para nucleação em cluster sem sobreposição.

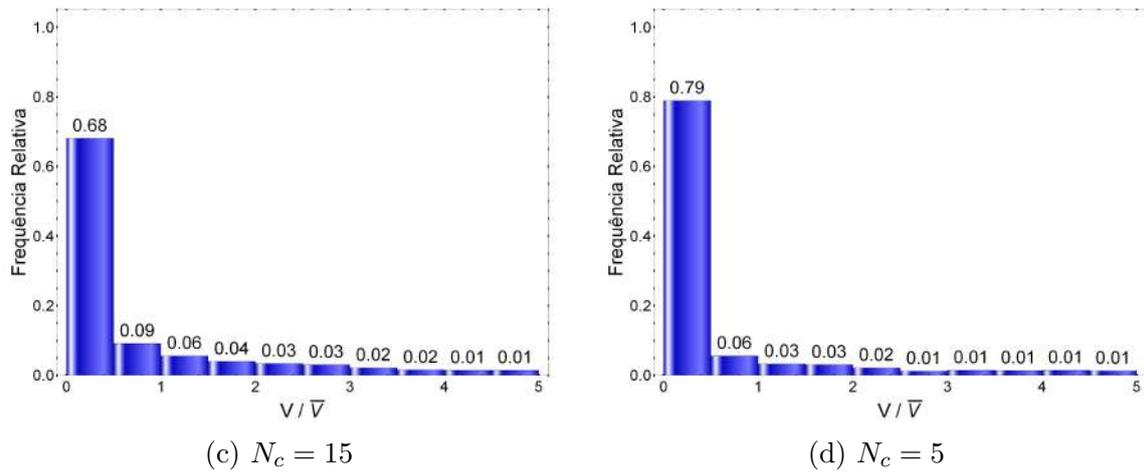
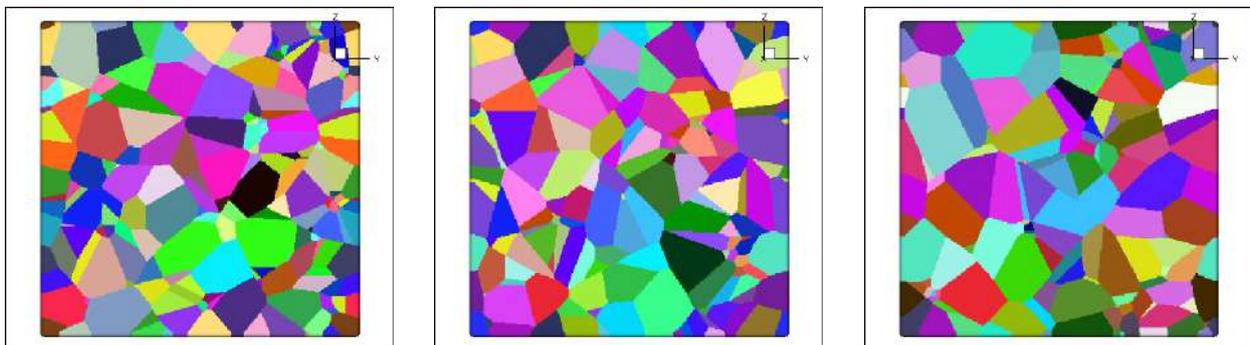


Figura 74 – Distribuição do volume de grão para nucleação em cluster sem sobreposição. (cont.)

Na figura 74 têm-se as distribuições de volume de grão normalizadas pelo tamanho médio do grão. Percebe-se que quanto menor o número de cluster, menores são os grãos em relação ao tamanho de grão médio. Nelas também é possível perceber que a reação de nucleação em cluster sem sobreposição induz a tamanhos de grãos maiores do que quando há sobreposição de cluster, conforme pode ser notado se se comparar essas distribuições com àquelas apresentadas na figuras 63b e 72 que representam situações com os mesmos parâmetros, mas permitindo a sobreposição dos clusters.

9.4 Seções transversais

Nessa seção são apresentados as seções transversais ao longo do eixo x para a microestrutura final do caso para nucleação em cluster com $N_n = 1200$ núcleos, raio de $R = 15$ e $N_c = 60$ clusters, visto na seção 9.1 e cuja representação tridimensional está exposta na figura 61. Esses recortes são divididos em duas figuras, uma (75) exibindo os grãos de forma isolada e outra (76) distinguindo os grãos de acordo com seu cluster de origem. Nelas é possível observar nove recortes igualmente espaçados entre 10% e 90% do eixo x e reparar como a nucleação em cluster afeta o crescimento dos grãos em diferentes partes da matriz.



(a) Recorte feito em 10% do eixo x. (b) Recorte feito em 20% do eixo X. (c) Recorte feito em 30% do eixo X.

Figura 75 – Recorte das seções transversais da microestrutura da figura 61.

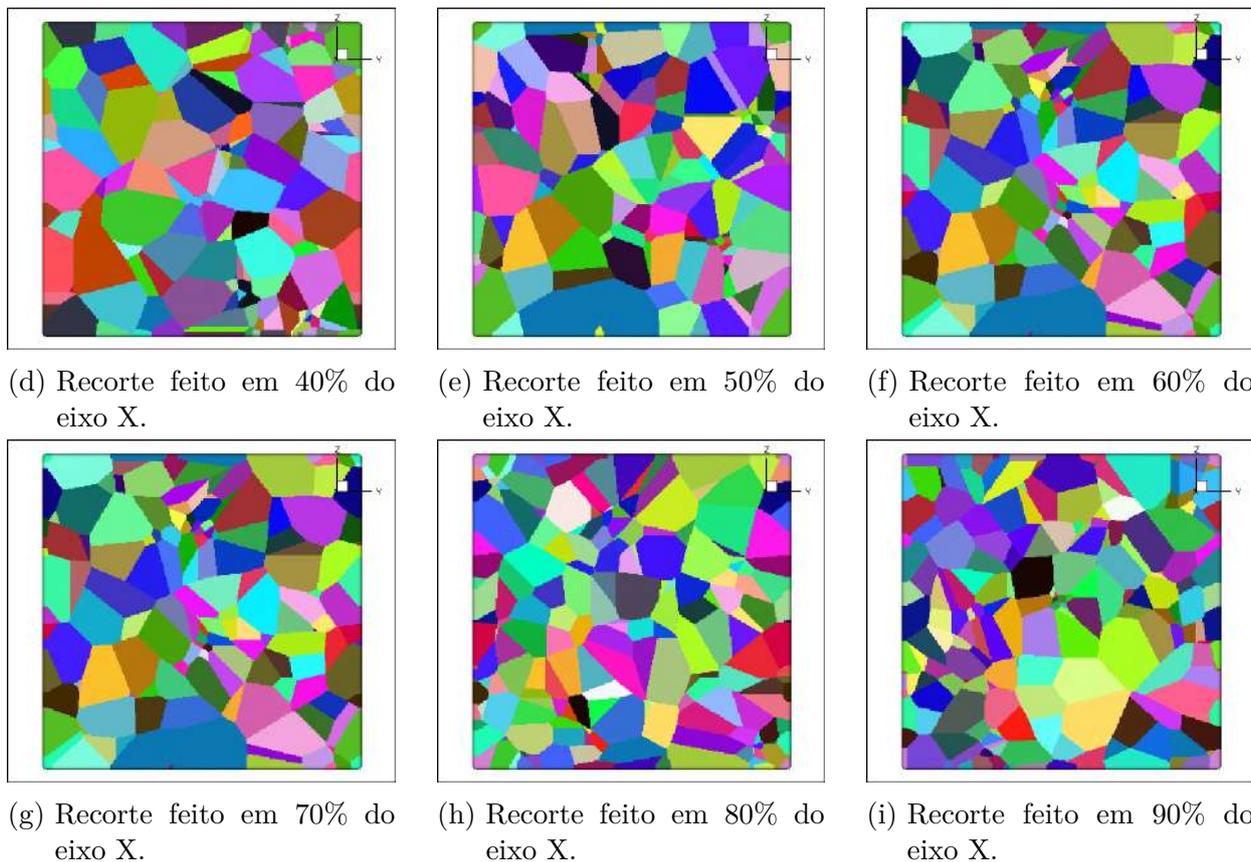


Figura 75 – Recorte das seções transversais da microestrutura da figura 61. (cont.)

Na 75 é possível observar diversas seções transversais geradas a partir dos dados simulados, nas quais é possível observar como a nucleação em cluster afeta a microestrutura final ao longo da matriz. É possível notar, a partir dos recortes realizados, que há um elevado gradiente no tamanho entre as diferentes seções recortadas.

Já na figura 76 é possível observar as mesmas seções transversais vistas na figura 75, porém agora os grãos estão agrupados de acordo com seus clusters de origem, o que facilita o entendimento do efeito mencionado anteriormente, ou seja, de como a nucleação em cluster afeta a microestrutura resultante.

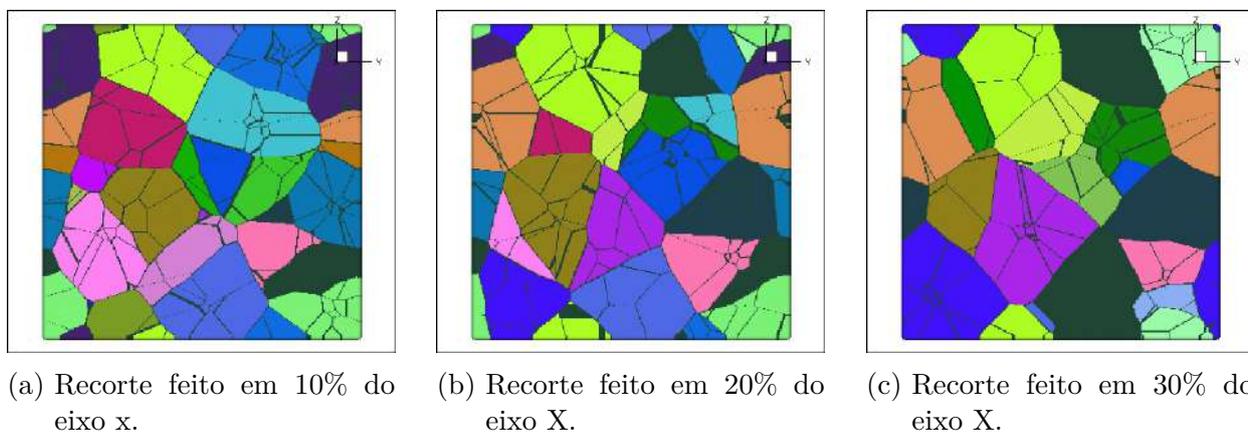
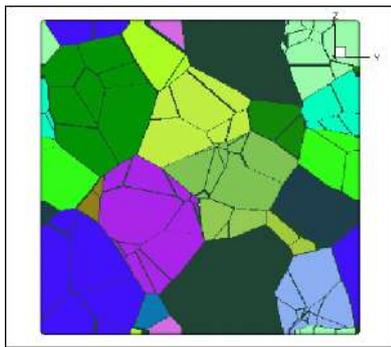
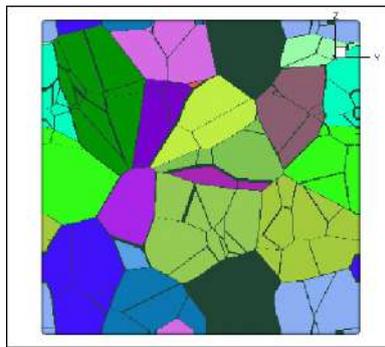


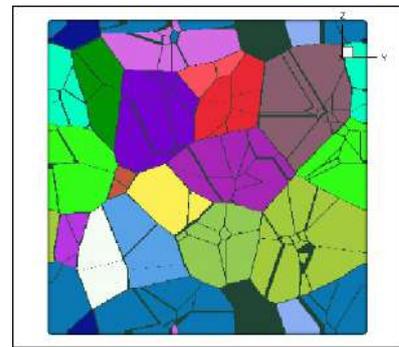
Figura 76 – Recorte das seções transversais da microestrutura da figura 61, distinguindo os clusters.



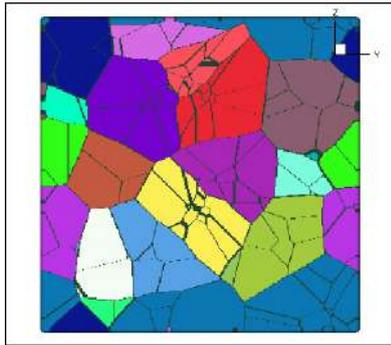
(d) Recorte feito em 40% do eixo X.



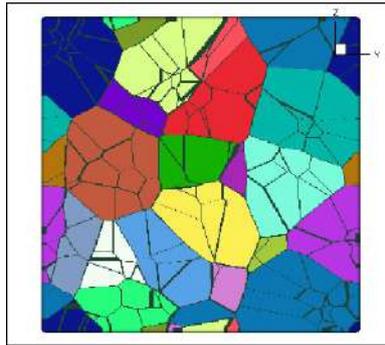
(e) Recorte feito em 50% do eixo X.



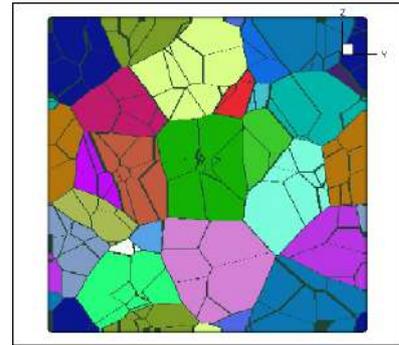
(f) Recorte feito em 60% do eixo X.



(g) Recorte feito em 70% do eixo X.



(h) Recorte feito em 80% do eixo X.



(i) Recorte feito em 90% do eixo X.

Figura 76 – Recorte das seções transversais da microestrutura da figura 61, distinguindo os clusters. (cont.)

Assim, do que foi visto nas figuras 75 e 76, é possível concluir que há um grande gradiente de tamanho de grão em microestruturas que resultam de nucleações com presença de clusters, com regiões refinadas e grosseiras alternando-se na matriz.

