



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

Dissertação de Mestrado

EFEITO DE UMA ZONA DE EXCLUSÃO AO REDOR DOS NÚCLEOS NA TRANSFORMAÇÃO DE FASE

ALUNO:
HARISON DA SILVA VENTURA

ORIENTADOR:
PROF. Ph.D PAULO RANGEL RIOS

COORIENTADOR:
PROF. D.Sc. WESLEY LUIZ DA SILVA ASSIS

Volta Redonda
2020

HARISON DA SILVA VENTURA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, da Universidade Federal Fluminense, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos.

EFEITO DE UMA ZONA DE EXCLUSÃO AO REDOR DOS NÚCLEOS NA TRANSFORMAÇÃO DE FASE

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

Orientador: **Prof. D. Sc. Wesley Luiz da Silva Assis**

Área de concentração: **Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos**

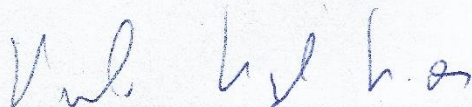
**Volta Redonda
2020**

HARISON DA SILVA VENTURA

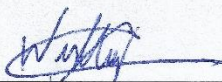
**EFEITO DE UMA ZONA DE EXCLUSÃO AO REDOR DOS
NÚCLEOS NA TRANSFORMAÇÃO DE FASE**

Aprovado em 13 de janeiro de 2020.

BANCA EXAMINADORA



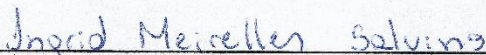
Professor Ph. D. Paulo Rangel Rios - **Orientador**
UFF – Universidade Federal Fluminense



Professor D. Sc. Wesley Luiz da Silva Assis - **Coorientador**
UFF – Universidade Federal Fluminense



Eng. D. Sc. André Luiz Moraes Alves
UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro



Professora D. Sc. Ingrid Meirelles Salvino Tomaszewski
FATEC – Faculdade de Tecnologia de Cruzeiro

**Volta Redonda
2020**

Aos meus familiares.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares e amigos pelo apoio que recebi;

A minha namorada, Suzana, pelo incentivo e compreensão;

A CAPES pela concessão da bolsa de Mestrado;

Ao professor Paulo Rangel Rios por me receber em seu grupo de pesquisa, pela orientação, amizade e dedicação.

Ao professor Wesley Luiz da Silva Assis pela coorientação e incentivo durante este período;

À professora Elena Villa (Università degli Studi di Milano) pela valorosa contribuição à compreensão dos aspectos matemáticos abordados;

Aos integrantes do Núcleo de Modelamento Microestrutural – UFF pela convivência neste período;

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM) da UFF.

Aos professores, funcionários e colegas da Universidade Federal Fluminense que colaboraram com a minha formação;

Àqueles que me acompanharam nesta etapa.

*“Nunca é alto o preço a se pagar pelo
privilégio de pertencer a si mesmo.”*

(Friedrich Nietzsche)

RESUMO

Nesta dissertação são estudadas transformações de fase no estado sólido cuja nucleação ocorre com uma zona de exclusão ao redor dos núcleos, ou seja, cada núcleo possui, ao seu redor, uma região livre em que não existe outro. Esta situação foi reportada em um estudo de envelhecimento em uma superliga Ni-Al-Cr com adições de W. Embora a causa deste fenômeno deva ser estudada caso a caso, uma possível razão poderia ser o empobrecimento de soluto nas regiões adjacentes aos núcleos recém-formados. Neste trabalho, foram estudadas transformações em 2D e 3D nucleadas com zona de exclusão e por saturação de sítios. A nucleação para a transformação em 2D foi modelada utilizando os processos de ponto Matérn I, Matérn II, Hardcore Strauss e Sequencial. Em 3D, a nucleação foi modelada pelo processo Sequencial. O crescimento foi modelado, em ambos os casos, pelo método do cone causal. Uma característica importante deste tipo de nucleação é que a distribuição de núcleos permanece uniforme no espaço, mas não segue a distribuição de Poisson. Em consequência disto, ao contrário da nucleação nos contornos de grão e da nucleação com *clustering*, por exemplo, o efeito na microestrutura é pouco perceptível visualmente. Dessa forma, foram utilizados diferentes descritores para caracterizar a transformação, como a função correlação de dois pontos e a contiguidade em adição aos parâmetros mais comumente aplicados em metalurgia e ciência dos materiais. Os resultados obtidos demonstram que a cinética de transformação com zona de exclusão se encontra entre a cinética de uma transformação nucleada por processo de ponto de Poisson e um caso limite hipotético onde os núcleos estão distribuídos periodicamente. Foi observado que o principal efeito da nucleação com zona de exclusão é um adiamento do *impingement*. Este efeito foi detectado por todos os descritores microestruturais aplicados. Além disso, em parte dos casos estudados, foi observada uma grande uniformidade na distribuição de tamanho de grãos.

Palavras-Chave: Processo de Ponto, Zona Livre de Nucleação, Simulação Computacional.

ABSTRACT

In this dissertation solid state phase transformations whose nucleation occurs with an exclusion zone around the nuclei are studied, that is, each nucleus has, around it, a free region in which there is no other nucleus. This was reported in an aging study in a Ni-Al-Cr superalloy with W additions. Although the cause of this phenomenon should be studied on a case-by-case basis, a possible reason could be solute depletion in the regions adjacent to the newly grown nuclei. In this work, 2D and 3D site saturation transformations with exclusion zone were studied. The nucleus for the 2D transformation are modeled using the Matern I, Matern II, Hardcore Strauss and Sequential point processes. In 3D, nucleation is modeled by the Sequential process. Growth is modeled in both cases by the causal cone method. An important characteristic of this type of nucleation is that the nucleus distribution remains uniform in space but does not follow the Poisson distribution. As a result, unlike grain boundary nucleus and clustered nucleation, for example, the effect on the microstructure is barely noticeable visually. Thus, different descriptors were used to characterize the transformation, such as the two-point correlation function and contiguity in addition to the most commonly applied parameters in metallurgy and materials science. The results show that the exclusion zone transformation kinetics is between the kinetics of a Poisson point nucleated transformation and a hypothetical boundary case where the nuclei are periodically distributed. It was observed that the main effect of exclusion zone nucleation is a postponement of impingement. This effect was detected by all applied microstructural descriptors. In addition, in some of the cases studied, a bigger uniformity in grain size distribution was observed.

Keywords: Point Process, Nucleation Free Zone, Computer Simulation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução temporal da função correlação de pares para a liga (a) Ni-9,8Al-8,3Cr e (b) Ni-9,7Al-8,5Cr-2,0W envelhecida a 1073K. Fonte: Adaptado de (SUDBRACK et al., 2008).	25
Figura 2 – Distribuição de pontos pelo processo de Poisson homogêneo com intensidade $\lambda = 200$ para o caso (a) 2D em uma matriz quadrada de lado $l = 1$ e (b) 3D em uma matriz cúbica de aresta $a = 1$	27
Figura 3 – Distribuição de pontos pelo processo Matérn I com $R = 0.05$ a partir de um processo Poisson homogêneo com intensidade $\lambda = 200$ para o caso 2D em uma matriz de lado $l = 1$	28
Figura 4 – Distribuição de pontos pelo processo Matérn II com $R = 0.05$ a partir de um processo Poisson homogêneo com intensidade $\lambda = 200$ para o caso 2D em uma matriz de lado $l = 1$	29
Figura 5 – Distribuição de pontos pelo processo Sequencial com $R = 0.05$ para o caso 2D em uma matriz quadrada de lado $l = 1$ com intensidade (a) $\lambda = 100$ e (b) $\lambda = 280$ (caso “saturado”).	30
Figura 6 – Distribuição de pontos pelo processo Sequencial com $R = 0.05$ para o caso 3D em uma matriz cúbica de aresta $a = 1$ com intensidade (a) $\lambda = 100$ e (b) $\lambda = 5346$ (caso “saturado”).	30
Figura 7 – Distribuição de pontos pelo processo hardcore Strauss com $R = 0.05$ para o caso 2D em uma matriz quadrada de lado $l = 1$ com intensidade $\beta = 200$	31
Figura 8 – Distribuição periódica de (a) 16 pontos para o caso 2D em uma matriz quadrada de lado $l = 1$ e (b) 64 pontos para o caso 3D em uma matriz cúbica de aresta $a = 1$	32
Figura 9 – (a) O ponto “x” é o centro de uma bola de raio $R = Gt$ (linha sólida). Essa bola é chamada de cone causal de “x”. Como nenhum núcleo está dentro desta bola, “x” permanece não transformado. (b) A bola centrada em “x” possui um núcleo em seu interior, logo este ponto será transformado.	40
Figura 10 – Fluxograma esquemático do código computacional empregado.	40
Figura 11 – Representação do crescimento em 2D a partir de nucleação periódica. (a) Etapa 1: $0 \leq r \leq l/2$ e (b) Etapa 2: $l/2 < r \leq (\sqrt{2})/2 l$	42

Figura 12 – Representação do crescimento em 3D a partir de nucleação periódica. (a) Etapa 1: $0 \leq r \leq l/2$ e (b) Etapa 2: $l/2 < r \leq (l\sqrt{3}) / 2$.	45
Figura 13 – (a) Processo de ponto Poisson homogêneo; (b) microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 2,16$.	49
Figura 14 – (a) Processo de ponto Matérn I; (b) microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 1$.	50
Figura 15 – (a) Processo de ponto Matérn II; (b) microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 1,53$.	50
Figura 16 – (a) Processo de ponto <i>Hardcore Strauss</i> ; (b) microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 1,40$.	51
Figura 17 – (a) Processo de ponto Sequencial (saturado); (b) microestrutura totalmente transformada ampliada por um fato de $\times 2,46$.	51
Figura 18 – Densidade de probabilidade de tamanho de grão da transformação nucleada pelo processo de ponto (a) Poisson homogêneo; (b) Matérn I; (c) Matérn II; (d) <i>Strauss hardcore</i> e (e) Sequencial (saturado).	53
Figura 19 – Função correlação de pares para o processo de ponto (a) Matérn I; (b) Matérn II; (c) <i>Strauss hardcore</i> e (d) Sequencial (saturado).	54
Figura 20 – Função distribuição de vizinho mais próximo o processo de ponto (a) Matérn I; (b) Matérn II; (c) <i>Strauss hardcore</i> e (d) Sequencial (saturado).	54
Figura 21 – Fração de área transformada em função do tempo normalizado para os processos de ponto em 2D.	55
Figura 22 – $\ln(-\ln(1 - AA))$ em função de $\ln t$ para os processos de ponto em 2D.	56
Figura 23 – Caminho microestrutural normalizado para os processos de ponto em 2D.	57
Figura 24 - Contiguidade para os processos de ponto em 2D.	58
Figura 25 – Função correção em função de $s = r/2Gt$ para os processos de ponto em 2D.	59
Figura 26 – (a) Distribuição inicial com $n = 25$; (b) microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 1$.	62
Figura 27 – (a) Distribuição inicial com $n = 100$; (b) microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 4$.	63
Figura 28 – (a) Distribuição inicial com $n = 250$; (b) microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 10$.	63
Figura 29 – Distribuição normalizada de tamanho de grão para (a) 25, (b) 100 e (c) 250 (saturado) núcleos.	64

Figura 30 – (a) Função correlação de pares e (b) função distribuição de vizinho mais próximo para cada caso.	65
Figura 31 – Fração de área transformada em função do tempo normalizado.....	66
Figura 32 – Caminho microestrutural normalizado para o processo Sequencial em 2D.	67
Figura 33 – Contiguidade para o processo Sequencial em 2D.....	68
Figura 34 – Função correção em função de $s = r/2Gt$ para o processo Sequencial em 2D.	69
Figura 35 – Fração de volume de zona de exclusão em função do número de núcleos para o processo Sequencial em 3D.....	70
Figura 36 – (a) Distribuição inicial com $n = 100$; (b) seção 2D da microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 1$; (c) microestrutura 3D totalmente transformada.	72
Figura 37 – (a) Distribuição inicial com $n=1500$; (b) seção 2D da microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 3$; (c) microestrutura 3D totalmente transformada.	73
Figura 38 – (a) Distribuição inicial com $n = 5346$; (b) seção 2D da microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 5$; (c) microestrutura 3D totalmente transformada.	74
Figura 39 – Distribuição normalizada de tamanho de grão para (a) 100, (b) 1500 e (c) 5346 (saturado) núcleos.	75
Figura 40 – (a) Função correlação de pares e (b) função distribuição de vizinho mais próximo para cada caso.	76
Figura 41 – Fração de volume transformado em função do tempo normalizado.....	77
Figura 42 – Gráfico clássico de logaritmo duplo para fração de volume transformado em função do tempo para o processo Sequencial em 3D.	78
Figura 43 – Contiguidade para o processo Sequencial em 3D.....	79
Figura 44 – Função correção em função de $s = r/2Gt$ para o processo Sequencial em 3D.	80
Figura 45 – Comparação dos resultados experimentais com as simulações para a função correlação de pares em (a) 2D e (b) 3D.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros utilizados para a simulação dos processos de ponto em 2D.	49
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos k e n para os processos de ponto em 2D.	57
Tabela 3 - Parâmetros utilizados para o processo Sequencial em 2D.	62
Tabela 4 - Parâmetros utilizados para o processo Sequencial em 3D.	71
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos k e n para o processo Sequencial em 3D.	78

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

IDE	Ambiente Integrado de Desenvolvimento
JMAK	Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov
NMM	Núcleo de Modelamento Microestrutural
UFF	Universidade Federal Fluminense
2D	Duas dimensões
3D	Três dimensões
A_A	Fração de área transformada
C_β	Contiguidade da fase β
$L_A^{\alpha\beta}$	Fração de comprimento de interfaces $\alpha - \beta$ por unidade de área
$L_A^{\beta\beta}$	Fração de comprimento de interfaces $\beta - \beta$ por unidade de área
k	Constante de forma da equação de Avrami
n	Expoente da equação de Avrami que indica o tipo de nucleação
N	Número de núcleos
N_A	Número de núcleos por unidade de área
N_V	Número de núcleos por unidade de volume
$S_V^{\alpha\beta}$	Fração de área de interfaces $\alpha - \beta$ por unidade de volume
$S_V^{\beta\beta}$	Fração de área de interfaces $\beta - \beta$ por unidade de volume
V_E	Volume estendido
V_V	Fração de volume transformado
u	Unidades adimensionais

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVOS	19
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1.	TRANSFORMAÇÕES DE FASE POR NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO.....	21
3.1.1.	Cinética Formal	22
3.1.2.	Zona de exclusão	24
3.2.	PROCESSOS DE PONTO	26
3.2.1.	Poisson homogêneo	26
3.2.2.	Matérn I.....	27
3.2.3.	Matérn II	28
3.2.4.	Sequencial.....	29
3.2.5.	<i>Strauss</i>	31
3.2.6.	Distribuição periódica	32
3.3.	DESCRITORES DA NUCLEAÇÃO	32
3.3.1.	Função Distribuição de Vizinho Mais Próximo	32
3.3.2.	Função Correlação de Pares.....	33
3.4.	DESCRITORES MICROESTRUTURAIS.....	34
3.4.1.	Contiguidade	34
3.4.2.	Caminho Microestrutural.....	35
3.4.3.	Função Correlação de Dois Pontos e Função Correção.....	35
4.	METODOLOGIA.....	38
4.1.	SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE PONTO.....	39
4.2.	METODOLOGIA DO CONE CAUSAL	39

4.3. MODELO COMPUTACIONAL	40
4.4. FATOR DE CORREÇÃO PARA <i>LA</i> E <i>SV</i> SIMULADOS	41
4.5. CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO PARA NUCLEAÇÃO PERIÓDICA	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1. EFEITO DE UMA ZONA DE EXCLUSÃO AO REDOR DOS NÚCLEOS EM TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM 2D.	48
5.1.1. Nucleação e microestrutura final	49
5.1.2. Descritores da nucleação	53
5.1.3. Cinética de transformação	55
5.1.4. Descritores microestruturais	57
5.1.5. Discussões	60
5.2. EFEITO DA DENSIDADE DE NÚCLEOS NA TRANSFORMAÇÃO DE FASE EM 2D NUCLEADA PELO PROCESSO DE PONTO SEQUENCIAL	61
5.2.1. Nucleação e microestrutura final	62
5.2.2. Descritores da nucleação	64
5.2.3. Cinética de transformação	65
5.2.4. Descritores microestruturais	66
5.2.5. Discussões	69
5.3. EFEITO DA DENSIDADE DE NÚCLEOS NA TRANSFORMAÇÃO DE FASE EM 3D NUCLEADA PELO PROCESSO DE PONTO SEQUENCIAL	70
5.3.1. Nucleação e microestrutura final	71
5.3.2. Descritores da nucleação	75
5.3.3. Cinética de transformação	76
5.3.4. Descritores microestruturais	78
5.3.5. Discussões	80
6. DISCUSSÕES GERAIS	82
7. CONCLUSÕES	84
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
APÊNDICE A – LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS	92

1. INTRODUÇÃO

As grandes conquistas tecnológicas da história da humanidade foram possíveis graças ao desenvolvimento de novos materiais. A utilização da pedra lascada, por exemplo, possibilitou a sobrevivência do homem primitivo em um ambiente hostil. O domínio da tecnologia do bronze, de outros metais e, posteriormente, do ferro permitiu o domínio militar e cultural das nações mais avançadas sobre outros povos (HARARI, 2018). A exploração espacial, de petróleo em águas profundas e a extração de minérios só são possíveis por conta da utilização de materiais capazes de trabalhar em condições extremas.

A tecnologia de produção de grande parte destes materiais requer o domínio e controle sobre possíveis transformações de fase, seja no processo de fabricação ou durante a vida útil do material. Dessa forma, compreender os fenômenos que ocorrem nos diferentes materiais é de suma importância para sua aplicação tecnológica. Uma importante parte das transformações de fase ocorre por nucleação e crescimento. Este trabalho estuda uma parte destas transformações no estado sólido.

O modelo mais utilizado para este tipo de transformação é o conhecido como cinética JMAK, cuja base se constitui pelos trabalhos (KOLMOGOROV, 1937; AVRAMI, 1939, 1940, 1941; JOHNSON; MEHL, 1939), também conhecida como teoria JMAK. Uma das suposições básicas deste modelo é que os núcleos estão distribuídos de maneira “uniformemente aleatória” no espaço. Tal definição foi posteriormente revista e mais rigorosamente definida pelo conceito de processo de ponto de Poisson (RIOS; VILLA, 2009).

No entanto, de acordo com a teoria clássica da nucleação, existem sítios preferenciais onde a nucleação é favorecida, como interfaces de precipitados e contornos de grão. Dessa

forma, vários estudos foram realizados de forma a modelar a cinética de transformação em diferentes condições (CAHN, 1956; VILLA; RIOS, 2009, 2010, 2011; ALVES; VILLA; RIOS, 2017).

Ainda que diferentes condições de nucleação tenham sido exploradas na literatura, ainda carecem de estudos as situações em que os núcleos estejam uniformemente distribuídos – mas não pelo processo de ponto de Poisson. Neste contexto, este trabalho se propõe a estudar por meio de simulação computacional um destes casos: a condição na qual os núcleos estão distribuídos de maneira “uniforme”, mas com uma “zona de exclusão” ao seu redor. Embora o contexto e os prováveis mecanismos de formação sejam diferentes, esta ‘ideia’ já foi discutida no campo da solidificação (SHU et al., 2011; PRASAD et al., 2013). No estado sólido, foi reportada por (SUDBRACK et al., 2008) em seu estudo sobre precipitados de W em uma superliga de Ni-Al-Cr. Todavia, compreende-se tal escassez de estudos neste sentido por ser difícil sua detecção pelos métodos usuais em metalurgia e ciência dos materiais.

No presente trabalho, uma “zona de exclusão” ao redor dos núcleos foi modelada por diferentes processos de ponto em 2D. A partir daí, um destes processos – o Sequencial, que se mostrou mais flexível – foi utilizado para modelar uma transformação 3D. O crescimento, em ambos os casos, foi modelado através do método do cone causal (CAHN, 1996; RIOS; VILLA, 2013a). Além disso, foram empregados, além dos parâmetros usuais, outros descritores microestruturais de maneira a caracterizar a transformação, tais como a função correlação de dois pontos e função correlação de pares (STOYAN; STOYAN, 1994; TORQUATO, 2002). Embora as transformações simuladas neste trabalho não sejam uma reação em um material em específico, elas podem servir de motivação para que pesquisadores possam inferir a respeito de certas tendências em materiais reais.

A presente dissertação é estruturada da seguinte forma:

No capítulo 2 são listados os objetivos. No capítulo 3 é apresentada uma breve revisão bibliográfica necessária à compreensão do assunto abordado. A metodologia utilizada é descrita no capítulo 4. Na primeira parte do capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos a partir da simulação de diferentes processos de ponto em 2D. A seguir são apresentados os resultados para a transformação em 3D. Logo após a apresentação dos resultados de cada etapa são feitas algumas discussões preliminares, considerando os aspectos específicos de cada situação. O capítulo 6 consiste em uma discussão geral dos resultados obtidos. Por fim, no capítulo 7 são apresentadas as conclusões tiradas a partir deste trabalho.

Parte dos resultados obtidos nesta dissertação foi publicado em periódicos e apresentados em congressos científicos. Alguns dos códigos desenvolvidos foram utilizados em outros estudos no Núcleo de Modelamento Microestrutural da Universidade Federal Fluminense (NMM/UFF). A lista completa destes trabalhos encontra-se no Apêndice A.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desta dissertação é modelar computacionalmente em 2D e 3D transformações de fase em que o processo de nucleação exiba uma “zona de exclusão” ao redor dos núcleos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter um código computacional capaz de simular transformações de fase por nucleação e crescimento em uma matriz com condições de contorno periódicas em 2D e 3D;
- Modelar a etapa de nucleação por diferentes processos de ponto matematicamente rigorosos;
- Comparar os resultados obtidos por simulação computacional com os modelos analíticos de JMAK e para a nucleação periódica (situação hipotética na qual os núcleos estão periodicamente organizados na matriz);

- Investigar o efeito de uma zona de exclusão ao redor do núcleo na cinética de transformação e na microestrutura em 2D e 3D.
- Estudar parâmetros e descritores microestruturais capazes de caracterizar qualitativamente e quantitativamente a existência da zona de exclusão ao redor dos núcleos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. TRANSFORMAÇÕES DE FASE POR NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

Segundo J. W. Christian, 'fase' pode ser definida como “*um conjunto de átomos ou moléculas que atingiu o equilíbrio sob dadas condições [...]*” (CHRISTIAN, 2002). As transformações de fase ocorrerão de modo a diminuir a energia livre do sistema. Dessa forma, existe uma força motriz para a transformação de fase que está relacionada com a diferença de potencial químico entre a região não transformada e a região transformada (RIOS; PADILHA, 2007).

Do ponto de vista do mecanismo de transformação, as transformações de fase podem ser classificadas em dois grandes grupos: transformações por nucleação e crescimento (civis) e transformações martensíticas (militares). Embora a martensita dos aços seja o exemplo mais conhecido, tal mecanismo está presente em diversos sistemas metálicos, como o Cu-Al e em várias ligas à base de titânio. Por outro lado, grande parte das transformações sólido-sólido de interesse industrial ocorre por nucleação e crescimento, como, por exemplo, a recristalização e a precipitação (RIOS; PADILHA, 2007).

As transformações por nucleação e crescimento podem ser divididas em duas etapas: (1) formação de uma interface interfásica entre a matriz e a nova fase (nucleação) e (2) migração termicamente ativada da interface (crescimento), que ocorre como resultado da transferência individual de átomos das regiões não transformadas para as regiões

transformadas. Neste caso, a cinética de transformação poderá ser controlada ou pela difusão dos átomos na matriz ou pela mobilidade da interface (PORTER; EASTERLING, 1992).

3.1.1. Cinética Formal

Um dos modelos mais conhecidos para a descrição de transformações de fase por nucleação e crescimento foi desenvolvido pelos trabalhos (JOHNSON; MEHL, 1939), (AVRAMI, 1939, 1940, 1941) e (KOLMOGOROV, 1937) e é conhecido como teoria JMAK. Este modelo pode ser aplicado em uma variedade de transformações, como recristalização (VANDERMEER; JUUL JENSEN, 2001), cristalização de polímeros (BURGER; CAPASSO; SALANI, 2002) e transformações austenita-perlita (JOHNSON; MEHL, 1939).

O modelo JMAK faz uso do conceito de volume estendido V_E . Em outras palavras, supõe-se que os grãos de uma nova fase cresçam sem interferência numa matriz. Neste caso, os grãos da fase produto cresceriam para dentro dos grãos vizinhos. Em transformações reais, por outro lado, sabe-se que ocorre o fenômeno de “*impingement*” – o encontro das interfaces de transformação – que impede o movimento destas. Portanto, o V_E apresenta um volume muito maior que o volume real transformado. Este modelo permite relacionar V_E com a fração volumétrica transformada real V_V :

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

Para que esta relação seja válida a distribuição dos núcleos deve ser “uniformemente aleatória”, ou seja, a posição de cada núcleo é aleatória e independente dos demais. Por outro lado, pode-se também adotar a Equação 2 que apresenta uma forma generalizada, conhecida como equação de Avrami (BARMAK, 2010).

