

POLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE  
VOLTA REDONDA

**DISSERTAÇÃO DE  
MESTRADO**

**ANÁLISE DA NÃO HOMOGENEIDADE EM  
NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO VIA  
DESCRITORES MICROESTRUTURAIS NÃO  
CONVENCIONAIS**

**UNIVERSIDADE  
FEDERAL  
FLUMINENSE**



**ALUNO: LAÍS LONGO DE  
MORAIS TEIXEIRA**

**ORIENTADOR: PROF. D.Sc.  
WESLLEY LUIZ DA SILVA  
ASSIS**

**Volta Redonda  
2022**

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

**LAÍS LONGO DE MORAIS TEIXEIRA**

**DISSERTAÇÃO**

**ANÁLISE DA NÃO HOMOGENEIDADE EM NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO VIA  
DESCRITORES MICROESTRUTURAIS NÃO CONVENCIONAIS**

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

Área de concentração: Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos

**ORIENTADOR:**

**PROF. D.Sc. WESLEY LUIZ DA SILVA ASSIS**

**Volta Redonda**

**2022**

LAÍS LONGO DE MORAIS TEIXEIRA

ANÁLISE DA NÃO HOMOGENEIDADE EM NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO  
VIA DESCRITORES MICROESTRUTURAIS NÃO CONVENCIONAIS

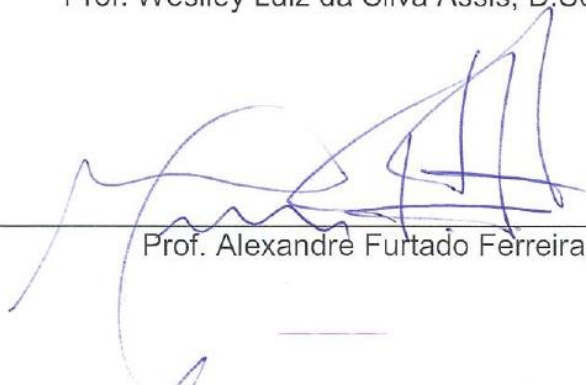
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.  
Área de concentração: Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos

Aprovado em 31 de outubro de 2022.



---

Prof. Wesley Luiz da Silva Assis, D.Sc. - Orientador (UFF/PPGEM)



---

Prof. Alexandre Furtado Ferreira, D.Sc. - (UFF/PPGEM)



---

Prof. André Luiz Moraes Alves, D.Sc. - (UFRJ)

Volta Redonda  
2022

Aos meus familiares.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por sua graça e favor a mim concedidos. Por me fortalecer e substituir minhas inseguranças por fé. Por guiar meu caminho e me dar o entendimento necessário para concluir mais esta etapa. Porque em meio às dificuldades enfrentadas Ele me sustentou e me fez crer que a Sua vontade prevalece.

Ao meu marido, Felipe Pires da Silva Fusco, pelo apoio e suporte durante todo esse processo. Por ser meu maior incentivador e a pessoa que mais acredita em mim.

Aos meus pais, José Guilherme de Moraes Teixeira e Maria da Glória Longo, pelo amor incondicional. Por toda dedicação e ensinamentos que me permitiram chegar até aqui.

Ao meu padrasto, Cícero Erasmo Rodovalho de Oliveira e minha madrasta, Adriana de Carvalho Coelho, e aos meus sogros, Miguel Alexandre Vieira Fusco e Rosinete Pires da Silva Fusco, pelo incentivo e orações a mim destinadas.

À minha irmã, Thaís Longo de Moraes Teixeira, em quem me inspiro, pelas palavras encorajadoras. E às minhas irmãzinhas, Helena Coelho de Moraes Teixeira e Sophia Coelho de Moraes Teixeira, pela esperança e alegria que representam.

Aos meus amigos e todos os familiares, por partilharem momentos e experiências renovadoras.

Ao Professor, Wesley Luiz da Silva Assis, pelas orientações, apoio, tempo dedicado e conhecimento compartilhado.

À Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda - EEIMVR/UFF, em especial ao Núcleo de Modelamento Microestrutural (NMM).

E à CAPES, pela concessão da bolsa de Mestrado.

"A função da educação, portanto, é ensinar o indivíduo a pensar intensamente e criticamente (...) Temos de nos lembrar de que inteligência não é o suficiente. Inteligência mais caráter: este é o alvo de uma educação verdadeira. Uma educação completa proporciona à pessoa não somente o poder de concentração, mas também objetivos dignos sobre os quais se concentrar."

(Martin Luther King Jr.)

## RESUMO

As estruturas que se observam nos materiais metálicos dependem diretamente de transformações de fases que ocorrem em seu processamento. Estas transformações resultam, de maneira geral, na formação de vários núcleos da nova fase, seguido pelo crescimento. Essas nucleações podem ser caracterizadas como homogêneas e não homogêneas de acordo com os sítios onde esses núcleos se encontram. Na nucleação homogênea esses sítios são distribuídos uniforme e aleatoriamente na nova fase. Já nas nucleações não homogêneas, existem sítios preferenciais para a ocorrência desses novos núcleos, que ficam dispostos de forma heterogênea na nova fase. A maneira como esses núcleos surgem e crescem na microestrutura tem grande influência nas características físicas e mecânicas finais dos materiais. Justificando assim, a importância do estudo desses fenômenos. Para análise microestrutural da cinética de nucleação desses materiais existem modelos analíticos como o clássico desenvolvido por Johnson e Mehl [1], Avrami [2]–[4] e Kolmogorov [5] - JMAK, o moderno modelo de Rios e Villa [6] e também o modelo de Cahn [7]. No presente trabalho foi estudado e comparado, através de técnicas de simulação e modelamento microestrutural, a cinética de nucleação e crescimento para a nucleação homogênea e diferentes tipos de nucleações não homogêneas. Isto foi possível por meio de reprodução dos processos de nucleação baseados no método do Cone Causal. Foram feitas então, comparações entre o ponto de vista analítico e a simulação computacional, a fim de analisar os mecanismos de cada nucleação por meio de análises microestruturais e quantitativas, convencionalmente utilizadas como: fração volumétrica, área superficial, caminho microestrutural, velocidade de avanço e contiguidade. Também foram utilizadas técnicas menos convencionais, como a função correlação de pares, a função correção e o método de verificação da aleatoriedade da nucleação desenvolvido por Pinheiro [8]. Essas técnicas obtiveram excelente resultados para o estudo da nucleação e crescimento. Nota-se, também, que a conformidade entre o método de JMAK com a simulação computacional, varia de acordo com os tipos de nucleação e que é necessário avaliar o método analítico pertinente para cada caso. Por fim, constatou-se, que as microestruturas variam de acordo com os diferentes sítios de nucleação.

Palavras-Chaves:

Simulação computacional, cone causal, nucleação e crescimento, transformação de fases, nucleações não homogêneas.

## ABSTRACT

The structures we observe in metal materials depend directly on phase transformations that occur in their processing. These transformations result, in general, in the formation of several nuclei of the new phase, followed by its growth. We characterize these nuclei as homogeneous and inhomogeneous according to the sites where these nuclei are located. In homogeneous nucleation, these sites are distributed evenly and randomly in the new phase. In inhomogeneous nuclei, there are preferential sites for the occurrence of these new nuclei, which are arranged heterogeneously in the new phase. The way these nuclei appear and grow in the microstructure has a great influence on the final physical and mechanical characteristics of the materials. Thus, justifying the importance of the study of these phenomena. For microstructural analysis of the nucleation kinetics of these materials, there are analytical models such as the classic developed by Johnson and Mehl [1], Avrami [2]–[4] and Kolmogorov [5] - JMAK, the modern model of Rios and Villa [6] and also Cahn's model [7]. In the present work, we study and compare, through simulation techniques and microstructural modeling, the kinetics of nucleation and growth for homogeneous nucleation and different types of inhomogeneous nucleations. This was possible by reproducing the nucleation processes based on the Causal Cone method. So, we made comparisons between the analytical point of view and the computational simulation, in order to analyze the mechanisms of each nucleation through conventionally used quantitative microstructural quantities, such as volumetric fraction, surface area, microstructural path, advance rate, and contiguity. We also used less conventional techniques, such as the pair correlation function, the correction function and the method for verifying the randomness of nucleation developed by Pinheiro [8]. These techniques obtained excellent results for the study of nucleation and growth. We also noticed that the conformity between the JMAK method and the computer simulation varies according to the nucleation type and that it is necessary to evaluate the relevant analytical method for each case. Finally, we found that the microstructures vary according to the different nucleation sites.

Keywords:

Computer simulation, causal cone, nucleation and growth, phase transformation, inhomogeneous nucleations.