10 Resultados para nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster

Nesse capítulo, são apresentados os resultados para nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster. Na seção 10.1 são vistos os resultados para esse tipo de nucleação variando o raio do cluster; na seção 10.2 são exibidos os resultados para essa forma de nucleação variando o número de clusters; e na seção 10.3 têm-se as seções transversais de um dos casos simulados.

10.1 Nucleação sobreposta variando o raio do cluster

Conforme mencionado na subseção 4.9.6, visando investigar os efeitos da variação do raio do cluster na cinética de transformação de fase de uma nucleação em cluster sobreposta a uma nucleação homogênea, foram realizadas as simulações descritas na tabela 8. Nas próximas subseções são apresentados os resultados para a cinética de transformação de fase, 10.1.1; os resultados juntos aos respectivos intervalos de confiança derivados da variação estatística entre as diversas simulações para um mesmo cenário, 10.1.2; as representações das microestruturas geradas computacionalmente para reações com esses parâmetros, 10.1.3; e as distribuições para o tamanho de grão gerados por essas reações, 10.1.4.

10.1.1 Resultados para cinética de transformação de fase

Os resultados para cinética de transformação de fase dessas reações foram comparados com os valores esperados pela teoria de Rios & Villa para reações simultâneas e sequências através dos gráficos das figuras 77-81, nos quais estão plotados simultaneamente os resultados simulados, marcados por círculos, e as curvas dos valores teóricos, representados pelas linhas cheias. Para efeitos de comparação, também foram plotadas duas curvas teóricas para nucleação homogênea, uma com $N_n = 1200$ núcleos e outra na qual $N_n = N_c = 60$ núcleos.

Na figura 77 vê-se os resultados para fração volumétrica em função do tempo. Percebe-se que os resultados numéricos são concordantes com os valores teóricos. Quanto a cinética, observa-se que quanto menor o raio do cluster mais lenta é a reação de transformação de fase, devido a maior concentração dos núcleos dentro dos cluster. Além disso, nota-se que os resultados para a nucleação sobreposta se localizam entre as duas curvas para nucleação puramente homogênea apresentadas. Comparando esses resultados com o encontrado para a nucleação em cluster na seção 9.1, pode-se perceber que a sobreposição de uma nucleação homogênea acelerou a reação de transformação de fase e que aproximou a cinética de reação daquela que é esperada para uma nucleação homogênea com igual número de núcleos, mesmo para os casos nos quais a nucleação em cluster se aproximava mais da nucleação homogênea com número de núcleos igual ao número de clusters.

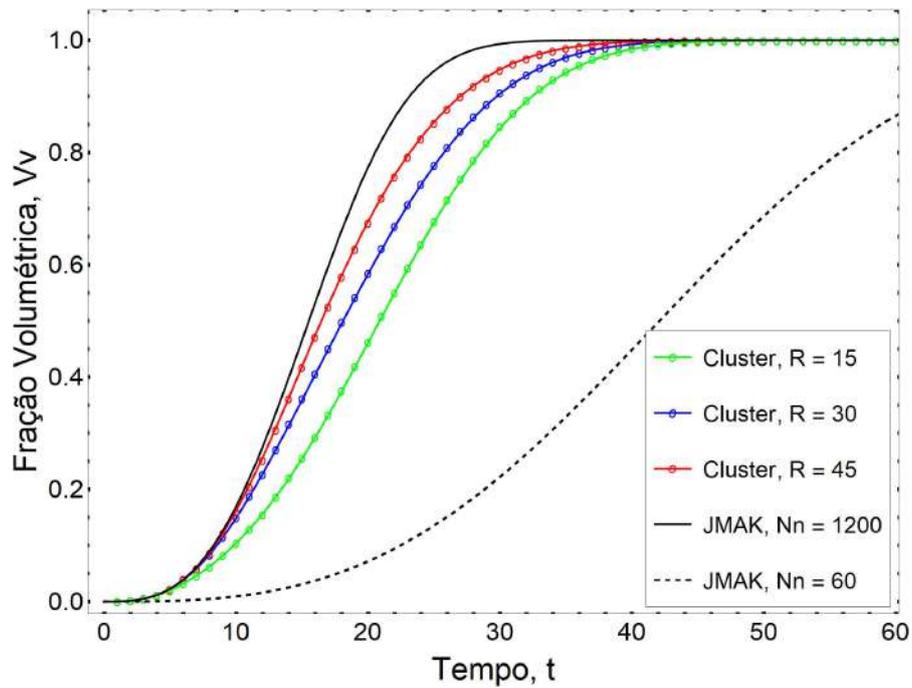


Figura 77 – Fração volumétrica em função do tempo.

Na figura 78 têm-se os resultados para fração volumétrica em escala logarítmica. Observa-se que os resultados para nucleação sobreposta não apresentam o comportamento linear visto na nucleação homogênea, mas ao contrário, no início da reação se aproximam do comportamento da nucleação homogênea de $N_n = 1200$ núcleos e depois se curvam em direção à reta da nucleação homogênea de $N_n = N_c = 60$ núcleos; quanto menor o raio do cluster, maior o desvio apresentado.

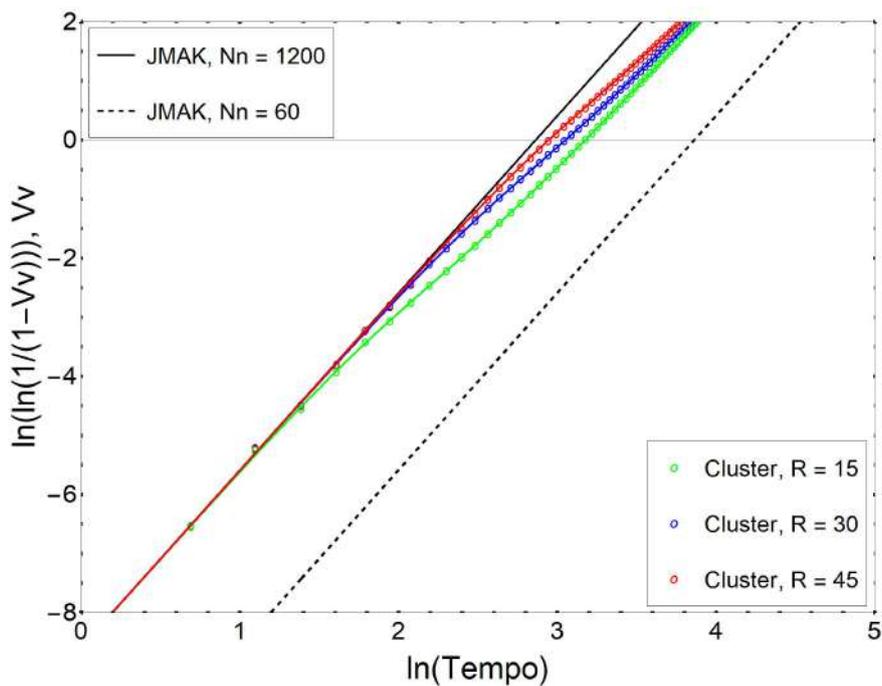


Figura 78 – Fração volumétrica linearizada em função do tempo linearizado.

Na figura 79 mostra-se os resultados para área superficial em função do tempo para a nucleação sobreposta. Nota-se que os resultados são concordantes com os valores teóricos esperados. Além disso, faz-se notar que os valores dos picos para S_V para os casos com raio de cluster de $R = 30$ e $R = 15$ são similares, enquanto para o caso de $R = 45$ o pico é significativamente maior; assim, nota-se que a nucleação sobreposta altera significativamente o formato das curvas para área superficial em comparação com os resultados obtidos na seção 9.1, na qual ocorria apenas a nucleação em cluster.

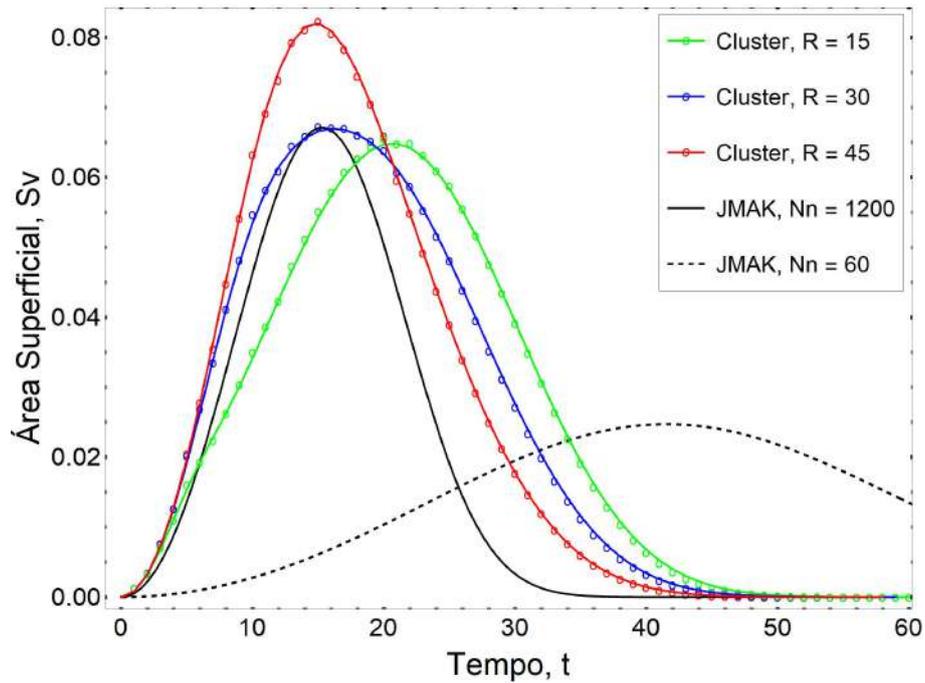


Figura 79 – Área superficial em função do tempo.

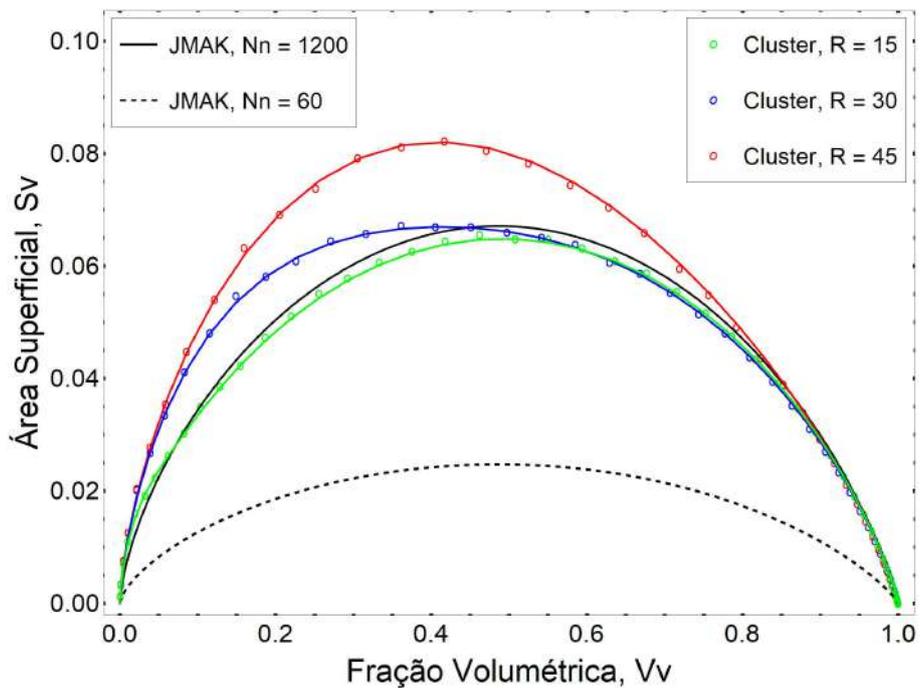


Figura 80 – Caminho microestrutural.

Na figura 80 vê-se os resultados para caminho microestrutural. Os comentários realizados sobre os picos observados na figura 79 também podem ser feitos aqui. Em relação a cinética de transformação de fase, as curvas para nucleação sobreposta não apresentam a simetria observada na nucleação homogênea, porém, também não apresentam uma assimetria tão significativa quanto àquela observado na nucleação em cluster.

Os resultados para contiguidade podem ser observados na figura 81. Como não há uma solução analítica para a contiguidade, apenas resultados numéricos estão plotados nesse gráfico. A nucleação aleatória apresenta um comportamento quase linear, enquanto a nucleação sobreposta apresenta um desvio para cima, sendo que quanto menor o raio do cluster maior é o desvio observado, indicando a maior aleatoriedade desses casos; porém, no caso para $R = 45$ alguém poderia assumir que se trata dos resultados para nucleação homogênea devida a quase linearidade dos resultados.

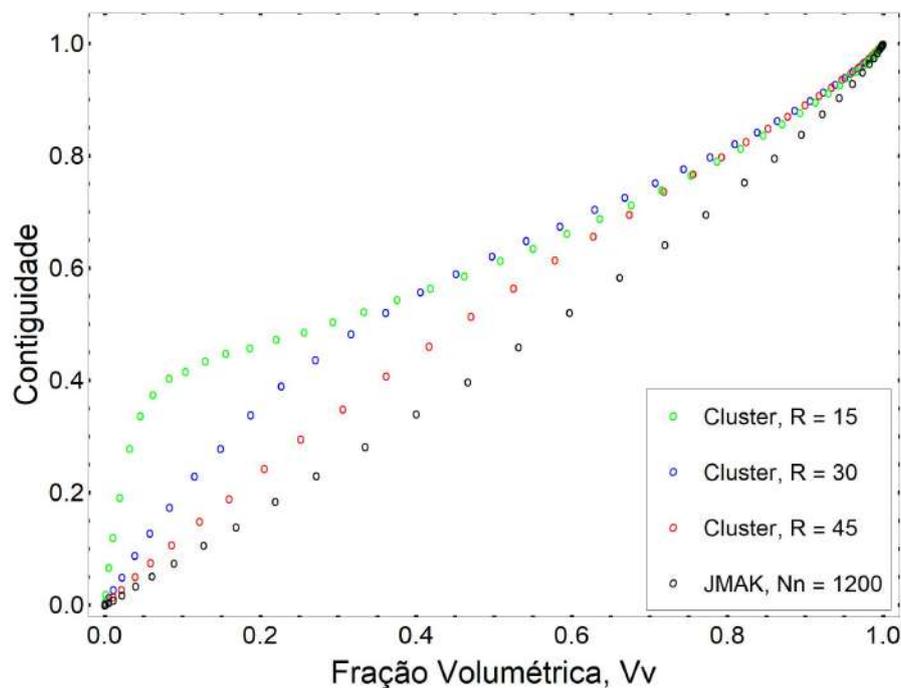


Figura 81 – Contiguidade em função da fração volumétrica.