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

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

Nos casos estudados neste trabalho, considera-se o crescimento dos núcleos em formato esférico e velocidade de crescimento, G , constante no tempo e igual em todas as posições. Dessa forma, o raio de um grão qualquer no instante t é dado pela Equação 3:

$$r = Gt \quad (3)$$

O volume do grão será, portanto:

$$V = \frac{4\pi}{3} G^3 t^3 \quad (4)$$

Considerando que todos os núcleos surgem num intervalo de tempo muito pequeno e no início da transformação (saturação de sítios), obtêm-se:

$$V_V(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3} N_V G^3 t^3\right) \quad (5)$$

Onde N_V representa o número de núcleos por unidade de volume. Comparando as Equações 2 e 5, tem-se: $n = 3$ e $k = \frac{4\pi}{3} N_V G^3$.

Aplicando o mesmo raciocínio para o caso de crescimento bidimensional, têm-se:

$$A_A(t) = 1 - \exp(-\pi N_A G^2 t^2) \quad (6)$$

Neste caso, serão utilizadas as notações A_A para a fração transformada e N_A para o número de núcleos por unidade de área. Comparando as Equações 2 e 6, tem-se: $n = 2$ e $k = \pi N_A G^2$.

Embora seja utilizado em diferentes situações, este modelo faz algumas suposições a respeito da natureza da transformação: (1) reação em meio infinito, (2) distribuição aleatória dos núcleos no espaço, (3) grãos com forma similar, (4) crescimento cessa com o encontro de duas ou mais interfaces de transformação e (5) crescimento isotrópico. Quando uma determinada transformação não atende uma ou mais dessas condições, podem ser percebidos desvios da cinética modelada. São exemplos de tais situações: nucleação nos contornos de grão e nucleação em *clusters*.

3.1.2. Zona de exclusão

A ideia de uma “zona de exclusão” ou “zona livre de nucleação” nas regiões próximas às interfaces sólido-líquido não é nova na área de solidificação. Por exemplo, (SHU et al., 2011) desenvolveram um modelo analítico para explicar como a nucleação pode ser suprimida ao redor das partículas sólidas. (PRASAD et al., 2013) utilizaram o método de campo de fase para modelar uma zona livre de núcleos ao redor das regiões solidificadas.

No caso de transformações sólido-sólido, a nucleação nos contornos de grão, por exemplo, pode ser facilmente observada através de análise da microestrutura. Entretanto, quando a nucleação não atende às suposições listadas na seção 3.1.1, mas permanece uniforme, sua detecção não é trivial.

Um exemplo experimental desta situação é dado pelo estudo de (SUDBRACK et al., 2008) sobre a adição de tungstênio em uma superliga de Ni-Al-Cr. Foi evidenciado que, embora a distribuição fosse uniforme, existe uma região ou “zona de exclusão” ao redor de precipitados ricos em W. Tal conclusão apenas foi possível após o cálculo da função correlação de pares para as regiões correspondentes aos centros das regiões transformadas, conforme reproduzido nas Figuras 1a e 1b. A região onde a função é igual a zero corresponde a zonas de exclusão e os picos correspondem às distâncias de separação entre partículas com maior ocorrência. Esta função é mais detalhadamente explicada na seção 3.3.

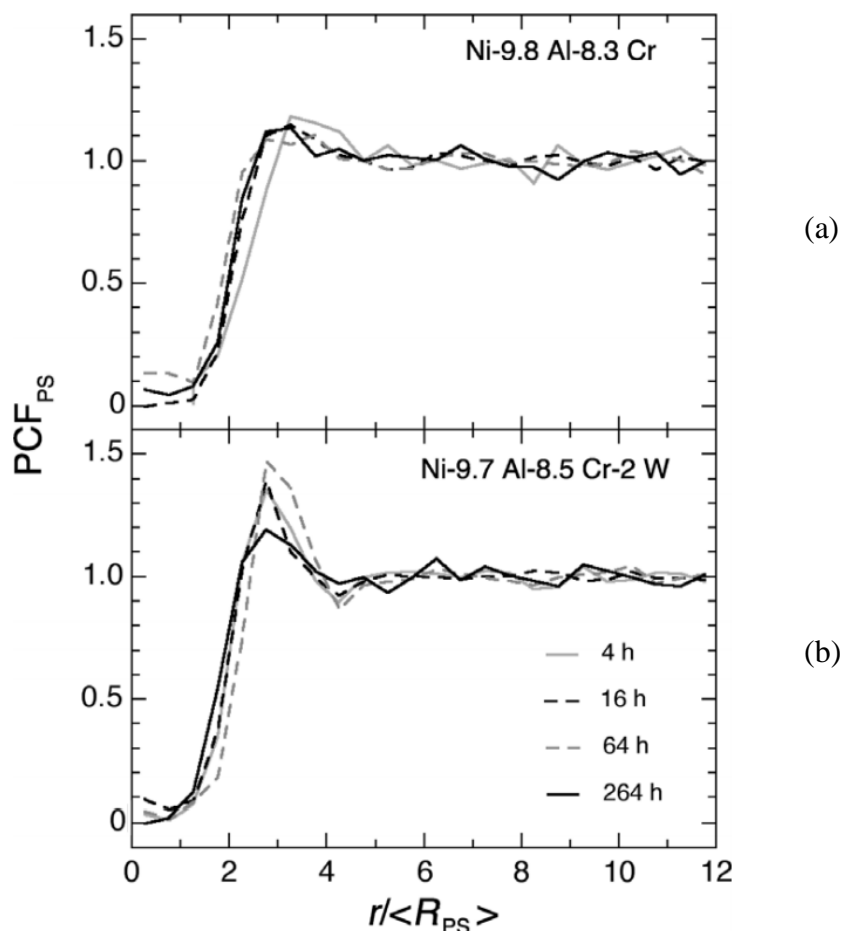


Figura 1 - Evolução temporal da função correlação de pares para a liga (a) Ni-9,8Al-8,3Cr e (b) Ni-9,7Al-8,5Cr-2,0W envelhecida a 1073K. Fonte: Adaptado de (SUDBRACK et al., 2008).

Embora não esteja claro o motivo deste fenômeno, é razoável supor que núcleos são menos propensos a aparecer em regiões vizinhas a outros núcleos devido ao empobrecimento de soluto nestas regiões. Explicando melhor: supondo uma reação de precipitação em uma liga binária A-B, por exemplo. A reação consiste na decomposição de uma fase α' supersaturada em B numa fase β rica em B e o consequente empobrecimento de α' em soluto. Logicamente, se a nova fase β é rica em B, as regiões de vizinhança de β ficarão empobrecidas de soluto tão logo quando os precipitados comecem a crescer. Desta forma, será necessário o transporte de soluto das regiões mais distantes por meio de difusão para que a reação prossiga. O surgimento de outro núcleo na vizinhança deste precipitado será, portanto, menos provável do que em outro lugar da matriz onde a supersaturação permanece alta.

Por outro lado, podem existir outras razões para a existência de uma “zona de exclusão” como, por exemplo, deformação associada com a formação dos núcleos. Entretanto, isto deve ser estudado caso a caso.

3.2. PROCESSOS DE PONTO

A nucleação pode ocorrer de diferentes maneiras no material. O modelo JMAK assume que os núcleos estão distribuídos de maneira “uniformemente aleatória” na matriz. (RIOS; VILLA, 2009) generalizaram esta metodologia introduzindo o conceito de processo de ponto de Poisson.

Em materiais metálicos, entretanto, geralmente a nucleação não segue estritamente o modelo JMAK. Por exemplo, a nucleação da ferrita em aços-carbono geralmente ocorre nos contornos de grão da austenita (MILITZER; PANDI; HAWBOLT, 1996). Por outro lado, ainda que a nucleação possa ser assumida “uniformemente aleatória” na matriz, por vezes faz-se necessário a utilização dos parâmetros ajustáveis n e k da Equação (2).

Neste trabalho serão utilizados diferentes processos de ponto para modelar a nucleação nos diferentes casos estudados, a saber: Poisson homogêneo, Matérn I, Matérn II, Sequencial, *hardcore* Strauss (CHIU et al., 2013). Tais processos, embora possuam distribuição aleatória, não apresentam independência entre os núcleos. A seguir, são descritos estes processos de ponto. Além disso, descreve-se também o caso hipotético onde os núcleos estão distribuídos periodicamente na matriz. Este caso representa uma situação-limite onde os núcleos possuem separação máxima entre si.

Note que, em todos os casos, as matrizes são consideradas como possuindo aresta ou lado unitário adimensional. Além disso, alguns dos pontos representados nas Figuras 3 – 7 podem aparentar estar na zona de exclusão de outros. Todavia, isto é apenas uma *impressão visual* devido à representação gráfica das distribuições.

3.2.1. Poisson homogêneo

Este processo é caracterizado pela independência entre os pontos. No caso homogêneo, os núcleos estão dispostos de maneira uniforme no espaço. Para uma breve

definição matemática no espaço \mathbf{R}^3 , considere uma região B limitada, aberta ou fechada (ou mais precisamente, Borel mensurável) do plano. Seja $N(B)$ o número aleatório de pontos de N nesta região. Se os pontos pertencem a um processo de ponto de Poisson homogêneo com intensidade λ (neste caso, λ é o número de núcleos por unidade de volume), então a probabilidade de n pontos existirem em B é dada por:

$$P\{N(B) = n\} = \frac{(\lambda|B|)^n}{n!} \exp(-\lambda|B|) \quad (7)$$

Onde $|B|$ é a área da região B .

É apresentada na Figura 2 uma realização deste processo de ponto para os casos 2D e 3D.

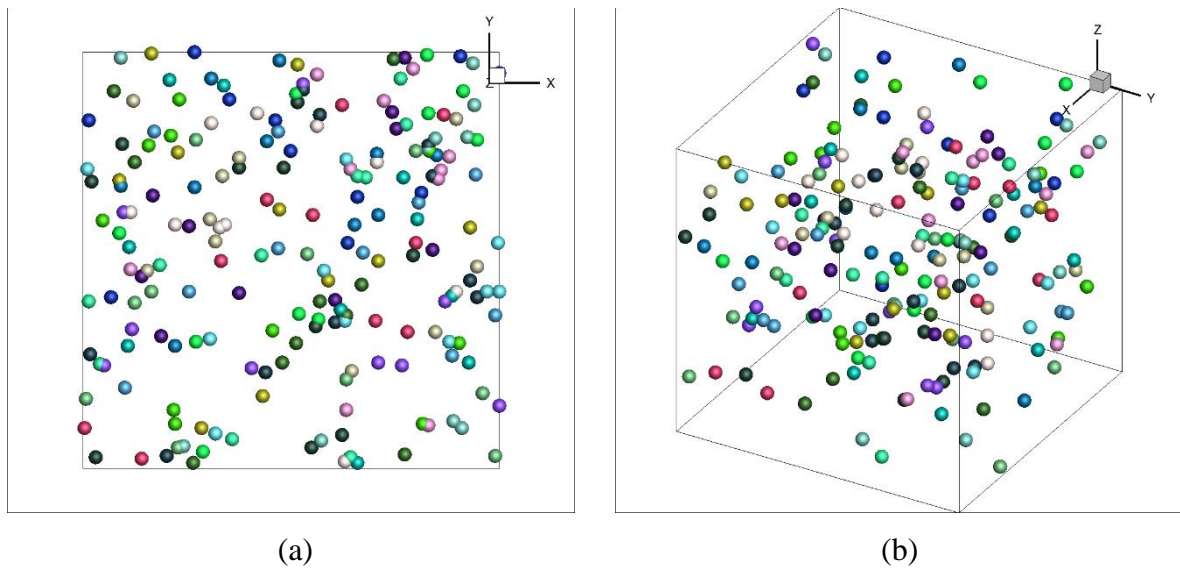


Figura 2 – Distribuição de pontos pelo processo de Poisson homogêneo com intensidade $\lambda = 200$ para o caso (a) 2D em uma matriz quadrada de lado $l = 1$ u e (b) 3D em uma matriz cúbica de aresta $a = 1$ u. Fonte: Adaptado de (BADDELEY; RUBAK; TURNER, 2016).

3.2.2. Matérn I

Seja Φ um processo de ponto de Poisson homogêneo com intensidade λ . Um ponto $x \in \Phi$ é excluído se existe outro ponto $y \in \Phi$ com $d(x, y) \leq R$, com $R > 0$ fixado. (Onde $d(x, y)$ é a distância entre x and y). Note que, se $d(x, y) \leq R$, ambos x e y são excluídos.

O processo de exclusão destes pontos é chamado *thinning* ou “refinamento”. Um exemplo de realização do processo Matérn I é apresentado na Figura 3. Somente o caso 2D é apresentado visto ser este o único relevante para o presente trabalho.

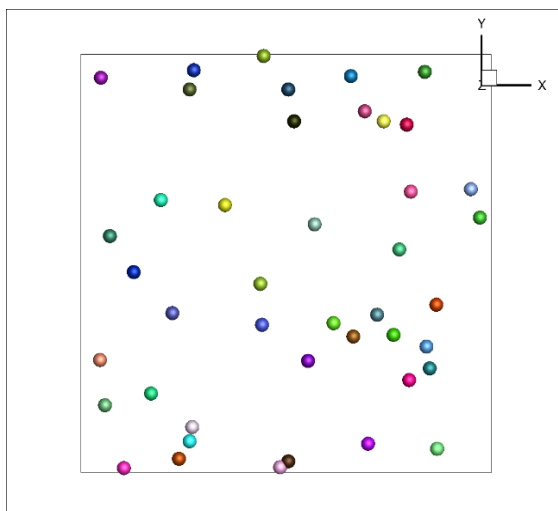


Figura 3 – Distribuição de pontos pelo processo Matérn I com $R = 0,05 u$ a partir de um processo Poisson homogêneo com intensidade $\lambda = 200$ para o caso 2D em uma matriz de lado $l = 1 u$. Fonte: Adaptado de (BADDELEY; RUBAK; TURNER, 2016).

3.2.3. Matérn II

Seja Φ um processo de ponto de Poisson homogêneo com intensidade λ . Uma *marca* aleatória $m(x)$ é associada a cada ponto x de Φ independentemente dos demais pontos. Um ponto x de Φ com uma marca $m(x)$ é removido se existe outro ponto $y \in \Phi$ tal que $d(x, y) < R$ e $m(y) < m(x)$. A diferença, portanto, entre o processo Matérn I e Matérn II é que, enquanto no primeiro todos os pontos na zona de exclusão são eliminados, no segundo, o ponto cuja marca é a menor permanece. Novamente, a etapa de exclusão destes pontos é chamada *thinning* ou “refinamento”. Na Figura 4 é apresentado um exemplo de realização do processo Matérn II. Somente o caso 2D é apresentado visto ser este o único relevante para o presente trabalho.

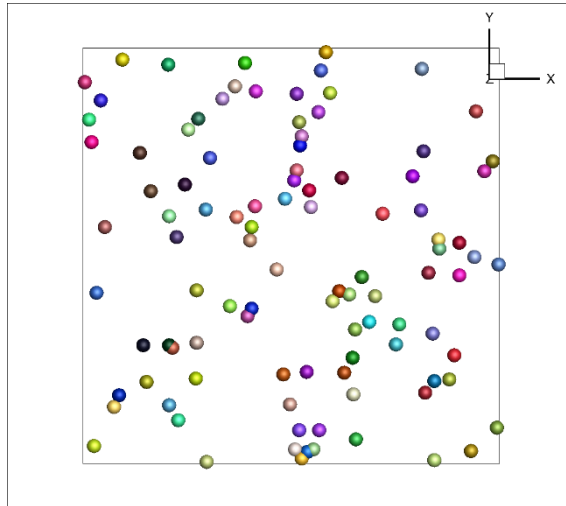


Figura 4 – Distribuição de pontos pelo processo Matérn II com $R = 0,05 u$ a partir de um processo Poisson homogêneo com intensidade $\lambda = 200$ para o caso 2D em uma matriz de lado $l = 1 u$. Fonte: Adaptado de (BADDELEY; RUBAK; TURNER, 2016).

3.2.4. Sequencial

Esse processo também é conhecido como *Simple Sequential Inhibition*. Os pontos são gerados sequencialmente de acordo com a seguinte regra: cada novo ponto, por exemplo, x , é gerado uniformemente na matriz e independentemente dos pontos $\{y_i\}$ preexistentes, se $d(x, y_i) > R$ para todo y_i , então x é mantido, caso contrário é excluído. Esse processo é repetido até se atingir o número de pontos desejado ou a não haver mais espaço disponível para novos pontos. Este estado é chamado “saturado” neste trabalho. Na Figura 5 é apresentada uma realização do processo Sequencial em 2D e na Figura 6 uma realização em 3D.

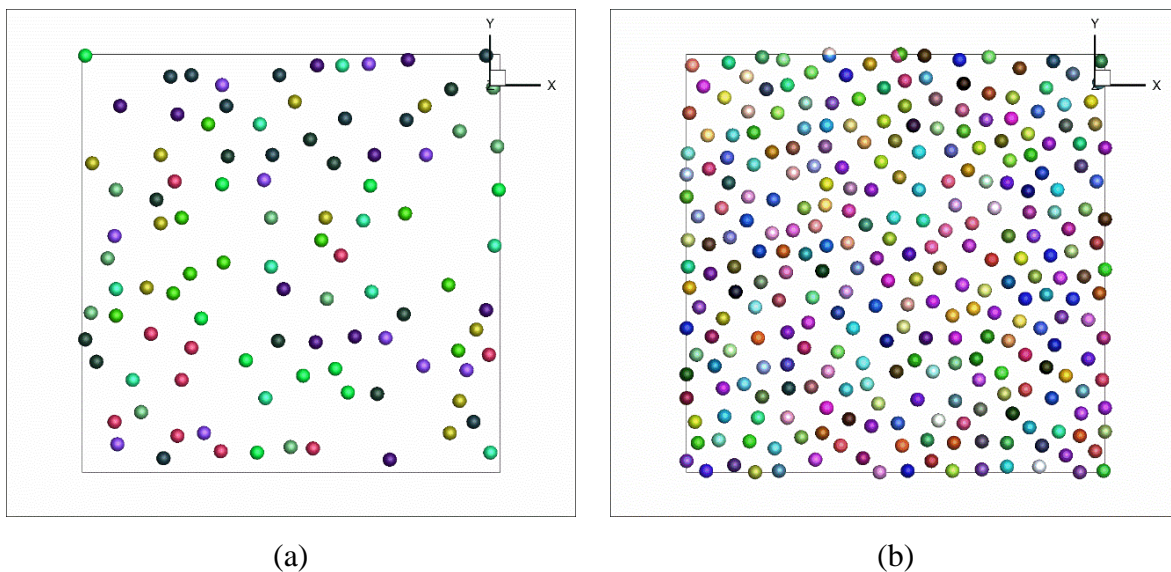


Figura 5 – Distribuição de pontos pelo processo Sequencial com $R = 0,05 u$ para o caso 2D em uma matriz quadrada de lado $l = 1 u$ com intensidade (a) $\lambda = 100$ e (b) $\lambda = 280$ (caso “saturado”). Fonte: Adaptado de (BADDELEY; RUBAK; TURNER, 2016).

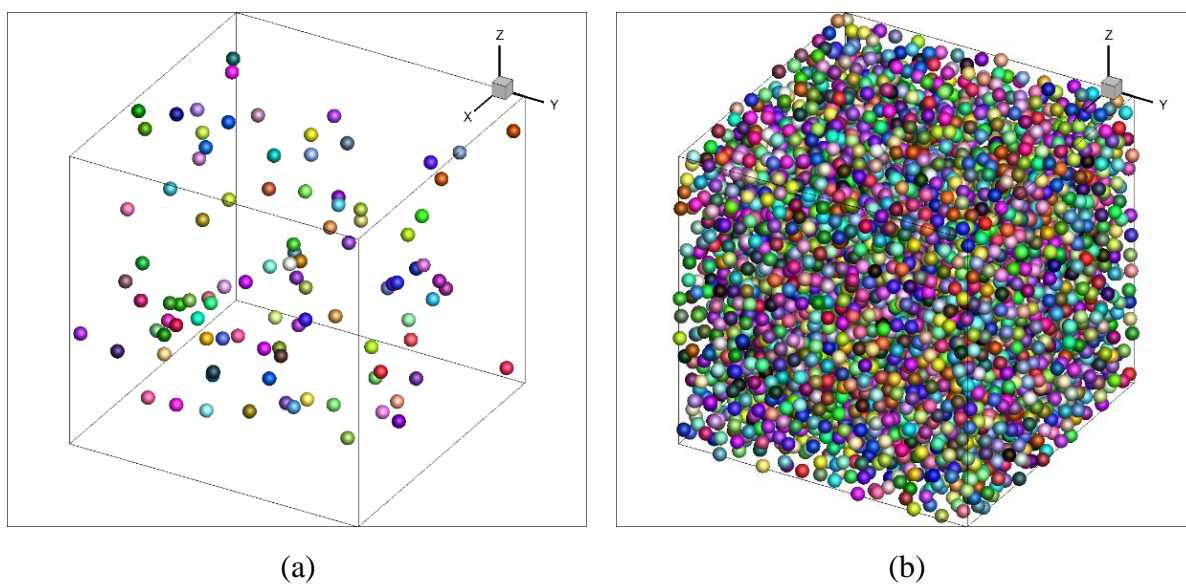


Figura 6 – Distribuição de pontos pelo processo Sequencial com $R = 0,05 u$ para o caso 3D em uma matriz cúbica de aresta $a = 1 u$ com intensidade (a) $\lambda = 100$ e (b) $\lambda = 5346$ (caso “saturado”). Fonte: Adaptado de (BADDELEY; RUBAK; TURNER, 2016).

3.2.5. Strauss

O processo de ponto Strauss faz parte de certa classe de processos de ponto que levam em conta interações entre os pontos. Tais processos são usualmente especificados por uma densidade $\pi(x)$ com relação a um processo de Poisson homogêneo. Aqui x é o processo de ponto como um todo. O processo de ponto Strauss é definido pelo raio de interação R e pelos parâmetros β e γ . Onde β e γ são os fatores que cada par de ponto separados por uma distância menor que R contribuem para a densidade de probabilidade e para a densidade da distribuição, respectivamente. Em outras palavras, têm-se a densidade na forma geral: $\pi(x) = \alpha \beta^{n(x)} \gamma^{t(x)}$ com $\beta > 0$, $\gamma \in (0, 1)$, $n(x)$ é o número de pontos e $t(x)$ é o número de pares de pontos distintos separados por uma distância menor que R ; α é uma constante normalizadora. O caso $\gamma = 1$ corresponde ao processo de ponto de Poisson com intensidade β ; o caso $\gamma = 0$ corresponde a situação em que não há pontos separados por uma distância menor que R (*hardcore*), ou seja, há uma zona de exclusão, caso de interesse para o presente trabalho; para valores $0 < \gamma < 1$ o processo exhibe uma *probabilidade* de existirem pontos na região do raio de interação.

Na Figura 7 é apresentada uma realização do processo *hardcore Strauss* para 2D, situação de relevância para este trabalho.

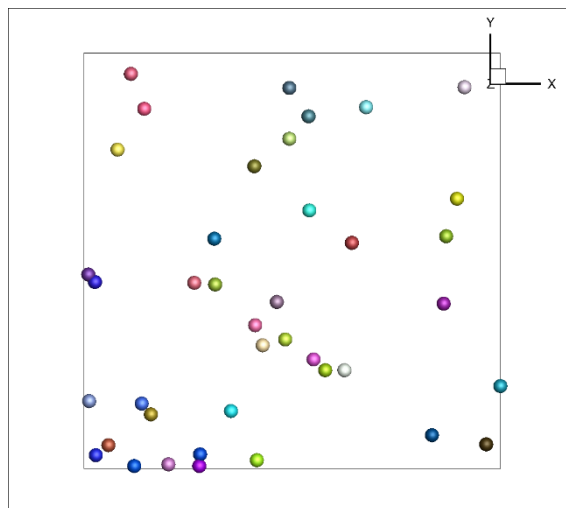


Figura 7 – Distribuição de pontos pelo processo hardcore Strauss com $R = 0,05 u$ para o caso 2D em uma matriz quadrada de lado $l = 1 u$ com intensidade $\beta = 200$. Fonte: Adaptado de (BADDELEY; RUBAK; TURNER, 2016).

3.2.6. Distribuição periódica

Neste caso, os pontos estão distribuídos uniformemente (periodicamente) na matriz, conforme apresentado na Figura 8, isto é, os pontos estão organizados de tal forma que a distância entre dois vizinhos é a mesma em todas as direções.