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS

<i>UFF</i>	Universidade Federal Fluminense
<i>NMM</i>	Núcleo de Modelamento Microestrutural
<i>K</i>	Constante dependente do modelo
<i>t</i>	Tempo
<i>n</i>	Expoente de Avrami
$\gamma\alpha\beta$	Energia relativa a interface $\alpha$ - $\beta$
$\gamma\beta\beta$	Energia relativa ao contorno de grão
$\Delta G_V$	Variação de energia livre por unidade de volume da fase $\beta$ e $\alpha$
<i>R</i>	Raio
$r^*$	Raio crítico
$\Delta G$	Energia de Gibbs
$\Delta G^*$	Energia de Gibbs crítico
$V^*$	Volume crítico
<i>E</i>	Energia armazenada
<i>A</i>	Intensidade do Processo de Ponto de Poisson
<i>X</i>	Evento
$\Lambda\phi$	Intensidade do processo de Matérn
$\Lambda p$	Número de cluster por unidade de área
$\Lambda c$	Número de cluster por unidade de volume
$N_c$	Número de núcleo por cluster.
<i>JMAK</i>	Jonhson e Mehl, Avrami e Kolmogorov
$N_c$	Vértice dos grãos por unidade de volume
$N_s$	Área dos contornos dos grãos por unidade de volume
$N_e$	Arestas dos grãos por unidade de volume
$N_V$	Número de núcleos por unidade de volume
$N_A$	Número de núcleos por unidade de área
<i>N</i>	Número de núcleos
<i>I_s</i>	taxa de nucleação por unidade de área
<i>I_V</i>	nucleação homogênea por unidade de volume
<i>I_e</i>	taxa de nucleação por unidade de comprimento nas faces dos grãos

$Ic$	taxa de nucleação por arestas
$V_V$	Fração Volumétrica
$S_V$	Área interfacial por unidade de volume
$V_E$	Volume estendido
$G$	Velocidade de crescimento
$S_V^{planos}$	Área por unidade de volume dos planos aleatórios
$A_S$	Núcleos por unidade de área dos planos
$2D$	Duas dimensões
$3D$	Três dimensões
$CCC$	Rede cristalina cúbica de corpo centrado
$PCF$	Função de correlação de pares
$\mathbb{R}^d$	Subconjunto
$\mathbb{R}^3$	Conjuntos dos números reais em três dimensões
$\mathbb{R}_+$	Conjuntos dos números reais em várias dimensões
$A_i$	Subconjuntos Disjuntos e Compactos em $\mathbb{R}^3$
$\mathbb{P}$	Probabilidade
$\theta^t$	Região transformada
$\mathcal{B}$	Conjunto de Borel
$X_i$	Localização do núcleo
$A$	Volume do conjunto
$C_{\beta\beta}$	Contiguidade
$S_V^{\beta\beta}$	Densidade média da área interfacial dos limites entre as regiões da nova fase
$S_V^{\alpha\beta}$	Densidade média da área interfacial dos limites entre as regiões da nova fase e a matriz mãe
$L_A$	Comprimento de intercepto por unidade de área
$P_i$	Posição sorteada
$P_{(pi)}$	Densidade de probabilidade de aceitação
$P$	Posição sorteada pela segunda vez
$P_{m\acute{a}x}$	Posição na altura máxima
$\mu m$	Micrometro
$G(r)$	Função correlação de pares
$r$	Distância entre o centro de duas partículas

$\gamma$	Função correção
<i>MPM</i>	Caminho microestrutural
<i>Vel</i>	Velocidade de avanço
<i>Ct</i>	Contiguidade
<i>Mic</i>	Microestrutura
<i>FCP</i>	Função correlação de pares
<i>FC</i>	Função correção

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Nucleação por processo de ponto Poisson homogêneo. ....	30
Figura 2 – Nucleação por processo de ponto Poisson não homogêneo. ....	33
Figura 3 – célula unitária cúbica de corpo centrado ortotetraedraedra. ....	34
Figura 4 - Curvas da contiguidade analíticas para Poisson homogêneo e nucleação periódica; contiguidade simulada para nucleações por processo de ponto sequencial para 100, 1500 e 5346 núcleos. ....	40
Figura 5 - Curva da contiguidade analítica para Poisson homogêneo com 1200 núcleos; e contiguidades simuladas para nucleações com 30, 15 e 5 clusters. ....	41
Figura 6 - Esquema da distribuição de partículas da função $g(r)$ . ....	43
Figura 7 - Representação geométrica da função correlação de dois pontos. ....	45
Figura 8 - Distribuição homogênea de núcleos. ....	48
Figura 9 - Representação de uma matriz com nucleação em gradiente no início da simulação. ....	49
Figura 10 - Representação da nucleação nas interfaces de um ortotetraedraedro. ....	51
Figura 11 - Nucleação em planos paralelos com cinco núcleos em cada plano. ....	52
Figura 12 - Representação de uma matriz com nucleação em clusters no início da simulação. ....	53
Figura 13 – Representação esquemática do modelo computacional. ....	66
Figura 14 – Representação de condição de contorno periódica de uma nucleação em matriz $304^3$ . ....	67
Figura 15 - Representação bidimensional da teoria do cone causal. ....	68
Figura 16 - Representação em três dimensões do cone causal. ....	68
Figura 17 – comparação entre derivadas discretas da simulação para a nucleação homogênea e derivadas analíticas da equação de JMAK para $V_V$ versus tempo. ....	70
Figura 18 – comparação entre derivada discreta da simulação para a nucleação homogênea e derivada analítica da equação de JMAK para $S_V$ versus tempo. ....	71
Figura 19 – comparação entre derivada discreta da simulação para a nucleação homogênea e derivada analítica da equação de JMAK para $S_V$ versus $V_V$ . ....	71
Figura 20 – Evolução microestrutural da nucleação homogênea com 4100 núcleos para (a) matriz inicial, (b) $V_V = 0.5$ e (c) $V_V = 1$ , respectivamente. ....	73
Figura 21 – Microestrutura 2D da nucleação homogênea simulada para $V_V = 0.1$ nos planos (a) $Z = 0.3$ , (b) $Z = 0.9$ e (c) $X = 0.5$ , respectivamente. ....	74

Figura 22 – Microestrutura 2D da nucleação homogênea simulada para $V_V = 0.5$ nos planos (a) $Z = 0.3$ , (b) $Z = 0.9$ e (c) $X = 0.5$ , respectivamente.....	74
Figura 23 – Microestrutura 2D da nucleação homogênea simulada para $V_V = 1$ nos planos (a) $Z = 0.3$ , (b) $Z = 0.9$ e (c) $X = 0.5$ , respectivamente.....	75
Figura 24 - Gráfico de $V_V$ versus tempo para nucleação homogênea com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	75
Figura 25 - Gráfico de $S_V$ versus tempo para nucleação homogênea com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	76
Figura 26 - Gráfico de $S_V$ versus $V_V$ para nucleação homogênea com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	76
Figura 27 – Gráfico da velocidade de avanço para nucleação homogênea com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	77
Figura 28 – Gráfico da contiguidade para nucleação homogênea com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	77
Figura 29 – Função correlação de pares para a nucleação homogênea com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	78
Figura 30 – Função correção para a nucleação homogênea com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	79
Figura 31 – Evolução microestrutural da nucleação por gradiente com 4100 núcleos para (a) matriz inicial, (b) $V_V = 0.5$ e (c) $V_V = 1$ , respectivamente. ....	80
Figura 32 – Microestrutura 2D da nucleação por gradiente simulada para $V_V = 0.1$ nos planos (a) $Z = 0.3$ , (b) $Z = 0.9$ e (c) $X = 0.5$ , respectivamente.....	81
Figura 33 – Microestrutura 2D da nucleação por gradiente simulada para $V_V = 0.5$ nos planos (a) $Z = 0.3$ , (b) $Z = 0.9$ e (c) $X = 0.5$ , respectivamente.....	81
Figura 34 – Microestrutura 2D da nucleação por gradiente simulada para $V_V = 1$ nos planos (a) $Z = 0.3$ , (b) $Z = 0.9$ e (c) $X = 0.5$ , respectivamente.....	82
Figura 35 - Gráfico de $V_V$ versus tempo para nucleação por gradiente com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	82
Figura 36 - Gráfico de $S_V$ versus tempo para nucleação por gradiente com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	83
Figura 37 - Gráfico de $S_V$ versus $V_V$ para nucleação por gradiente com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	83
Figura 38 – Gráfico da velocidade de avanço para nucleação por gradiente com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	84

Figura 39 – Gráfico da contiguidade para nucleação por gradiente com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	85
Figura 40 – Função correlação de pares para a nucleação por gradiente com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	85
Figura 41 – Função correção para a nucleação por gradiente com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	86
Figura 42 – Evolução microestrutural da nucleação nas interfaces com 4100 núcleos para (a) matriz inicial, (b) $V_V = 0.5$ e (c) $V_V = 1$ , respectivamente. ....	87
Figura 43 – Microestrutura 2D da nucleação nas interfaces simulada para $V_V = 0.1$ nos planos (a) $Z = 0.3$ , (b) $Z = 0.9$ e (c) $X = 0.5$ , respectivamente.....	88
Figura 44 – Microestrutura 2D da nucleação nas interfaces para $V_V = 0.5$ nos planos (a) $Z = 0.3$ , (b) $Z = 0.9$ e (c) $X = 0.5$ , respectivamente. ....	88
Figura 45 – Microestrutura 2D da nucleação nas interfaces simulada para $V_V = 1$ nos planos (a) $Z = 0.3$ , (b) $Z = 0.9$ e (c) $X = 0.5$ , respectivamente.....	88
Figura 46 - Gráfico de $V_V$ versus tempo para nucleação nas interfaces com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	89
Figura 47 - Gráfico de $S_V$ versus tempo para nucleação nas interfaces com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	90
Figura 48 - Gráfico de $S_V$ versus $V_V$ para nucleação nas interfaces com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	90
Figura 49 - Gráfico da velocidade de vanço para nucleação nas interfaces com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	91
Figura 50 - Gráfico da contiguidade para nucleação nas interfaces com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	92
Figura 51 – Função correlação de pares para a nucleação nas interfaces com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	93
Figura 52 – Função correção para a nucleação nas interfaces com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante. ....	93
Figura 53 – Evolução microestrutural da nucleação em planos com 4100 núcleos para (a) matriz inicial, (b) $V_V = 0.5$ e (c) $V_V = 1$ , respectivamente.....	95
Figura 54 – Microestrutura 2D da nucleação em planos simulada para $V_V = 0.1$ nos planos (a) $Z = 0.3$ , (b) $Z = 0.9$ e (c) $X = 0.5$ , respectivamente.....	95
Figura 55 – Microestrutura 2D da nucleação em planos simulada para $V_V = 0.5$ nos planos (a) $Z = 0.3$ , (b) $Z = 0.9$ e (c) $X = 0.5$ , respectivamente.....	96