Concluí-se do que foi visto aqui que a sobreposição de uma nucleação homogênea à nucleação em cluster afeta significativamente a evolução do processo de transformação de fase em comparação com a nucleação em clusters apenas.

10.1.2 Erros estatísticos na cinética de transformação de fase

Como cada cenário simulado foi repetido 50 vezes para lidar com as variações estatísticas inerentes ao modelo estocástico, é conveniente, além de realizar o cálculo das médias dos valores da cinética de transformação de fase, calcular o valor do erro padrão associado a cada um desses valores e apresentar o intervalo de confiança para os resultados obtidos, o que foi feito através das equações (4.3) e (4.4). Na figura 82 vê-se os intervalos de

confiança para fração volumétrica em função do tempo 82a, área superficial em função do tempo 82b, caminho microestrutural 82c e contiguidade 82d.

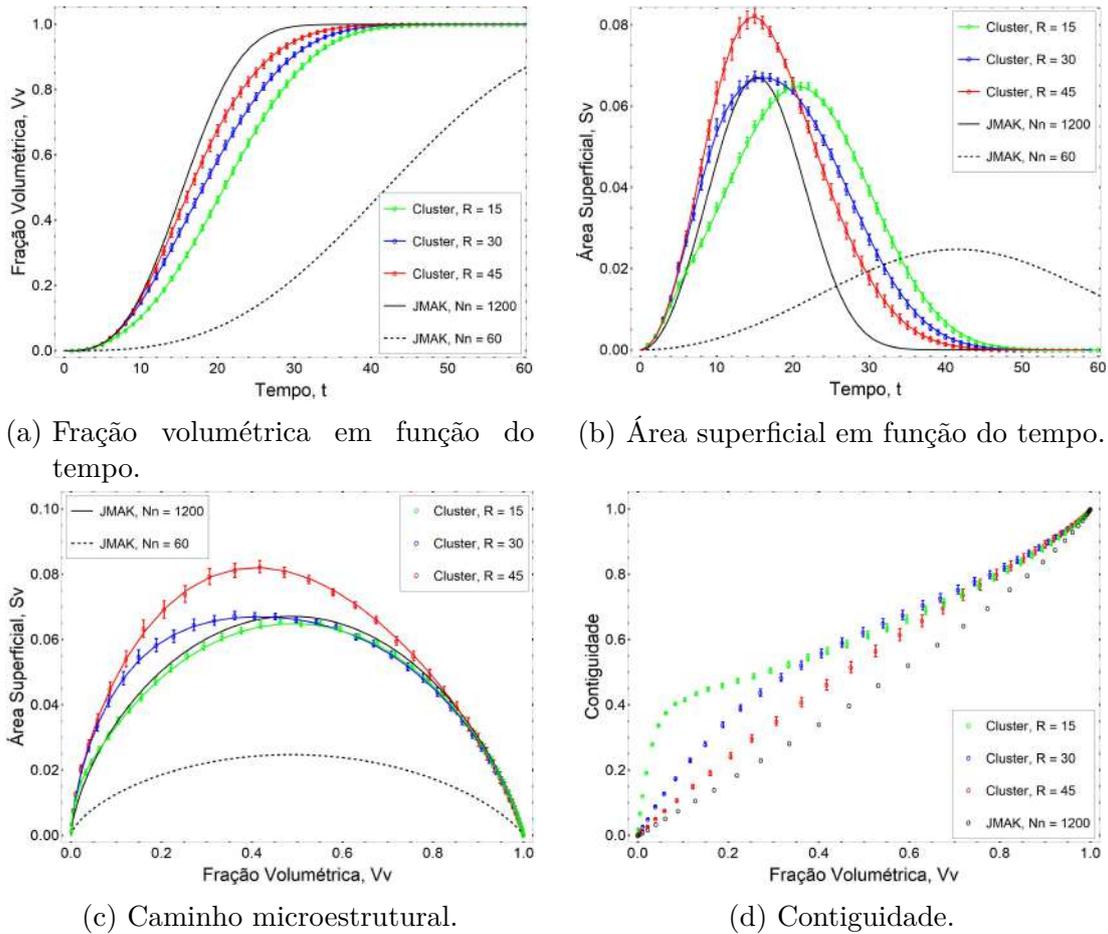
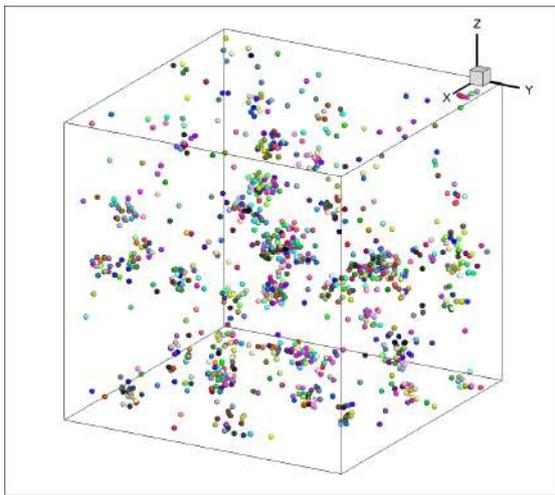


Figura 82 – Intervalo de confiança para os resultados da nucleação sobreposta variando o raio do cluster.

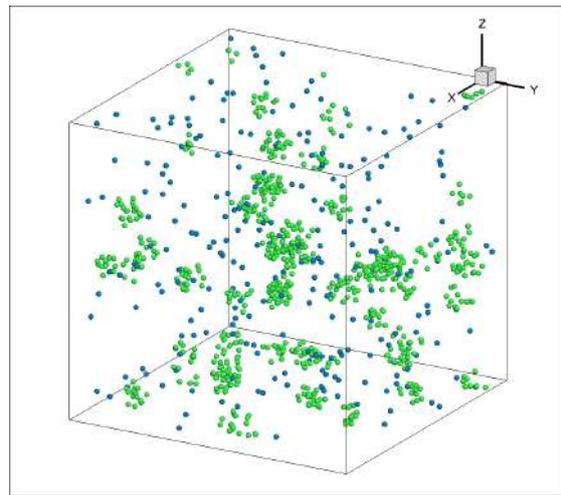
A partir dessas figuras, e comparando-as com as vistas na subseção 9.1.2, pode-se perceber que a variação dos resultados para nucleação sobreposta é menor do que a variação vista na nucleação em cluster, sendo que em alguns casos a marcação do intervalo de confiança se confunde com a marcação dos resultados para a cinética de transformação de fase.

10.1.3 Representações das microestruturas

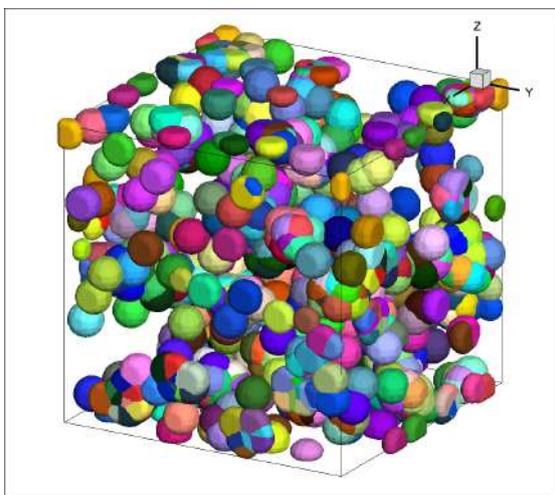
Fazendo uso do *software TecPlot*, foi gerada uma representação gráfica, apresentada pela figura 83, da evolução microestrutural da reação de nucleação sobreposta com $N_n = 300$ núcleos gerados a partir de uma nucleação homogênea, $N_n = 900$ núcleos gerados por nucleação em $N_C = 60$ clusters de raio de $R = 15$. É possível distinguir três estágios da evolução microestrutural, cada um deles divididos em dois, sendo um que distingue os núcleos e os grãos e a outro que os agrupa pelo tipo de nucleação que os originou. Nas duas primeiras vê-se a matriz inicial 83a e 83b; depois vê-se duas com 10% da matriz transformada 83c e 83d; e por fim duas com a matriz totalmente transformada 83e e 83f.



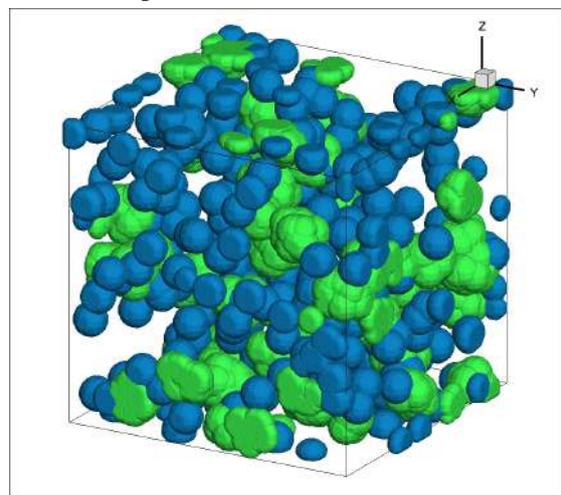
(a) Matriz inicial: distinguindo núcleos.



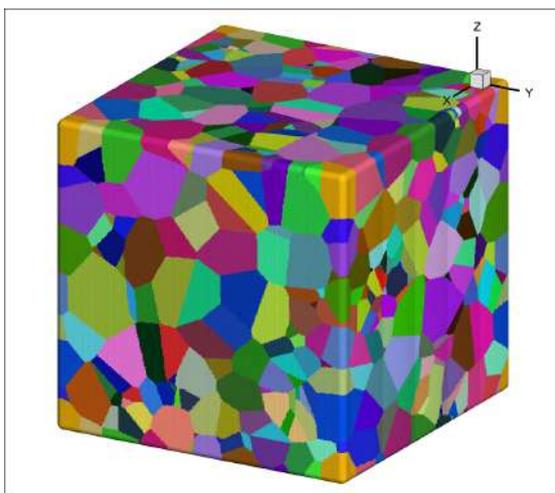
(b) Matriz inicial: distinguindo os tipos de nucleação.



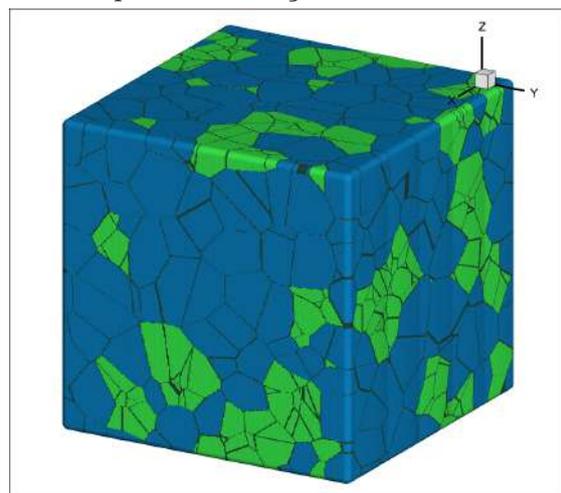
(c) Matriz 10% transformada.



(d) Matriz 10% transformada, distinguindo os tipos de nucleação.



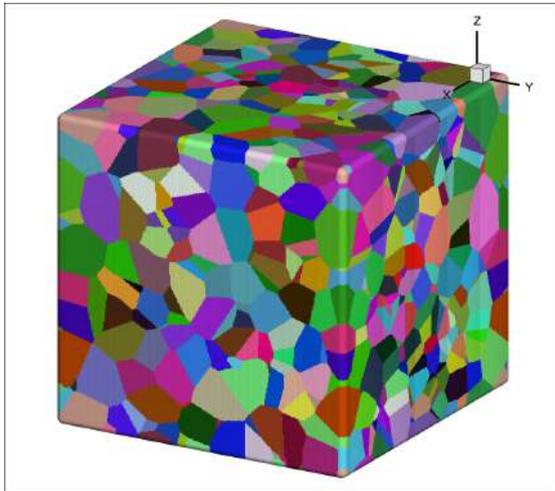
(e) Matriz 100% transformada.



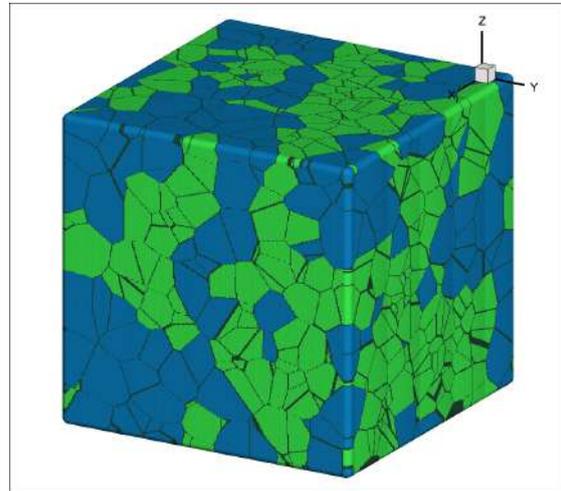
(f) Matriz 100% transformada, distinguindo os tipos de nucleação.

Figura 83 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster com raio de $R = 15$.