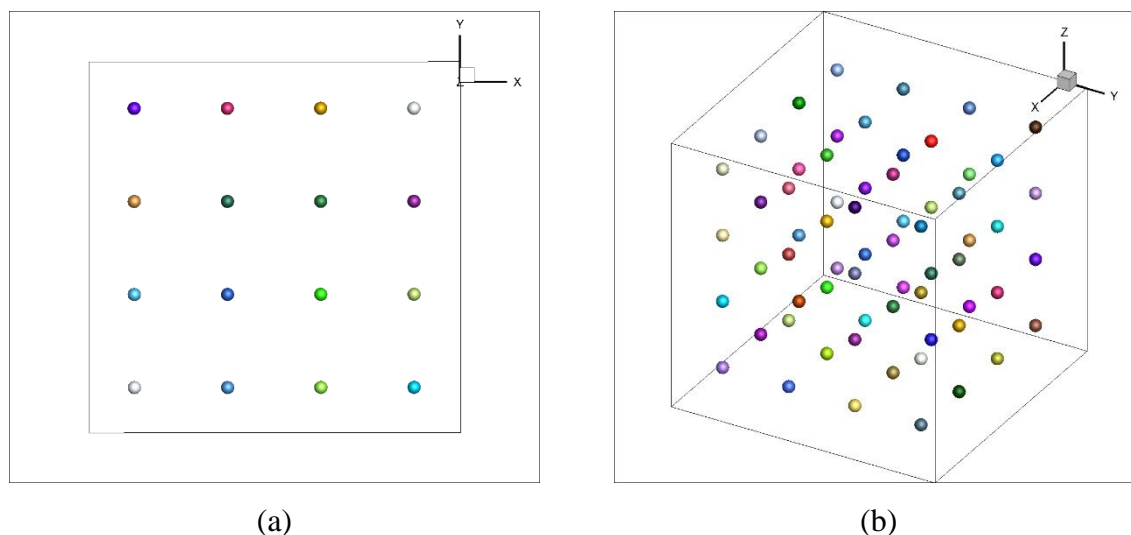


Figura 8 – Distribuição periódica de (a) 16 pontos para o caso 2D em uma matriz quadrada de lado $l = 1 u$ e (b) 64 pontos para o caso 3D em uma matriz cúbica de aresta $a = 1 u$. Fonte: Adaptado de (BADDELEY; RUBAK; TURNER, 2016).

Um tratamento mais detalhado sobre processos de ponto pode ser encontrado nas referências (LIESHOUT, VAN, 2000; SCHABENBERGER; GOTWAY, 2004; CHIU et al., 2013; BADDELEY; RUBAK; TURNER, 2016).

3.3. DESCRITORES DA NUCLEAÇÃO

3.3.1. Função Distribuição de Vizinho Mais Próximo

A função de distribuição de vizinho mais próximo, $G(r)$, (*nearest neighbour distance distribution function*) é a distribuição acumulada da distância de um ponto x aleatório para o ponto y mais próximo (BOGOMOLNY; GIRAUD; SCHMIT, 2002). Em geral, é utilizada como referência a equação analítica de G para o processo de ponto de Poisson:

$$G(r) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3} N_V r^3\right) \quad (8)$$

para o caso 3D, onde r representa a distância entre os pontos, e:

$$G(r) = 1 - \exp(-\pi N_A r^2) \quad (9)$$

para o caso 2D.

Esta função é especialmente para a detecção de agrupamento (*clustering*) ou ordenamento dos pontos.

3.3.2. Função Correlação de Pares

A função correlação de pares (*pair correlation function*) pode ser definida como a razão a densidade de núcleos numa casca esférica de raio interno r e espessura dr a partir de um ponto de referência e a densidade de núcleos total.

Dessa forma, para o caso 3D:

$$g(r) = \frac{N_v(r)}{N_v} \quad (10)$$

E, para o caso 2D:

$$g(r) = \frac{N_A(r)}{N_A} \quad (11)$$

Para a distribuição de Poisson, $g(r) = 1$. Se $g(r) > 1$ deve haver uma concentração de pontos separados pela distância r . Por outro lado, $g(r) < 1$ indica uma concentração baixa de pontos separados por r . Mais informações podem ser encontradas nas referências (STOYAN; STOYAN, 1994; SUDBRACK et al., 2008).

3.4. DESCRITORES MICROESTRUTURAIS

3.4.1. Contiguidade

A contiguidade é uma relação entre a fração de área de interface entre grãos da mesma fase por unidade de volume e a fração de interface total por unidade de volume (VANDERMEER, 2005). Para o caso 3D, a contiguidade pode ser definida como:

$$C_{\beta} = \frac{2S_V^{\beta\beta}}{2S_V^{\beta\beta} + S_V^{\alpha\beta}} \quad (12)$$

Onde $S_V^{\beta\beta}$ representa a fração de área de contornos de grão por unidade de volume e $S_V^{\alpha\beta}$ a fração de área interfacial interfásica por unidade de volume.

Para o caso 2D, torna-se:

$$C_{\beta} = \frac{2L_A^{\beta\beta}}{2L_A^{\beta\beta} + L_A^{\alpha\beta}} \quad (13)$$

Onde $L_A^{\beta\beta}$ representa a fração de comprimento de contornos de grão por unidade de área e $L_A^{\alpha\beta}$ a fração de comprimento de interfaces interfásicas por unidade de área.

Este parâmetro permite mensurar o *impingement* dos grãos no interior da matriz. De acordo com (VANDERMEER, 2005), a contiguidade detecta desvios da aleatoriedade causados pela nucleação. Por exemplo, tomando como referência a contiguidade medida para o processo de ponto de Poisson: valores de contiguidade ficarem “acima” da curva obtida para Poisson são um indício que os núcleos estão agrupados; valores “abaixo” indicam separação entre os núcleos.

3.4.2. Caminho Microestrutural

O caminho microestrutural é a densidade da área (comprimento) interfacial por unidade de volume (área) em função da fração transformada (GOKHALE; DEHOFF, 1985; VANDERMEER, 2005). De acordo com (DEHOFF, 1986), toda transformação percorre um caminho único no espaço. Este parâmetro tem sido amplamente utilizado para a caracterização de diferentes tipos de transformações.

Para nucleação com processo de ponto de Poisson homogêneo e saturação de sítios em 3D, (RIOS; VILLA, 2009) demonstraram que o caminho microestrutural pode ser escrito como:

$$S_V^{\alpha\beta}(V_V) = (36\pi N_V)^{\frac{1}{3}}(1 - V_V) \left(\ln \frac{1}{1 - V_V} \right)^{2/3} \quad (14)$$

Seguindo esta metodologia para o caso 2D, a expressão para o caminho microestrutural torna-se:

$$L_A^{\alpha\beta}(A_A) = (4\pi N_A)^{\frac{1}{2}}(1 - A_A) \left(\ln \frac{1}{1 - A_A} \right)^{1/2} \quad (15)$$

3.4.3. Função Correlação de Dois Pontos e Função Correção

A função correlação de n -pontos é definida como (TORQUATO, 2002):

$$C_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) = \left\langle \prod_{i=1}^n u(\vec{r}_i, t) \right\rangle \quad (16)$$

Onde os colchetes angulares significam a média do número de medições realizadas. A função $u(\vec{r}_i, t)$ é definida, de acordo com (SEKIMOTO, 1986), o campo de fase das regiões transformadas e não transformadas, considerando a posição \vec{r} e o tempo t .

$$u(\vec{r}_v, t) = \begin{cases} 0, & \text{se a região está transformada} \\ 1, & \text{se a região não está transformada} \end{cases} \quad (17)$$

Seguindo esta definição, tem-se que a função correlação de um ponto para 3D é dada por:

$$C_1(t) = 1 - V_v(t) \quad (18)$$

E, analogamente para 2D:

$$C_1(t) = 1 - A_A(t) \quad (19)$$

A função correlação de dois pontos, por outro lado, depende da distribuição das regiões transformadas. Considerando saturação de sítios e crescimento isotrópico, tem-se em 3D (RICKMAN; BARMAK, 2017):

$$C_2(r, t) = [1 - V_v(t)]^2 \exp\left[\frac{4}{3} \pi N_v G^3 t^3 \gamma_3(s)\right] \quad (20)$$

Onde $s = r/2Gt$ e γ representa a função correção. Para 2D, a função correlação de dois pontos é dada por (RICKMAN; BARMAK, 2017):

$$C_2(r, t) = [1 - A_A(t)]^2 \exp[\pi N_A G^2 t^2 \gamma_2(s)] \quad (21)$$

Para uma distribuição homogênea de Poisson em uma dimensão d :

$$\gamma_d(s) = I_{1-s^2} \left(\frac{d+1}{2}, \frac{1}{2} \right) \Theta(1-s) \quad (22)$$

Onde I denota a função β incompleta regularizada e Θ é a função teta de Heaviside. Por outro lado, (RICKMAN; BARMAK, 2017) demonstraram que a função correção em 3D pode ser calculada pela Equação 23:

$$C_2(r, t) = [1 - V_v(t)]^{2-\gamma_3(s)} \quad (23)$$

E, para 2D:

$$C_2(r, t) = [1 - A_A(t)]^{2-\gamma_2(s)} \quad (24)$$

4. METODOLOGIA

Esta dissertação trata do modelamento computacional de transformações de fase em que há uma zona de exclusão ao redor dos núcleos, baseando-se na metodologia da Cinética Formal, amplamente utilizada na literatura.

O modelamento da nucleação foi feito de duas maneiras: em 2D foi utilizado o *software*: R-Studio (mais especificamente o pacote SPATSTAT (BADDELEY; RUBAK; TURNER, 2016)); em 3D foi desenvolvido um código computacional de forma a reproduzir o processo de ponto.

Para a simulação do crescimento e cálculo dos parâmetros e descritores microestruturais foi utilizado um código computacional escrito em linguagem Fortran 2003, paralelizado por diretivas OpenMP em IDE Microsoft Visual Studio 2012®. A análise dos resultados foi realizada com os *softwares* Wolfram Mathematica 11® e Tecplot 360™. Todos os resultados apresentados nesta dissertação, exceto as representações gráficas das microestruturas, são a média calculada a partir dos resultados de 50 simulações. Além disso, os resultados obtidos foram normalizados de forma a ser possível a comparação entre transformações com diferentes densidades de núcleos. Dessa forma, os eixos dos gráficos indicam a normalização utilizada em cada caso. Além disso, não foi adotada nenhuma dimensionalização dos resultados obtidos, sendo apresentados, portanto, resultados adimensionais.

4.1. SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE PONTO

A posição inicial dos núcleos foi simulada a partir de algoritmos de processos de ponto. As simulações dos processos Matérn I, Matérn II, *hardcore* Strauss e Inibição Sequencial Simples em 2D foram realizados através do pacote SPATSTAT (BADDELEY; RUBAK; TURNER, 2016) disponível no *software* R-Studio. Para a realização do processo de ponto Inibição Sequencial Simples em 3D foi desenvolvido um código computacional em linguagem Fortran 2003 a partir do procedimento apresentado na seção 3.2.4.

4.2. METODOLOGIA DO CONE CAUSAL

Neste trabalho, optou-se pelo método do cone causal (CAHN, 1996; RIOS; VILLA, 2013a) para a simulação do crescimento das regiões transformadas. Este método tem sido amplamente utilizado no modelamento de diversos tipos de transformações de fase por nucleação e crescimento no Núcleo de Modelamento Microestrutural da UFF, como, por exemplo: recristalização em aço (CARREIRO et al., 2013), transformações sequenciais e simultâneas (ALVES; ASSIS; RIOS, 2017; ALVES; VILLA; RIOS, 2017).

O método do cone causal é ilustrado na Figura 9 para uma transformação com saturação de sítios. É mostrado na Figura 9a um ponto “ x ” dentro da bola de raio $R = Gt$ centrada em “ x ” (linha sólida). A bola representada na Figura 9a é o cone causal do ponto “ x ” no tempo t . A expressão “cone causal” é usada por que, quando considerada a dimensão temporal, tem-se um “cone” 4D que possui a bola da Figura 9 como “base” e o tempo como a “altura”. Sempre que um núcleo é “capturado” por esse cone, o ponto “ x ” se transforma. A bola na Figura 9a não contém núcleos. Portanto, nenhuma região em crescimento pode ultrapassar “ x ” dentro do tempo t . Como resultado, “ x ” permanece não transformado. Em contraste, na Figura 9b é mostrada uma bola idêntica, mas contendo um núcleo. Em um momento específico, t , a nova região originada no núcleo (linha tracejada) contida na bola pode crescer e atingir um raio $R = Gt$. Essa bola de região transformada ultrapassa e transforma o ponto “ x ”. Em resumo, para transformar o ponto “ x ”, pelo menos um núcleo deve estar presente na bola centralizada em “ x ”. Obviamente, esta bola pode conter mais de um núcleo no tempo t .

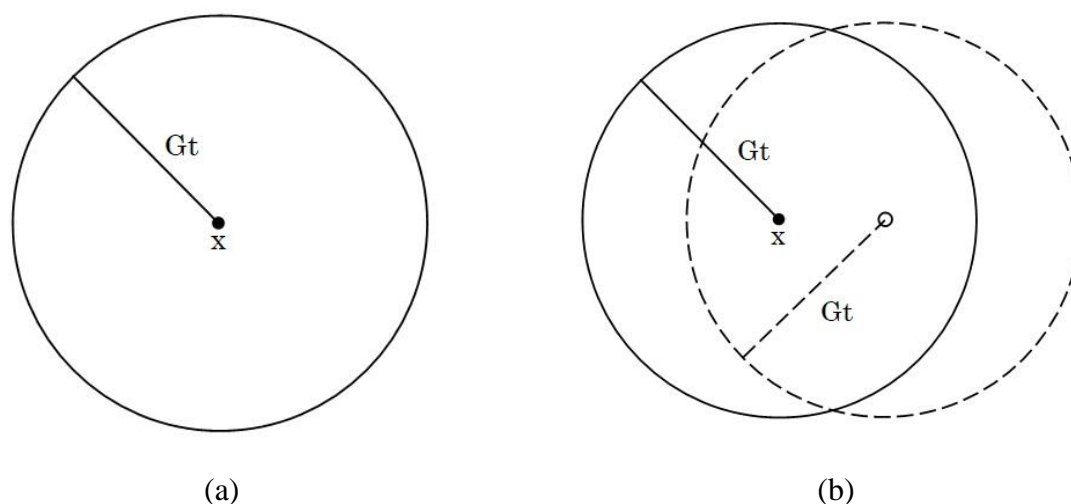


Figura 9 – (a) O ponto “x” é o centro de uma bola de raio $R = Gt$ (linha sólida). Essa bola é chamada de cone causal de “x”. Como nenhum núcleo está dentro desta bola, “x” permanece não transformado. (b) A bola centrada em “x” possui um núcleo em seu interior, logo este ponto será transformado.

4.3. MODELO COMPUTACIONAL

O código computacional utilizado nesta dissertação foi desenvolvido a partir de um algoritmo anteriormente utilizado no Núcleo de Modelamento Microestrutural da UFF (ASSIS, 2010). O código foi totalmente reescrito, otimizado e novas rotinas foram adicionadas.

O novo código foi desenvolvido adotando programação estruturada. Na Figura 10 é apresentado um fluxograma esquemático deste código.

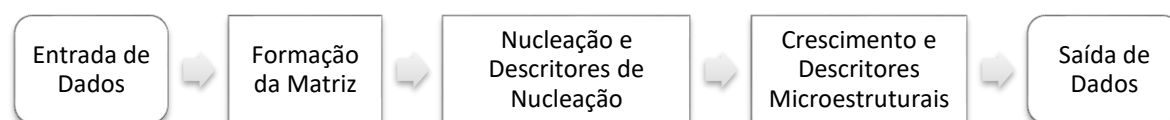


Figura 10 – Fluxograma esquemático do código computacional empregado.

A primeira etapa do código, apresentado no fluxograma da Figura 10, consiste na Entrada de Dados. Nesta etapa são definidas as condições de simulação, como, por exemplo: tamanho da matriz, número de núcleos, processo de nucleação, velocidade de crescimento etc.

A segunda etapa consiste na formação do domínio computacional para a simulação da nucleação e crescimento, ou seja, a matriz inicial em que ocorre a transformação de fase. Nos casos desta dissertação, transformações do tipo $\alpha \rightarrow \beta$, a matriz inicial é formada apenas por células da fase mãe.

A terceira etapa é onde ocorre o processo de Nucleação, ou o surgimento dos núcleos da fase produto. Nos casos estudados nesta dissertação, foram utilizados os processos de ponto descritos na seção 3.2, conforme metodologia apresentada na seção 4.1. Outro ponto importante de se destacar é que, em todos os casos, foi considerado que o surgimento dos núcleos ocorre num mesmo instante de tempo no início da reação, ou seja, a nucleação se dá por saturação de sítios. Após a nucleação, são calculados os descritores de nucleação apresentados na seção 3.3.

Após o surgimento dos núcleos, inicia-se a etapa de crescimento pelo método do cone causal, apresentado na seção 4.2. Foram adotadas condições de contorno periódicas de modo a se emular uma matriz infinita. Dadas estas condições, um grão em crescimento, ao tocar uma das extremidades da matriz, continua a crescer a partir da extremidade oposta. Durante e após o crescimento, são calculados os descritores microestruturais apresentados na seção 3.4.

A última etapa é a impressão dos arquivos de resultado da simulação, como os descritores de nucleação e microestruturais, e de representação gráfica da microestrutura. Estes arquivos foram posteriormente tratados utilizando os *softwares* Wolfram Mathematica 11® e Tecplot 360™ de forma a se obter as imagens e gráficos apresentados nesta dissertação.

4.4. FATOR DE CORREÇÃO PARA L_A E S_V SIMULADOS

Conforme demonstrado por (ALVES, 2019), o volume de uma forma geométrica simulada por cone causal em uma matriz composta por um número finito de células cúbicas é equivalente ao volume analítico da mesma forma geométrica. O mesmo não acontece com a área e o comprimento interfacial. Isto acontece por que a superfície simulada computacionalmente é composta por células cúbicas e, portanto, irregular. Desta forma, a área superficial simulada seja maior que a área superficial analítica. (ALVES, 2019) propôs um fator de correção $C = 1,5$ para o caso de crescimento isotrópico em 3D. Este fator foi adotado

neste trabalho para o caso 3D. No caso 2D, esta metodologia foi seguida de forma que se obteve um fator de correção $C = 1,42$.

4.5. CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO PARA NUCLEAÇÃO PERIÓDICA

A seguir são apresentadas as equações utilizadas para o modelamento analítico da cinética de transformação com nucleação periódica, conforme apresentado nas Figuras 7a e 7b. Supõe-se que a matriz de transformação é quadrada para o caso 2D e cúbica para o caso 3D e a transformação ocorre por saturação de sítios.

a) Caso 2D:

Neste caso, a transformação é equivalente a um círculo crescendo a partir do centro de um quadrado de lado l . O processo pode ser dividido em duas etapas, conforme Figuras 11a e 11b.

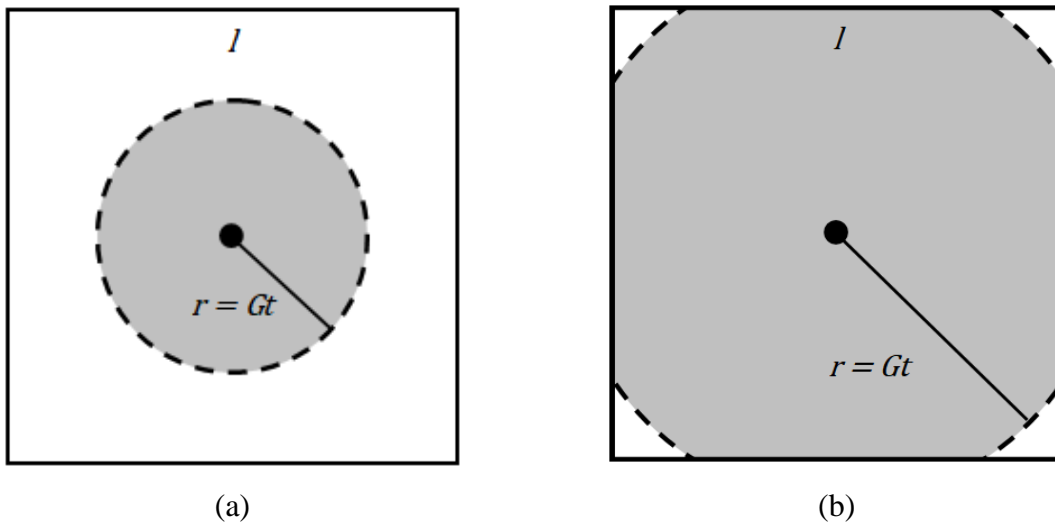


Figura 11 – Representação do crescimento em 2D a partir de nucleação periódica. (a) Etapa 1: $0 \leq r \leq l/2$ e (b) Etapa 2: $l/2 < r \leq (\sqrt{2})/2 l$.

A fração de área transformada, correspondente a área do círculo no interior do quadrado, para a etapa 1 pode ser escrita como:

$$A_A = \frac{\pi r^2}{l^2} \quad (25)$$

Onde r representa o raio do círculo. Como $r = Gt$, considerando uma transformação com densidade N_A núcleos por unidade de área, tem-se:

$$A_A(t) = N_A \pi G^2 t^2 \quad (26)$$

Válida para $0 \leq t \leq \frac{1}{2G} \sqrt{\frac{1}{N_A}}$. Para a etapa 2, a área do círculo fora do quadrado, A_{FQ} ,

deve ser descontada, logo:

$$A_A = \frac{\pi r^2 - A_{FQ}}{l^2} \quad (27)$$

A_{FQ} corresponde à área dos quatro semicírculos necessários para formar um círculo completo na Figura 11b. Daí:

$$A_A = \frac{\pi r^2 - 2r^2 \left[\sin^{-1} \left(\frac{2l}{r^2} \sqrt{r^2 - l^2} \right) - \frac{2l}{r^2} \sqrt{r^2 - l^2} \right]}{l^2} \quad (28)$$

Novamente, como $r = Gt$ e considerando uma transformação com densidade N_A núcleos por unidade de área, tem-se:

$$A_A(t) = N_A G^2 t^2 \left\{ \pi - 2 \left[\sin^{-1} \left(2 \sqrt{\frac{1}{N_A G^2 t^2} - \frac{1}{N_A^2 G^4 t^4}} \right) - 2 \sqrt{\frac{1}{N_A G^2 t^2} - \frac{1}{N_A^2 G^4 t^4}} \right] \right\} \quad (29)$$

Válida para $\frac{1}{2G} \sqrt{\frac{1}{N_A}} < t \leq \frac{\sqrt{2}}{2G} \sqrt{\frac{1}{N_A}}$.

A fração de comprimento de interface interfásica por unidade de área em função do tempo é:

$$L_A^{\alpha\beta}(t) = 2N_A\pi Gt, \text{ para } 0 \leq t \leq \frac{1}{2G}\sqrt{\frac{1}{N_A}}. \quad (30)$$

$$\text{E, para } \frac{1}{2G}\sqrt{\frac{1}{N_A}} < t \leq \frac{\sqrt{2}}{2G}\sqrt{\frac{1}{N_A}}:$$

$$L_A^{\alpha\beta}(t) = 4N_A Gt \left(\frac{\pi}{2} - \left[\sin^{-1} \left(\sqrt{\frac{1}{N_A G^2 t^2} - \frac{1}{4N_A^2 G^4 t^4}} \right) \right] \right) \quad (31)$$

A fração de comprimento de interface entre grãos da mesma fase por unidade de área em função do tempo, para $\frac{1}{2G}\sqrt{\frac{1}{N_A}} < t \leq \frac{\sqrt{2}}{2G}\sqrt{\frac{1}{N_A}}$, é:

$$L_A^{\beta\beta}(t) = 8N_A \sqrt{G^2 t^2 - \frac{1}{4N_A}} \quad (32)$$

Obs.: Para $t \leq \frac{1}{2G}\sqrt{\frac{1}{N_A}}$, $L_A^{\beta\beta}(t) = 0$.

b) Caso 3D:

Analogamente ao caso 2D, a transformação é equivalente a uma esfera crescendo a partir do centro de um cubo de aresta l . O processo pode ser dividido em duas etapas, conforme Figuras 12a e 12b.

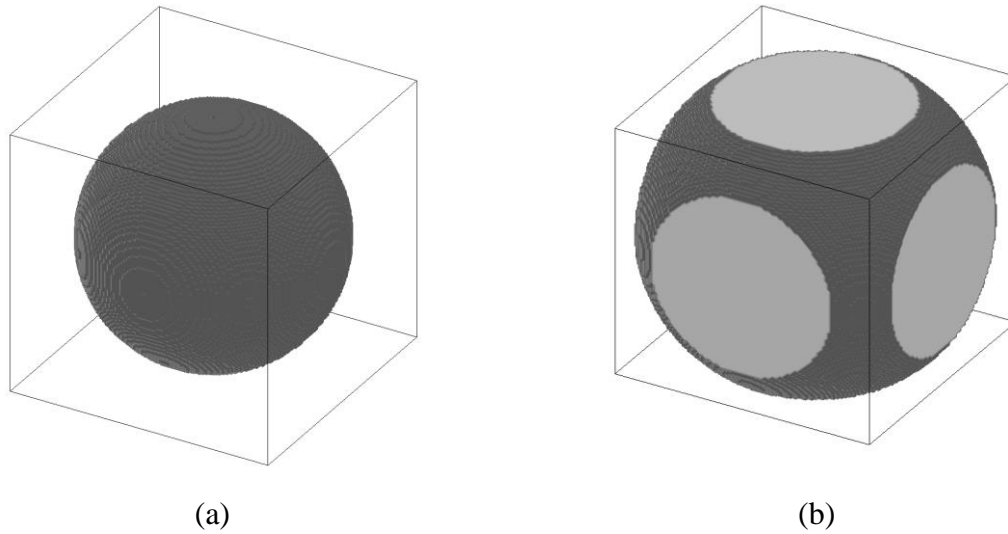


Figura 12 – Representação do crescimento em 3D a partir de nucleação periódica. (a) Etapa 1: $0 \leq r \leq l/2$ e (b) Etapa 2: $l/2 < r \leq (l\sqrt{3})/2$.