Figura 56 – Microestrutura 2D da nucleação em planos simulada para $V_V = 1$ nos planos (a) $Z = 0.3$ , (b) $Z = 0.9$ e (c) $X = 0.5$ , respectivamente.....	96
Figura 57 - Gráfico de $V_V$ versus tempo para nucleação com 20 planos paralelos aleatoriamente distribuídos ao longo do eixo $Z$ , contendo 205 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada plano e velocidade de crescimento constante. ....	97
Figura 58 - Gráfico de $S_V$ versus tempo para nucleação com 20 planos paralelos aleatoriamente distribuídos ao longo do eixo $Z$ , contendo 205 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada plano e velocidade de crescimento constante. ....	98
Figura 59 - Gráfico de $S_V$ versus $V_V$ para nucleação com 20 planos paralelos aleatoriamente distribuídos ao longo do eixo $Z$ , contendo 205 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada plano e velocidade de crescimento constante. ....	99
Figura 60 - Gráfico da velocidade de avanço para nucleação com 20 planos paralelos aleatoriamente distribuídos ao longo do eixo $Z$ , contendo 205 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada plano e velocidade de crescimento constante. ....	100
Figura 61 - Gráfico da contiguidade para nucleação com 20 planos paralelos aleatoriamente distribuídos ao longo do eixo $Z$ , contendo 205 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada plano e velocidade de crescimento constante. ....	101
Figura 62 – Função correlação de pares para a nucleação com 20 planos paralelos aleatoriamente distribuídos ao longo do eixo $Z$ , contendo 205 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada plano e velocidade de crescimento constante. ....	101
Figura 63 – Função correção para a nucleação com 20 planos paralelos aleatoriamente distribuídos ao longo do eixo $Z$ , contendo 205 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada plano e velocidade de crescimento constante. ....	102
Figura 64 – Evolução microestrutural da nucleação em cluster com 4100 núcleos para (a) matriz inicial, (b) $V_V = 0.5$ e (c) $V_V = 1$ , respectivamente. ....	103
Figura 65 – Microestrutura 2D da nucleação em cluster simulada para $V_V = 0.1$ nos planos (a) $Z = 0.3$ , (b) $Z = 0.9$ e (c) $X = 0.5$ , respectivamente.....	103
Figura 66 – Microestrutura 2D da nucleação em cluster simulada para $V_V = 0.5$ nos planos (a) $Z = 0.3$ , (b) $Z = 0.9$ e (c) $X = 0.5$ , respectivamente.....	104
Figura 67 – Microestrutura 2D da nucleação em cluster simulada para $V_V = 1$ nos planos (a) $Z = 0.3$ , (b) $Z = 0.9$ e (c) $X = 0.5$ , respectivamente.....	104
Figura 68 - Gráfico de $V_V$ versus tempo para nucleação com 128 clusters aleatoriamente distribuídos, contendo 32 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada cluster e velocidade de crescimento constante. ....	105

Figura 69 - Gráfico de $S_V$ versus tempo para nucleação com 128 clusters aleatoriamente distribuídos, contendo 32 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada cluster e velocidade de crescimento constante. ....	106
Figura 70 - Gráfico de $S_V$ versus $V_V$ para nucleação com 128 clusters aleatoriamente distribuídos, contendo 32 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada cluster e velocidade de crescimento constante. ....	106
Figura 71 - Gráfico da velocidade de avanço para nucleação com 128 clusters aleatoriamente distribuídos, contendo 32 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada cluster e velocidade de crescimento constante. ....	107
Figura 72 - Gráfico da contiguidade para nucleação com 128 clusters aleatoriamente distribuídos, contendo 32 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada cluster e velocidade de crescimento constante. ....	108
Figura 73 – Função correlação de pares para a nucleação com 128 clusters aleatoriamente distribuídos, contendo 32 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada cluster e velocidade de crescimento constante. ....	109
Figura 74 – Função correção para a nucleação em cluster com 128 clusters aleatoriamente distribuídos, contendo 32 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada cluster e velocidade de crescimento constante. ....	109
Figura 75 – Gráfico de comparação de $V_V$ versus tempo para as nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, nos planos e em cluster. ....	110
Figura 76 – Gráfico de comparação de $S_V$ versus tempo para as nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, nos planos e em cluster. ....	111
Figura 77 – Gráfico de comparação de $S_V$ versus $V_V$ para as nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, nos planos e em cluster. ....	112
Figura 78 – Gráfico da velocidade de avanço para as nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, nos planos e em cluster. ....	113
Figura 79 – Gráfico de comparação da contiguidade para as nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, nos planos e em cluster. ....	114
Figura 80 – Gráfico de comparação da função correlação de pares para as nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, nos planos e em cluster. ....	114
Figura 81 – Gráfico de comparação da função correção para as nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, nos planos e em cluster. ....	115
Figura 82 - Gráfico de $S_V$ simulado e derivada discreta da simulação para nucleação homogênea. ....	121



Figura 83 - Gráfico de $S_V$ simulado e derivada discreta da simulação para nucleação por gradiente. ....	122
Figura 84 - Gráfico de $S_V$ simulado e derivada discreta da simulação para nucleação nas interfaces. ....	122
Figura 85 - Gráfico de $S_V$ simulado e derivada discreta da simulação para nucleação em planos. ....	123
Figura 86 - Gráfico de $S_V$ simulado e derivada discreta da simulação para nucleação em cluster. ....	124

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Artigos publicados sobre nucleação por gradiente usando o método do cone causal. ....	57
Tabela 2 – Artigos publicados sobre nucleação nas interfaces usando o método do cone causal. ....	58
Tabela 3 – Artigos publicados sobre nucleação em planos usando o método do cone causal. ....	59
Tabela 4 – Artigos publicados sobre nucleação em cluster usando o método do cone causal. ....	60
Tabela 5 – Artigos publicados sobre outros tipos de nucleações usando o método do cone causal. ....	62
Tabela 6 – Tabela das siglas para as características das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster. ....	116
Tabela 7 – Tabela de comparação das microestruturas das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster. ....	117
Tabela 8 – Tabela de comparação da fração volumétrica das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster. ....	117
Tabela 9 – Tabela de comparação da área superficial das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster. ....	118
Tabela 10 – Tabela de comparação do caminho microestrutural das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster. ....	118
Tabela 11 – Tabela de comparação da velocidade de avanço das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster. ....	119
Tabela 12 – Tabela de comparação da contiguidade das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster. ....	119
Tabela 13 – Tabela de comparação da função correlação de pares das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster. ....	119
Tabela 14 – Tabela de comparação da função correção das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster. ....	120

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	22
2	OBJETIVO .....	25
2.1	Objetivo geral .....	25
2.2	Objetivos específicos .....	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
3.1	Cinética de transformação de fase.....	26
3.1.1	Cinética formal: modelo de JMAK.....	26
3.1.2	Processo de Ponto.....	28
3.1.3	Processo de Ponto de Poisson .....	28
3.1.4	Modelo de Nucleação de John Cahn .....	33
3.2	Descritores da nucleação e microestrutura.....	35
3.2.1	Fração volumétrica .....	36
3.2.2	Fração de área superficial .....	37
3.2.3	Caminho microestrutural.....	37
3.2.4	Velocidade de avanço.....	39
3.2.5	Contiguidade.....	39
3.2.6	Função correlação de pares .....	42
3.2.7	Função correlação de dois pontos e função correção .....	43
3.2.8	Modelo analítico de Pinheiro para verificação da não aleatoriedade dos núcleos na cinética de recristalização.....	46
3.3	Tipos de nucleações e seus respectivos métodos analíticos.....	46
3.3.1	Nucleação homogênea: método de JMAK.....	47
3.3.2	Nucleação por gradiente: modelo estocástico de Rios e Villa .....	48
3.3.3	Nucleação nas interfaces: derivação do método de John Cahn .....	50
3.3.4	Nucleação em planos paralelos aleatórios: Modelo de John Cahn.....	51
3.3.5	Nucleação em cluster: modelo analítico de Villa e Rios.....	53
3.4	Estado da Arte .....	55
4	METODOLOGIA .....	63
4.1	Modelo computacional .....	64

4.2	Condição de contorno periódica .....	66
4.3	Lei de crescimento: Método de Cone Causal .....	67
4.4	Aplicação do modelo analítico de Pinheiro para verificação da não aleatoriedade dos núcleos na cinética de recristalização. ....	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
5.1	Resultados para a nucleação homogênea.....	72
5.1.1	Representação da microestrutura para a nucleação homogênea .....	73
5.1.2	Comparação dos resultados numéricos da nucleação homogênea com o método de JMAK.....	75
5.1.3	Resultado dos descritores microestruturais não convencionais da nucleação homogênea.....	78
5.2	Resultados para a nucleação por gradiente.....	79
5.2.1	Representação da microestrutura para a nucleação por gradiente .....	80
5.2.2	Comparação dos resultados numéricos da nucleação por gradiente com os métodos de JMAK e Rios e Villa .....	82
5.2.3	Resultado dos descritores microestruturais não convencionais da nucleação por gradiente.....	85
5.3	Resultados para a nucleação nas interfaces .....	86
5.3.1	Representação da microestrutura para a nucleação nas interfaces ....	87
5.3.2	Comparação dos resultados numéricos da nucleação nas interfaces com os métodos de JMAK e Cah.....	89
5.3.3	Resultado dos descritores microestruturais não convencionais da nucleação nas interfaces .....	92
5.4	Resultados para a nucleação em planos paralelos.....	94
5.4.1	Representação da microestrutura para a nucleação em planos paralelos .....	94
5.4.2	Comparação dos resultados numéricos da nucleação em planos paralelos com os métodos de JMAK e Cah .....	97
5.4.3	Resultado dos descritores microestruturais não convencionais da nucleação em planos paralelos.....	101
5.5	Resultados para a nucleação em cluster .....	102

5.5.1	Representação da microestrutura para a nucleação em cluster .....	103
5.5.2	Comparação dos resultados numéricos da nucleação em cluster com os métodos de JMAK e Villa e Rios .....	105
5.5.3	Resultado dos descritores microestruturais não convencionais da nucleação em cluster .....	108
5.6	Comparação dos parâmetros convencionais da cinética de transformação de fases para os cinco tipos de nucleações estudados.....	110
5.7	Comparação dos resultados dos descritores microestruturais não convencionais para os cinco tipos de nucleação estudados.....	114
5.8	Tabela resumo das comparações das principais características das diferentes nucleações.....	116
5.9	Resultados do modelo analítico desenvolvido por Pinheiro para verificação da não aleatoriedade dos núcleos na cinética de recristalização .....	120
6	CONCLUSÕES .....	125
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	128

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais metálicos, em sua grande maioria, são materiais de estrutura atômica policristalina quando em condições normais de solidificação. Suas estruturas dependem diretamente de transformações de fases, que ocorrem até a obtenção do produto final. Essas transformações, se dão por conta da força motriz gerada, conhecida como a redução da energia livre de Gibbs.