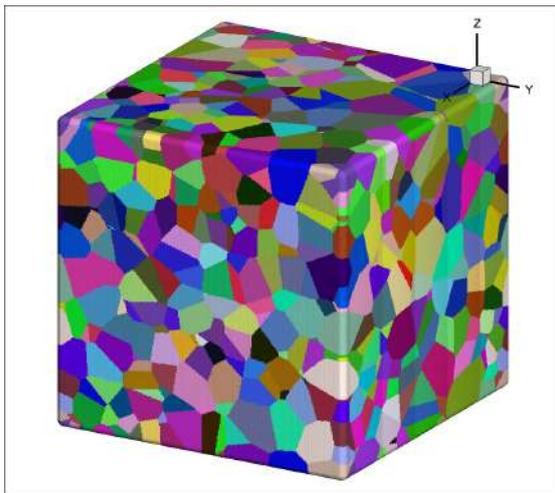
Na figura 84 o resultado final das microestruturas com raio de cluster de $R = 30$ e $R = 45$ são apresentados para possibilitar a comparação visual com representação mostrada na figura 83, distinguindo primeiro os grãos individual dos grãos e depois agrupando-os de acordo com a nucleação de origem de cada grão; a partir dessa inspeção visual, alguém poderia dizer que quanto menor o raio do cluster, maior é o tamanho dos grãos finais, porém isso não é algo que possa ser afirmado analisando apenas a superfície externa da matriz.



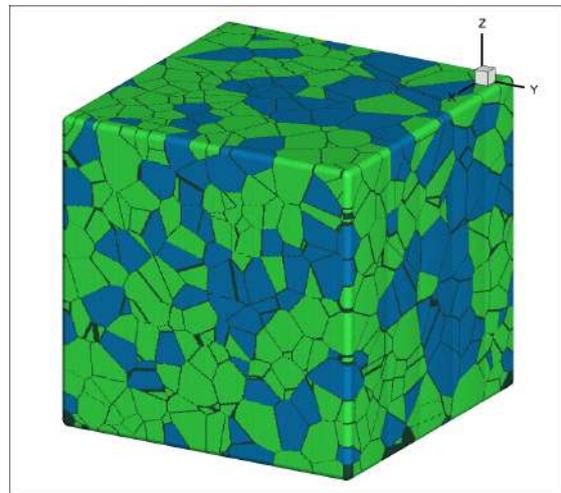
(a) $R = 30$, matriz 100% transformada.



(b) $R = 30$, matriz 100% transformada, distinguindo os tipos de nucleação.



(c) $R = 45$, matriz 100% transformada.



(d) $R = 45$, matriz 100% transformada, distinguindo os tipos de nucleação.

Figura 84 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster com raios de $R = 30$ e $R = 45$.

10.1.4 Resultados para tamanho de grão

Nessa subseção é apresentada, na figura 85, a distribuição estatística do volume do grão normalizado pelo volume médio dos grãos para cada um dos três casos simulados nessa seção. Na figura 85a têm-se a distribuição do cenário com raio de cluster de $R = 15$; na figura

85b vê-se a distribuição do cenário com raio de cluster de $R = 30$; e na figura 85c encontra-se a distribuição do cenário com raio de cluster de $R = 45$.

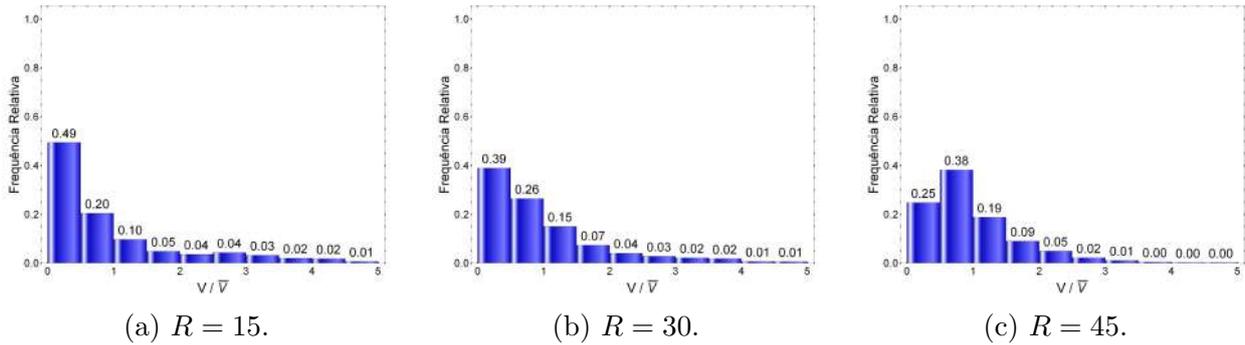


Figura 85 – Distribuições de volume de grão para nucleação sobreposta variando o raio do cluster.

Observa-se que em todos os três casos a distribuição de volume dos grãos a maior parte dos grãos se encontram abaixo do volume médio dos grãos, pois muitos dos grãos que se originaram dentro dos clusters se impedem mutuamente de continuarem crescendo. Ainda, é possível perceber quando maior o raio do cluster, maior são os grãos resultantes da reação, de tal forma que no caso para $R = 45$ ocorre inclusive uma mudança na forma do gráfico da distribuição estatística dos volumes dos grãos.

Na tabela 18 estão listados os valores simulados e os valores esperados para o volume médio de grão; esses valores são concordantes, porém não exatamente iguais, pois o número de núcleos em cada simulação varia de acordo com um processo de ponto de poisson.

Tabela 18 – Volume médio do grão para nucleação em cluster sobreposta à nucleação homogênea, variando o raio do cluster

Cenário	Raio, R	Valor simulado	Valor esperado
Caso 1	$R = 15$	$\bar{V} = 26574$	$V_{med} = 22500$
Caso 2	$R = 30$	$\bar{V} = 20392$	$V_{med} = 22500$
Caso 3	$R = 45$	$\bar{V} = 21428$	$V_{med} = 22500$

10.2 Nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster variando o número de clusters

Conforme mencionado na subseção 4.9.6, visando investigar os efeitos da variação do número de clusters na cinética de transformação de fase de uma nucleação em cluster sobreposta a uma nucleação homogênea, foram realizadas as simulações descritas na tabela 9. Nas próximas subseções são apresentados os resultados para a cinética de transformação de fase, 10.2.1; os resultados juntos aos respectivos intervalos de confiança derivados da variação estatística entre as 50 simulações, 10.2.2; as representações das microestruturas geradas computacionalmente

para reações com esses parâmetros, 10.2.3; e as distribuições para o tamanho de grão gerados por essas reações, 10.2.4.

10.2.1 Resultados para cinética de transformação de fase

Os resultados para cinética de transformação de fase dessas reações foram comparados com os valores esperados pela teoria de Rios & Villa para reações simultâneas e sequências através dos gráficos das figuras 86-90, nos quais estão plotados simultaneamente os resultados simulados, marcados por círculos, e as curvas dos valores teóricos, representados pelas linhas cheias. Para efeitos de comparação, também foram plotadas duas curvas teóricas para nucleação homogênea, uma com $N_n = 1200$ núcleos e outra na qual $N_n = N_c = 5$ núcleos.

Na figura 86 têm-se os resultados para fração volumétrica em função do tempo. Nota-se que os resultados numéricos são concordantes com os valores teóricos. Em relação a cinética, observa-se que quanto menor o número de clusters mais lenta é a reação de transformação de fase, devido a maior densidade de núcleos dentro dos cluster para os casos com menor número de clusters. Comparando esses resultados com o encontrado para a nucleação em cluster na seção 9.2, pode-se perceber que a sobreposição de uma nucleação homogênea acelerou significativamente a reação de transformação de fase e que aproximou a cinética de reação daquela que é esperada para uma nucleação homogênea com igual número de núcleos, mesmo para os casos nos quais a nucleação em cluster se aproximava mais da nucleação homogênea com número de núcleos igual ao número de clusters.

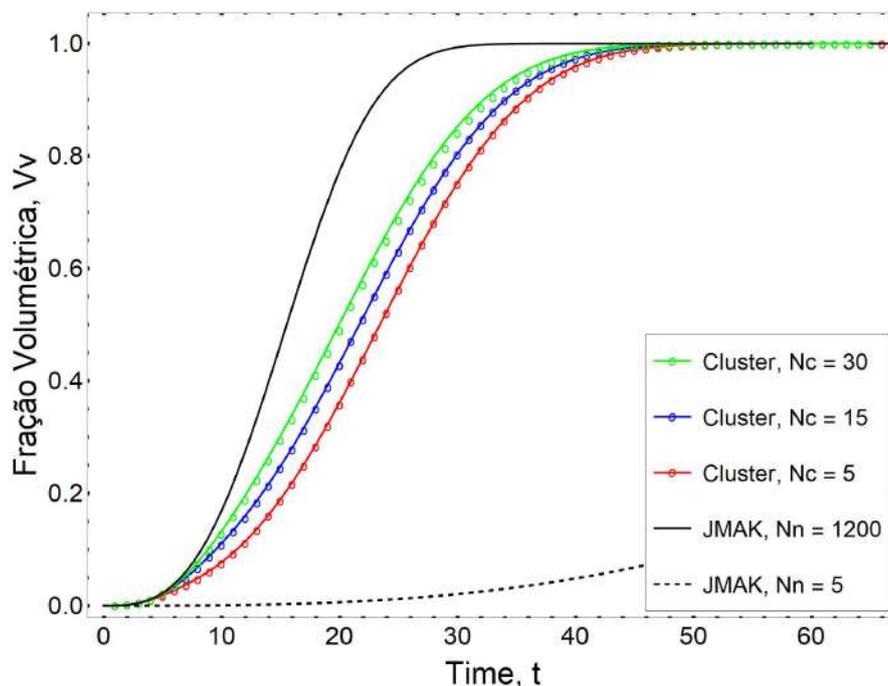


Figura 86 – Fração volumétrica em função do tempo.

Na figura 87 têm-se os resultados para fração volumétrica em escala logarítmica. Observa-se que os resultados para nucleação sobreposta não apresentam o comportamento linear visto na nucleação homogênea, mas ao contrário, no início da reação se aproximam do

comportamento da nucleação homogênea de $N_n = 1200$ núcleos e depois se curvam em direção à reta da nucleação homogênea de $N_n = N_c = 60$ núcleos; quanto maior o número de clusters, menor é desvio observado.

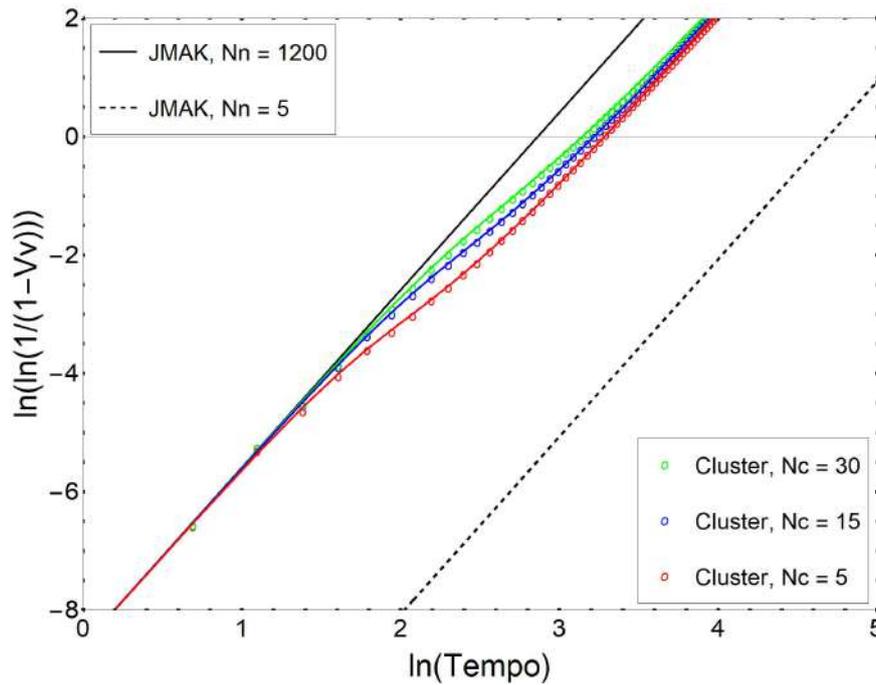


Figura 87 – Fração volumétrica linearizada em função do tempo linearizado.

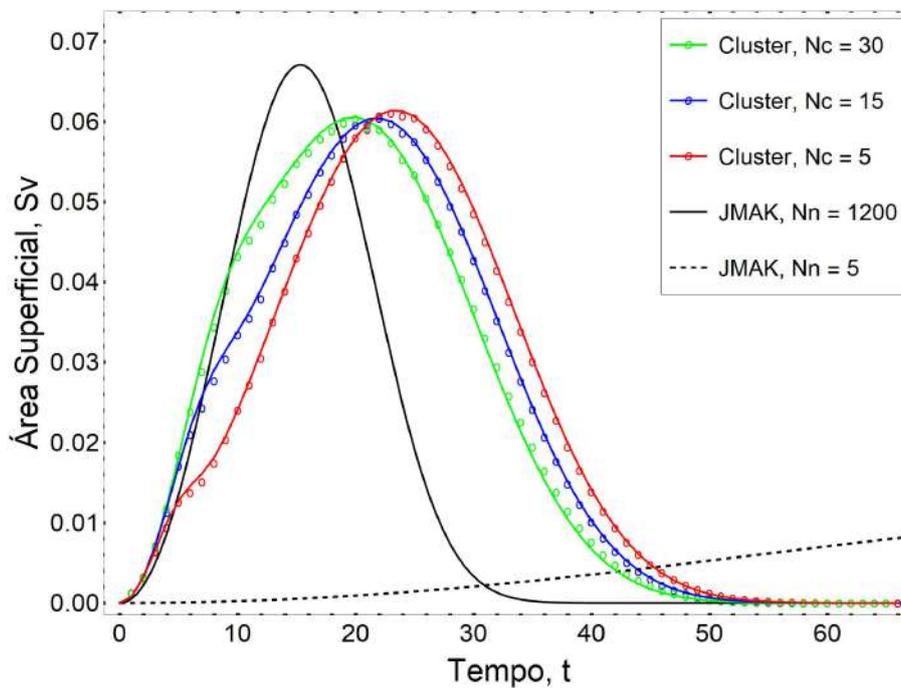


Figura 88 – Área superficial em função do tempo.