A fração de volume transformado correspondente ao volume do círculo contido no interior do quadrado. Para a etapa 1, pode ser escrito como:

$$V_V = \frac{4\pi r^3}{3l^3} \quad (33)$$

Onde r representa o raio da esfera. Como $r = Gt$, considerando uma transformação com densidade N_V núcleos por unidade de volume, tem-se:

$$V_V = \frac{4N_V\pi G^3 t^3}{3} \quad (34)$$

Válida para $0 \leq t \leq \frac{1}{2G} \sqrt{\frac{1}{N_V}}$. Para a etapa 2, o volume da esfera fora do cubo, V_{FC} ,

deve ser descontada, logo:

$$V_V = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 - V_{FC}}{l^3} \quad (35)$$

V_{FC} corresponde ao volume das quatro semiesferas faltando na Figura 12b. Daí:

$$V_V = \frac{4/3 \pi r^3 - 2\pi \left(r - \frac{1}{2}\right)^2 \left(2r + \frac{1}{2}\right)}{l^3} \quad (36)$$

Novamente, como $r = Gt$ e considerando uma transformação com densidade N_V núcleos por unidade de volume, têm-se:

$$V_V(t) = \frac{4}{3} \pi N_V r^3 - 2\pi N_V \left(Gt - \frac{1}{2}\right)^2 \left(2Gt + \frac{1}{2}\right) \quad (37)$$

Válida para $t > \frac{1}{2G} \sqrt{\frac{1}{N_V}}$.

A fração de área de interface interfásica por unidade de volume em função do tempo é:

$$S_V^{\alpha\beta}(t) = 4N_V \pi G t^2, \text{ para } 0 \leq t \leq \frac{1}{2G} \sqrt{\frac{1}{N_V}}. \quad (38)$$

E, para $t > \frac{1}{2G} \sqrt{\frac{1}{N_V}}$:

$$S_V^{\alpha\beta}(t) = 4\pi N_V G t^2 - 12\pi N_V \left(Gt^2 - \frac{1}{4}\right)^{3/2} \quad (39)$$

A fração de área de interface entre grãos da mesma fase por unidade de volume em função do tempo, para $0 \leq t \leq \frac{1}{2G} \sqrt{\frac{1}{N_V}}$, é:

$$S_V^{\beta\beta}(t) = 6\pi N_V \left(G^2 t^2 - \frac{1}{4} \right) \quad (40)$$

Obs.: Para $t \leq \frac{1}{2G} \sqrt{\frac{1}{N_V}}$, $S_V^{\beta\beta}(t) = 0$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir das simulações realizadas e as discussões pertinentes. Na seção 5.1 são estudadas transformações de fase em 2D nucleadas pelos processos de ponto listados na seção 3.2. A partir daí, na seção 5.2, o processo de Inibição Sequencial Simples é estudado mais profundamente em 2D e, na seção 5.3, em 3D. Este método foi escolhido pela maior facilidade de aplicação e flexibilidade demonstrada.

5.1. EFEITO DE UMA ZONA DE EXCLUSÃO AO REDOR DOS NÚCLEOS EM TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM 2D.

Nesta seção são estudadas as transformações de fase nucleadas pelos processos de ponto apresentados na seção 3.2. O objetivo aqui é comparar os diferentes processos de ponto de forma a entender suas características e diferenças. Conforme discutido anteriormente e evidenciado na Tabela 1, o número total de pontos ao final de cada processo de ponto é diferente devido a como é feita a zona de exclusão de cada processo. Como a comparação da quantidade de núcleos não é o objetivo deste trabalho os resultados apresentados foram normalizados. Outro fator que pode interferir na transformação de fase é o raio de exclusão. Intuitivamente, um raio de exclusão pequeno significa menor correlação entre as posições dos núcleos, tornando o comportamento da transformação próximo à nucleação por Poisson. Por

outro lado, um raio de exclusão grande pode ser irrealístico. Dessa forma, optou-se por utilizar nesta dissertação raio de exclusão igual a 5% do comprimento do lado da matriz.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados para a simulação dos processos de ponto em 2D.

Processo de Ponto	Intensidade Poisson (λ)	Nº de núcleos médio (N)	Raio de exclusão (R)
Matérn I		45	
Matérn II	200	100	5% do comprimento
<i>Hardcore Strauss</i>		87	do lado da matriz
Sequencial (saturado)	-	260	

5.1.1. Nucleação e microestrutura final

Nas Figuras 13a-17a são apresentados os processos de ponto simulados em 2D. O tamanho dos pontos foi exagerado para melhor visualização e sua correspondente zona de exclusão foi representada pela área cinza. Nas Figuras 13b-17b é apresentada a microestrutura final ampliada de forma que cada uma possua *aparentemente* o mesmo número de grãos por unidade de área.

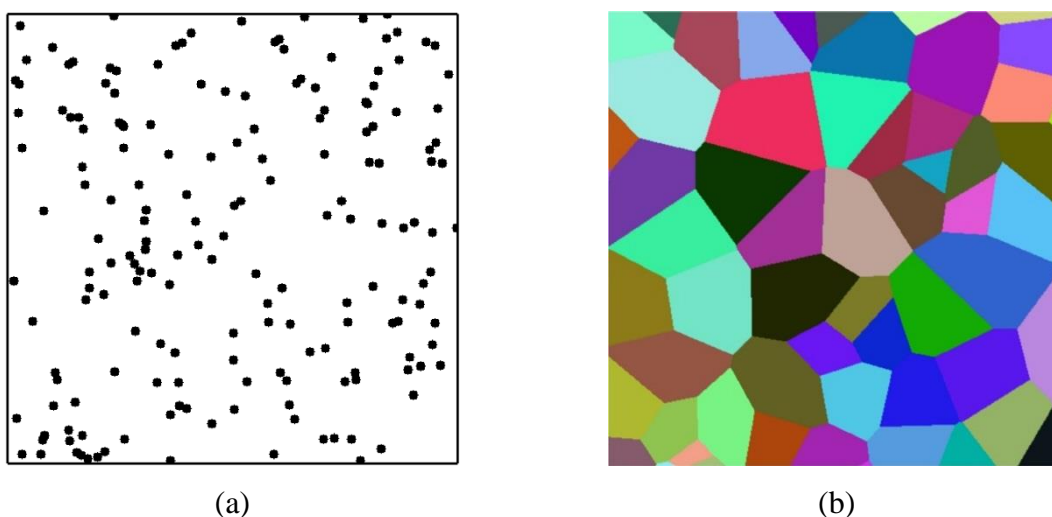


Figura 13 – (a) Processo de ponto Poisson homogêneo; (b) microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 2,16$.

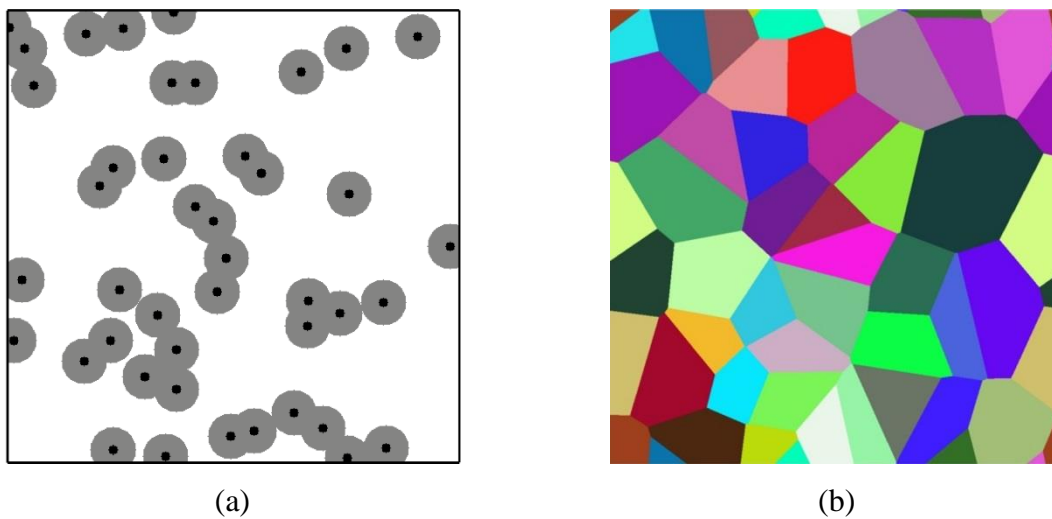


Figura 14 – (a) Processo de ponto Matérn I; (b) microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 1$.

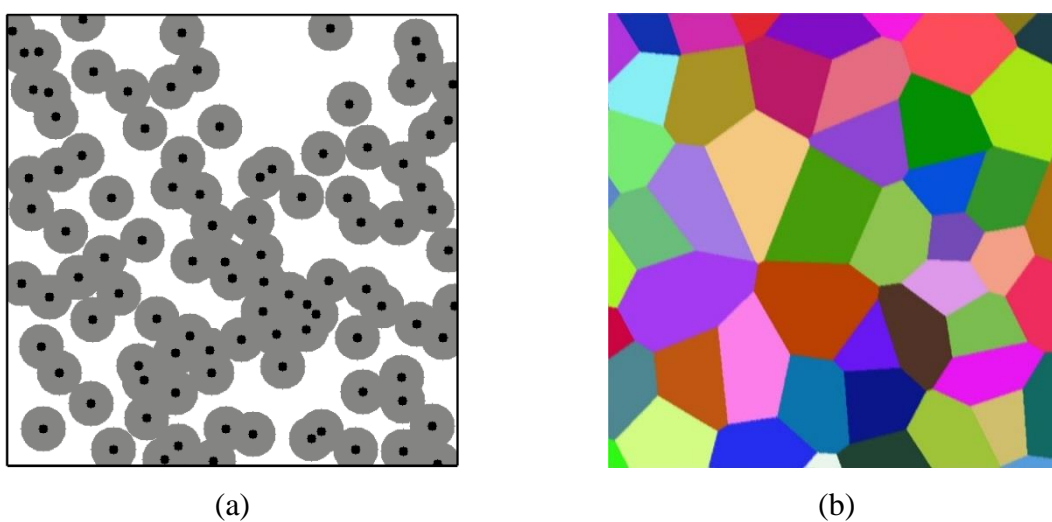


Figura 15 – (a) Processo de ponto Matérn II; (b) microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 1,53$.

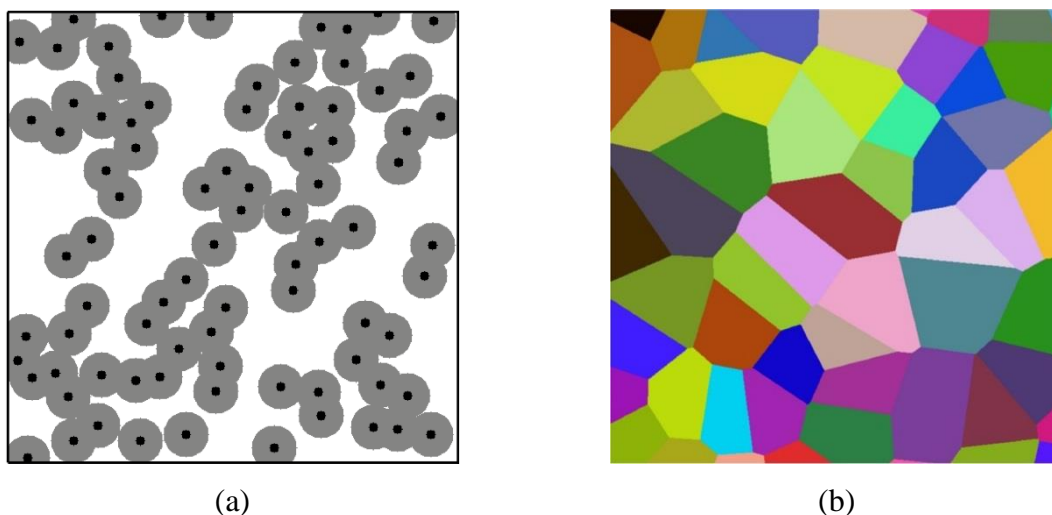


Figura 16 – (a) Processo de ponto *Hardcore Strauss*; (b) microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 1,40$.

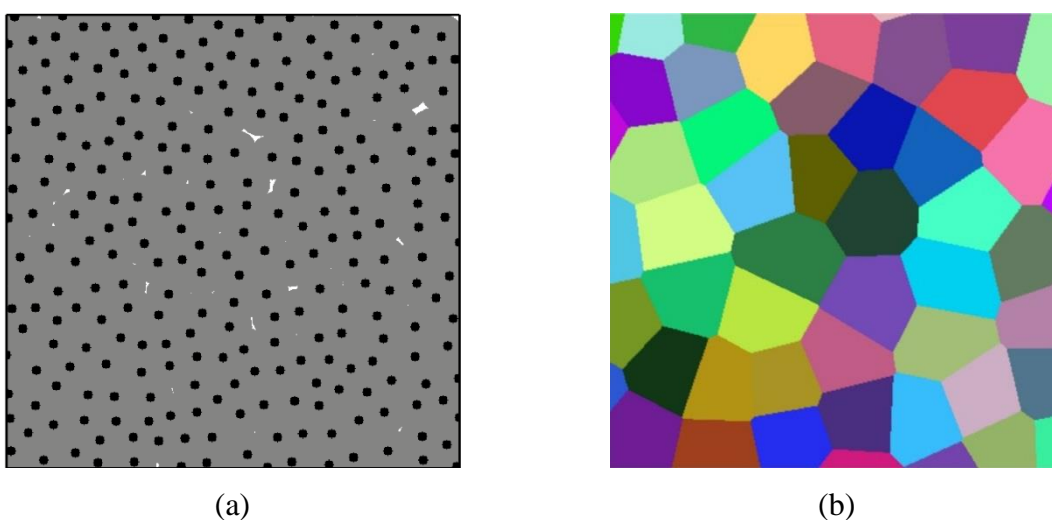
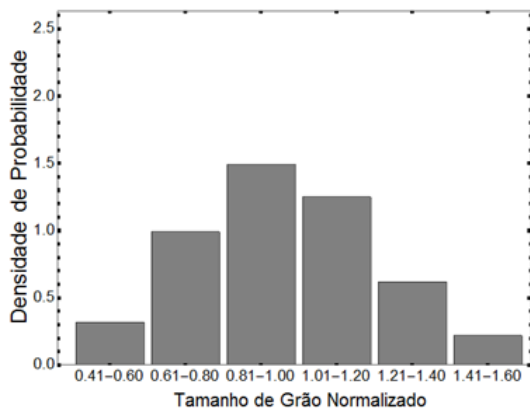


Figura 17 – (a) Processo de ponto Sequencial (saturado); (b) microestrutura totalmente transformada ampliada por um fato de $\times 2,46$.

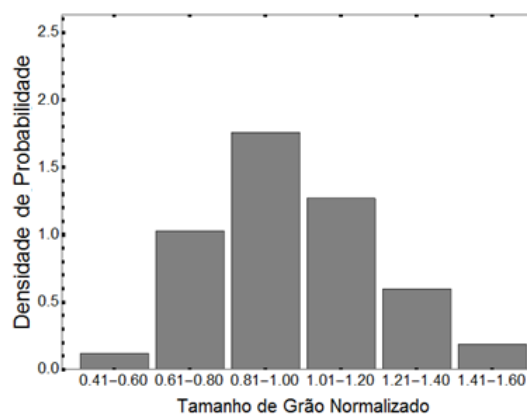
Como pode ser observado, apenas o processo de ponto de Poisson exibe pontos que quase se “tocam”. A presença da zona de exclusão nos demais processos de ponto é visível pela separação mínima entre os núcleos. Fora essa característica intrínseca ao processo de ponto de Poisson, não é possível se obter muitas conclusões apenas por inspeção visual dos processos Matérn I, II e *Strauss*. Por outro lado, os pontos gerados pelo processo de ponto Sequencial (saturado) exibem uma distribuição aparentemente mais uniforme e, conseqüentemente, o tamanho dos grãos ao final da transformação aparenta ser mais homogêneo em comparação aos demais processos de ponto. Todavia, tal consideração é

subjetiva e deve servir apenas como uma observação inicial para a aplicação de indicadores mais precisos.

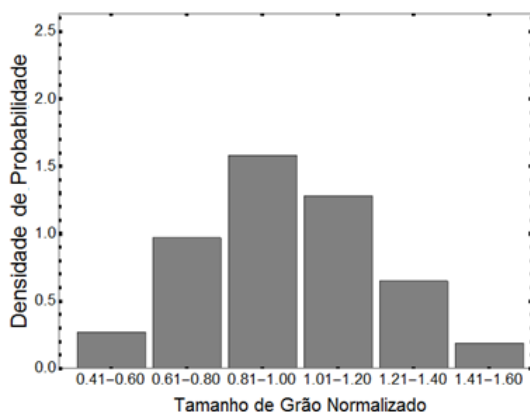
Neste sentido, nas Figuras 18a-18e é apresentado a densidade de probabilidade de tamanho de grão para cada processo de ponto. Este parâmetro permite uma análise mais confiável da distribuição de tamanho de grão para cada caso. Nota-se que a impressão visual de que os grãos gerados a partir da transformação pelo processo Sequencial (saturado) possui uma distribuição mais uniforme é verdadeira visto que quase a totalidade dos grãos possui tamanho de grão normalizado entre 0,81 e 1,20. Os grãos gerados pelo processo *Strauss* possuem distribuição mais uniforme quando comparados aos gerados pelo processo de Poisson homogêneo, enquanto a distribuição gerada pelo processo Matérn I e II possuem comportamento similar a Poisson.



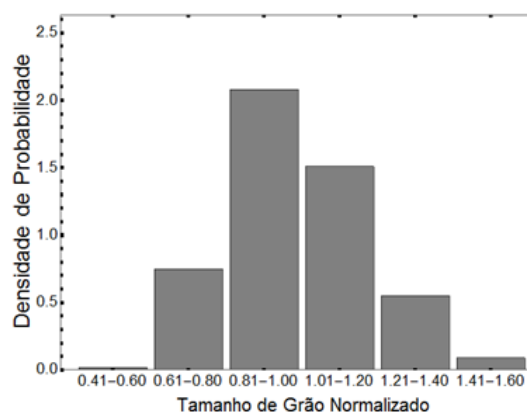
(a)



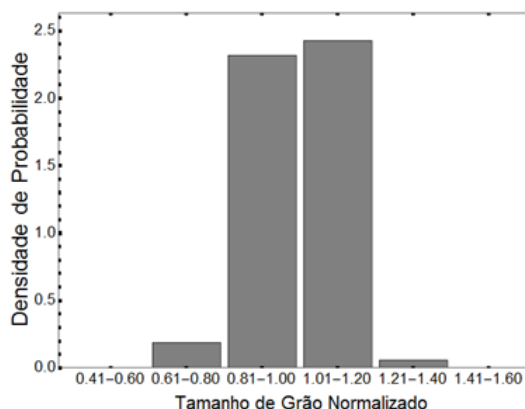
(b)



(c)



(d)

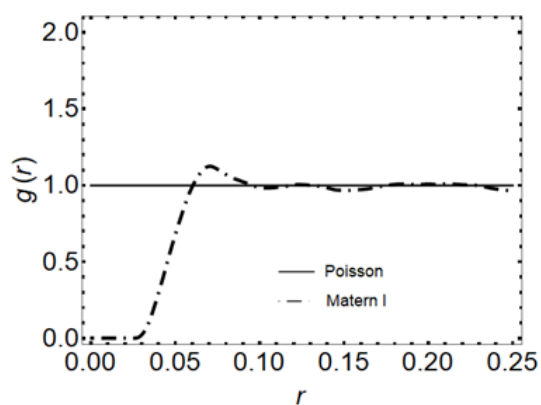


(e)

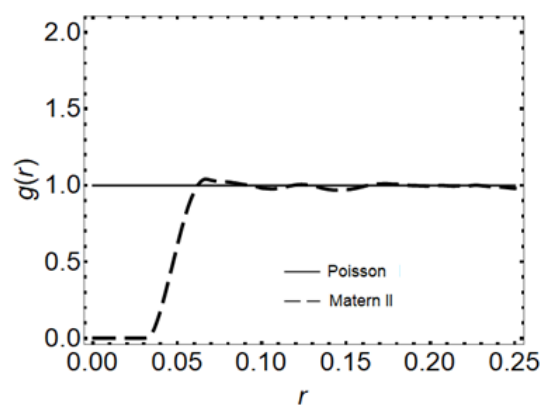
Figura 18 – Densidade de probabilidade de tamanho de grão da transformação nucleada pelo processo de ponto (a) Poisson homogêneo; (b) Matérn I; (c) Matérn II; (d) *Strauss hardcore* e (e) Sequencial (saturado).

5.1.2. Descritores da nucleação

Nas Figuras 19a-19d é apresentada a função correlação de pares calculada para os processos de ponto. O eixo da distância foi normalizado pelo tamanho da matriz. Nota-se que, para todos os casos, encontra-se $g(r) = 0$ para $r \leq 0,05$ devido à zona de exclusão. Por outro lado, a altura do “pico” de cada processo é diferente devido à diferença na frequência de pontos separados pela distância $r = 0,05$. Um ponto importante a se destacar é a similaridade destes resultados com os apresentados nas Figuras 1a e 1b, obtidos por (SUDBRACK et al., 2008).



(a)



(b)

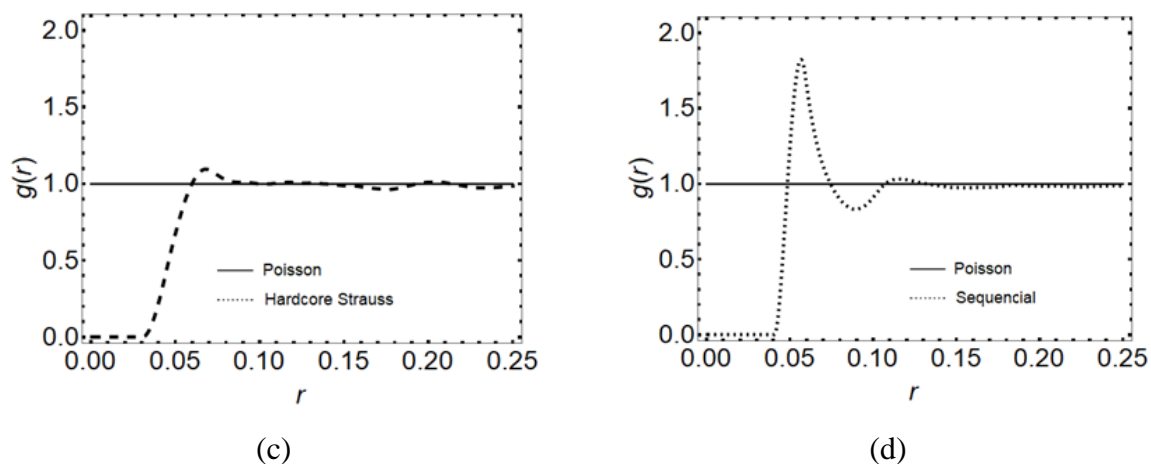


Figura 19 – Função correlação de pares para o processo de ponto (a) Matérn I; (b) Matérn II; (c) *Strauss hardcore* e (d) *Sequencial saturado*.

Nas Figuras 20a-20d é apresentada a função vizinho mais próximo acumulada calculada para os processos de ponto.