Assim, a cinética dessa transformação é dividida em duas fases: a fase inicial é caracterizada pela formação de “embriões” cristalinos estáveis, conhecida como nucleação; e a fase final é caracterizada pelo desenvolvimento desses “embriões”, resultando no aumento de seu volume, conhecida como crescimento. A transformação chega ao final, se for permitido que o crescimento dessas partículas da nova fase prossiga, até ser alcançada uma fração em equilíbrio.

A nucleação pode ser caracterizada como homogênea e não homogênea, sendo o segundo tipo, dividido em subtipos, que se diferenciam pelos sítios onde esses núcleos se formam. Na nucleação homogênea, esses sítios se encontram distribuídos de forma uniforme na nova fase. Já nas nucleações não homogêneas, existem sítios preferenciais (contornos de grão e outros defeitos, ou heterogeneidades estruturais) para a ocorrência desses novos núcleos. Existe também a nucleação heterogênea que ocorre em superfícies ou substratos de locais preferenciais para a nucleação. Porém, esse tipo de nucleação não será abordado neste trabalho.

Diversas situações da metalurgia física e diferentes transformações de fases, são importantes no processamento dos materiais metálicos, tais como, recristalização, crescimento de grão, reações no estado sólido, solidificação, entre outras. Essas situações, são importantes objetos de estudo e em geral, englobam mudanças na microestrutura, que tendem a gerar impacto e modificações nas propriedades físicas e mecânicas do material [9].

O controle da microestrutura, é baseado numa série de fatores, como a termodinâmica, física da matéria condensada, transformação nos materiais, processo de fabricação, caracterização microestrutural e degradação dos materiais. Este controle microestrutural é necessário não só para desenvolver novos materiais, mas também para aperfeiçoar materiais já existentes.

A combinação da caracterização microestrutural, com o uso de métodos analíticos e simulações computacionais, é o ideal para se obter uma microestrutura

desejável do material e, então, maximizar o potencial desses materiais e suas aplicações práticas.

Nesse sentido, Johnson e Mehl [1], Avrami [2]–[4] e Kolmogorov [5] – JMAK foram os pioneiros, ao propor há cerca de 80 anos atrás (entre o final da década de 30 e início da década de 40), uma expressão analítica para transformação de nucleação e crescimento. Esta expressão corrige o “impingement” quando os núcleos estão uniformemente aleatórios no espaço. Supondo que todos os núcleos pudessem crescer sem interferência uns dos outros, através do chamado volume estendido. Porém apresenta algumas limitações, pois só é válida para situações em que as regiões de nucleação são esféricas, a velocidade é isotrópica e os núcleos estão distribuídos de forma aleatória no espaço.

Já Rios e Villa [6], desenvolveram métodos analíticos modernos, embasados na geometria estocástica. Nestes modelos foram introduzidos dois importantes conceitos: nucleação como Processo de Ponto de Poisson e Cone Causal. Assim, foi possível derivar a equação de Johnson e Mehl [1], Avrami [2]–[4] e Kolmogorov [5] de forma rigorosa. A partir destas derivações, pode-se obter resultados com menos aproximações e restrições que as clássicas equações da teoria JMAK.

E a derivação de Jonh Cahn [7] também é muito utilizada. Cahn supôs que os planos de nucleação são localizados aleatoriamente no espaço, para que ele pudesse justificar o valor computado em sua equação.

Baseado nos métodos analíticos acima mencionados, foi proposto neste trabalho, desenvolver simulações computacionais 2D e 3D de diferentes tipos de nucleação e crescimento não homogêneos. E através dos resultados dessas simulações, realizar a comparação e análise microestrutural das diversas nucleações. Assim como fazer a comparação das curvas da cinética de transformação geradas nas simulações, com as curvas dos métodos analíticos, para atestar a confiabilidade das simulações computacionais.

Aponta-se como uma das relevâncias para o desenvolvimento deste trabalho, a possibilidade de se observar o desenvolvimento da microestrutura, desde a reação de nucleação até seu processo de crescimento e fase final, quando seu equilíbrio é atingido. Desta forma, pode-se obter diretamente da microestrutura, qualquer parâmetro de interesse, seja ele acessível pela solução analítica ou não.

Através da metodologia proposta, é possível acompanhar a cinética da transformação por parâmetros estereológicos, tais como: fração volumétrica, fração

de área superficial, caminho microestrutural e velocidade de avanço das interfaces, contiguidade, etc.

Além disso, a aplicação de teorias cinéticas formais de transformação de fase, que são desenvolvidas para locais aleatórios, em reações cujos locais de nucleação são distribuídos de forma não aleatória, pode resultar em valores errados. Este erro pode interferir em cálculos para quantificar a microestrutura do material, um equívoco no número de grãos por unidade de volume, bem como, também pode estar relacionado a falta de concordância nas quantidades cinéticas, por exemplo, a média da velocidade da interface [10].



## 2 OBJETIVO

### 2.1 Objetivo geral

Estudar a nucleação e o crescimento de diferentes tipos de alocações não homogêneas dos núcleos dentro da matriz por meio de simulações computacionais e métodos de análise não convencionais.

### 2.2 Objetivos específicos

- Simular e gerar microestruturas obtidas de diferentes configurações de distribuição espacial dos núcleos dentro do domínio discreto;
- Analisar a influência da localização dos núcleos na evolução microestrutural;
- Comparar através de gráficos os resultados analíticos de Jonh Cahn [7], Johnson e Mehl [1], Avrami [2]–[4] e Kolmogorov [5] – JMAK e Rios e Villa [6] com os resultados numéricos das simulações diferenciadas pelo posicionamento dos sítios de nucleação;
- Interpretar os resultados e verificar a concordância entre o modelo computacional e os modelos analíticos;
- Caracterizar a cinética de transformação de fases de acordo com a alteração do posicionamento dos núcleos;
- Analisar a influência da não aleatoriedade de núcleos no processo da reação de nucleação;
- Usar novas metodologias para fazer análises e caracterização da nucleação e evolução microestrutural.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Cinética de transformação de fase

As transformações de fase ocorrem nos materiais com o objetivo de atingir um equilíbrio termodinâmico, através de um estado de menor energia. Essa mudança de estado ocorre na maioria dos materiais metálicos e pode ser gerada, justamente, por intermédio de uma transformação de fase de nucleação e crescimento.

Esse processo é dividido em duas etapas. A primeira é chamada de nucleação, momento em que ocorre o surgimento de uma nova região transformada nos sítios de nucleação. A segunda é chamada de crescimento, momento em que esses núcleos, ou novas fases, crescem cobrindo a matriz original. Esse crescimento ocorre pela transferência de átomos entre as interfaces.

O crescimento dos grãos, de maneira geral, é interrompido quando todas as superfícies dos grãos da nova fase sofrem “impingement”, ou seja, quando as superfícies dos grãos se encostam umas nas outras, impedindo que seu crescimento avance [11].

Modelos analíticos, como o clássico desenvolvido por Johnson e Mehl [1], Avrami [2]–[4] e Kolmogorov [5] – JMAK, o moderno modelo de Rios e Villa [6] e também o modelo de Cahn [7] são comumente empregados como métodos de análise microestrutural da cinética de nucleação dos materiais. Porém esses métodos utilizam algumas suposições que limitam sua ampla utilização, as quais serão abordadas ao longo do trabalho.

##### 3.1.1 Cinética formal: modelo de JMAK

A teoria analítica baseada nos trabalhos de Johnson e Mehl [1], Avrami [2]–[4] e Kolmogorov [5] é conhecida como teoria de JMAK, e por conveniência, será chamada dessa forma ao longo deste trabalho.

O modelo de JMAK considera a transformação de uma fase “mãe” em uma nova fase, por meio do processo de nucleação e crescimento. Esses trabalhos, embora realizados há muitas décadas, são considerados referência na teoria da cinética formal ou global.

Em sua forma original, a teoria JMAK considerou que os locais de nucleação eram uniformes e localizados aleatoriamente no espaço. Para essa teoria, deve-se

modelar a nucleação e o crescimento dos grãos recristalizados individualmente, como se eles crescessem independentes um dos outros, ou seja, desconsidera-se o “impingement”. Logo, o volume total recristalizado obtido é consideravelmente maior do que o volume real recristalizado e é conhecido como volume estendido,  $V_E$ .

Obtém-se o volume estendido pela soma dos volumes de todos os grãos individuais, supondo que os mesmos cresçam sem interferência, dividido pelo volume total da matriz. Considera-se a Equação 1, referente a relação entre a fração volumétrica  $V_V(t)$  e a fração volumétrica estendida  $V_E(t)$  no tempo  $t$ . E o modelo clássico de equação generalizada de JMAK é representado na Equação 2:

$$V_V(t) = 1 - \exp(-V_E(t)) \quad \text{Equação 1}$$

$$V_V(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad \text{Equação 2}$$

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

Esta teoria também tem como característica, grãos que crescem a uma velocidade constante,  $G$ , e possuem uma forma esférica. Assim, pode-se observar dois tipos de equações para o volume estendido:

A Equação 3 aplica-se para os casos de sítios saturados, onde todos os núcleos já existem no mesmo instante, no tempo  $t = 0$ . A Equação 4 é aplicada para casos em que os núcleos vão surgindo ao longo do tempo, com uma taxa constante de nucleação de acordo com o avanço da reação.

$$V_E(t) = \frac{(4\pi N_V G^3 t^3)}{3} \quad \text{Equação 3}$$

$$V_E(t) = \frac{(\pi I_V G^3 t^4)}{3} \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $N_V$  corresponde ao número de núcleos por unidade de volume,  $I_V$  é referente ao número de eventos de novas nucleações por unidade de volume e tempo [6].