Na figura 88 vê-se os resultados para área superficial em função do tempo. Nota-se que os resultados são concordantes com os valores teóricos esperados. Ainda, nota-se que os valores dos picos para S_v para os três casos são similares e próximos ao valor do pico para nucleação homogênea com $N_n = 1200$ núcleos; portanto, ao comparar esses resultados com obtidos na

seção 9.2, nota-se que a nucleação sobreposta altera significativamente o formato das curvas para área superficial em função do tempo.

Na figura 89 têm-se os resultados para caminho microestrutural. Os comentários realizados sobre os picos observados na figura 88 também podem ser feitos aqui. Em relação a cinética de transformação de fase, as curvas para nucleação sobreposta não apresentam a simetria observada na nucleação homogênea, porém, também não apresentam uma assimetria tão significativa quanto àquela observado na nucleação em cluster.

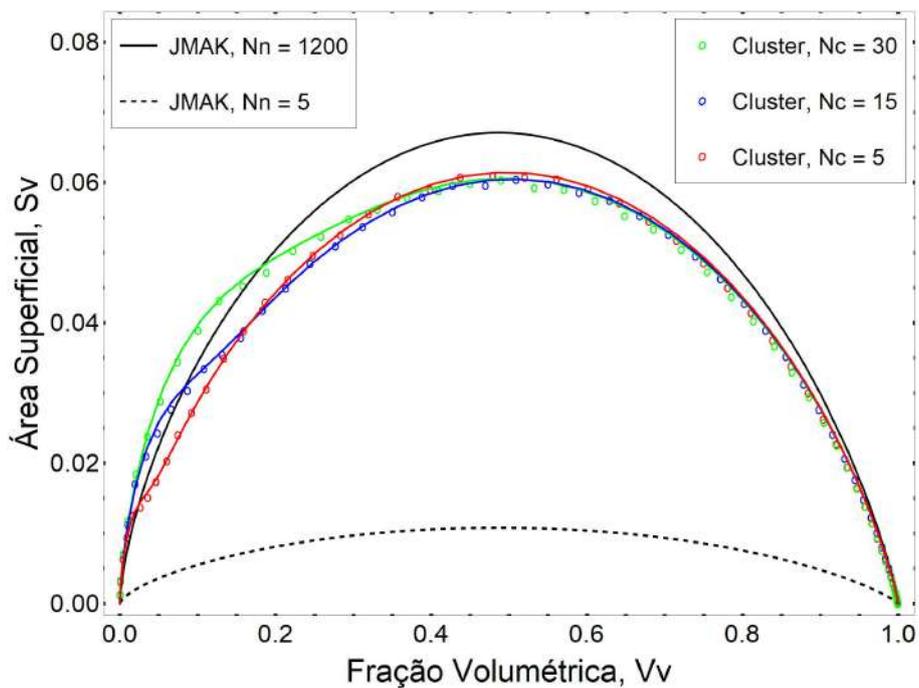


Figura 89 – Caminho microestrutural.

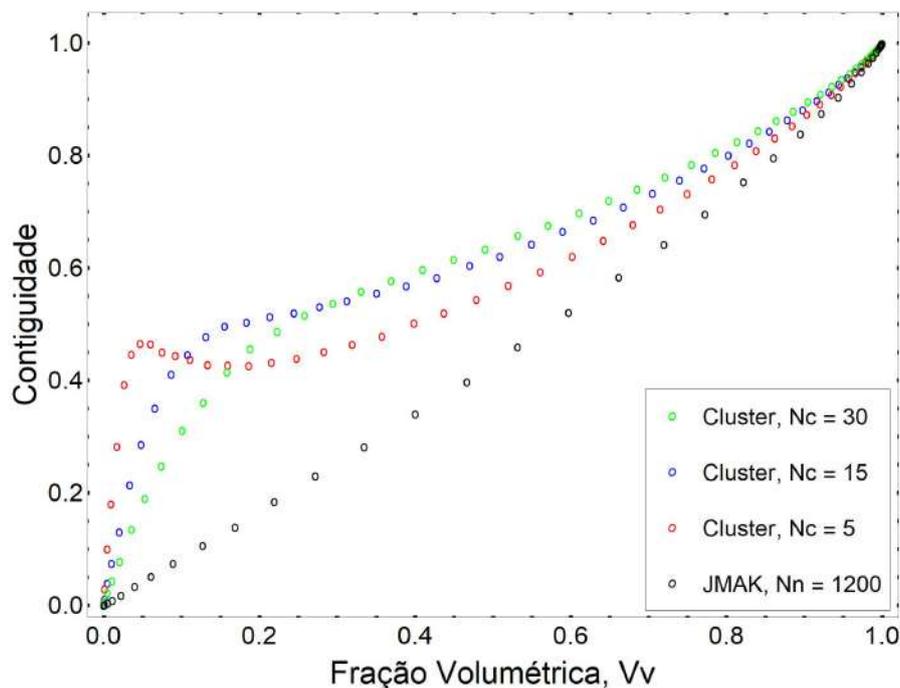


Figura 90 – Contiguidade em função da fração volumétrica.

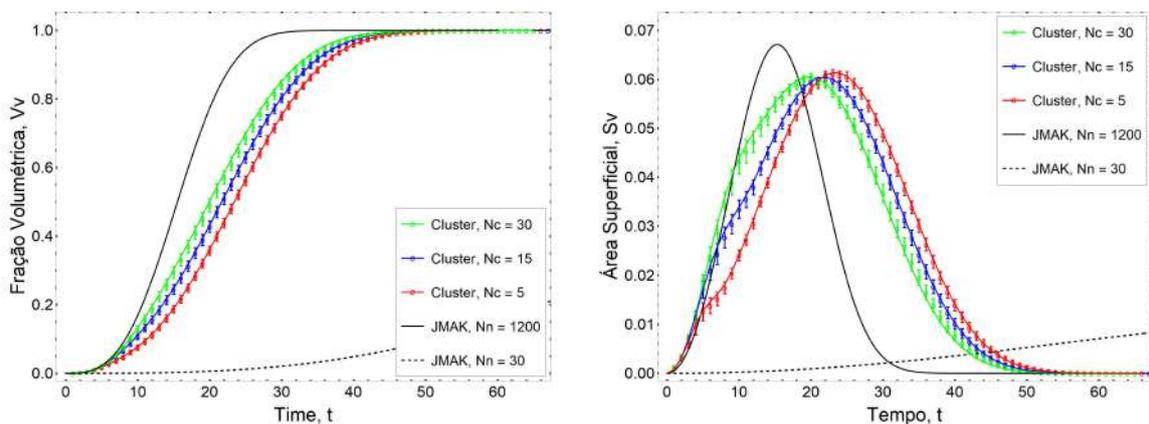
Os resultados para contiguidade podem ser observados na figura 90. Como não há uma solução analítica para a contiguidade, apenas resultados numéricos estão plotados nesse gráfico. A nucleação aleatória apresenta um comportamento quase linear, enquanto a nucleação sobreposta apresenta um desvio para cima, sendo que quanto menor o número de clusters maior é o desvio observado, indicando a maior aleatoriedade desses casos;

Do que aqui foi exposto, concluí-se que os resultados para a cinética de transformação de fase de uma nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster é significativamente diferente daquela vista em uma nucleação envolvendo apenas clusters. Outro ponto interessante a ser comentado é que os diferentes números de clusters ocasionaram pouca distinção na cinética de transformação de fase após $V_V \approx 0,3$, como pode ser mais facilmente visto na figura 89

10.2.2 Erros estatísticos na cinética de transformação de fase

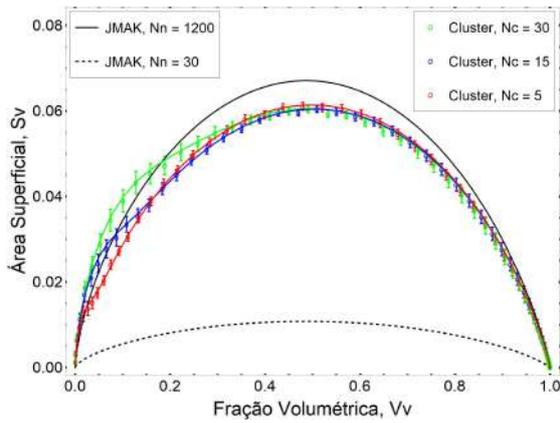
Por ser tratar de um modelo estocástico, cada cenário foi simulado diversas vezes, por isso é conveniente, além de realizar o cálculo das médias dos valores da cinética de transformação de fase, calcular o valor do erro padrão associado a cada um desses valores e apresentar o intervalo de confiança para os resultados obtidos, o que foi feito através das equações (4.3) e (4.4). Na figura 91 vê-se os intervalos de confiança para fração volumétrica em função do tempo 91a, área superficial em função do tempo 91b, caminho microestrutural 91c e contiguidade 91d.

A partir dessas figuras, e comparando-as com as vistas na subseção 9.2.2, pode-se perceber que a variação dos resultados para nucleação sobreposta é menor do que a variação vista na nucleação em cluster, sendo que em alguns casos a marcação do intervalo de confiança se confunde com a marcação dos resultados para a cinética de transformação de fase.

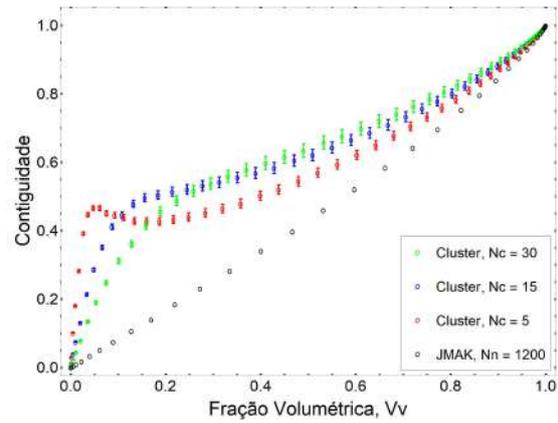


(a) Fração volumétrica em função do tempo. (b) Área superficial em função do tempo.

Figura 91 – Intervalo de confiança para os resultados da nucleação sobreposta variando o número de clusters..



(c) Caminho microestrutural.

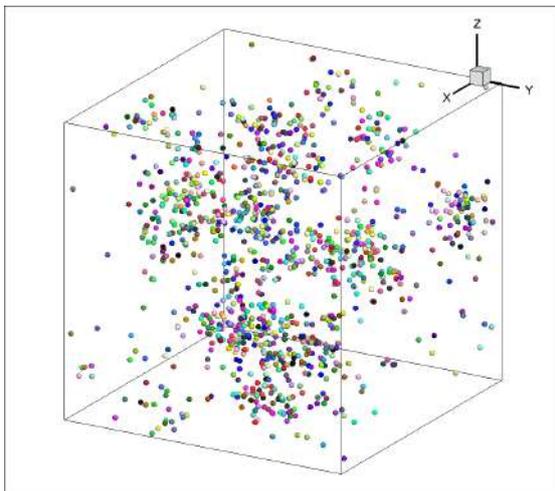


(d) Contiguidade.

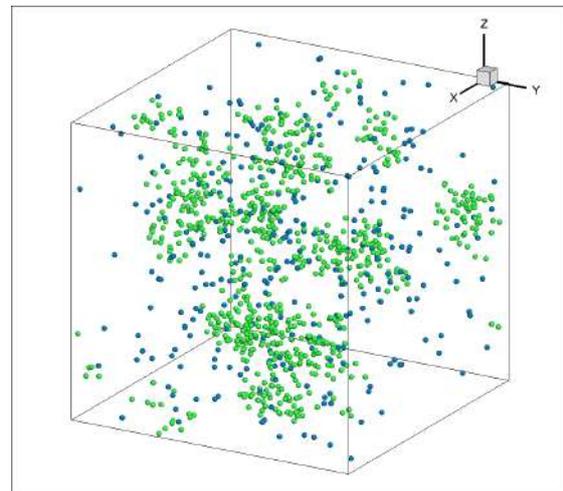
Figura 91 – Intervalo de confiança para os resultados da nucleação sobreposta variando o número de clusters. (cont.)

10.2.3 Representações das microestruturas

Fazendo uso do *software TecPlot*, foi gerada uma representação gráfica, apresentada pela figura 92, da evolução microestrutural da reação de nucleação sobreposta com número de cluster de $N_C = 30$. É possível distinguir três estágios da evolução microestrutural, cada um deles divididos em dois, sendo que uma distingue os núcleos e os grãos individualmente e a outra os agrupa pelo tipo de nucleação que os originou. Nas duas primeiras é possível ver a matriz inicial 92a e 92b; depois vê-se duas representando a matriz 10% transformada 92c e 92d; e por fim duas que apresentam a matriz totalmente transformada 92e e 92f.

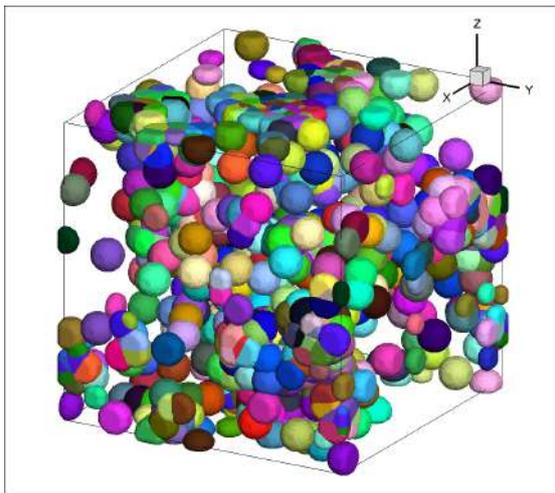


(a) Matriz inicial: posições dos núcleos.