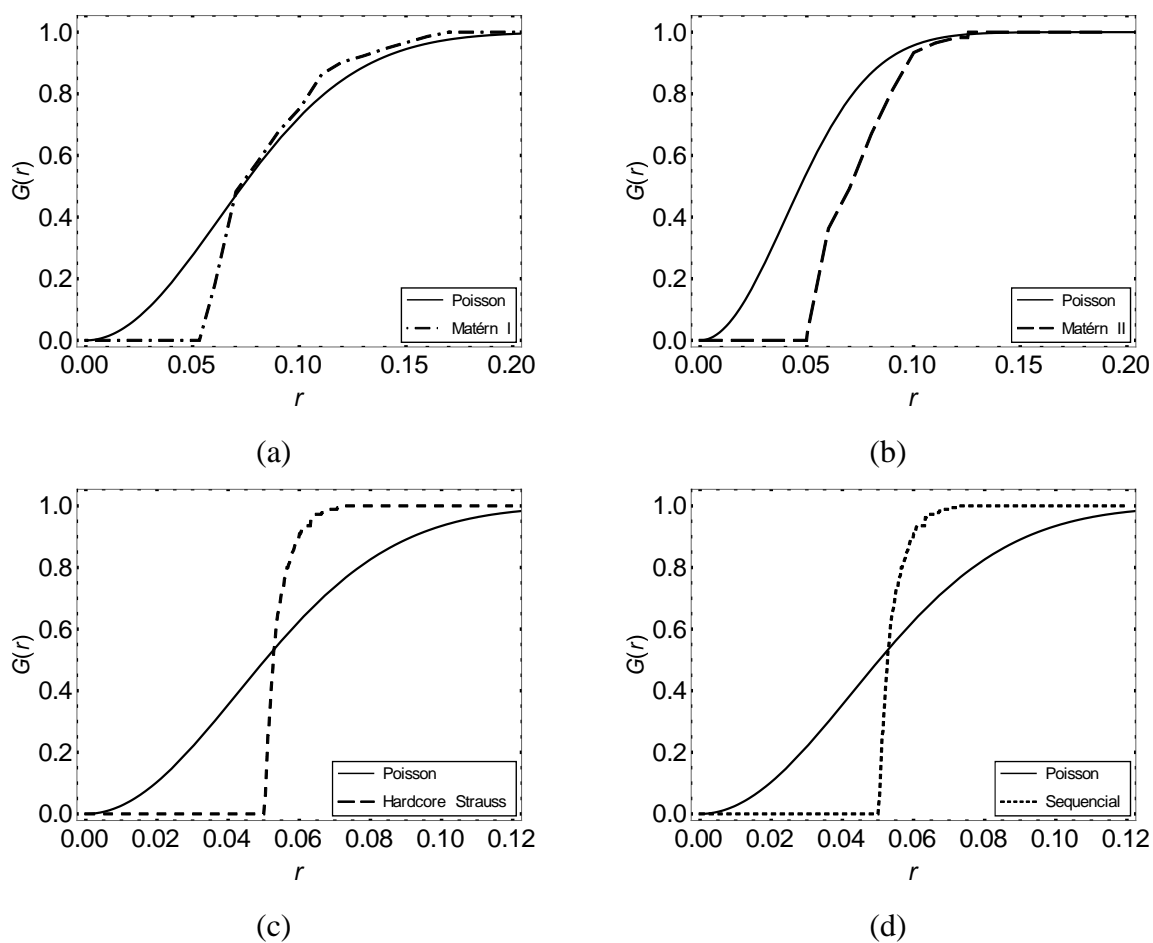


Figura 20 – Função distribuição de vizinho mais próximo o processo de ponto (a) Matérn I; (b) Matérn II; (c) *Strauss hardcore* e (d) *Sequencial saturado*.

Observa-se, em todos os casos, a presença da zona de exclusão na distribuição dos núcleos na região $G(r) = 0$. Outro aspecto interessante é que, para o processo Sequencial (saturado), a função cresce rapidamente em $r = 0,05$ indicando que os núcleos estão separados quase todos por aproximadamente a mesma distância entre si.

Dessa forma, visto que a posição inicial dos núcleos é fortemente desviada da aleatoriedade pelos processos de ponto utilizados, espera-se que haja significativa alteração na morfologia dos grãos ao final da transformação.

5.1.3. Cinética de transformação

Na Figura 21 é mostrada a fração volumétrica transformada em função do tempo normalizado para os processos de ponto simulados.

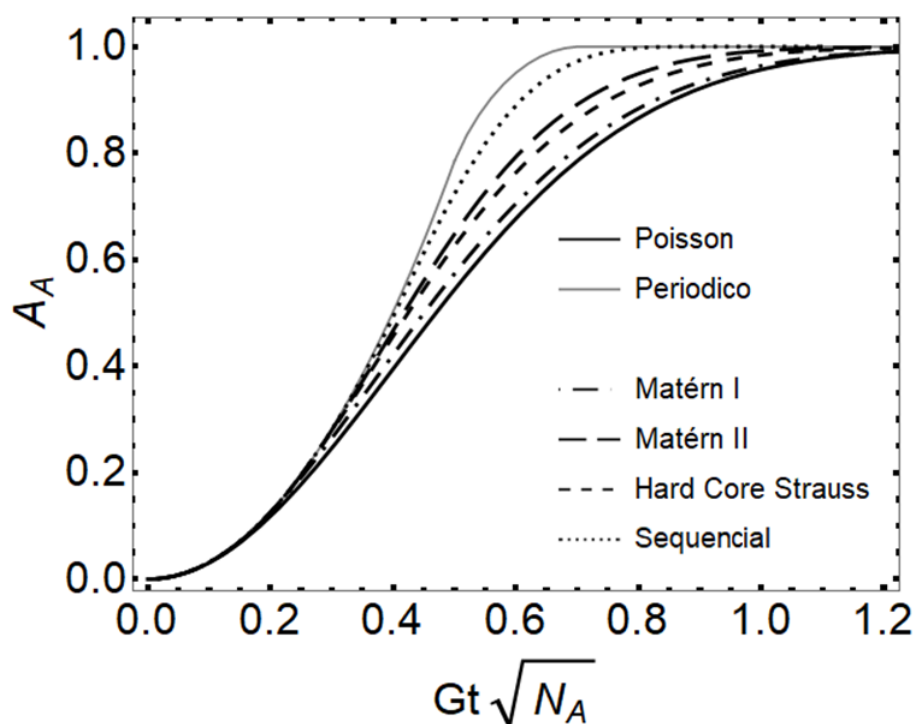


Figura 21 – Fração de área transformada em função do tempo normalizado para os processos de ponto em 2D.

Os resultados obtidos podem ser divididos em três grupos: O primeiro grupo corresponde ao resultado analítico para a distribuição de Poisson e os resultados da simulação para o processo Matérn I, que produz uma curva bem próxima à Poisson. O segundo grupo inclui as curvas obtidas para Matérn II e *Strauss hardcore*, que apresentam uma cinética

consideravelmente mais rápida que Poisson. Isso acontece por que a zona de exclusão “adia” o *impingement* na região transformada se comparada à nucleação com Poisson. Este “adiamento”, naturalmente, permite que cada região individual transformada (grão) aumente sua área mais rapidamente. O terceiro grupo compreende as curvas que crescem ainda mais rapidamente que àsquelas do segundo grupo: a curva gerada pelo processo Sequencial e a curva analítica para a distribuição periódica. O *impingement* é ainda mais adiado nestes dois casos. É válido notar que o processo Sequencial (saturado) produz uma transformação muito próxima à distribuição periódica. Outro ponto é que a fração de área transformada tem maior dependência quadrática quando existe a zona de exclusão devido ao adiamento do *impingement*. Por outro lado, a dependência quadrática da velocidade de movimento da interface é independente do processo de ponto da nucleação.

Plotou-se também as curvas cinéticas linearizadas pelo método clássico de Avrami (BARMAK, 2010), conforme apresentado na Figura 22. Neste caso, as linhas sólidas representam o melhor ajuste dos resultados à Equação 2. Os parâmetros cinéticos k e n são apresentados na Tabela 2.

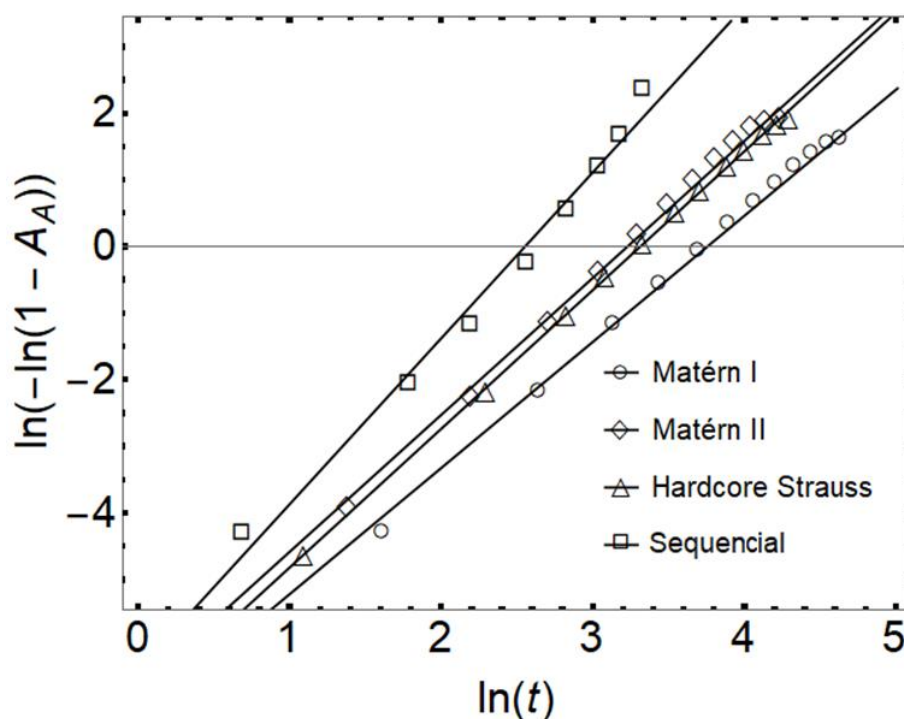


Figura 22 – $\ln(-\ln(1 - A_A))$ em função de $\ln t$ para os processos de ponto em 2D.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos k e n para os processos de ponto em 2D.

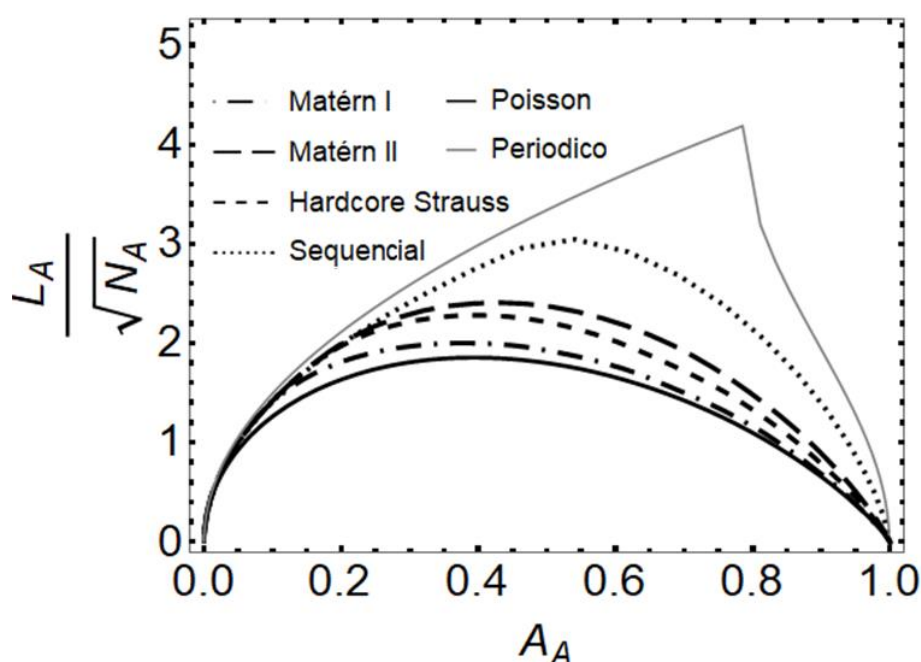
Processo de Ponto	k	n	R^2
Matérn I	0,00082	1,892	0,9956
Matérn II	0,00131	2,055	0,9977
<i>Hardcore Strauss</i>	0,00101	2,081	0,9989
Sequencial (saturado)	0,00174	2,489	0,9864

Em todos os casos a curva de Avrami apresenta bom ajuste. O comportamento de todas as curvas é, obviamente, semelhante ao observado na Figura 21. Digno de nota é o fato que os valores obtidos para n se aproximam de 2, excetuando-se o processo Sequencial. Portanto, o valor de n não é muito sensível ao processo de ponto.

Por outro lado, mesmo que não existam expressões analíticas exatas para a fração de área transformada em função do tempo para os processos de ponto apresentados na Figura 21, sua cinética de transformação pode ser bem representada utilizando os parâmetros ajustáveis k e n da equação de Avrami.

5.1.4. Descritores microestruturais

Na Figura 23 é apresentado o caminho microestrutural das transformações simuladas.

**Figura 23** – Caminho microestrutural normalizado para os processos de ponto em 2D.

Como nos resultados para fração de área transformada, três grupos distintos podem ser observados: Poisson e Matérn I; Matérn II e *Strauss hardcore*; Sequencial (saturado) e distribuição periódica. O ponto de máximo das curvas tende a ocorrer para maiores frações de área em comparação com curva de Poisson. Observe que, a fração transformada de área dos núcleos distribuídos periodicamente cresce inicialmente sem qualquer impacto até que seus raios atinjam um valor igual à metade do comprimento do lado quadrado. Este corresponde a uma fração de área aproximadamente igual a 0,78.

Na Figura 24 são apresentados os resultados obtidos para a contiguidade, que mede diretamente a razão entre a densidade de comprimento interfacial entre as regiões transformadas e a densidade de comprimento interfacial total. Dessa forma, é possível a visualização do início do *impingement* em cada caso. Na distribuição periódica, o *impingement* se inicia quando a fração transformada é igual a 0,78, como mencionado acima. Dessa forma, a contiguidade é igual a zero até esse ponto.

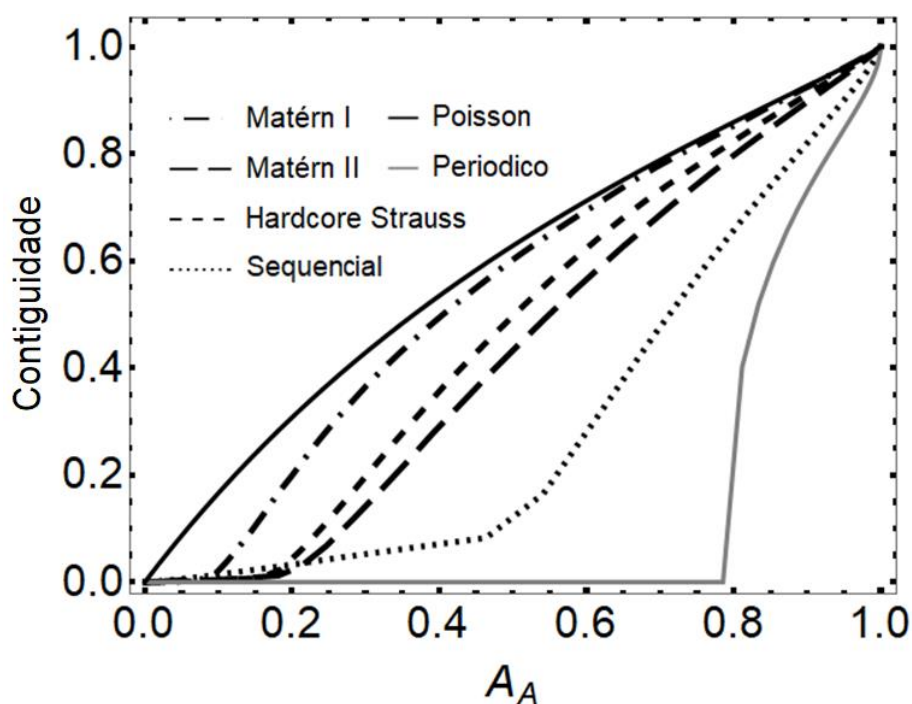


Figura 24 - Contiguidade para os processos de ponto em 2D.

Conforme pode ser verificado através de trabalhos de outros autores (VANDERMEER, 2005; RIOS et al., 2007), a contiguidade é especialmente útil para se detectar *clustering* ou periodicidade. Em geral, espera-se que havendo *clustering*, a contiguidade fique acima da curva para Poisson. Em contraste, separação entre os núcleos deve levar a resultados abaixo de Poisson, conforme apresentado na Figura 24 para os

processos de ponto estudados. Claramente é possível identificar novamente os mesmos três grupos. Tais resultados demonstram uma nucleação mais ordenada, se aproximando eventualmente da distribuição periódica. Portanto, este parâmetro é altamente sensível aos processos de ponto estudados.

Por fim, é apresentada na Figura 25 a função correção para os casos estudados nesta seção. Como discutido na seção 3.4.3, a função correção é calculada a partir da função correlação de dois pontos e permite obter informações sobre a distribuição das regiões transformadas em um determinado instante de tempo de reação, conforme demonstrado por outros autores (SMITH; TORQUATO, 1988; LADO; TORQUATO, 1990; RICKMAN; TONG; BARMAK, 1997; TORQUATO, 2002; JIAO; STILLINGER; TORQUATO, 2008; BELVIN et al., 2009; RICKMAN; BARMAK, 2017). Para todos os casos, a função correção foi calculada com a fração transformada igual a 0,2 por ser próximo ao início do *impingement* em todos os casos.

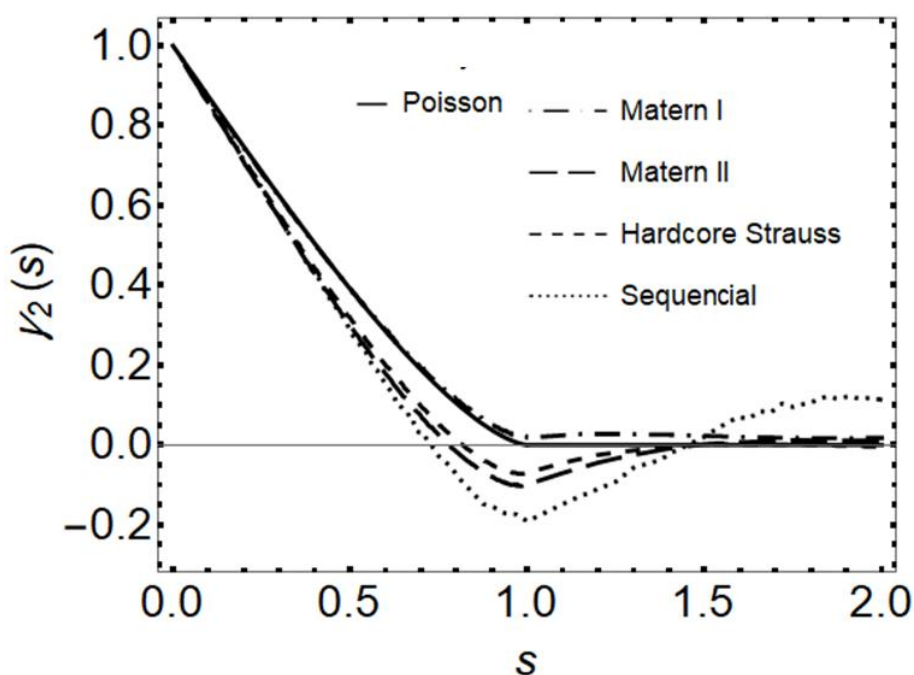


Figura 25 – Função correção em função de $s = r/2Gt$ para os processos de ponto em 2D.

Assim como nos parâmetros anteriores, podemos dividir os resultados em três grupos. O primeiro consiste nos resultados para Poisson e Matérn I, o segundo em Matérn II e *Strauss hardcore* e o terceiro no processo Sequencial, que está destacado dos outros. Dessa forma, os resultados encontrados aqui são consistentes com os apresentados anteriormente.

Além disso, é possível destacar três regiões distintas nas curvas. A primeira região compreende os valores de s até 0,5; a segunda, a região de s entre 0,5 e 1,5; e a terceira a região para s maior que 1,5. A primeira corresponde aos valores de s em que a microestrutura não está transformada, em geral. A segunda compreende as regiões de fronteira entre regiões transformadas e não transformadas. A terceira região indica os valores de s grandes o suficiente para a função correção se aproximar, estatisticamente, da aleatoriedade. Nesta região, todos os processos se aproximam de Poisson, exceto o processo Sequencial, que o faz para valores de s ainda maiores, não mostrados no gráfico por razões de espaço.

Para a presente análise, a parte mais interessante da curva é a segunda região. Matérn II, e *Strauss hardcore* e Sequencial têm valores negativos. Esses valores negativos provavelmente são causados pela zona de exclusão, visto que, estatisticamente, eles correspondem às regiões mais diretamente afetadas pela posição inicial dos núcleos.

5.1.5. Discussões

Foram realizadas simulações de vários processos de ponto para modelar os locais de nucleação e suas correspondentes transformações subsequentes. É claro que, para o mesmo raio da zona de exclusão, dependendo do processo de ponto escolhido, a transformação está entre dois extremos. Por um lado, para o processo de ponto Matérn I, por exemplo, a transformação permanece próxima de uma transformação nucleada aleatoriamente. Por outro lado, o processo de ponto Sequencial (saturado) faz com que o comportamento da transformação se aproxime de uma transformação periodicamente.

Em vista disso, em termos práticos, é necessário realizar medições cuidadosas da evolução microestrutural para descobrir qual processo de ponto é o melhor modelo para determinada nucleação em um material real. Obviamente, há um grande número de processos de ponto além daqueles usados aqui. No entanto, os processos de ponto utilizados neste trabalho parecem cobrir adequadamente todo o intervalo entre Poisson e periódico em 2D.

A função correlação de pares foi semelhante nos processos de Matérn I, Matérn II e *Strauss hardcore*. Para o processo Sequencial, no entanto, o resultado obtido foi claramente diferente dos demais. Em todos os casos, todavia, a presença de uma zona de exclusão é vista claramente.

Os processos de pontos usados aqui com um raio de exclusão exibem pontos mais "ordenados" que Poisson. Como consequência, o *impingement* ocorre mais tarde durante a transformação do que quando os núcleos são gerados pelo processo de Poisson. Este atraso no *impingement* causa uma cinética de transformação mais rápida.

Três grupos podem ser claramente distinguidos em todos os parâmetros microestruturais utilizados. O primeiro grupo compreende a transformação originada do processo de pontos de Poisson e Matérn I, que estão próximos um do outro. O segundo grupo compreende a transformação originada por Matérn II e *Strauss hardcore*. Esse grupo possui uma cinética significativamente mais rápida que o primeiro. O terceiro grupo compreende a transformação originada do processo Sequencial e por distribuição periódica. Este grupo teve uma cinética significativamente mais rápida que o segundo. Vale ressaltar que o processo de ponto Sequencial (saturado) se aproxima da nucleação periódica, principalmente em relação à cinética de transformação.

5.2. EFEITO DA DENSIDADE DE NÚCLEOS NA TRANSFORMAÇÃO DE FASE EM 2D NUCLEADA PELO PROCESSO DE PONTO SEQUENCIAL

O processo Sequencial, conforme explicado na seção 3.2.4, possui uma característica muito interessante para os propósitos deste trabalho. Resumindo o procedimento detalhado anteriormente: o processo Sequencial consiste no sorteio seriado de núcleos no domínio, o núcleo é inibido caso surja na região de zona de exclusão de algum dos anteriores. Uma observação imediata é que, com poucos núcleos, tal processo se aproxima de uma distribuição aleatória. Por outro lado, à medida que a quantidade de núcleos aumenta, torna-se cada vez mais difícil sorteá-los fora das zonas de exclusão, até que isto se torna impossível. Este caso (saturado) foi abordado no capítulo anterior e pode ser visualizado na Figura 5b. Essa característica permite que sejam obtidas distribuições intermediárias entre Poisson e periódica, dependendo do número de núcleos. Dessa forma, esta seção tem como objetivo estudar o efeito da densidade de núcleos nas transformações em 2D nucleadas pelo processo Sequencial.

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros utilizados nas simulações apresentadas nesta seção. Novamente, os resultados foram normalizados de forma que a quantidade de núcleos *em si* não influencie nas curvas apresentadas.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados para o processo Sequencial em 2D.

Nº de núcleos médio (N)	Raio de exclusão (R)
25	
100	5% do comprimento do lado da matriz
250 (saturado)	

5.2.1. Nucleação e microestrutura final

Nas Figuras 26a-28a é apresentada uma distribuição típica para cada caso estudado. O tamanho dos pontos foi exagerado para melhor visualização e sua correspondente zona de exclusão foi representada pela área cinza. Nas Figuras 26b-28b é apresentada a microestrutura final ampliada de forma que cada uma possua *aparentemente* o mesmo número de grãos por unidade de área.

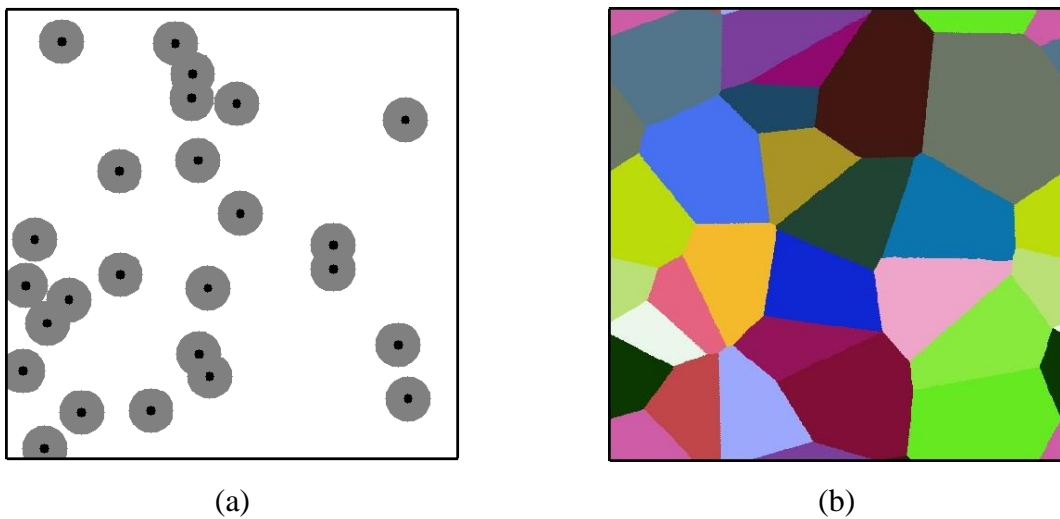


Figura 26 – (a) Distribuição inicial com $n = 25$; (b) microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 1$.