### 3.1.2 Processo de Ponto

Um processo de pontos em  $R^d$  é uma sequência de pontos  $\{X_i\}_i$ , localizados aleatoriamente em  $R^d$ , de acordo com uma dada lei de probabilidade. Onde o chamado  $N$  associado à sequência  $\{X_i\}$  descreve o processo de contagem. Essa sequência é definida como:  $N(A) :=$  o número de  $X_{iS}$  que pertencem a  $A$ , assim:

$$\forall A \in \mathcal{B}_{R^d} \quad \text{Equação 5}$$

Para qualquer  $A$  fixo,  $N(A)$  é uma variável aleatória e  $E[N(A)]$  representa o número médio de pontos  $X_i$  em  $A$ . A medida  $\Lambda$  em  $R^d$  é definida como a medida de intensidade de  $N$ , como representado na Equação 6 [12].

$$\Lambda(A) := E[N(A)], \quad \forall A \in \mathcal{B}_{R^d} \quad \text{Equação 6}$$

### 3.1.3 Processo de Ponto de Poisson

Quando é considerado um processo de nucleação saturado no local, este pode ser modelado por um processo pontual em  $R^d$ , onde os pontos  $X_i$  serão os núcleos nascidos no tempo  $t = 0$ .

O processo de ponto de Poisson é um bom modelo para núcleos nascidos independentemente um do outro. Segundo a sua definição matemática formal, este processo é determinado, exclusivamente, por sua medida de intensidade. Em particular, para um processo de ponto de Poisson  $N$  com medida de intensidade  $\Lambda$ , a probabilidade  $P$  de que exatamente  $K$  núcleos nasçam em qualquer subconjunto  $A$  de  $R^d$  é:

$$P(N(A) = k) = e^{-\Lambda(A)} \frac{\Lambda(A)^k}{k!} \quad \text{Equação 7}$$

Sempre que  $\Lambda$  admite densidade  $\lambda$ ,  $N$  é considerado um processo de ponto de Poisson com intensidade  $\lambda$ . Tendo assim,  $\lambda$  como uma função não negativa em  $R^d$  [12].

### 3.1.3.1 Processo de Ponto Poisson homogêneo

Kolmogorov [5] obteve o mesmo resultado daquele obtido nas equações de JMAK ao mostrar como lidar com o problema de “impingement”, ou seja, a interferência entre regiões em crescimento, por meio de uma abordagem probabilística.

Ele determinou a probabilidade de que um ponto  $x$  não transformado, se transformaria no intervalo de tempo entre  $t$  e  $t + dt$ . O que normalmente entende-se por “aleatoriamente uniforme”, neste caso, pode-se definir com mais precisão como processo de ponto de Poisson homogêneo.

Para o caso especial de uma constante  $\lambda$ ,  $\Lambda(A) = \lambda_V^d(A)$ ; considera-se que  $N$  é homogêneo e  $\lambda$  representa o número médio de núcleos por unidade de volume. Para este caso, pode-se provar então que,  $n$  núcleos  $X_1, \dots, X_n$  nascem em uma dada região espacial  $A$  e em seguida, são distribuídos uniformemente dentro de  $A$ .

Para núcleos que surgem independentemente um do outro e independentemente do processo, o processo de ponto de Poisson é um bom modelo do processo de nucleação. A Equação 7 mantém-se, considerando  $A \in \mathcal{B}_{\mathcal{R}^+} \times \mathcal{B}_{\mathcal{R}^d}$  e  $N$  é considerado homogêneo, se  $\lambda$  for constante.

Os processos de ponto Poisson homogêneos modelam processos de nucleação, nos quais se supõe que núcleos nascem uniformemente no tempo e no espaço. Quando a nucleação é homogênea apenas no espaço, então, a função de intensidade  $\lambda$  é independente de  $X$ , enquanto que, quando a nucleação é homogênea no tempo, mas não homogênea no espaço, então,  $\lambda$  é uma função da variável espacial  $X$  apenas [12].

A cinética desse processo de nucleação para fração volumétrica transformada, área superficial por unidade de volume e caminho microestrutural é descrita pela Equação 8, Equação 9 e Equação 10, respectivamente.

As equações são parecidas às de JMAK, pois foram adotadas as mesmas suposições. Considerando, então, que a nucleação ocorre com núcleos homogêneos, distribuídos aleatoriamente e com velocidade de crescimento constante, os grãos têm formato esférico e a matriz é deformada com homogeneidade energética. Diferenciando-se pela presença da grandeza estocástica da intensidade  $\lambda$ .

$$V_V(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi\lambda G^3 t^3}{3}\right) \quad \text{Equação 8}$$

$$S_V(t) = 4\pi\lambda G^2 t^2 \exp\left(-\frac{4\pi\lambda G^3 t^3}{3}\right) \quad \text{Equação 9}$$

$$S_V(t, x) = (36\pi\lambda(x))^{1/3} \left(\ln\left(\frac{1}{1 - V_V(t, x)}\right)\right)^{2/3} (1 - V_V(t, x)) \quad \text{Equação 10}$$

Na Figura 1 pode-se observar núcleos representados como pontos dispostos de forma uniforme e aleatória pelo processo de ponto de Poisson homogêneo.

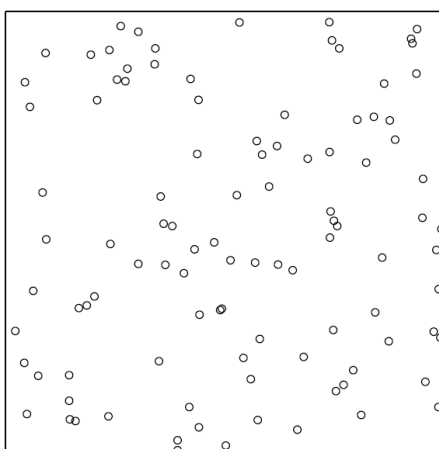


Figura 1 – Nucleação por processo de ponto Poisson homogêneo.

Fonte – RIOS e VILLA [12].

### 3.1.3.2 Processo de Ponto Poisson não homogêneo e o modelo estocástico de Rios e Villa

Em várias situações de transformação de fase é comum o surgimento de fenômenos naturais com padrões geométricos bastante complexos, no qual é necessária a utilização de dados estatísticos para auxiliar em seus estudos. Pois para a grande maioria dos casos de nucleação e crescimento de uma nova fase, determinar onde esses fenômenos irão ocorrer é uma tarefa difícil.

Modelos matemáticos e métodos estatísticos foram desenvolvidos para análise desse tipo de dados. Este ramo matemático no qual tais situações são estudadas, é chamada de geometria estocástica. Portanto, a geometria estocástica, é basicamente um ramo da teoria da probabilidade que lida com elementos aleatórios de valores definidos [13].

Rios e Villa [12], avaliaram a influência da localização de núcleos espaciais na cinética de transformação, focados em provar como é possível generalizar a Equação 1 e Equação 3, apresentadas no item 3.1.1 do presente estudo, para processos de ponto Poisson não homogêneos.

O objetivo dos modelamentos analíticos de Rios e Villa foi ampliar a quantidade de ferramentas analíticas para o estudo de reações que ocorrem por nucleação e crescimento de maneira não homogênea dentro da matriz. A partir destas ferramentas, pode-se obter resultados mais confiáveis e com menos aproximações e restrições que as clássicas equações da teoria JMAK. Neste sentido, Rios e Villa [12] desenvolveram um método analítico através de conceitos de geometria estocástica, para descrever casos nos quais existe gradiente de nucleação unidirecional.

A análise teve foco para a situação em que a velocidade radial pode variar em função do tempo  $t$ , mas não em função da coordenada espacial  $X$ . A metodologia foi aplicada ao caso simples da intensidade do núcleo, que varia linearmente ao longo de uma única direção preferencial. Ou seja, a intensidade de um processo de ponto de Poisson não homogêneo, ou o número médio de núcleos, que deve ser sempre um número positivo, deve variar linearmente com  $X_1$ .

Neste caso  $X_1$  é uma coordenada sem dimensão, que aceita valores de  $X_1 = 0$  a  $X_1 = 1$ . Em geral,  $X_1 = 0$  e  $X_1 = 1$  podem ser pontos localizados dentro da amostra, de modo que a variação da intensidade continue além desses pontos finais.

Sendo assim, dois casos são considerados, saturação de sítios, quando todos os núcleos começam a crescer em  $t = 0$  e nucleação dependente do tempo, com uma taxa de nucleação constante.

Para a nucleação por saturação de sítios a intensidade é observada a partir da Equação 11:

$$\lambda(x) = mx + n \quad \text{Equação 11}$$

Os valores  $m$  e  $n$  são determinados a partir da hipótese que  $\lambda$  é positivo na região do espaço considerado.

Assim, obtêm-se para a fração volumétrica, área superficial por unidade de volume e caminho microestrutural a Equação 12, a Equação 13 e a Equação 14, respectivamente:

$$V_V(t, x) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi\lambda(x)G^3t^3}{3}\right) \quad \text{Equação 12}$$

$$S_V(t, x) = 4\pi\lambda(x)G^2t^2 \exp\left(-\frac{4\pi\lambda(x)G^3t^3}{3}\right) \quad \text{Equação 13}$$

$$S_V(t, x) = (36\pi\lambda(x))^{\frac{1}{3}} \left(\ln\left(\frac{1}{1 - V_V(t, x)}\right)\right)^{\frac{2}{3}} (1 - V_V(t, x)) \quad \text{Equação 14}$$

Para a taxa de nucleação constante, a intensidade é observada a partir da Equação 15:

$$\lambda(z) = az + b \quad \text{Equação 15}$$

Os valores de  $a$  e  $b$  são determinados a partir da hipótese que  $\lambda$  é positivo na região do espaço considerado. Então tem-se:

$$V_V(t, z) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi\lambda(z)G^3t^4}{3}\right) \quad \text{Equação 16}$$

$$S_V(t, z) = \frac{4\pi\lambda(z)G^3t^3}{3} \exp\left(-\frac{\pi\lambda(z)G^3t^4}{3}\right) \quad \text{Equação 17}$$

$$S_V(t, z) = \left(\frac{256\pi}{3}\lambda(z)G^3\right)^{\frac{1}{4}} \left(\ln\left(\frac{1}{1 - V_V(t, z)}\right)\right)^{\frac{3}{4}} (1 - V_V(t, z)) \quad \text{Equação 18}$$

Onde  $V_V$  é a fração volumétrica,  $S_V$  é a fração da região não transformada,  $\lambda$  é a intensidade nos núcleos e  $G$  é a velocidade de crescimento.