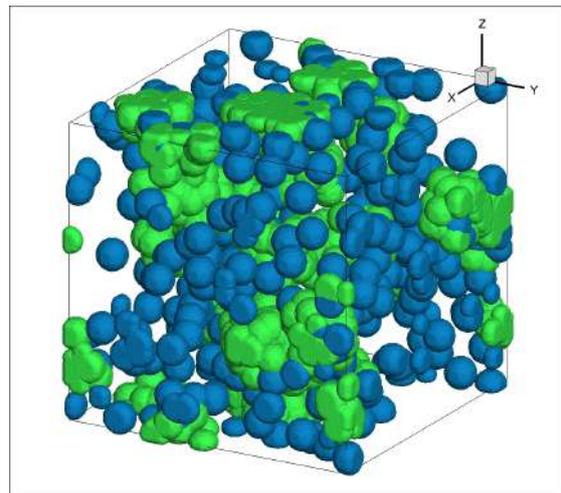


(b) Matriz inicial: distinguindo os tipos de nucleação.

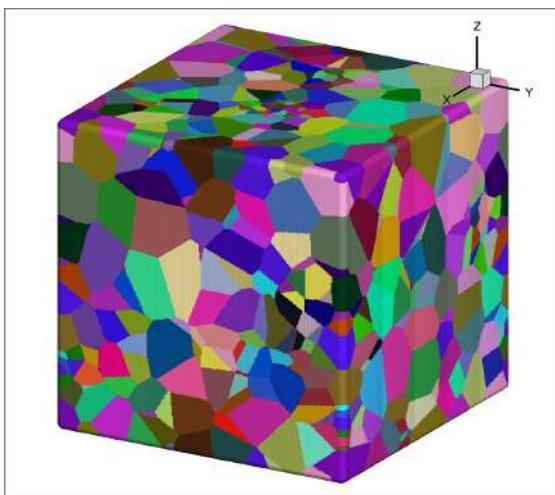
Figura 92 – Representação gerada com auxílio computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster com número de clusters de $N_c = 30$.



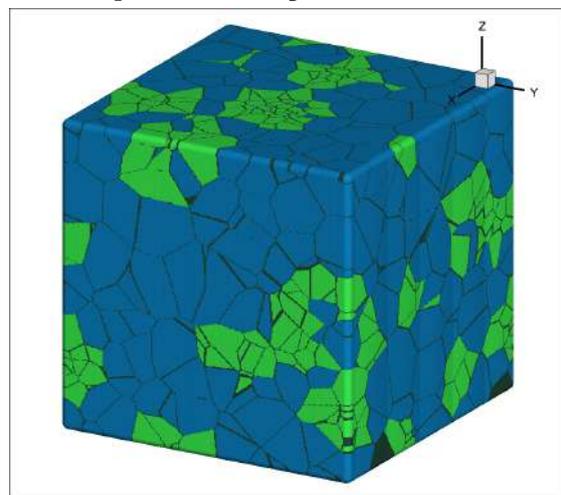
(c) Matriz 10% transformada.



(d) Matriz 10% transformada, distinguindo os tipos de nucleação.



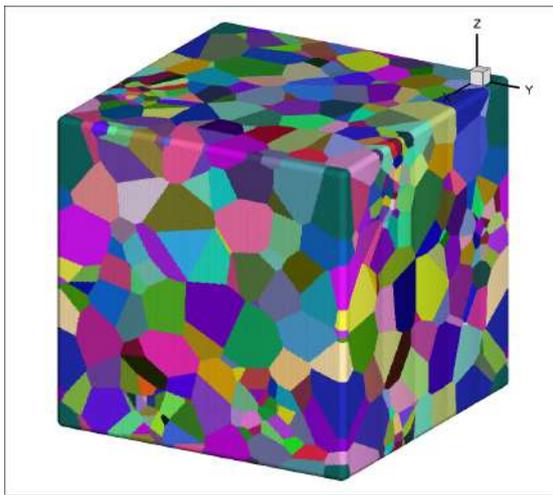
(e) Matriz 100% transformada.



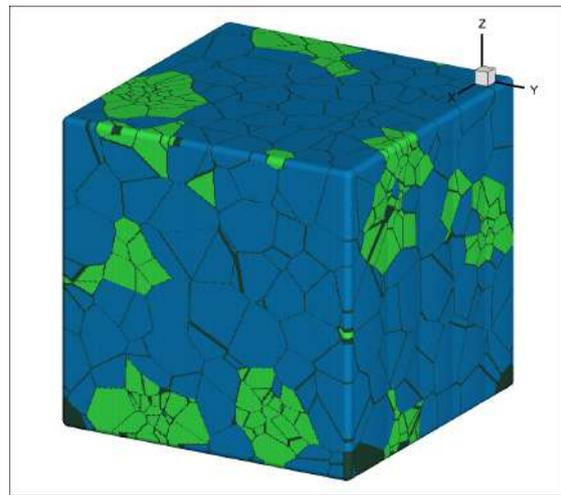
(f) Matriz 100% transformada, distinguindo os tipos de nucleação.

Figura 92 – Representação gerada com auxílio computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster com número de clusters de $N_c = 30$. (cont.)

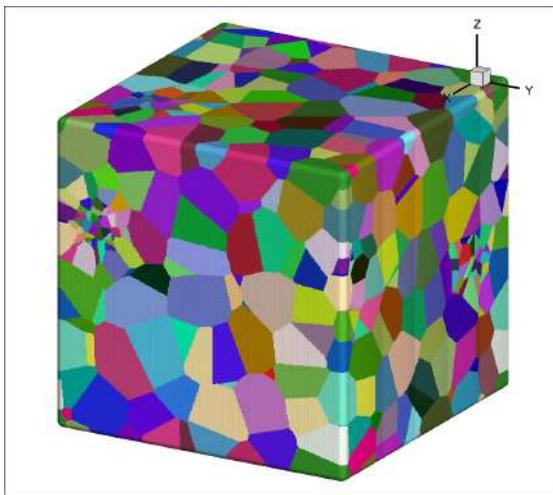
Na figura 93 o resultado final das microestruturas com número de cluster de $N_c = 15$ e $N_c = 5$ são apresentados para possibilitar a comparação visual com representação mostrada na figura 92, distinguindo primeiro os grãos individual dos grãos e depois agrupando-os de acordo com a nucleação de origem de cada grão; a partir dessa inspeção visual, alguém poderia dizer que quanto maior o número de clusters, maior é o tamanho dos grãos finais, porém isso não é algo que possa ser afirmado apenas analisando a superfície externa da matriz.



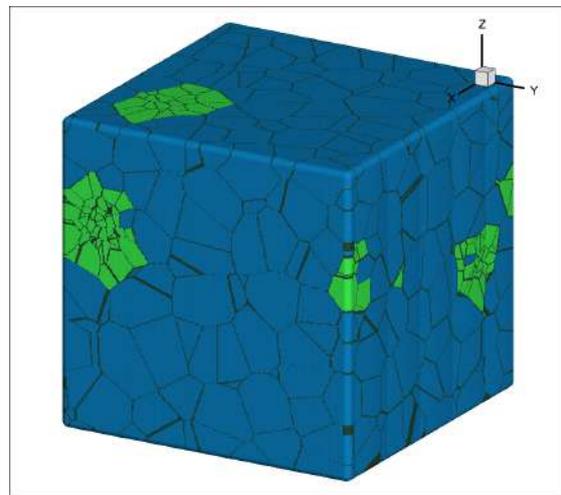
(a) $N_c = 15$, matriz 100% transformada.



(b) $N_c = 15$, matriz 100% transformada, distinguindo os tipos de nucleação.



(c) $N_c = 5$, matriz 100% transformada.



(d) $N_c = 5$, matriz 100% transformada, distinguindo os tipos de nucleação.

Figura 93 – Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação homogênea sobreposta à nucleação em cluster com número de cluster de $N_c = 15$ e $N_c = 5$.

10.2.4 Resultados para tamanho de grão

Nessa subseção são apresentados as distribuições estatística do volume do grão normalizado pelo volume médio dos grãos para cada um dos três casos simulados nessa seção na figura 94. Na figura 94a têm-se a distribuição do cenário com número de clusters de $N_c = 30$; na figura 94b vê-se a distribuição do cenário com número de clusters de $N_c = 15$; e na figura 94c encontra-se a distribuição do cenário com número de clusters de $N_c = 5$.

Observa-se que em todos os três casos a maior parte dos grãos se encontram abaixo do volume médio dos grãos, devido aos efeitos do intra-cluster impingement. Ainda, é possível perceber quando maior número de clusters, maiores são os grão resultantes da reação, de tal forma que no caso para $N_c = 30$ apenas 50% dos grãos possuem menos da metade do volume médio, enquanto no caso para $N_c = 5$ essa porcentagem sobre para quase 80%.

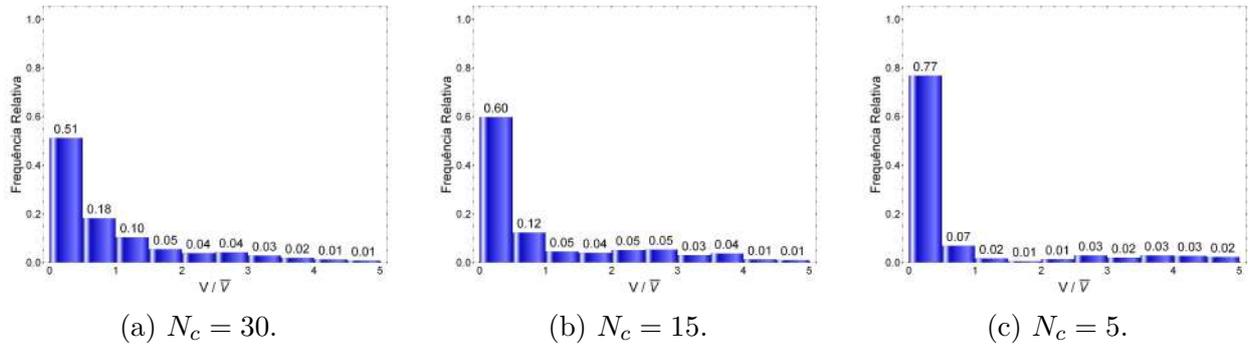


Figura 94 – Distribuições de volume de grão para nucleação sobreposta variando o número de clusters.

Na tabela 19 estão listados os valores simulados e os valores esperados para o volume médio de grão; esses valores são concordantes, porém não exatamente iguais, pois o número de núcleos em cada simulação varia de acordo com um processo de ponto de poisson.

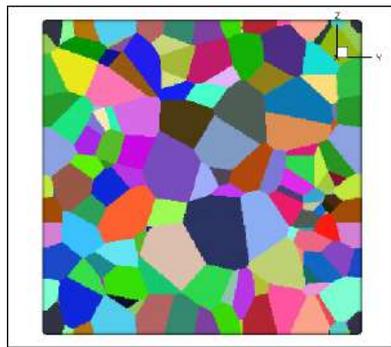
Tabela 19 – Volume médio do grão para nucleação em cluster sobreposta à nucleação homogênea, variando o número de clusters.

Cenário	Nº de clusters, N_c	Valor simulado	Valor esperado
Caso 1	$N_c = 30$	$\bar{V} = 23663$	$V_{med} = 22500$
Caso 2	$N_c = 15$	$\bar{V} = 26627$	$V_{med} = 22500$
Caso 3	$N_c = 5$	$\bar{V} = 19438$	$V_{med} = 22500$

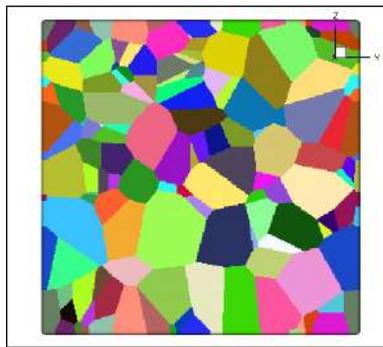
10.3 Seções transversais

Nessa seção são apresentados as seções transversais ao longo do eixo x para a microestrutura final do caso para nucleação homogênea com $N_n = 300$ núcleos sobreposta à nucleação em cluster com $N_n = 1200$ núcleos, raio de $R = 15$ e $N_c = 60$ clusters, visto na seção 10.1 e cuja representação tridimensional está exposta na figura 83. Esses recortes são divididos em duas figuras, uma (95) exibindo os grãos de forma isolada e outra (96) distinguindo os grãos de acordo com seu cluster de origem. Nelas é possível observar nove recortes igualmente espaçados entre 10% e 90% do eixo x e reparar como a nucleação em cluster afeta o crescimento dos grãos em diferentes partes da matriz.

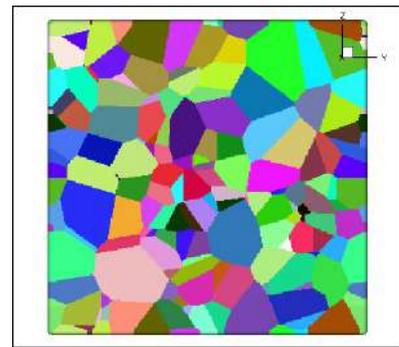
Na 95 é possível observar diversas seções transversais geradas a partir dos dados simulados, nas quais é possível observar como a nucleação em cluster afeta a microestrutura final ao longo da matriz. É possível notar, a partir dos recortes realizados, que há um elevado gradiente no tamanho dos grãos entre os diferentes recortes realizados.



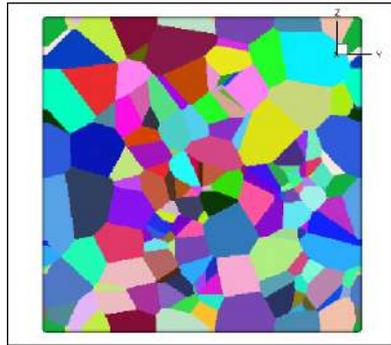
(a) Recorte feito em 10% do eixo x.