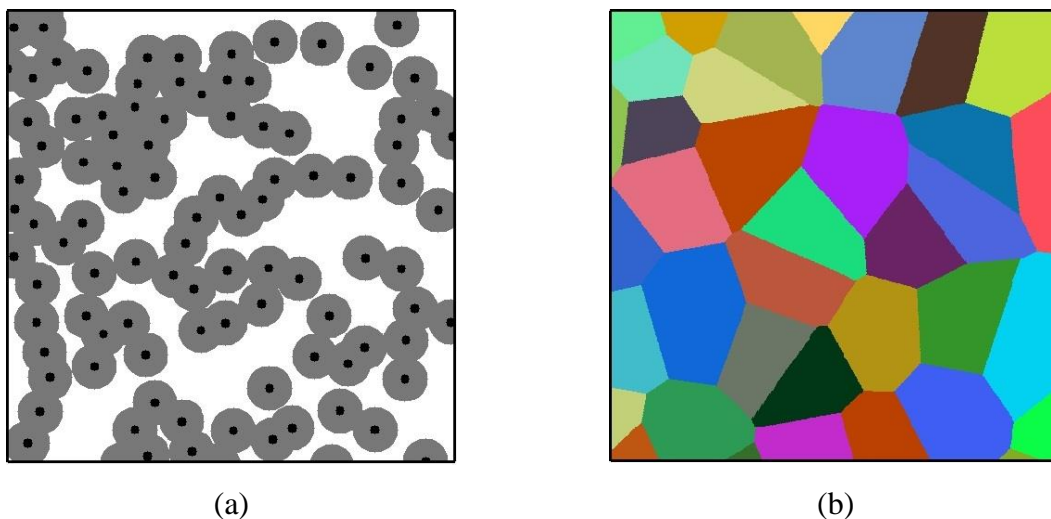


Figura 27 – (a) Distribuição inicial com $n = 100$; (b) microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 4$.

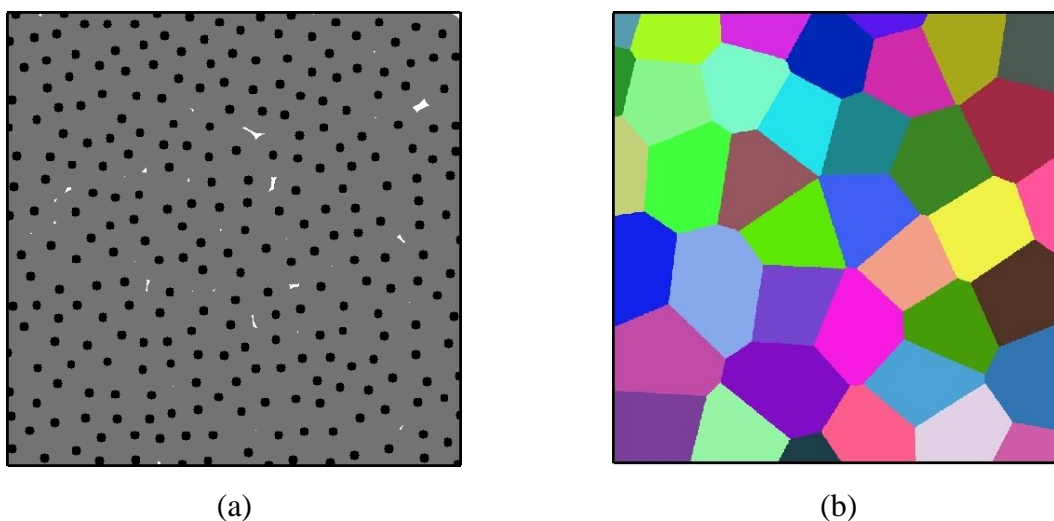


Figura 28 – (a) Distribuição inicial com $n = 250$; (b) microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 10$.

Não é facilmente possível identificar claramente, apenas por inspiração visual, diferenças entre as microestruturas apresentadas nas Figuras 26b-28b. Todavia, a primeira impressão é de que, assim como no caso da seção anterior, a transformação com o processo Sequencial saturado apresenta grãos mais uniformes que as demais. Aparentemente, a diferença nos tamanhos de grão da microestrutura gerada pelo processo saturado é menor do que o observado nos processos não saturados, apresentados nas Figuras 26b-27b. Essa primeira impressão é corroborada com a distribuição de grãos apresentada nas Figuras 28a-28c. Nas Figuras 29a-29c a maioria dos grãos é composta entre um tamanho normalizado de 0,8-1,2. Mas para o caso saturado, como apresentado na Figura 29b, a densidade de

probabilidade para as classes 0,8-1,0 e 1,0-1,2 são aproximadamente iguais. Para o menor número de grãos há uma diferença significativa na densidade de probabilidade para as classes 0,8-1,0 e 1,0-1,2.

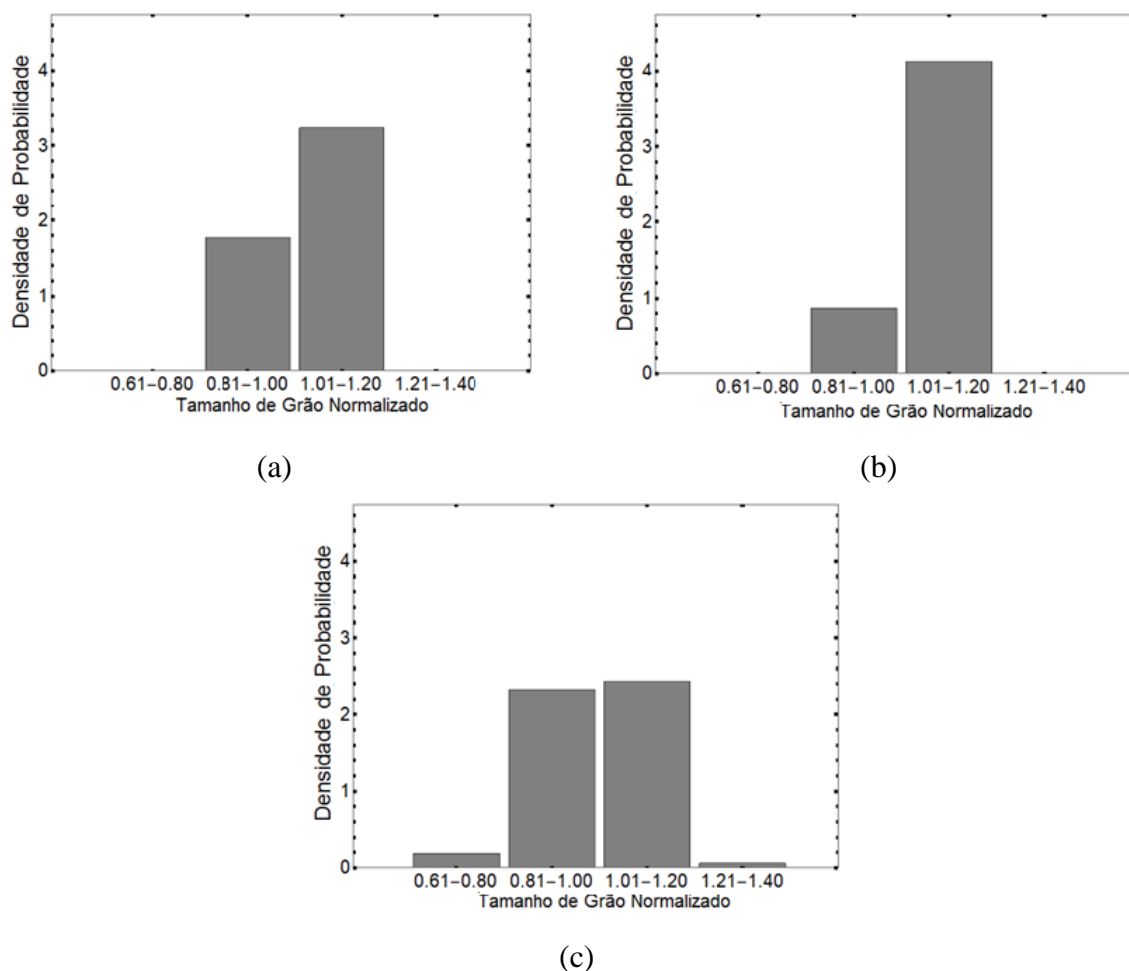


Figura 29 – Distribuição normalizada de tamanho de grão para (a) 25, (b) 100 e (c) 250 (saturado) núcleos.

5.2.2. Descritores da nucleação

Na Figura 30a é apresentada a função correlação de pares para cada caso simulado. O eixo horizontal foi normalizado pelo tamanho do lado da matriz. A função analítica para o processo de Poisson é representada pela linha contínua. Para um número pequeno de núcleos, o processo Sequencial se aproxima de uma linha horizontal, mas ainda possui $g(r) = 0$ em sua região inicial, evidenciando a zona de exclusão. Por outro lado, na medida em que o número de núcleos aumenta, há um aumento do pico no gráfico para $r = 0.05$ (igual ao tamanho da zona de exclusão).

A função distribuição de vizinho mais próximo é mostrada na Figura 30b. Pode-se observar claramente a informação de que a distância entre os núcleos se torna mais uniforme à medida que o número de núcleos aumenta. Assim, para o caso saturado, $G(r) = 0$ até $r = 0,05$, o que significa que não há núcleos dentro da zona de exclusão, como esperado. Em $r = 0,05$, a função aumenta acentuadamente, atingindo um valor constante: $G(r) = 1$. No caso saturado, a função aumenta quase na vertical, isso significa que a distância entre os núcleos é mais uniforme do que nas simulações com um número menor de núcleos. Isso tem consequências sobre a microestrutura final. Como discutido acima, os grãos gerados pelo processo saturado são mais uniformes do que os gerados quando o número de núcleos é menor.

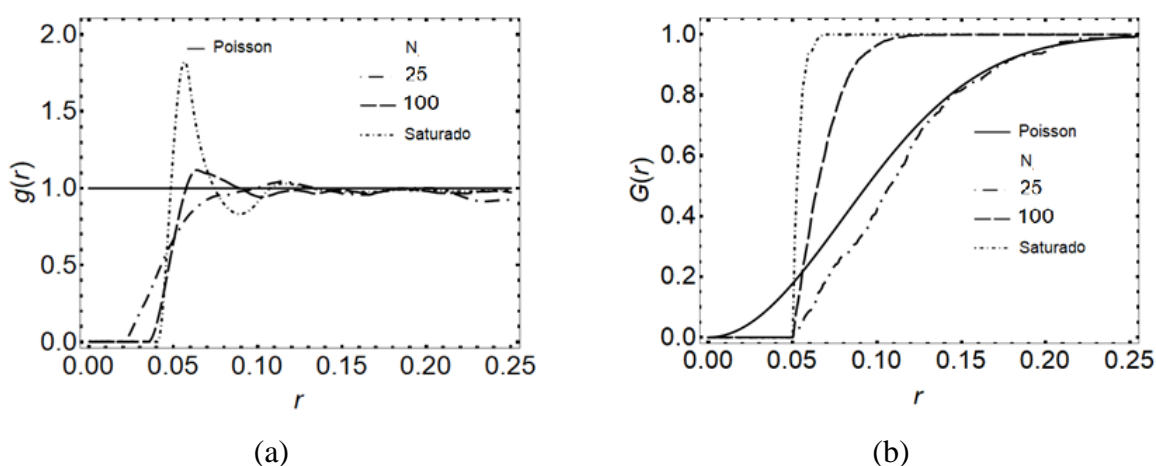


Figura 30 – (a) Função correlação de pares e (b) função distribuição de vizinho mais próximo para cada caso.

5.2.3. Cinética de transformação

A comparação entre as soluções analíticas para curvas de cinética de transformação e os resultados obtidos para o processo Sequencial é mostrada na Figura 31. O tempo foi normalizado para excluir o efeito do número diferente de núcleos por unidade de área de cada caso. Está claro que, para o menor número de núcleos, a transformação do processo de ponto Sequencial se aproxima do comportamento da transformação do processo de ponto de Poisson. Por outro lado, para o processo Sequencial saturado, a transformação se aproxima de uma transformação na qual os núcleos estão localizados periodicamente na matriz. Observe que a cinética é mais rápida para o processo Sequencial saturado. Isso ocorre porque o *impingement* ocorre mais tarde para o processo saturado do que para os outros processos. Isso

pode ser contraintuitivo ao que é visto nas Figuras 26-28, mas faz sentido com a função de correlação de pares mostrada na Figura 30a. O ponto é que, quanto mais próximo de um processo de ponto de Poisson, mais lenta é a cinética se comparado ao caso em que cada núcleo tem uma zona de exclusão.

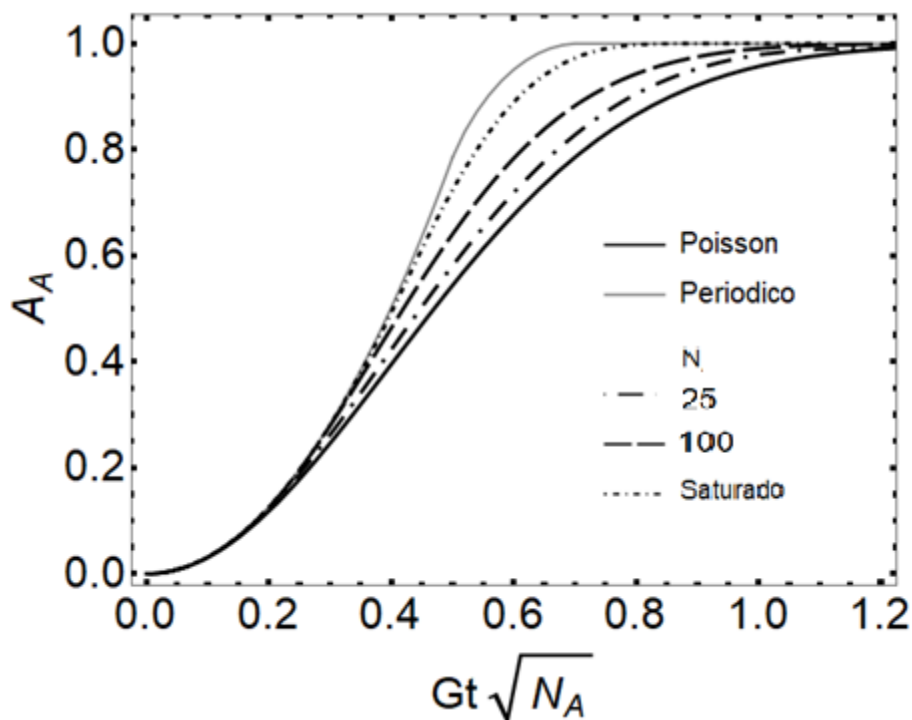


Figura 31 – Fração de área transformada em função do tempo normalizado.

5.2.4. Descritores microestruturais

Na Figura 32 é apresentado o caminho microestrutural. Como o ocorrido nos resultados para fração de área transformada, os resultados aqui indicam que a transformação se aproxima do esperado para Poisson quando o número de núcleos é pequeno. Por outro lado, quando o processo é saturado, os resultados se aproximam dos obtidos para distribuição periódica. Tais resultados são condizentes com os obtidos na seção anterior.

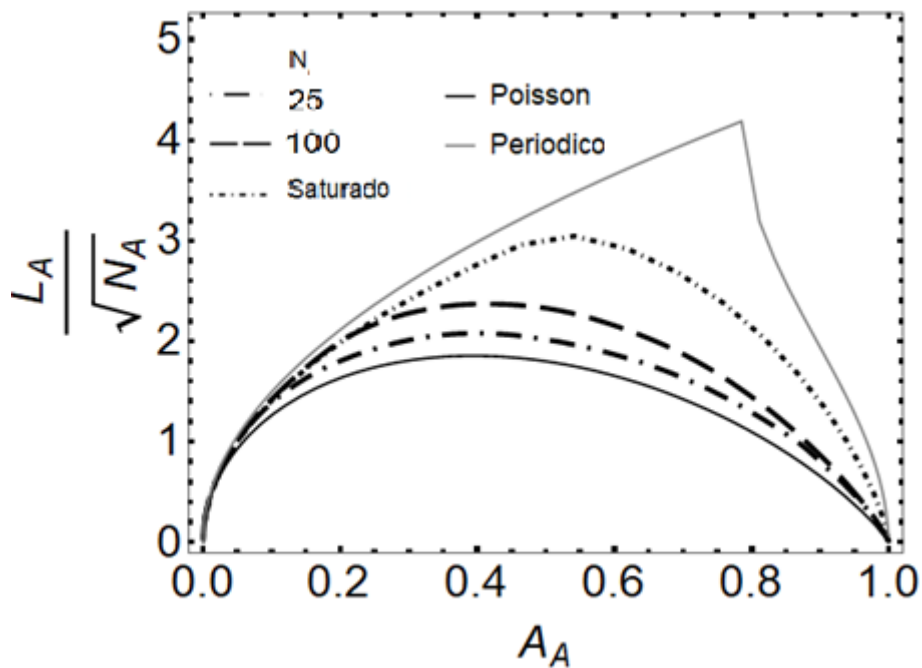


Figura 32 – Caminho microestrutural normalizado para o processo Sequencial em 2D.

Na Figura 33 são apresentados os resultados obtidos para a contiguidade das transformações simuladas nesta seção. Observe que todas as curvas de contiguidade estão "abaixo" da curva de Poisson. Como mencionado anteriormente, normalmente isso indica que núcleos que se aproximam do estado "ordenado". O limite desse estado é a situação da distribuição periódica.

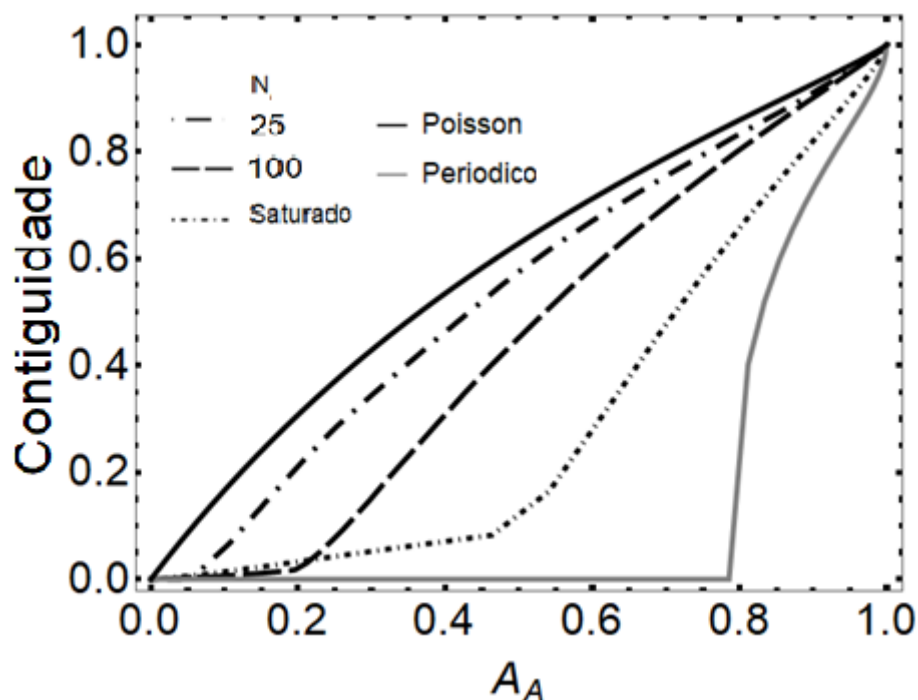


Figura 33 – Contiguidade para o processo Sequencial em 2D.

Assim como obtido na seção anterior, aqui o comportamento das curvas de contiguidade indica um adiamento do *impingement*. Por outro lado, a intensidade deste efeito depende claramente da quantidade de núcleos do processo Sequencial. Note, entretanto, que este efeito não é diretamente causado pelo número de núcleos em si, mas pelo maior “ordenamento” deles causado pela zona de exclusão.

A função de correção para as simulações é mostrada na Figura 34. A função de correção também fornece uma imagem clara do que está acontecendo. Para o menor número dos núcleos, a transformação se aproxima de uma transformação na qual os núcleos estão localizados de acordo com um processo de ponto de Poisson. À medida que o número de núcleos aumenta a curva tem um mínimo negativo e, para o caso saturado, um máximo positivo também pode ser visto. É interessante que, embora a função de correção seja calculada para uma fração de área igual a 0,2, como no caso da seção anterior, seu comportamento é semelhante ao da função de correlação de pares que é afetada apenas pela posição inicial dos núcleos. Ou seja, a nucleação com zona de exclusão tem influência consistente e detectável mesmo após o início da transformação.

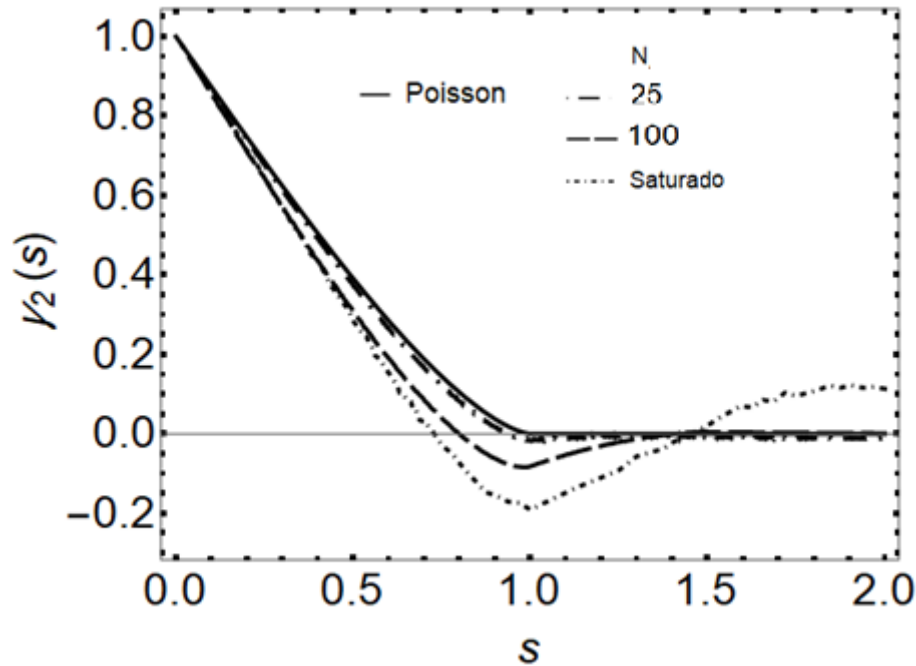


Figura 34 – Função correção em função de $s = r/2Gt$ para o processo Sequencial em 2D.

5.2.5. Discussões

O processo de ponto Sequencial se mostrou um processo de ponto conveniente para simular transformações com uma zona de exclusão. Isso ocorre porque apenas alterando a quantidade de núcleos (ou, por outro lado, o espaço livre) pode-se simular um grande intervalo de transformações. Para o menor número de núcleos por unidade da área, o processo de ponto Sequencial se aproxima de uma transformação nucleada de processo de ponto de Poisson. Inversamente, à medida que o número de núcleos por unidade de área é aumentado, o processo de pontos sequenciais se aproxima de seu estado saturado. No estado saturado, a transformação se aproxima uma transformação nucleada em uma matriz de núcleos periódicos. Esse comportamento é corroborado por todos os indicadores microestruturais utilizados aqui: função de correlação de pares, função distribuição de vizinho mais próximo, fração de área em função do tempo, caminho microestrutural, contiguidade e função de correção.

Portanto, um único processo de ponto pode ser usado para modelar toda uma gama de transformações. Além disso, o processo de ponto sequencial é mais fácil de modelar, em

comparação com os processos de ponto mais sofisticados, Matérn I, Matérn II e *Strauss*, utilizados na seção anterior.

5.3. EFEITO DA DENSIDADE DE NÚCLEOS NA TRANSFORMAÇÃO DE FASE EM 3D NUCLEADA PELO PROCESSO DE PONTO SEQUENCIAL

O processo Sequencial, conforme demonstrado na seção 5.2, apresentou grande flexibilidade e facilidade para o modelamento de uma vasta variedade de transformações em 2D. Por outro lado, a maioria das transformações reais ocorre em 3D. Dessa forma, nesta seção faz-se o estudo da aplicação do processo de ponto Sequencial em transformações 3D. Nesse sentido, na Figura 35 é apresentada a fração de zona de exclusão total em função do número de núcleos no processo Sequencial. É possível determinar assim a quantidade de núcleos em função do volume disponível para nucleação. Assim como na seção anterior, investiga-se a influência da densidade de núcleos na transformação, desde o caso com poucos núcleos até o caso saturado.