Na Figura 2 pode-se observar núcleos representados como pontos dispostos de forma não homogênea pelo processo de ponto de Poisson. Considerando que o número de núcleos é claramente maior na parte superior da imagem.



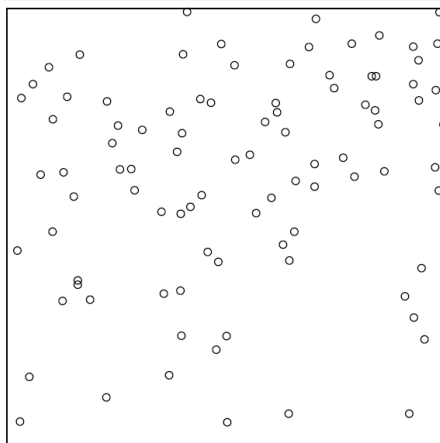


Figura 2 – Nucleação por processo de ponto Poisson não homogêneo.

Fonte – RIOS e VILLA [12].

### 3.1.4 Modelo de Nucleação de John Cahn

O chamado modelo de nucleação de John Cahn [7] propõe o conceito de fronteira e estabelece um plano infinito para formação dos núcleos na superfície do material, com uma taxa de nucleação dada por  $I_S$ . Sendo assim, considera-se um plano de nucleação infinito  $A$  e um plano arbitrário  $B$ , paralelo a uma distância  $Y$  de  $A$ . A partir disso, Cahn adota o crescimento em três dimensões, com taxas iguais e tendo estruturas esferoidais de crescimento.

O trabalho de Cahn [7] tem sido amplamente citado não só em relação à recristalização de materiais metálicos e transformações de fase, mas também em relação a materiais não metálicos, tais como, vidro, cimento e mesmo formações geológicas [11].

Segundo Cahn [7], os locais de nucleação são planos, linhas e pontos aleatórios no espaço, correspondentes às faces dos grãos, arestas (bordas) e vértices, respectivamente.

Cahn [7] determina que o poliedro de Kelvin é uma boa aproximação para representar redes policristalinas reais. Assim, as interfaces (faces, arestas e vértices) de uma malha ortotetraicaedraal representa os limites dos grãos. A Figura 3 representa uma célula unitária cúbica de corpo centrado com nove ortotetraicaedros.

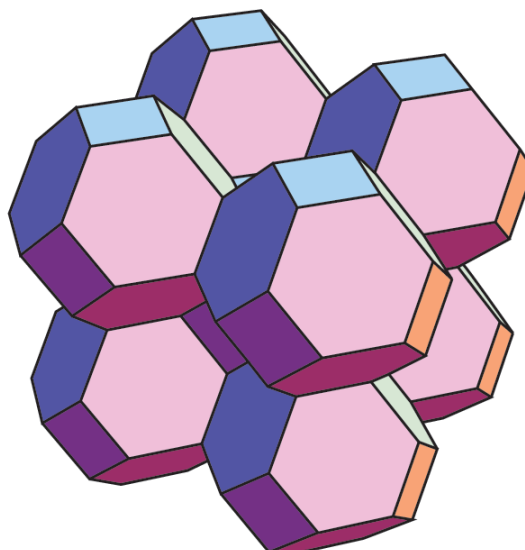


Figura 3 – célula unitária cúbica de corpo centrado ortotetraicadecaedra.

Fonte – RIOS e GUIMARÃES [14].

Neste modelo de nucleação,  $I_V$  representa a nucleação homogênea por unidade de volume; a taxa de nucleação por unidade de área é representada por  $I_S$ ;  $I_E$  se refere a taxa de nucleação por unidade de comprimento das faces dos grãos; e a taxa de nucleação por arestas é apontada como  $I_C$ .

Considerando  $S$ ,  $L$  e  $C$  sendo, respectivamente, área do contorno, comprimento da borda do grão e número de cantos dos grãos, pode-se então observar as seguintes redefinições por unidade de volume:

$$N_V = I_V \quad \text{Equação 19}$$

$$N_S = I_S S \quad \text{Equação 20}$$

$$N_E = I_E L \quad \text{Equação 21}$$

$$N_C = I_C C \quad \text{Equação 22}$$

Para cada sítio,  $N_V$ ,  $N_S$ ,  $N_E$  e  $N_C$  são, respectivamente, o volume, a área dos contornos, arestas e vértices dos grãos, todos por unidade de volume.

A taxa de nucleação por unidade de volume pode ser determinada por meio do somatório dos resultados da Equação 19, Equação 20, Equação 21 e da Equação 22. Assim, obtém-se a Equação 23:

$$N = N_V + N_S + N_E + N_C \quad \text{Equação 23}$$

Para sítios saturados, aponta-se a Equação 24, a Equação 25 e a Equação 26:

$$V_S = 1 - \exp \left\{ -2 SGt \left[ 1 - \int_0^1 \exp(-\pi \lambda G^2 t^2 (1 - x^2)) dx \right] \right\} \quad \text{Equação 24}$$

$$V_E = 1 - \exp \left\{ -2LG^2t^2 \left[ 1 - 2 \int_0^1 y \exp \left( -2Gt(1 - y^2)^{\frac{1}{2}} \right) dy \right] \right\} \quad \text{Equação 25}$$

$$V_C = 1 - \exp \left\{ \frac{4\pi}{3} CG^3t^3 \left[ 1 - \int_0^1 \exp(-\pi G^2 t^2 (1 - x^2)) dx \right] \right\} \quad \text{Equação 26}$$

Para elevadas taxas de nucleação e tempo elevado, as equações acima podem ser escritas da seguinte forma:

$$V_S = 1 - \exp(-2SGt) \quad \text{Equação 27}$$

$$V_E = 1 - \exp(-\pi LG^2t^2) \quad \text{Equação 28}$$

$$V_C = 1 - \exp \left( \frac{4\pi}{3} CG^3t^3 \right) \quad \text{Equação 29}$$

Para a área das regiões transformadas e não transformadas por unidade de volume, tem-se a Equação 30:

$$S_V = \frac{1}{G} \left( \frac{dV_V}{dt} \right) \quad \text{Equação 30}$$

E para o caminho microestrutural adota-se a Equação 31:

$$S_V = (1 - V_V)S_{VE} \quad \text{Equação 31}$$

### 3.2 Descritores da nucleação e microestrutura

Métodos estereológicos contribuem para a compreensão dos mecanismos de crescimento e as propriedades dos materiais. Estes métodos são grandezas microestruturais quantitativas empregadas como uma forma de estudar a cinética microestrutural.

Segundo Kurzydowski et al. [15], o uso de princípios estereológicos é uma ferramenta eficaz para inferir uma descrição tridimensional em vez de uma descrição bidimensional da evolução microestrutural.

Neste estudo serão utilizadas práticas estereológicas como: fração volumétrica, fração de área superficial, caminho microestrutural, velocidade de avanço das interfaces e curva de contiguidade, além de parâmetros menos convencionais como a função correlação de pares e função correção derivada da função correlação de dois pontos.

### 3.2.1 Fração volumétrica

A fração volumétrica é uma medida microestrutural quantitativa que representa a evolução do volume transformado no processo de nucleação e crescimento. A fração volumétrica entre regiões recristalizadas e não recristalizadas por unidade de volume é representada por  $V_V$  e pode ser determinada pelas diferentes equações abaixo:

$$V_V = L_L \quad \text{Equação 32}$$

Para a Equação 32 é feito o uso do método dos interceptos para a obtenção da fração linear, onde várias linhas são traçadas e os pontos de intercepção de interesse são contados e divididos pelo comprimento total da linha.  $L_L$  tem como unidade m/m.

$$V_V = A_A \quad \text{Equação 33}$$

Para a Equação 33 determina-se a fração de área. Logo, as áreas relativas das diversas regiões de interesse devem ser divididas pela área total medida.  $A_A$  tem como unidade  $m^2/m^2$ .

$$V_V = P_P \quad \text{Equação 34}$$

Para a Equação 34 determina-se a fração de pontos pela divisão entre o número total de pontos que incidem sobre a área de interesse e o número total de pontos da rede. Esse processo deve ser repetido em diferentes regiões da amostra.

### 3.2.2 Fração de área superficial

Existem dois tipos de interfaces numa fração recristalizada em etapa intermediária de recristalização: as interfaces entre regiões recristalizadas e deformadas, e aquelas entre duas regiões recristalizadas. A microestrutura é caracterizada pela área interfacial por unidade de volume entre o material recristalizado e não recristalizado. A área interfacial entre regiões recristalizadas e não recristalizadas por unidade de volume é representada por  $S_V$ , obtido pela Equação 35.

$$S_{V(x-y)} = 2P_{L(x-y)} \quad \text{Equação 35}$$

Onde  $S_{V(x-y)}$  é a área superficial entre  $x$  e  $y$  por unidade de volume do material estudado e  $P_{L(x-y)}$  é a densidade numérica linear dos pontos de interseção das linhas de teste com os contornos de grão.

$S_V$  é relacionada com a área interfacial estendida,  $S_V E$ , pela expressão de DeHoff [16] a seguir:

$$S_{VE} = \frac{S_V}{1 - V_V} \quad \text{Equação 36}$$

Esta relação, assim como no modelo de JMAK, só é válida para grãos recristalizados, distribuídos aleatoriamente.

As curvas de  $S_V$  x tempo, muito utilizadas em trabalhos que estudam o comportamento da cinética de transformação de fases, demonstram a evolução das interfaces entre o material transformado e não transformado. Para o gráfico da fração de área superficial, o “impingement” entre os núcleos pode ser observado no ponto máximo da curva.

### 3.2.3 Caminho microestrutural

Segundo DeHoff [16], o conceito de caminho microestrutural ou caminho de mudança microestrutural, se trata da sequência de estágios microestruturais pelos quais o sistema passa durante o processo de transformação de fase, recristalização e outros fenômenos.