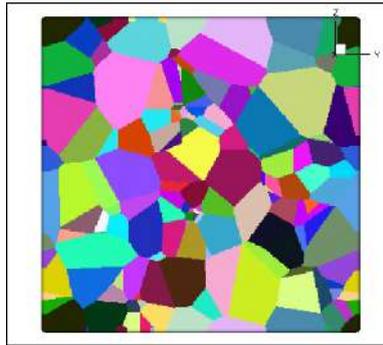
(b) Recorte feito em 20% do eixo X.



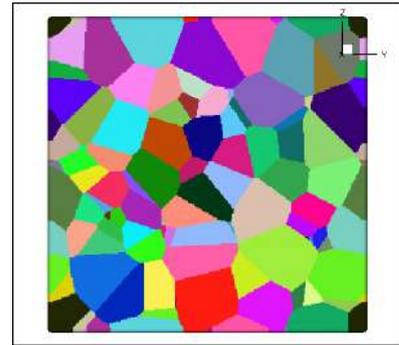
(c) Recorte feito em 30% do eixo X.



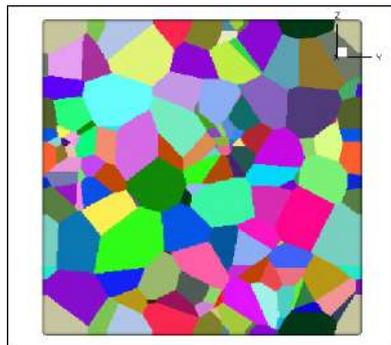
(d) Recorte feito em 40% do eixo X.



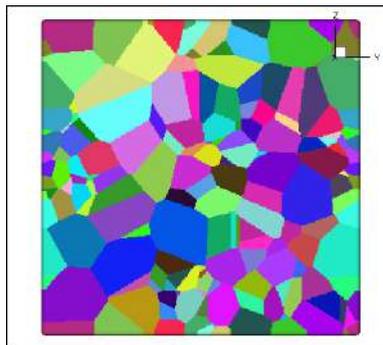
(e) Recorte feito em 50% do eixo X.



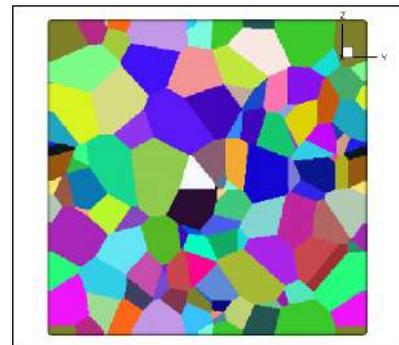
(f) Recorte feito em 60% do eixo X.



(g) Recorte feito em 70% do eixo X.



(h) Recorte feito em 80% do eixo X.



(i) Recorte feito em 90% do eixo X.

Figura 95 – Recorte das seções transversais da microestrutura da figura 83.

Já na figura 96 é possível observar as mesmas seções transversais vistas na figura 95, porém agora os grãos estão agrupados de acordo com seus clusters de origem, o que facilita o entendimento do efeito mencionado anteriormente, ou seja, de como a nucleação em cluster afeta a microestrutura resultante.

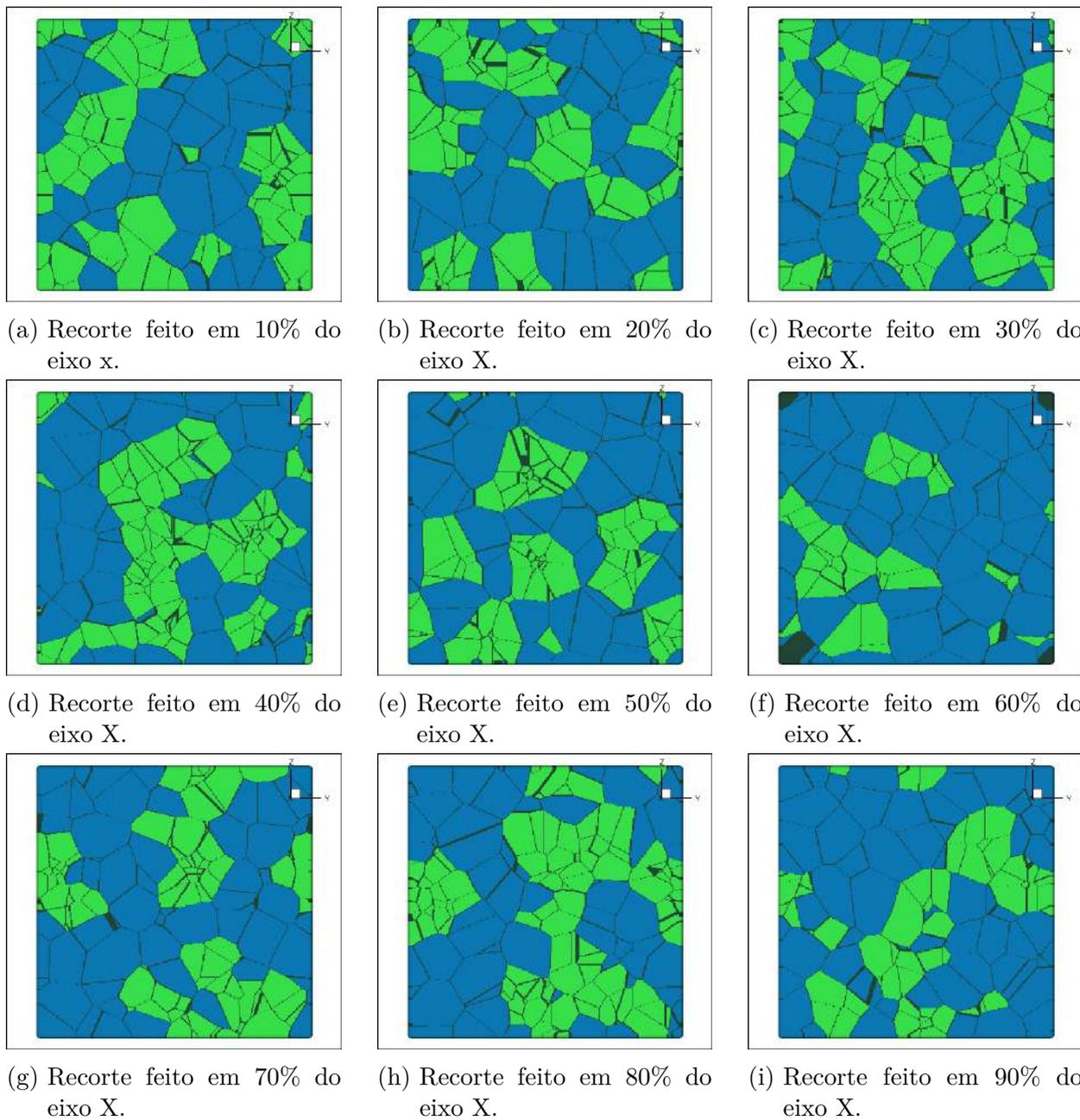


Figura 96 – Recorte das seções transversais da microestrutura da figura 83, distinguindo os clusters.

Do que foi visto nas figuras 95 e 96 pode-se concluir que a presença de clusters de núcleos em uma reação de transformação de fase por nucleação e crescimento gera uma microestrutura com regiões refinadas e grosseiras que se alternam na matriz.

11 Discussões Gerais

Nesse trabalho foi desenvolvido em código fonte aberto e linguagem *Fortran 2013* um modelo numérico para nucleação em cluster capaz de simular reações de nucleação e crescimento que ocorrem especificamente em forma de clusters esféricos. Esse modelo foi depois atualizado para permitir que fossem modeladas reações de nucleação e crescimento com nucleação homogênea sobreposta a nucleação em cluster.

Das simulações realizadas foi possível obter as informações sobre a cinética de transformação de fase, assim como os intervalos de confiança associados a cada uma dessas grandezas. Ainda, foi possível gerar representações gráficas das microestruturas resultantes e calcular a distribuição de volume de grão para cada cenário simulado.

Dos resultados obtidos ao longo desse trabalho, é possível realizar algumas discussões gerais, que estão listadas a seguir:

1. A paralelização do código foi realizada e reduziu o tempo de simulação de cerca de duas horas para algo próximo a cinco minutos, otimizando o uso dos recursos computacionais disponíveis. Esse resultado específico possibilitou que as diversas simulações realizadas ao longo do desenvolvimento desse trabalho pudessem ser processadas e analisadas com os recursos computacionais presentes no núcleo de modelamento microestrutural da EEIMVR.
2. A análise da contiguidade foi capaz de detectar a aleatoriedade na distribuição dos núcleos da nova fase em todos os cenários simulados; exceto para o caso com $N_c = 60$ e $R = 45$ para o qual, tanto a contiguidade quanto os demais parâmetros da cinética de transformação de fase, apresentou um comportamento bem próximo ao da nucleação homogênea.
3. A variação estatística inerente aos modelos estocásticos foi abordada e investigada. Demonstrou-se, através dos intervalos de confiança com grau de confiança de 95% calculados, que essa variação pode ser negligenciada quando se modela reações com nucleação homogênea, porém ela se torna significativa para reações cuja distribuição de núcleos foge à aleatoriedade.
4. Foi visto que devido a variação do número de núcleos e clusters intrínseca ao modelo estocástico utilizado para modelar as reações com nucleação em cluster, ocorre uma variação significativa nos tempos de simulação entre diferentes simulações com os mesmos parâmetros de entrada. Esse efeito foi investigado e abordado; contudo, as duas formas propostas para realizar o cálculo das médias considerando o efeito da variação temporal estavam introduzindo erros e desvios nos resultados.

5. As reações com nucleação homogênea realizadas para validar o funcionamento do algoritmo desenvolvido para modelar reações de transformação de fase apresentaram boa concordância com os valores teóricos esperados pelo modelo de JMAK. Nessas simulações foi visto como a variação do número de núcleos afeta a cinética de reação: quanto menor a densidade de núcleos na matriz, mais lenta é a reação.
6. O fenômeno chamado intra-cluster impingement, no qual os grãos em crescimento originários de um mesmo cluster se encontram e se impedem mutuamente de continuarem crescendo de modo que só os grãos mais externos desse cluster continuam com superfícies livres para continuarem crescendo foi bem demonstrado nas simulações realizadas na qual a nucleação ocorria em um único cluster isolado na matriz.
7. Quanto a cinética de transformação de fase da nucleação em cluster, foi constatado que essas reações são mais lentas que reações com nucleação homogênea, assumindo que o número de núcleos seja equivalente. Outro fato interessante é que a reação com nucleação em cluster é mais rápida que uma reação com nucleação homogênea cujo número de núcleos seja equivalente ao número de cluster daquela.
8. Em relação ao raio do cluster, observou-se que quanto menor o raio mais lenta é a reação de transformação de fase e mais a cinética de reação se aproxima daquela esperada para uma nucleação homogênea com número de núcleos igual ao número de clusters; esse efeito ocorre pois quanto menor o raio do cluster, mais rápido ocorre o intra-cluster impingement mencionado anteriormente.
9. Quanto ao número de clusters, observou-se que quanto menor o número de cluster mais lenta é reação de transformação de fase; pois isso acarreta em um maior número de núcleos por cluster, o que acelera a ocorrência do intra-cluster impingement.
10. Ao utilizar os conceitos de nucleação sobreposta para modelar a nucleação em cluster juntamente com uma nucleação homogênea, foi visto que a cinética de transformação de fase se torna significativamente distinta daquela na qual ocorre nucleação apenas de forma homogênea ou apenas em cluster. Porém, ainda assim, a variação do número de clusters e do raio dos clusters provoca os mesmos efeito nesse tipo de reação do que na reação com clusters.
11. Foi possível constatar que tanto na nucleação em cluster quanto na nucleação sobreposta foi obtida uma boa concordância entre os modelos numéricos e os modelos analíticos, respectivamente, de Villa & Rios para nucleação em cluster e de Rios & Villa para reações simultâneas e sequências.
12. Foi demonstrado que em cada caso simulado a distribuição de tamanho de grão assume formatos distintos de acordo com os parâmetros utilizados na simulação e concluí-se que a presença de clusters na reação introduz um grande gradiente de volume de grão na matriz totalmente transformada.

13. Nas representações tridimensionais das microestruturas gerados por essas reações, elaboradas com o auxílio do software TecPlot, foi possível acompanhar a evolução microestrutural da reação e analisar as microestruturas finais obtidas, observando as diferenças entre a nucleação homogênea, a nucleação em cluster e a nucleação sobreposta.
14. Através das seções bidimensionais apresentadas para auxiliar na visualização desses fenômenos constatou-se que a identificação da presença de clusters na matriz a partir de uma única seção transversal da microestrutura pode não ser suficiente para diagnosticar adequadamente o tipo de nucleação que originou a microestrutura.

12 Conclusões

Conforme o objetivo dessa dissertação um modelo computacional compatível com o modelo analiticamente exato para nucleação e crescimento em cluster esféricos proposto por Villa & Rios foi desenvolvido.

De acordo com os objetivos específicos listados em 2.1, tem-se:

1. Foi desenvolvido um modelo computacional para simular reações de nucleação e crescimento em clusters esféricos.
2. Esse modelo foi depois atualizado para permitir a simulação de reações de nucleação e crescimento com nucleação homogênea sobreposta a nucleação em cluster.
3. A paralelização do código foi realizada, otimizando o uso dos recursos computacionais disponíveis.
4. Foi investigado qual a melhor forma de se obter a média dos resultados das simulações, comparando três formas distintas de se realizar esse cálculo.
5. A variação estatística inerente aos modelos estocásticos foi abordada e investigada, sendo apresentada nos resultados através dos intervalos de confiança com grau de confiança de 95%.
6. Foi visto como a presença de clusters afeta a reação de nucleação e crescimento.
7. A cinética de crescimento foi investigada e visto estar de acordo com o modelo de Villa & Rios para nucleação em cluster e de Rios & Villa para nucleação simultânea.
8. Foi visto que através do uso da contiguidade é possível identificar a não-aleatoriedade da nucleação.
9. Foram geradas representações computacionais das microestruturas das reações simuladas, investigando a evolução da reação de transformação de fase.
10. A distribuição do tamanho de grão nas microestruturas foi investigada.