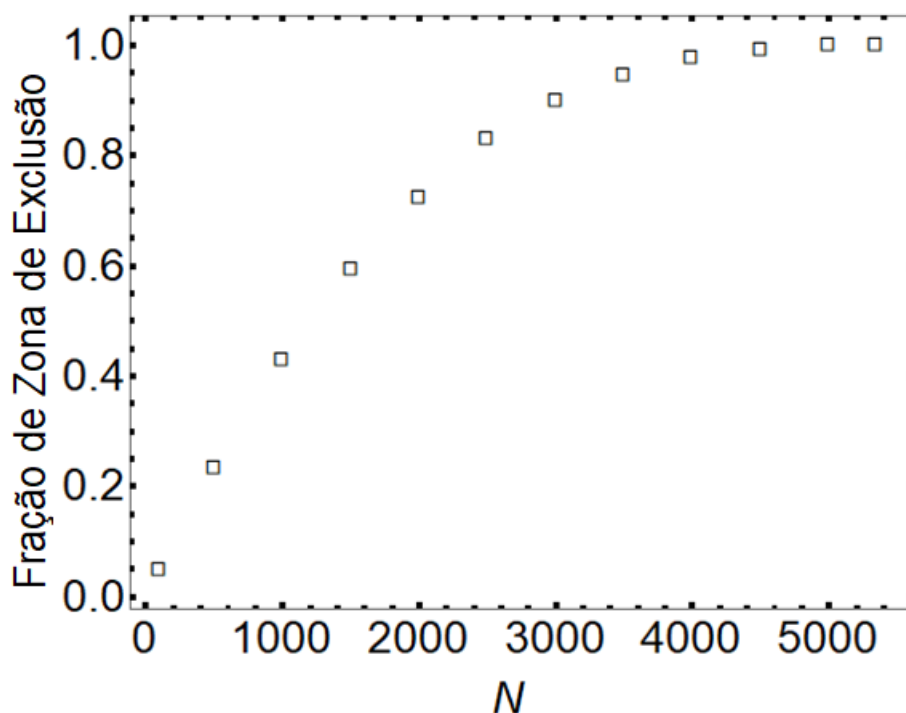


Figura 35 – Fração de volume de zona de exclusão em função do número de núcleos para o processo Sequencial em 3D.

Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros utilizados nas simulações apresentadas nesta seção. Novamente, os resultados foram normalizados de forma que a quantidade de núcleos não influencie nas curvas apresentadas.

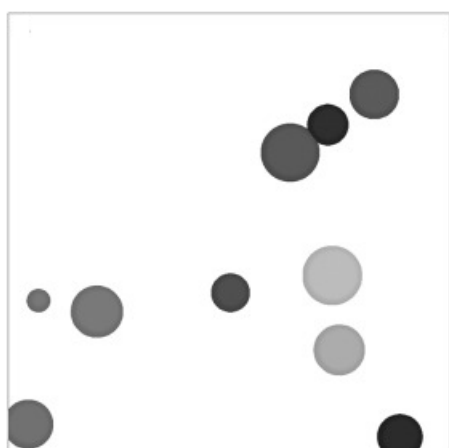
Tabela 4 - Parâmetros utilizados para o processo Sequencial em 3D.

Nº de núcleos médio (<i>n</i>)	Raio de exclusão (<i>R</i>)
100	
1500	5% do comprimento do lado da matriz
5346 (saturado)	

5.3.1. Nucleação e microestrutura final

A representação gráfica da distribuição de núcleos com suas respectivas zonas de exclusão em 3D não permite a visualização clara da situação. Ao invés disso, nas Figuras 36a-38a são apresentados cortes 2D da distribuição típica para cada caso. Os discos sobrepostos são o resultado da interposição das zonas de exclusão no plano.

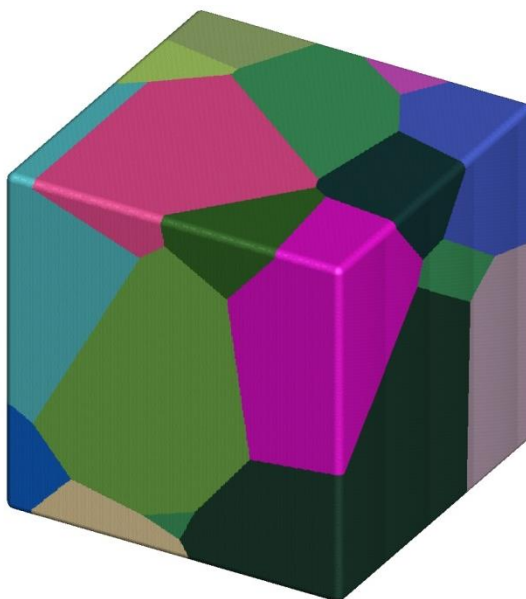
Nas Figuras 36b-38b é apresentada a microestrutura final ampliada de forma que cada uma possua *aparentemente* o mesmo número de grãos por unidade de volume. Nas Figuras 36c-38c é apresentada a microestrutura final em 3D. Neste caso, não se aplicou nenhum fator de correção, dessa forma há diferença entre os tamanhos de grão de cada caso.



(a)

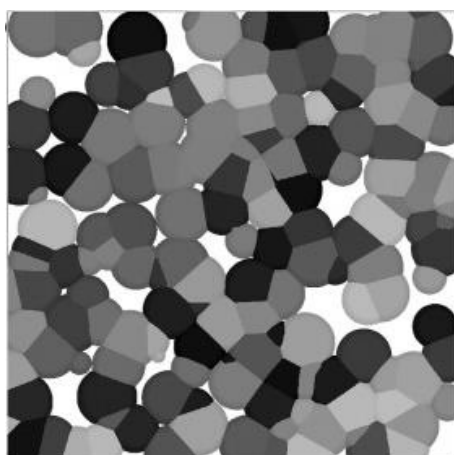


(b)



(c)

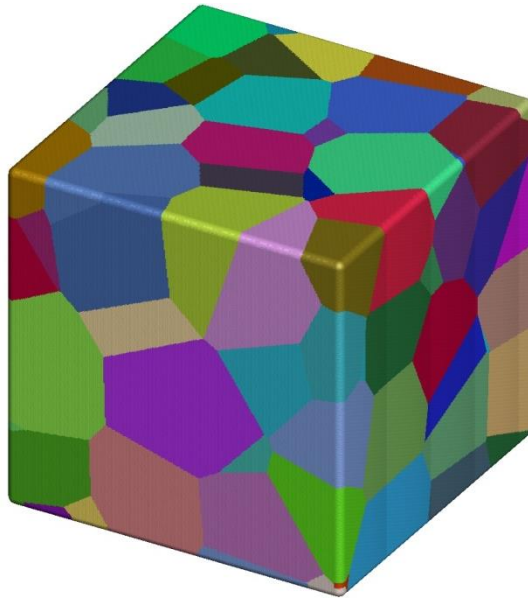
Figura 36 – (a) Distribuição inicial com $n = 100$; (b) seção 2D da microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 1$; (c) microestrutura 3D totalmente transformada.



(a)

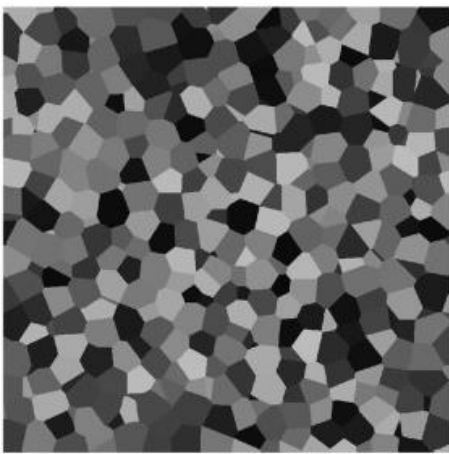


(b)

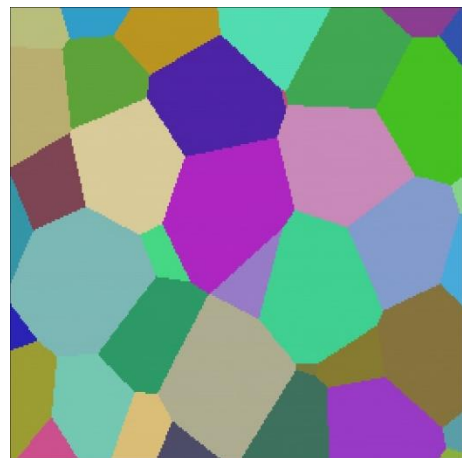


(c)

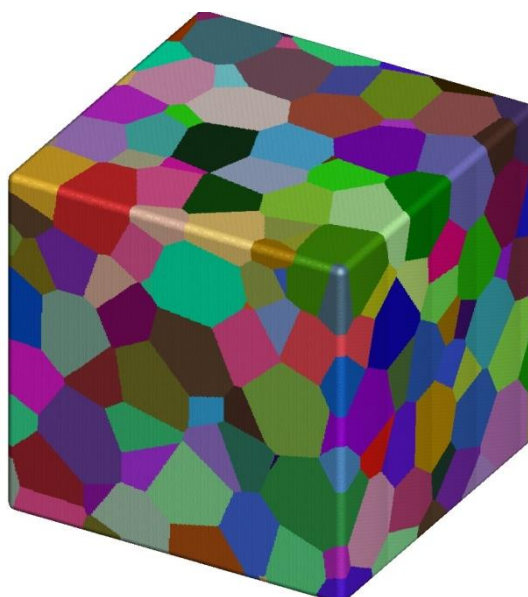
Figura 37 – (a) Distribuição inicial com $n=1500$; (b) seção 2D da microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 3$; (c) microestrutura 3D totalmente transformada.



(a)



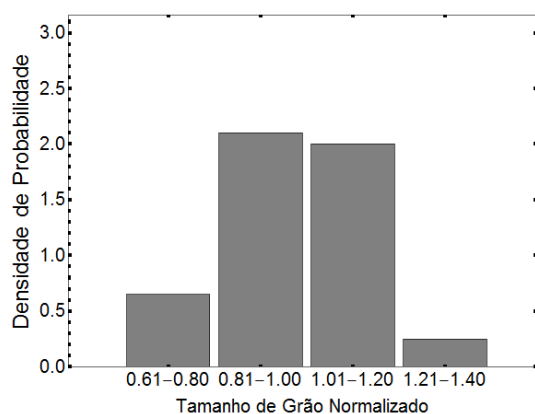
(b)



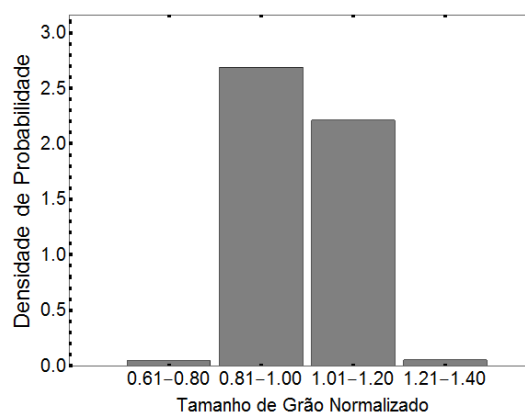
(c)

Figura 38 – (a) Distribuição inicial com $n = 5346$; (b) seção 2D da microestrutura totalmente transformada ampliada por um fator de $\times 5$; (c) microestrutura 3D totalmente transformada.

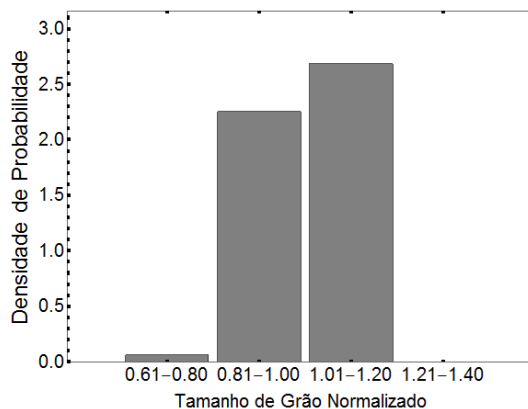
Como esperado, apenas com uma análise visual não é possível dizer muito a respeito das transformações simuladas, excetuando-se o fato de que o processo saturado aparenta ter grãos mais uniformes. Isto pode ser confirmado com a distribuição de tamanho de grão, apresentada na Figura 39. Os grãos do processo saturado se concentram entre as classes 0,81-1,00 e 1,01-1,20. O mesmo acontece para o processo intermediário, mas não para o processo com poucos núcleos. Dessa forma, assim como na transformação em 2D, uma maior quantidade de núcleos implica em maior uniformidade de tamanho de grão ao final da transformação.



(a)



(b)



(c)

Figura 39 – Distribuição normalizada de tamanho de grão para (a) 100, (b) 1500 e (c) 5346 (saturado) núcleos.

5.3.2. Descritores da nucleação

A função correlação de pares para cada caso simulado é apresentada na Figura 40a. O eixo horizontal foi normalizado pelo tamanho do lado da matriz. Como no caso 2D, para um número pequeno de núcleos, o processo Sequencial se aproxima de Poisson, mas ainda possui $g(r) = 0$ em sua região inicial. Por outro lado, na medida em que o número de núcleos aumenta, há um aumento do pico no gráfico na distância equivalente ao raio da zona de exclusão.

A função distribuição de vizinho mais próximo é mostrada na Figura 40b. O eixo horizontal foi normalizado para excluir o efeito da quantidade de núcleos, sendo aqui $r = r^3\sqrt{N_V}$. Pode-se observar claramente a informação de que a distância entre os núcleos se torna mais uniforme à medida que o número de núcleos aumenta. Assim, para o caso saturado, $G(r) = 0$ até o tamanho da zona de exclusão, o que significa que não há núcleos ali. Após isso, a função aumenta acentuadamente, atingindo um valor constante: $G(r) = 1$. No caso saturado, a função aumenta quase na vertical, isso significa que a distância entre os núcleos é praticamente a mesma.

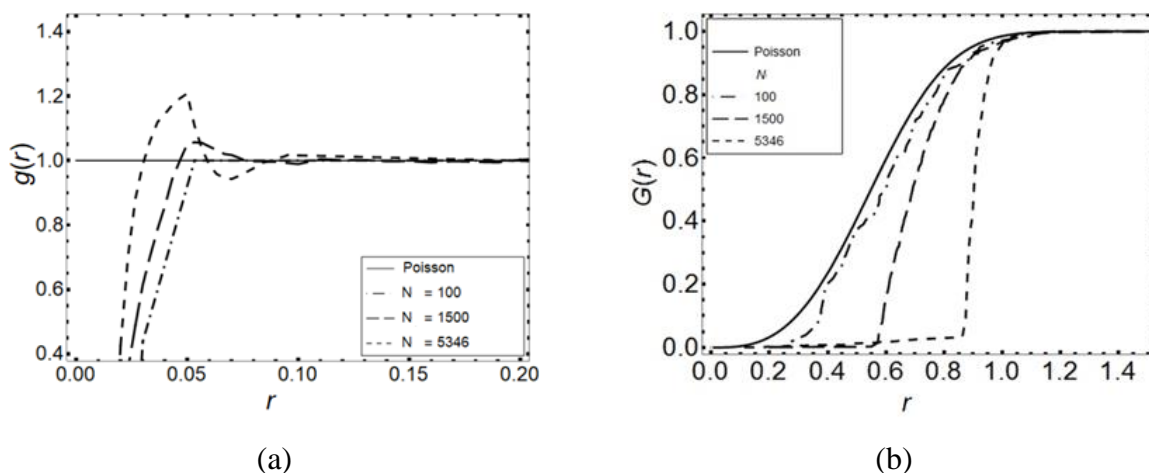


Figura 40 – (a) Função correlação de pares e (b) função distribuição de vizinho mais próximo para cada caso.

5.3.3. Cinética de transformação

A Figura 41 descreve as soluções analíticas para curvas de transformação obtidas para núcleos de acordo com um processo de ponto de Poisson e para núcleos distribuídos periodicamente e os resultados para o processo Sequencial. A Figura 41 demonstra que a transformação do processo de ponto Sequencial se aproxima do comportamento da transformação do processo de ponto de Poisson para o menor número de núcleos empregados. Para o processo de ponto Sequencial saturado, a cinética de transformação é mais rápida do que para uma transformação nucleada de processo de ponto de Poisson. Além disso, para a transformação do processo de ponto Sequencial saturado, a cinética está próxima da cinética de uma distribuição periódica. A cinética é mais rápida para o processo Sequencial saturado, porque o *impingement* ocorre mais tarde para o processo saturado se comparado com os outros processos, o que é consistente com o comportamento da função de distribuição de vizinho mais próximo apresentada na Figura 40b. O ponto é que quanto mais próximo estiver um processo de ponto de Poisson, mais lenta será a cinética. Essa cinética mais lenta é uma consequência do fato de que, quando há uma zona de exclusão, o *impingement* ocorre mais cedo na transformação do que quando não existe uma zona de exclusão.

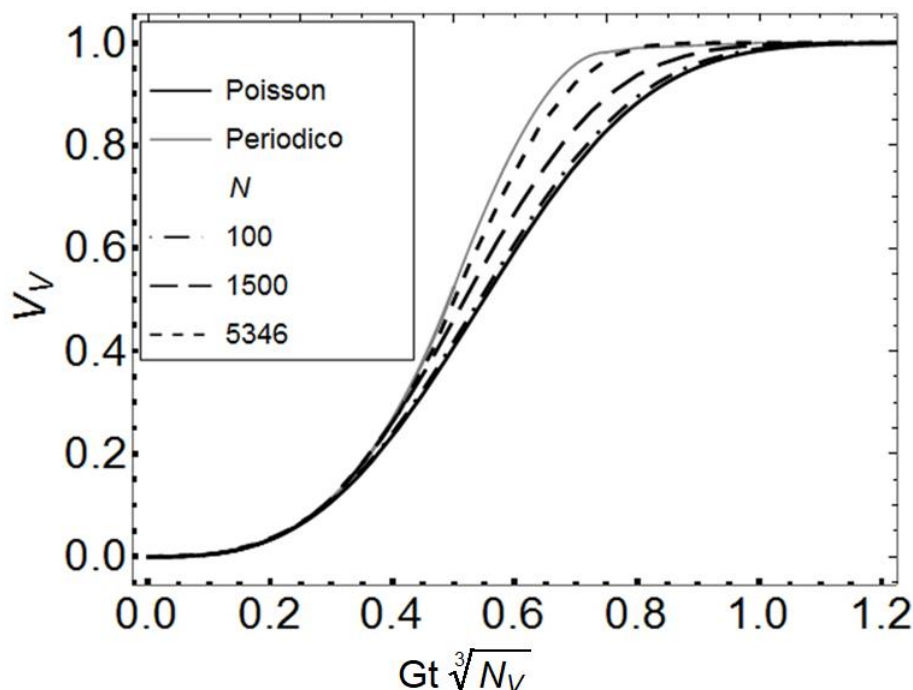


Figura 41 – Fração de volume transformado em função do tempo normalizado.

O gráfico clássico de logaritmo duplo correspondente à Figura 41 é mostrado na Figura 42. As curvas da Figura 41 são linhas retas na Figura 42. O zero do eixo vertical corresponde a uma fração de volume de 0,63. Portanto, como na Figura 41, a Figura 42 mostra o efeito da zona de exclusão na fração de volume transformada. Consistentemente com a Figura 41, à medida que a fração volumétrica de zona de inclusão aumenta (maior quantidade de núcleos), obtém-se uma cinética mais rápida. Portanto, a linha reta correspondente ao maior número de núcleos é a linha à esquerda. A inclinação das linhas também muda. A inclinação é igual a 3,0 para o processo de ponto de Poisson homogêneo, mas aumenta para cerca de 3,1 para a linha no meio e 3,3 para a linha à esquerda, como pode ser observado na Tabela 5. Portanto, um aumento no expoente pode refletir o efeito da zona de exclusão. Vale ressaltar que todas as três linhas são retas.

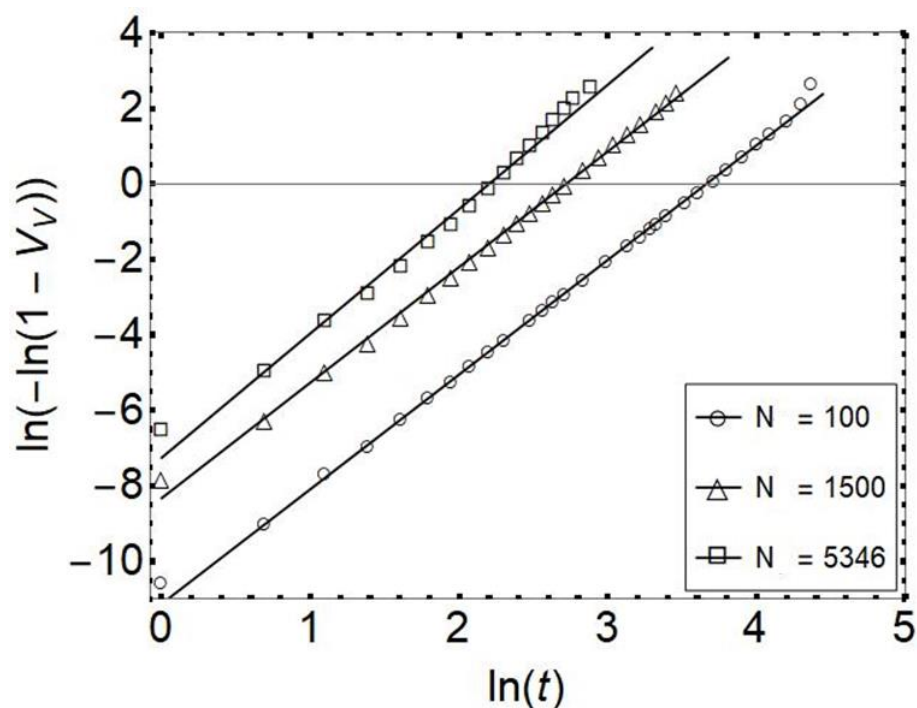


Figura 42 – Gráfico clássico de logaritmo duplo para fração de volume transformado em função do tempo para o processo Sequencial em 3D.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos k e n para o processo Sequencial em 3D.

Número de núcleos (n)	k	n	R^2
100	0,000015	3,038	0,9966
1500	0,000244	3,062	0,9996
5346	0,000712	3,294	0,9916

5.3.4. Descritores microestruturais

Na Figura 43 é apresentada a contiguidade para os casos estudados nesta seção. De maneira similar ao encontrado nas seções anteriores, a contiguidade demonstra claramente o efeito da zona de exclusão no decorrer da transformação. Neste caso, o *impingement* é adiado, causando que o processo saturado tenha comportamento similar ao da distribuição periódica. Por outro lado, com poucos núcleos, a transformação se aproxima de Poisson.

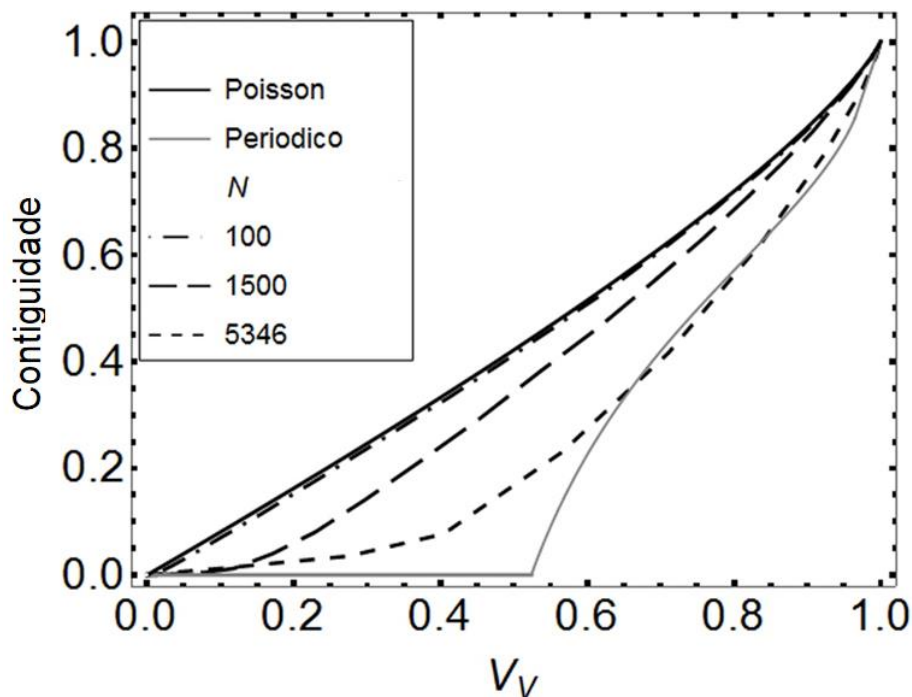


Figura 43 – Contiguidade para o processo Sequencial em 3D.

A função de correção para as simulações é mostrada na Figura 44. A função de correção fornece uma imagem clara de como a transformação se comporta em cada caso. Para o menor número de núcleos, a transformação se comporta de maneira não muito distante de um processo de ponto de Poisson. Para o maior número de núcleos, o processo de ponto Sequencial saturado, pode-se até detectar um ponto de máximo. Ou seja, os locais de nucleação subjacentes têm uma influência consistente ao longo da transformação. É interessante que, neste caso, as informações fornecidas pela função de correção sejam semelhantes às fornecidas pela contiguidade e pela cinética de transformação. Artigos que usam metalografia quantitativa nem sempre relatam a função de correlação de dois pontos da qual a função de correção deriva. Em Física, a função de correlação de dois pontos tem uso generalizado. Esta simulação mostra que a função de correção é uma excelente adição às quantidades metalográficas.

A função de correção é particularmente viável medir em microestruturas simuladas por computador, como é o caso do presente trabalho. Além disso, para materiais isotrópicos, a função de correção é a mesma quando medida em 3D ou em uma seção plana. Neste trabalho as medições foram realizadas das duas maneiras, obtendo-se os mesmos resultados, de modo a se obter parâmetros que seriam possíveis de se obter em materiais reais.