O estado microestrutural de um sistema pode ser pensado como um ponto em um espaço, que possui um número de dimensões igual ao número de variáveis quantificadas na identificação do estado. O caminho microestrutural é então, a curva em uma dimensão naquele espaço, que conecta os pontos na sequência de estados que caracterizam o processo. Sua representação é dada pela função a seguir:

$$S_V = f(V_V) \quad \text{Equação 37}$$

A modelagem da evolução microestrutural é realizada com base no comportamento da nucleação, dimensão (uma, duas ou três dimensões), taxa de crescimento e “impingement”.

Vandermeer et al. [17] desenvolveram outro conceito teórico que abrange nucleação e taxas de crescimento variáveis, bem como regiões não esféricas. Chamaram a sua análise expandida de "O método do caminho microestrutural". A vantagem da sua metodologia é que as quantidades estendidas derivam de medições experimentais de apenas  $V_V$  e  $S_V$ , ambas as quais podem ser determinadas a partir de seções planares, utilizando técnicas estereológicas padrão.

Segundo Vandermeer, o caminho microestrutural pode ser obtido pela equação a seguir:

$$S_V = C(1 - V_V) \left( \ln \frac{1}{1 - V_V} \right)^q \quad \text{Equação 38}$$

Onde  $C$  é a constante para saturação de sítios.

A Equação 38 sugere uma maneira diferente de apresentar dados experimentais. Assim sendo, se  $S/(1 - V)$  é traçado contra  $\ln[1/(1 - V_V)]$  em um gráfico de escala logarítima, a inclinação da reta representa o parâmetro  $q$ .

Para uma nucleação em 3D por processo de ponto Poisson e sítios saturados, o caminho microestrutural pode ser escrito da seguinte forma [12]:

$$S_V^{\alpha\beta}(V_V) = (36\pi N_V)^{\frac{1}{3}}(1 - V_V) \left( \ln \frac{1}{1 - V_V} \right)^{2/3} \quad \text{Equação 39}$$

Já para uma nucleação em 2D por processo de ponto Poisson e sítios saturados, o caminho microestrutural pode ser escrito da seguinte forma:

$$L_A^{\alpha\beta}(A_A) = (4\pi N_A)^{\frac{1}{2}}(1 - A_A) \left( \ln \frac{1}{1 - A_A} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 40}$$

### 3.2.4 Velocidade de avanço

A velocidade de avanço é a velocidade de crescimento através do avanço (migração) das interfaces entre o material recristalizado e não recristalizado. Logo, o crescimento dos grãos nucleados é que vai indicar o avanço das interfaces entre os grãos da matriz “mãe” e os grãos da nova fase.

Segundo Vandermeer e Massumura [17], os núcleos surgem durante o período da nucleação da matriz deformada, predominantemente nas regiões de maior instabilidade energética. Ao decorrer dessa nucleação, a velocidade de avanço das interfaces transformadas diminui em função do tempo, no processo de recristalização de alguns materiais em situação real.

Essa redução na velocidade de crescimento em relação ao tempo ou fração volumétrica recristalizada, é frequentemente estudada por meios experimentais. De acordo com Rios e Padilha [18], a diminuição da velocidade de avanço das interfaces das regiões transformadas no processo de recristalização, ocorre por dois motivos: concorrência entre a recuperação e a recristalização que ocorrem de maneira simultânea, e pela diferença de gradiente de energia armazenada entre as regiões deformadas.

Rios [19] também mostra o exemplo de um modelo no qual é levantado o gradiente de deformação como o responsável principal pela queda de velocidade das interfaces recristalizadas. Este exemplo é um caso geral no qual a maioria dos materiais metálicos se encaixa.

### 3.2.5 Contiguidade

A razão de contiguidade é um parâmetro estereológico mensurável, que está relacionado com a distribuição espacial dos novos grãos incorporados. Segundo Vandermeer [20], a contiguidade detecta desvios da aleatoriedade da nucleação. Por exemplo, se os núcleos formam “clusters” ou são organizados periodicamente, a contiguidade será significativamente diferente.

Portanto, este parâmetro permite quantificar o “impingement” dos grãos dentro da matriz 3D e determina o arranjo dos grãos no espaço, ou seja, o arranjo espacial entre duas fases. Desta forma, a contiguidade mede o impacto das interfaces das regiões transformadas em relação à densidade total da área interfacial [21].

Segundo Vandermeer et. Al. [17], quando a curva de contiguidade de uma transformação fica abaixo da linha para o processo de ponto Poisson homogêneo, isso indica que os núcleos tendem a um arranjo periódico. Por outro lado, quando a curva de contiguidade está acima da linha para a nucleação homogênea do processo de ponto de Poisson, isso indica que os núcleos tendem a se agrupar.

Sempre que há um grupo de núcleos mais próximos uns dos outros do que a distância média entre os demais núcleos, pode-se dizer que a matriz possui um agrupamento de núcleos ou clusters. Por exemplo, quando os núcleos se formam no limite de grão de um material policristalino, eles formam um aglomerado e a transformação subsequente tem uma curva de contiguidade acima de um processo homogêneo de pontos de Poisson.

Na Figura 4, são representados os resultados simulados das curvas de contiguidade para nucleações por um processo de ponto sequencial, com uma zona de exclusão ao redor dos núcleos, impedindo o agrupamento. Nota-se que a afirmação de Vandermeer é comprovada, pois as curvas simuladas estão abaixo da curva de contiguidade para o processo de ponto Poisson homogêneo.

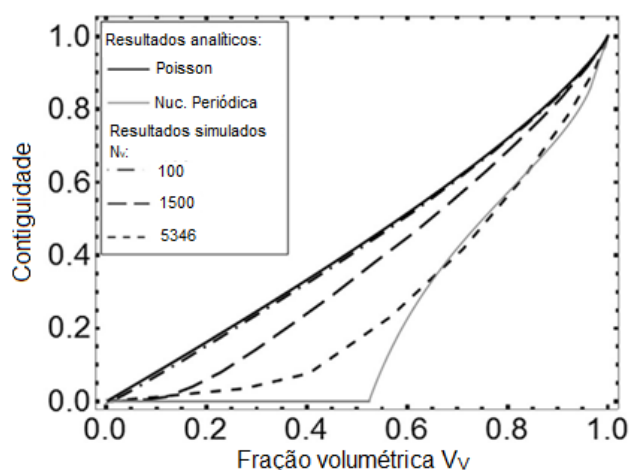


Figura 4 - Curvas da contiguidade analíticas para Poisson homogêneo e nucleação periódica; contiguidade simulada para nucleações por processo de ponto sequencial para 100, 1500 e 5346 núcleos.

Fonte – Adaptado de VENTURA et al. [22].



Já na Figura 5, estão representadas as curvas de contiguidade para nucleações com formações de agrupamentos de núcleos. Neste caso, as curvas simuladas encontram-se acima da curva da contiguidade para Poisson homogêneo.

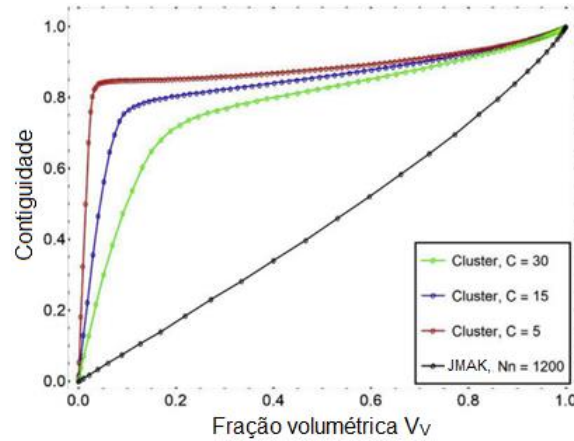


Figura 5 - Curva da contiguidade analítica para Poisson homogêneo com 1200 núcleos; e contiguidades simuladas para nucleações com 30, 15 e 5 clusters.

Fonte – Adaptado de IGNÁCIO et al. [23].

A contiguidade para casos em 2D é definida pela Equação 41:

$$C_{\beta\beta} = \frac{2L_A^{\beta\beta}}{2L_A^{\beta\beta} + L_A^{\alpha\beta}}$$

Equação 41

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

A contiguidade para casos em 3D é definida pela Equação 42:

$$C_{\beta} = \frac{2S_V^{\beta\beta}}{2S_V^{\beta\beta} + S_V^{\alpha\beta}}$$

Equação 42

Onde  $\beta$  é a nova fase.  $S_V^{\alpha\beta}$  é a densidade média da área da interface por unidade de volume entre a nova fase e a fase “mãe”.  $S_V^{\beta\beta}$  é a densidade média da área da interface por unidade de volume entre a nova fase.

Ambas áreas interfaciais,  $S_V^{\alpha\beta}$  e  $S_V^{\beta\beta}$ , podem ser obtidas através das microestruturas geradas por simulação computacional.

Rios et al. [24], [25] trabalharam na elaboração de uma aproximação para que a Equação 42 da contiguidade pudesse ser obtida não somente por meios experimentais, mas também pelo cálculo de equações analiticamente exatas. Obteve-se então a Equação 43.

$$C_\beta = \frac{2S_{V\beta F} \left( 1 - \frac{\Gamma\left(q + 1, \ln\left(\frac{1}{1 - V_V}\right)\right)}{\Gamma(q + 1)} \right)}{C(1 - V_V) \left(\ln\left(\frac{1}{1 - V_V}\right)\right)^q + 2S_{V\beta F} \left( 1 - \frac{\Gamma\left(q + 1, \ln\left(\frac{1}{1 - V_V}\right)\right)}{\Gamma(q + 1)} \right)} \quad \text{Equação 43}$$

Onde os valores para  $C$  e  $q$ , para o caso de nucleação em saturação de sítios, são adotados como  $C = 3(36N_V)^{1/3}$  e  $q = 2/3$ . O valor de  $S_{V\beta F}$  é definido como o valor da área superficial entre as regiões transformadas ao final da reação e deve ser medido de forma experimental ou por meio de simulação computacional.

### 3.2.6 Função correlação de pares

A função correlação de pares,  $g(r)$ , é a probabilidade de encontrar o centro de uma partícula a uma dada distância  $r$  em relação ao centro de outra partícula. Para distâncias curtas,  $g(r)$  está relacionado a como as partículas (núcleos) estão agrupadas.