13 Sugestões para trabalhos futuros

Nesse capítulo são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

1. Recomenda-se para trabalhos futuros que o problema da variação temporal entre diferentes simulações com os mesmos parâmetros de entrada envolvendo nucleação em cluster seja novamente abordado em busca de soluções mais eficazes.
2. Nesse trabalho foram vistas reações de nucleação e crescimento especificamente em clusters esféricos; sugere-se ampliar esse estudo modelando clusters que assumam a forma de esferoides e elipsoides.
3. Sugere-se que o estudo iniciado com a sobreposição da nucleação homogênea à nucleação em cluster seja ampliado, de modo a sobrepôr a nucleação em cluster a outros tipos de nucleação, tais como a nucleação não-homogênea ou a nucleação nos contornos de grãos.
4. Outra forma possível de ampliar o estudo sobre a sobreposição da nucleação em cluster com outros tipos de nucleação é modelar um distanciamento temporal entre ambas as nucleações, de tal modo que uma ocorresse em um instante de tempo $t = 0$ e outra em um instante de tempo $t > 0$.

Referências

- 1 KOLMOGOROV, A. N. On the statistical theory of the crystallization of metals. *Bull. Acad. Sci. USSR, Math. Ser.*, v. 1, n. 3, p. 355–359, 1937.
- 2 JOHNSON, W.; MEHL, R. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. Metall. Soc. AIME*, v. 135, p. 416–442, 1939.
- 3 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. i general theory. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, 1939.
- 4 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. ii transformation-time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 8, n. 2, p. 212–224, 1940.
- 5 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. iii: Granulation, phase change and microstructure. *Journal of chemical physics*, v. 9, p. 177–184, 1941.
- 6 DEHOFF, R. Annealing processes-recovery, recrystallization and grain growth. *Hansen, D. Juul-Jensen, T. Leffers and B. Ralpf. Risø, Roskilde, Denmark*, p. 35–52, 1986.
- 7 CAHN, J. W.; HAGEL, W. C. Decomposition of austenite by diffusional processes. *Proceedings of a Symposium Held in Philadelphia, Pennsylvania, October 19, 1960, Under the Sponsorship of the Ferrous Metallurgy Committee of the Institute of Metals Division, the Metallurgical Society.*, Interscience Publishers, p. 131–196, 1960.
- 8 RIOS, P.; VILLA, E. Transformation kinetics for inhomogeneous nucleation. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 57, n. 4, p. 1199–1208, 2009.
- 9 CLEMM, P.; FISHER, J. The influence of grain boundaries on the nucleation of secondary phases. *Acta Metallurgica*, v. 3, n. 1, p. 70 – 73, 1955. ISSN 0001-6160.
- 10 VANDERMEER, R.; JENSEN, D. J. Effects of nuclei clustering on recrystallization kinetics. In: TRANS TECH PUBL. *Materials Science Forum*. [S.l.], 2004. v. 467, p. 193–196.
- 11 VILLA, E.; RIOS, P. R. Transformation kinetics for nucleus clusters. *Acta materialia*, Elsevier, v. 57, n. 13, p. 3714–3724, 2009.
- 12 FRITZ, C. E. et al. A scoping review of spatial cluster analysis techniques for point-event data. *Geospatial health*, p. 183–198, 2013.
- 13 SHELTON, R.; DUNAND, D. Computer modeling of particle pushing and clustering during matrix crystallization. *Acta materialia*, Elsevier, v. 44, n. 11, p. 4571–4585, 1996.
- 14 GOLDSCHMIDT, D.; PAUL, U.; SAHM, P. Porosity clusters and recrystallization in single-crystal components(of nickel-base superalloys). *Superalloys 1992*, p. 155–164, 1992.
- 15 CHAMBLISS, D. D.; JOHNSON, K. E. Nucleation with a critical cluster size of zero: Submonolayer fe inclusions in cu (100). *Physical Review B*, APS, v. 50, n. 7, p. 5012, 1994.
- 16 SAVALONI, H.; PLAYER, M. A.; MARR, G. V. Nucleation and growth of erbium clusters on amorphous carbon substrates. i. cluster size and spatial distribution. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 1, n. 2, p. 145, 1990.

- 17 PRODANOV, D.; NAGELKERKE, N.; MARANI, E. Spatial clustering analysis in neuroanatomy: applications of different approaches to motor nerve fiber distribution. *Journal of neuroscience methods*, Elsevier, v. 160, n. 1, p. 93–108, 2007.
- 18 LIN, F. et al. Effects of heterogeneity on recrystallization kinetics of nanocrystalline copper prepared by dynamic plastic deformation. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 72, p. 252–261, 2014.
- 19 STORM, S.; JENSEN, D. J. Effects of clustered nucleation on recrystallization. *Scripta Materialia*, Pergamon Press, v. 60, n. 7, p. 477–480, 2009. ISSN 1359-6462.
- 20 LIU, F. et al. Determination of nucleation and growth modes from evaluation of transformed fraction in solid-state transformation. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 56, n. 20, p. 6003–6012, 2008.
- 21 RIOS, P. R. et al. Nucleation and growth during recrystallization. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 8, n. 3, p. 225–238, 2005.
- 22 RIBEIRO, T. C. S. *Simulação computacional da microestrutura das transformações por nucleação e crescimento*. Tese (Doutorado) — UFF – Volta Redonda, 2011.
- 23 RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. *Transformações de Fase*. [S.l.]: Artliber, 2007. 89-105 p.
- 24 ASSIS, W. L. d. S. *Investigação do efeito da nucleação, da velocidade de crescimento e da distribuição da energia armazenada na recristalização pelo método do autômato celular em três dimensões*. Dissertação (Mestrado) — UFF – Volta Redonda, 2006.
- 25 FONSECA, G. D. da et al. Computer simulation of site saturation and constant nucleation rate transformations on a network of kelvin polyhedra. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 5, p. 4534 – 4539, 2019. ISSN 2238-7854. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785419305344>>.
- 26 LYRIO, M. S. et al. Comparison of transformations with inhomogeneous nucleation and transformations with inhomogeneous growth velocity. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 5, p. 4682 – 4686, 2019. ISSN 2238-7854. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785419305137>>.
- 27 VENTURA, H. da S. et al. Original article computer simulation in 3d of a phase transformation nucleated by simple sequential inhibition process. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 1, p. 152 – 161, 2020. ISSN 2238-7854. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785419304260>>.
- 28 HESSELBARTH, H. W.; GÖBEL, I. Simulation of recrystallization by cellular automata. *Acta Metallurgica et Materialia*, Elsevier, v. 39, n. 9, p. 2135–2143, 1991.
- 29 PINEDA, E.; PRADELL, T.; CRESPO, D. Non-random nucleation and the avrami kinetics. *Philosophical Magazine A*, Taylor & Francis, v. 82, n. 1, p. 107–121, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/01418610208240000>>.
- 30 RIOS, P. R. et al. Analysis of transformations nucleated on non-random sites simulated by cellular automata in three dimensions. *Materials Research*, scielo, v. 10, p. 141 – 146, 06 2007. ISSN 1516-1439. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392007000200008&nrm=iso>.
- 31 KENDALL, W.; MECKE, J.; STOYAN, D. *Stochastic geometry and its applications*. [S.l.]: Wiley, Chichester,, 1995.

- 32 HUG, D.; CAPASSO, V.; VILLA, E. Stochastic geometry. Springer.
- 33 VILLA, E. A note on mean volume and surface densities for a class of birth-and-growth stochastic processes. *International Journal of Contemporary Mathematical Sciences*, Hikari, v. 3, n. 23, p. 1141–1155, 2008.
- 34 RIOS, P. R.; VILLA, E. Simultaneous and sequential transformations. *Acta Materialia*, v. 59, n. 4, p. 1632 – 1643, 2011. ISSN 1359-6454.
- 35 IMPACT of heterogeneous boundary nucleation on transformation kinetics and microstructure. *Acta Materialia*, v. 45, n. 3, p. 1153 – 1166, 1997. ISSN 1359-6454. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645496002455>>.
- 36 RIOS, P. R. et al. Kinetics of transformations nucleated on random parallel planes: analytical modelling and computer simulation. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, v. 20, n. 3, p. 035017, 2012.
- 37 CAHN, J. W. The kinetics of grain boundary nucleated reactions. *Acta Metallurgica*, v. 4, n. 5, p. 449 – 459, 1956. ISSN 0001-6160. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616056900414>>.
- 38 JONES, S.; BHADESHIA, H. Kinetics of the simultaneous decomposition of austenite into several transformation products. *Acta Materialia*, v. 45, n. 7, p. 2911 – 2920, 1997. ISSN 1359-6454. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645496003928>>.
- 39 JÄGLE, E.; MITTEMEIJER, E. The kinetics of grain-boundary nucleated phase transformations: Simulations and modelling. *Acta Materialia*, v. 59, n. 14, p. 5775 – 5786, 2011. ISSN 1359-6454. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645411003946>>.
- 40 HUMPHREYS, F. The nucleation of recrystallization at second phase particles in deformed aluminium. *Acta Metallurgica*, Elsevier, v. 25, n. 11, p. 1323–1344, 1977.
- 41 ALVES, A. L.; VILLA, E.; RIOS, P. R. Transformation kinetics for nucleation on second-phase particles: analytical solution and computer simulation. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 131, p. 523–533, 2017.
- 42 JONES, S.; BHADESHIA, H. Kinetics of the simultaneous decomposition of austenite into several transformation products. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 45, n. 7, p. 2911–2920, 1997.
- 43 VANDERMEER, R. Microstructural descriptors and the effects of nuclei clustering on recrystallization path kinetics. *Acta Materialia*, v. 53, n. 5, p. 1449 – 1457, 2005. ISSN 1359-6454. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645404007232>>.
- 44 RIOS, P. R. et al. Cellular automata simulation of site-saturated and constant nucleation rate transformations in three dimensions. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 9, n. 2, p. 223–230, 2006.
- 45 CLUSTER. *Dicionário Priberam da Língua Portuguesa*. Disponível em: <<https://dicionario.priberam.org/cluster>>. Acesso em: 18 de março de 2020.

- 46 RIOS, P. et al. Analytical expression for the evolution of interfacial area density between transformed grains during nucleation and growth transformations. *Scripta Materialia*, v. 54, n. 8, p. 1509 – 1513, 2006. ISSN 1359-6462. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646206000078>>.
- 47 RIOS, P. R. et al. Cellular automata simulation of site-saturated and constant nucleation rate transformations in three dimensions. *Materials Research*, scielo, v. 9, p. 223 – 230, 06 2006. ISSN 1516-1439. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392006000200020&nrm=iso>.
- 48 CAHN, J. W. The time cone method for nucleation and growth kinetics on a finite domain. *MRS Online Proceedings Library Archive*, Cambridge University Press, v. 398, 1995.
- 49 SILVA, R. C. *Variação da cinética de reação em processos de transformação de fase para nucleação em cluster*. TCC — UFF – Volta Redonda, 2011.
- 50 OLIVEIRA, S. C. *Simulação computacional 3-d e modelamento analítico das reações simultâneas com aplicações à recristalização de um aço IF*. Tese (Doutorado) — UFF – Volta Redonda, 2013.
- 51 FONSECA, G. D. *Comparação do modelo analítico com a simulação computacional da nucleação nos contornos de grão*. Dissertação (Mestrado) — UFF – Volta Redonda, 2016.
- 52 COSTA, M. F. B. *Simulação computacional de transformações não homogêneas por nucleação e crescimento*. Dissertação (Mestrado) — UFF – Volta Redonda, 2017.
- 53 ALVES, A. L. M. *Transformações de fase sequências*. Tese (Doutorado) — UFF – Volta Redonda, 2019.
- 54 RIBEIRO, P. J. *Intervalos de Confiança*. Disponível em: <<http://leg.ufpr.br/~paulojus/CE003/ce003/node5.html>>. Acesso em: 21 de maio de 2019.
- 55 RIBEIRO, P. J. *Estatística Descritiva*. Disponível em: <<http://leg.ufpr.br/~paulojus/CE003/ce003/node2.html>>. Acesso em: 21 de maio de 2019.
- 56 CELADA-CASERO, C.; SIETSMA, J.; SANTOFIMIA, M. J. The role of the austenite grain size in the martensitic transformation in low carbon steels. *Materials & Design*, v. 167, p. 107625, 2019. ISSN 0264-1275.
- 57 YANAGIMOTO, F. et al. Contribution of grain size to resistance against cleavage crack propagation in ferritic steel. *Acta Materialia*, v. 177, p. 96 – 106, 2019. ISSN 1359-6454.
- 58 QIN, W. et al. Effects of grain size on tensile property and fracture morphology of 316L stainless steel. *Materials Letters*, v. 254, p. 116 – 119, 2019. ISSN 0167-577X.
- 59 CHANDAN, A. et al. Effect of prior austenite grain size on the evolution of microstructure and mechanical properties of an intercritically annealed medium manganese steel. *Materials Science and Engineering: A*, v. 768, p. 138458, 2019. ISSN 0921-5093.

APÊNDICE — TRABALHOS E RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

Os seguintes trabalhos e resumos foram submetidos e apresentados em congressos, encontros e simpósios:

1. *A STUDY ON THE EFFECT OF CLUSTER'S RADII AT THE PHASE TRANSFORMATION'S KINETICS* - Brazil MRS Meeting 2019
2. *A STUDY ON THE EFFECT OF NUCLEI'S DENSITY AT THE PHASE TRANSFORMATION'S KINETICS OF A SINGLE CLUSTER* - Brazil MRS Meeting 2019
3. *ESTUDO DA INFLÊNCIA DO NÚMERO DE CLUSTERS NA CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE* - ABM Week 2019
4. *ESTUDO DA INFLUÊNCIA NA CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE DE UMA NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA SIMULTÂNEA À NUCLEAÇÃO EM UM ÚNICO CLUSTER NA MATRIZ* - SEMMAT 2019