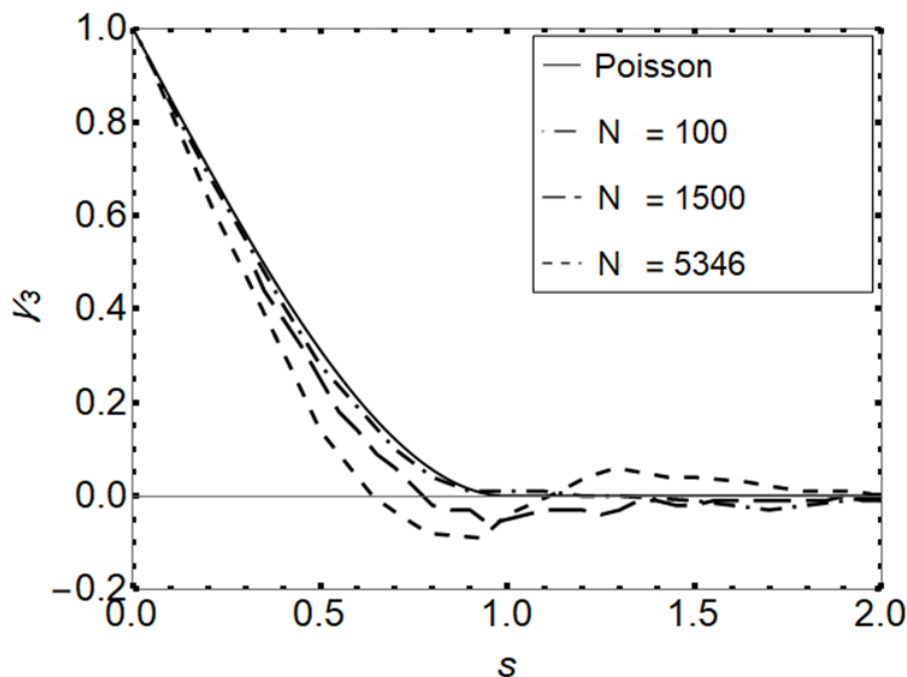


Figura 44 – Função correção em função de $s = r/2Gt$ para o processo Sequencial em 3D.

5.3.5. Discussões

Nesta seção foram realizadas simulações computacionais de transformações nas quais existe uma zona de exclusão ao redor do núcleo em 3D usando o processo de ponto Sequencial. Os resultados obtidos na simulação em 3D foram qualitativamente semelhantes às simulações em 2D, apresentados nas seções anteriores. Nas simulações em 3D, assim como nas simulações em 2D, o processo de ponto Sequencial mostrou-se conveniente. O processo de ponto Sequencial pode simular transformações que variam de um processo de ponto de Poisson a um arranjo periódico de núcleos. Para o processo de ponto sequencial, quando o número de núcleos é pequeno, a cinética da microestrutura e transformação se aproxima do esperado para um processo de transformação de nucleação de processo de ponto de Poisson. Por outro lado, para o processo de ponto Sequencial saturado, a cinética da microestrutura e transformação se aproxima da distribuição periódica. Além disso, podemos dizer que o efeito de uma zona de exclusão em torno de cada núcleo na microestrutura e a transformação é o efeito oposto do agrupamento de núcleos.

A função de correlação de pares e a função cumulativa de distribuição de distância dos vizinhos mais próximos estão diretamente relacionadas à localização dos núcleos no espaço e se mostraram muito úteis na caracterização da zona de exclusão. Infelizmente, a determinação

experimental da localização dos núcleos no espaço não é uma tarefa trivial. Portanto, a determinação experimental da função de correlação de pares e a função cumulativa de distribuição da distância do vizinho mais próximo não é viável na prática. Outra possibilidade é a utilizada por (SUDBRACK et al., 2008). Eles determinaram a função de correlação de pares dos pontos localizados no centro das regiões transformadas nas seções planares. Obviamente, os centros das regiões transformadas nas seções planares de uma transformação 3D não estão diretamente relacionados à localização 3D dos núcleos no espaço. Além disso, os centros das regiões transformadas em uma seção plana não coincidem com os núcleos das regiões transformadas em 2D. Portanto, os centros das regiões transformadas não podem ser considerados núcleos de uma transformação 2D ou 3D. Apesar dessa objeção fundamental, a função de correlação de pares medida experimentalmente deu uma boa indicação de que realmente havia uma zona de exclusão. Pode-se comparar qualitativamente as funções de correlação de pares 3D e 2D do processo de ponto sequencial com a função de correlação de pares experimental apresentadas inicialmente na Figura 1. Nas Figuras 45a-45b é mostrada essa comparação. A coordenada do eixo horizontal foi multiplicada por um fator de escala, de modo que os picos da função de correlação de pares do processo de ponto Sequencial saturado e a função de correlação de pares experimental coincidissem aproximadamente. Observa-se que há uma similaridade qualitativa entre as funções de correlação de pares experimentais e simuladas.

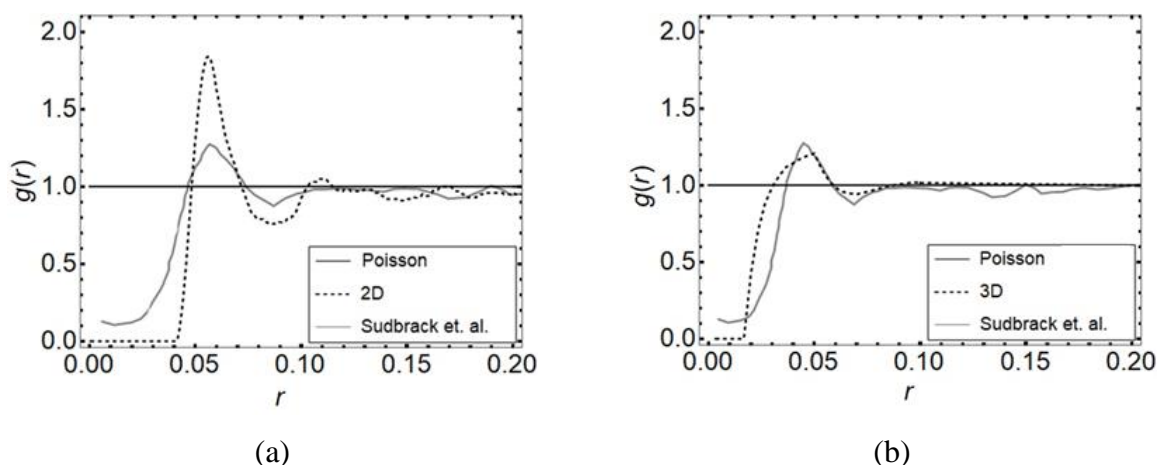


Figura 45 – Comparação dos resultados experimentais com as simulações para a função correlação de pares em (a) 2D e (b) 3D.

6. DISCUSSÕES GERAIS

Neste trabalho foram utilizados diversos processos de ponto para modelar uma zona de exclusão ao redor dos núcleos na transformação de fase. As reações foram simuladas utilizando um código computacional escrito em Fortran 2003 para este trabalho. Foram utilizados diferentes descritores e parâmetros para caracterizar as microestruturas obtidas.

Como mencionado anteriormente, não é difícil verificar se a nucleação se desvia de um processo de ponto de Poisson quando apresenta nucleação nos contornos de grão ou em *clusters*. Quando a nucleação permanece uniforme, esta tarefa é mais complicada. Dessa forma, a partir dos resultados apresentados aqui pode-se observar características que indiquem este comportamento.

Foi demonstrado, em todos os casos, que apenas a inspeção visual não é suficiente para identificar com certeza a presença de uma zona de exclusão. Todavia, as transformações nucleadas pelo processo Sequencial, em especial o caso saturado, apresentaram grãos mais uniformes. Um aspecto importante é que, neste trabalho, microestruturas resultantes de outros processos de ponto estavam disponíveis para comparação. Isso nem sempre é o caso na prática. No entanto, mesmo que dessa forma seja possível pelo menos ter alguma indicação sobre a transformação, isso, por si só, não é suficiente para concluir que a nucleação não é poissoniana.

Da mesma forma, os resultados mostraram que é problemático determinar a distribuição dos núcleos apenas a partir do exame da curva cinética. Uma zona de exclusão em torno de cada núcleo resulta em uma transformação mais rápida devido a um atraso no *impingement*. Isso fica claro nas curvas de transformação. No entanto, novamente têm-se o problema de comparação: se alguém tem apenas a curva de uma única transformação, é difícil dizer que os núcleos dessa transformação possuem uma zona de exclusão.

Os descritores de nucleação utilizados, função correlação de pares e distribuição de vizinho mais próximo, se mostraram muito eficazes na determinação da zona de exclusão. A utilização destes parâmetros pode ser muito útil havendo a possibilidade de se obter extensivas informações sobre a microestrutura. Porém, como discutido na seção 5.3, a determinação da posição dos núcleos em materiais reais é muito complicada. Embora seja possível determinar o centro das regiões transformadas na seção plana, tal metodologia não é estritamente rigorosa.

A contiguidade, por outro lado, se mostrou a medida mais natural que fornece uma indicação direta de que a nucleação não foi resultante de um processo de ponto de Poisson. A vantagem é que a contiguidade pode ser facilmente obtida a partir de uma seção plana. Além disso, está disponível uma expressão analítica para a contiguidade de uma transformação nucleada de acordo com um processo de ponto de Poisson (RIOS et al., 2006). A linha teórica é uma referência confiável. A contiguidade acima desta linha indica que ocorreu *clustering* na nucleação (VANDERMEER, 2005). O capítulo 5 demonstrou que, para os processos de ponto com zona de exclusão estudados, a contiguidade está abaixo dessa linha. Consequentemente, medir a contiguidade forneceria uma forte indicação de que a nucleação não ocorreu de acordo com um processo de ponto de Poisson.

Além disso, foi demonstrado que outro parâmetro fornece uma indicação segura do processo do ponto de nucleação: a função de correção. Essa função se mostrou relativamente fácil de se obter e igualmente confiável, pois é possível medi-la em uma seção plana, como mencionado na seção 5.3.

Em resumo, foi demonstrado neste trabalho que o principal efeito de uma zona de exclusão é o atraso no *impingement* e uma maior uniformidade dos grãos, dependendo das condições. Além disso, foram utilizados diversos processos de ponto para modelar a nucleação com zona de exclusão e diferentes parâmetros para detectá-la na microestrutura.

7. CONCLUSÕES

Simulações computacionais foram empregadas de forma a se estudar transformações de fase em que os núcleos possuem uma zona de exclusão ao seu redor, mas permanecem distribuídos uniformemente no espaço. Primeiramente foram utilizados os processos de ponto Matérn I, Matérn II, *Strauss hardcore* e Sequencial para modelar a nucleação em 2D. Após isso, a característica do processo Sequencial de se desviar cada vez mais da “aleatoriedade” foi explorada. Dessa forma, este processo foi utilizado na simulação de transformações em 2D e 3D, aumentando-se gradativamente o número de núcleos até a “saturação”. Diversos descritores foram utilizados de forma a se caracterizar a microestrutura e a cinética de transformação. De forma geral, foram observadas as seguintes características nas transformações estudadas nesta dissertação:

- O efeito mais aparente causado pela zona de exclusão é o “adiamento” do *impingement* quando comparado a uma transformação nucleada por processo de ponto de Poisson. Isto quer dizer que, com uma zona livre ao seu redor, um núcleo possui mais espaço para crescer antes de se chocar com outro. A consequência é que a cinética de transformação é mais rápida neste caso.
- Em geral, pode-se dizer que a transformação com zona de exclusão leva a uma distribuição de núcleos mais uniforme ao final da transformação. Contudo, conforme discutido no capítulo 5, isto depende fortemente do processo de ponto utilizado na nucleação e da densidade de núcleos.
- A cinética de transformação e a distribuição de tamanho de grãos apresentaram indícios do desvio da nucleação por Poisson. Por outro lado, os descritores

microestruturais utilizados aqui, em especial a contiguidade, a função correlação de pares e a função correção, evidenciaram mais claramente a presença da zona de exclusão ao decorrer da transformação.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- O conceito de processo de ponto de Poisson foi utilizado para modelar nucleação homogênea e não-homogênea em diversos trabalhos. Nesta dissertação, foram utilizados processos de ponto com uma zona de exclusão, mas com distribuição uniforme. Contudo, existem diversos processos de ponto, que poderiam ser utilizados para modelar diferentes tipos de nucleação, como *clustering* por exemplo.
- Foi demonstrado que, nos casos estudados, alguns descritores microestruturais deixaram mais evidente certas características das transformações. Dessa forma, sugere-se que, quando possível, estes sejam utilizados em adição aos descritores usuais em metalurgia.
- Todas as transformações estudadas nesta dissertação foram simuladas considerando saturação de sítios. Sugere-se também estudar a nucleação com zona de exclusão com taxa de nucleação constante.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, A. L. M. **Transformações de Fase Sequenciais**. 2019. Universidade Federal Fluminense, 2019.
- ALVES, A. L. M.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Computer simulation of sequential transformations. **Acta Materialia**, v. 126, p. 451–468, 2017.
- ALVES, A. L. M.; VILLA, E.; RIOS, P. R. Transformation kinetics for nucleation on second-phase particles: analytical solution and computer simulation. **Acta Materialia**, v. 131, p. 523–533, 2017.
- ASSIS, W. L. S. **Modelamento Numérico de Nucleação e Crescimento via Autômato Celular**. 2010. Universidade Federal Fluminense, 2010.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I: General theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, 1939.
- AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. **The Journal of Chemical Physics**, v. 8, n. 2, p. 212, 1940.
- AVRAMI, M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 2, p. 177, 1941.
- BADDELEY, A.; RUBAK, E.; TURNER, R. **Spatial point patterns : methodology and applications with R**. [s.l: s.n.]
- BARMAK, K. A Commentary on: “Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth”*. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 41, n. 11, p. 2711–2775, nov. 2010.
- BELVIN, A. et al. Application of two-point probability distribution functions to predict properties of heterogeneous two-phase materials. **Materials Characterization**, v. 60, n. 9, p. 1055–1062, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2009.04.012>>.

BOGOMOLNY, E.; GIRAUD, O.; SCHMIT, C. Nearest-neighbor distribution for singular billiards. **Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics**, v. 65, n. 5, p. 16, 2002.

BURGER, M.; CAPASSO, V.; SALANI, C. Modelling multi-dimensional crystallization of polymers in interaction with heat transfer. **Nonlinear Analysis: Real World Applications**, v. 3, n. 1, p. 139–160, mar. 2002. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1468121801000190>>.

CAHN, J. W. The kinetics of grain boundary nucleated reactions. **Acta Metallurgica**, v. 4, n. 5, p. 449–459, 1956. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616056900414>>.

CAHN, J. W. The Time Cone Method for Nucleation and Growth Kinetics on a Finite Domain. **Materials Research Society Symposium - Proceedings**, v. 398, p. 425–437, 4 out. 1996. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9781118788295.ch57>>.

CARREIRO, S. et al. Computer Simulation of Simultaneous Evolution of Individual Texture Components During Recrystallization of an IF Steel. **Materials Research**, v. 16, n. 5, p. 1195–1202, 2013.

CHIU, S. N. et al. **Stochastic Geometry and Its Applications**. 3. ed. Chichester - United Kingdom: Wiley, 2013.

CHRISTIAN, J. W. **The Theory of Transformations in Metals and Alloys**. [s.l.] Elsevier, 2002.

DEHOFF, R. T. Annealing Processes-Recovery, Recrystallization and Grain Growth: Proceedings of the 7th Risø International Symposium on Metallurgy and Materials Science, 8-12 September 1986. In: N. HANSEN, D. J. JENSEN, T. LEFFERS, B. R. (Ed.). [s.l.] Risø, 1986.

GOKHALE, A. M.; DEHOFF, R. T. Estimation of nucleation rate and growth rate from time dependence of global microstructural properties during phase transformations. **Metallurgical Transactions A**, v. 16, n. 4, p. 559–564, abr. 1985. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02814229>>.

HARARI, Y. N. **Sapiens: Uma breve história da humanidade**. Bolso ed. [s.l.] L&PM, 2018.

JIAO, Y.; STILLINGER, F. H.; TORQUATO, S. Modeling heterogeneous materials via two-point correlation functions. II. Algorithmic details and applications. **Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 77, n. 3, p. 1–15, 2008.

- JOHNSON, W. A.; MEHL, R. F. Reaction Kinetics in processes of nucleation and growth, Transactions of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. **Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.**, v. 135, p. 414–458, 1939.
- KOLMOGOROV, A. N. On the Statistical Theory of Metal Crystallization. **Isvetiia Akademii Nauk, SSSR-Seriia Matematicheskaiia**, v. 1, p. 335–359, 1937.
- LADO, F.; TORQUATO, S. Two-point probability function for distributions of oriented hard ellipsoids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 93, n. 8, p. 5912–5917, 1990.
- LIESHOUT, VAN, M. N. M. **Markov point processes and their applications**. [s.l.] Imperial College Press, 2000.
- MILITZER, M.; PANDI, R.; HAWBOLT, E. B. Ferrite nucleation and growth during continuous cooling. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27, n. 6, p. 1547–1556, jun. 1996. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02649814>>.
- PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. Boston, MA: Springer US, 1992. v. 66
- PRASAD, A. et al. The Interdependence model of grain nucleation: A numerical analysis of the Nucleation-Free Zone. **Acta Materialia**, v. 61, n. 16, p. 5914–5927, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.015>>.
- RICKMAN, J. M.; BARMAK, K. Kinetics of first-order phase transitions with correlated nuclei. **Physical Review E**, v. 95, n. 2, p. 1–5, 2017.
- RICKMAN, J. M.; TONG, W. S.; BARMAK, K. Impact of heterogeneous boundary nucleation on transformation kinetics and microstructure. **Acta materialia**, v. 45, n. 3, p. 1153–1166, 1997.
- RIOS, P. R. 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.
- RIOS, P. R. et al. Impingement function for nucleation on non-random sites. **Acta Materialia**, v. 55, n. 13, p. 4339–4348, 2007.
- RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. **Transformações De Fase**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2007.
- RIOS, P. R.; VILLA, E. Transformation kinetics for inhomogeneous nucleation. **Acta Materialia**, v. 57, n. 4, p. 1199–1208, fev. 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645408008094>>.
- RIOS, P. R.; VILLA, E. Application of Stochastic Geometry to Nucleation and Growth Transformations. p. 119–159, 2013a.

RIOS, P. R.; VILLA, E. On the Generalisation of JMAK's Theory. **Materials Science Forum**, v. 753, p. 137–142, 2013b. Disponível em: <<http://www.scientific.net/MSF.753.137>>.

SCHABENBERGER, O.; GOTWAY, C. A. **Statistical Methods for Spatial Data Analysis**. [s.l.] Taylor & Francis, 2004.

SEKIMOTO, K. Evolution of the domain structure during the nucleation-and-growth process with non-conserved order parameter. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 135, n. 2–3, p. 328–346, abr. 1986. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378437186901469>>.

SHU, D. et al. A quantitative study of solute diffusion field effects on heterogeneous nucleation and the grain size of alloys. **Acta Materialia**, v. 59, n. 5, p. 2135–2144, 2011.

SMITH, P.; TORQUATO, S. Computer simulation results for the two-point probability function of composite media. **Journal of Computational Physics**, v. 76, n. 1, p. 176–191, 1988.

STOYAN, D.; STOYAN, H. **Fractals, random shapes, and point fields: methods of geometrical statistics**. [s.l.] Wiley, 1994.

SUDBRACK, C. K. et al. Effects of a tungsten addition on the morphological evolution, spatial correlations and temporal evolution of a model Ni-Al-Cr superalloy. **Acta Materialia**, v. 56, n. 3, p. 448–463, 2008.

TORQUATO, S. **Random Heterogeneous Materials**. New York, NY: Springer New York, 2002. v. 16

VANDERMEER, R. .; JUUL JENSEN, D. Microstructural path and temperature dependence of recrystallization in commercial aluminum. **Acta Materialia**, v. 49, n. 11, p. 2083–2094, jun. 2001. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135964540100074X>>.

VANDERMEER, R. A. Microstructural descriptors and the effects of nuclei clustering on recrystallization path kinetics. **Acta Materialia**, v. 53, n. 5, p. 1449–1457, 2005.

VILLA, E.; RIOS, P. R. Transformation kinetics for nucleus clusters. **Acta Materialia**, v. 57, n. 13, p. 3714–3724, 2009.

VILLA, E.; RIOS, P. R. Transformation kinetics for surface and bulk nucleation. **Acta Materialia**, v. 58, n. 7, p. 2752–2768, 2010.

VILLA, E.; RIOS, P. R. Transformation kinetics for nucleation on random planes and lines. **Image Analysis and Stereology**, v. 30, n. 3, p. 153–165, 2011.

APÊNDICE A – LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS

A. Artigos completos publicados em periódicos:

1. **VENTURA, H. S.**; ALVES, A. L. M.; ASSIS, W. L. S.; VILLA, E.; RIOS, P. R. Influence of an exclusion radius around each nucleus on the microstructure and transformation kinetics. **Materialia**, v. 2, p. 167-175, 2018
2. SÁ, G. M. S.; L., M. S.; ALVES, A. L. M.; **VENTURA, H. S.**; ASSIS, W. L. S.; VILLA, E.; RIOS, P. R. Generalizing Ellipsoidal Growth. **Materials Research**, v. 22, p. e20190235, 2019.
3. LYRIO, M. S.; ALVES, A. L. M.; SÁ, G. M. S.; **VENTURA, H. S.**; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Comparison of transformations with inhomogeneous nucleation and transformations with inhomogeneous growth velocity. **Journal of Materials Research and Technology**, p. 4682-4686, 2019.
4. **VENTURA, H. S.**; SÁ, G. M. S.; DUARTE, A. C. L.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Computer simulation in 3d of a phase transformation nucleated by simple sequential inhibition process. **Journal of Materials Research and Technology**, In press.

B. Trabalhos publicados em anais de congressos:

1. RIOS, P. R.; **VENTURA, H. S.**; ALVES, A. L. M.; ASSIS, W. L. S.; VILLA, E. Microstructural evolution of a transformation in which there is an exclusion zone around each nucleus. **Springer Tracts in Modern Physics**. 1ed.: Springer Berlin Heidelberg, 2019, p. 1459-1469.
2. SANTOS, A. G. C.; **VENTURA, H. S.**; LYRIO, M. S.; MOREIRA, F. N.; SÁ, G. M. S.; ASSIS, W. L.S. . Modelamento computacional de uma matriz 3d de aço inoxidável duplex e seu limite de resistência a tração em função da evolução da fase sigma. In: **74º Congresso Anual da ABM**, 2019, São Paulo. ABM Proceedings, 2019.

3. SA, G. M. S.; **VENTURA, H. S.**; LYRIO, M. S.; SANTOS, A. G. C.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Estudo comparativo do modelo analítico com a simulação computacional da nucleação nas interfaces. In: **74º Congresso Anual da ABM**, 2019, São Paulo. ABM Proceedings, 2019.
4. LYRIO, M. S.; **VENTURA, H. S.**; SÁ, G. M. S.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Simulação computacional de transformações com nucleação e velocidade não homogêneas. In: **74º Congresso Anual da ABM**, 2019, São Paulo. ABM Proceedings, 2019.
5. **VENTURA, H. S.**; DUARTE, A. C. L.; ALVES, A. L. M.; FONSECA, G. D.; SÁ, G. M. S.; S., F. S.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R. Efeito da densidade de núcleos na microestrutura e na cinética de transformação de fase com zona de exclusão em 2d. In: **73º Congresso Anual da ABM**, 2018, São Paulo. ABM Proceedings. São Paulo: Editora Blucher, 2018. p. 2628.
6. SA, G. M. S.; ALVES, A. L. M.; FONSECA, G. D.; **VENTURA, H. S.**; SIQUEIRA, F. S.; SANTOS, J. M.; GARCIA, L. G. C.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, PAULO R. Comparação entre os efeitos da nucleação não homogênea e da velocidade não homogênea via cone causal. In: **73º Congresso Anual da ABM**, 2018, São Paulo: Editora Blucher, 2018.
7. FONSECA, G. D.; ALVES, A. L. M.; **VENTURA, H. S.**; LYRIO, M. S.; TOLEDO, P. V. V.; SIQUEIRA, F. S.; SANTOS, J. M.; ASSIS, W. L.; RIOS, P. R. Simulação computacional da taxa constante de nucleação numa rede poliédrica de kelvin. In: **73º Congresso Anual da ABM**, 2018, São Paulo. ABM Proceedings. São Paulo: Editora Blucher, 2018. p. 1648.
8. ALVES, A. L. M.; FONSECA, G. D.; SIQUEIRA, F. S.; DUARTE, A. C. L. ; **VENTURA, H. S.**; ASSIS, W. L. S.; RIOS, P. R.. Novo modelo de nucleação em partículas aplicado a inclusões não metálicas nos aços. In: **73º Congresso Anual da ABM**, 2018, São Paulo. ABM Proceedings, 2018. p. 1560-1572.
9. DUARTE, A. C. L.; **VENTURA, H. S.**; ALVES, A. L. M.; SIQUEIRA, F. S.; ASSIS, W. L. S.; RIOS, PAULO R. Cinética das transformações nucleadas em

linhas aleatórias em 2-d: expressão analítica e simulação computacional. In: **IV CIEEMAT**, 2018, Angra dos Reis. Atas do IV CIEEMAT, 2018.