Esta função é obtida pela razão entre a densidade de partículas (núcleos) em uma casca esférica de raio interno  $r$  e espessura  $\Delta r$  e a densidade total de núcleos por unidade de volume. Logo,  $g(r)$  determina a distribuição dos vizinhos de um núcleo que esteja a uma distância  $r$  e  $r + \Delta r$  [26], [27].

Na Figura 6 é ilustrado o esquema da distribuição de partículas (núcleos) da função  $g(r)$ , onde no centro encontra-se um núcleo escolhido aleatoriamente e através deste é calculado a função de distribuição de pares.

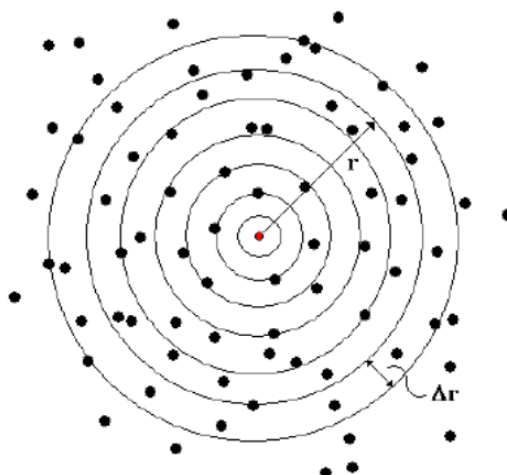


Figura 6 - Esquema da distribuição de partículas da função  $g(r)$ .

Fonte – PEREIRA [28].

Para casos 3D,  $g(r)$  é obtido pela Equação 44:

$$g(r) = \frac{N_V(r)}{N_V} \quad \text{Equação 44}$$

Para casos 2D,  $g(r)$  é obtido pela Equação 45:

$$g(r) = \frac{N_A(r)}{N_A} \quad \text{Equação 45}$$

### 3.2.7 Função correlação de dois pontos e função correção

A função correlação de dois pontos é dependente da distribuição das regiões transformadas. Logo, auxilia na obtenção de informações microestruturais sobre a distribuição das regiões transformadas em um tempo específico de reação [29], [30].

Para a função correlação de dois pontos são comparados dois tipos de amostras, sendo uma delas uma distribuição de processo de ponto de Poisson homogêneo e a outra seria a amostra em análise. Os valores negativos representam núcleos mais ordenados em relação à nucleação homogênea. Já se a função for nula é equivalente a uma amostra de distribuição de ponto de Poisson homogêneo [31].

Para este trabalho ao invés de utilizar a função de correlação de dois pontos em si, seguiu-se a abordagem de Rickman e Barmak [32] para a chamada função de correção. A função correlação de  $n$ -pontos representa o campo de fase entre as regiões

transformadas e não transformadas considerando a posição  $\vec{r}$  e o tempo  $t$ . Sua função é definida por:

$$C_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_r, t) = \left\langle \prod_{i=1}^n u(\vec{r}_i, t) \right\rangle \quad \text{Equação 46}$$

Onde os colchetes angulares significam a média de alguns eventos de nucleação.

A partir da Equação 46 é possível definir o campo de fase da região transformada e não transformada de  $\vec{r}$  no tempo  $t$  [33]:

$$u(\vec{r}_1, t) = \begin{cases} 0, & \text{se a região está transformada} \\ 1, & \text{se a região não está transformada} \end{cases} \quad \text{Equação 47}$$

Então para saturação de sítios, com velocidade de crescimento constante e  $N_A$  sendo o número de núcleos por área, a função correlação de um ponto pode ser definida para 2D [32]:

$$C_1(t) = \exp(-N_A \pi G^2 t^2) \quad \text{Equação 48}$$

Então para 2D:

$$C_1(t) = 1 - A_A(t) \quad \text{Equação 49}$$

E para 3D é:

$$C_1(t) = 1 - V_V(t) \quad \text{Equação 50}$$

Já para função correlação de dois pontos, considerando saturação de sítios e crescimento isotrópico, tem-se em 2D [32]:

$$C_2(r, t) = [C_1(t)]^2 \exp(N_A \pi G^2 t^2 \gamma_2(s)) \quad \text{Equação 51}$$

E para 3D:

$$C_2(r, t) = [C_1(t)]^2 \exp\left(N_V \frac{4}{3} \pi G^3 t^3 \gamma_3(s)\right) \quad \text{Equação 52}$$

Onde  $s=r/2Gt$  e  $\gamma$  representa a função correção.

Para uma distribuição homogênea de ponto de Poisson  $\gamma_d$  pode ser calculado por:

$$\gamma_d(s) = I_{1-s^2} \left( \frac{d+1}{2}, \frac{1}{2} \right) \Theta(1-s) \quad \text{Equação 53}$$

Onde  $I$  denota a função  $\beta$  incompleta regularizada e  $\Theta$  é a função “Theta Heaviside”.

Por outro lado, a função correção em 3D para casos correlacionados pode ser calculada por  $C_1$  e  $C_2$ :

$$C_2(r, t) = [1 - V_V(t)]^{2-\gamma_3(s)} \quad \text{Equação 54}$$

E para casos 2D:

$$C_2(r, t) = [1 - A_A(t)]^{2-\gamma_2(s)} \quad \text{Equação 55}$$

Na Figura 7 é ilustrada a função correlação de dois pontos. Onde  $r$  representa a distância entre os centros das duas regiões transformadas em análise,  $Gt$  corresponde aos raios das regiões transformadas, sendo  $G$  a velocidade de crescimento e  $t$  o tempo em análise.

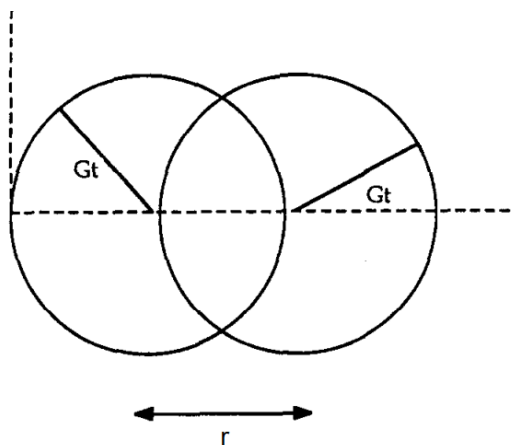


Figura 7 - Representação geométrica da função correlação de dois pontos.

Fonte – RICKMAN, TONG e BARMAN [29].

### 3.2.8 Modelo analítico de Pinheiro para verificação da não aleatoriedade dos núcleos na cinética de recristalização.

Pinheiro [8] desenvolveu um trabalho como uma forma de estudar a não aleatoriedade dos núcleos na cinética da recristalização. Essa técnica faz uso da análise dos gráficos originados das derivadas de  $S_V$ , de  $V_V$ , ou do caminho microestrutural, obtidos através da simulação computacional.

O modelo analítico foi desenvolvido em três etapas para detectar a não aleatoriedade dos núcleos, através dos pontos de interseção entre as derivadas das nucleações e o eixo horizontal do gráfico.

A primeira etapa é destinada à realização da simulação das nucleações; a segunda etapa é dedicada à construção dos gráficos de  $S_V$ , de  $V_V$ , ou do caminho microestrutural e comparação com o método analítico de JMAK; e a terceira etapa é destinada ao cálculo das derivadas analíticas e discretas das nucleações. A terceira etapa é realizada para a compreensão da relação entre o ponto de corte das derivadas no eixo horizontal e a disposição dos núcleos na cinética da reação.

O cálculo da derivada discreta consiste em definir o domínio discreto onde a solução é buscada. Neste caso, são utilizados os pontos obtidos pela simulação, em seguida, são buscadas equações algébricas que aproximem a solução em cada ponto. Pinheiro [8] sugeriu, então, a Equação 56 para calcular as derivadas discretas dos pontos da simulação de  $S_V$ , de  $V_V$  e do caminho microestrutural.

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_i} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{y_{i+1} - y_i}{\Delta x} \quad \text{Equação 56}$$

Quando a nucleação é aleatória, as interseções dos gráficos das derivadas discretas com o eixo horizontal, tanto para  $S_V$  quanto para  $V_V$ , ocorrem na região que indica a metade do tempo da transformação, em pontos acima de 0.36 para o tempo normalizado, e no caso do caminho microestrutural, a interseção com o eixo horizontal fica no ponto próximo de  $S_V$  0.5.

### 3.3 Tipos de nucleações e seus respectivos métodos analíticos

Como já mencionado, a transformação por nucleação e crescimento pode ser classificada em homogênea e não homogênea. No primeiro caso, os núcleos se

encontram distribuídos homoganeamente na matriz e no segundo caso, esses núcleos são distribuídos de forma não aleatória na matriz.

Neste segundo caso, pode-se dizer que existem subtipos de nucleações não homogêneas, diferenciados de acordo com a posição dos sítios de nucleação. Assim, as nucleações não homogêneas podem ser classificadas como:

- Nucleação por gradiente: situação em que os sítios de nucleação são introduzidos por processamento, como por exemplo através de um gradiente de temperatura ou pressão aplicado ao material;
- Nucleação nas interfaces: se refere às nucleações que ocorrem na superfície dos contornos dos grãos;
- Nucleação em planos paralelos: ocorre quando uma matriz é seccionada em planos paralelos, com certa quantidade de núcleos distribuídos em cada plano;
- Nucleação em cluster: ocorre quando os núcleos se encontram dispostos uns próximos aos outros, provocando um agrupamento de núcleos.

### 3.3.1 Nucleação homogênea: método de JMAK

Denomina-se nucleação homogênea os casos de nucleação e crescimento que ocorrem de forma homogênea e aleatória no espaço. São situações em que não existem sítios preferenciais para a nucleação, ou seja, a nucleação ocorre por um processo de ponto Poisson homogêneo. Portanto a teoria de JMAK é amplamente empregada como forma de representar o perfil da cinética de recristalização para este tipo de nucleação e crescimento.

Exemplos de modelagem cinética formal podem ser encontrados em diversas transformações, como transformação de austenita em perlita [1], recristalização [7], crescimento anormal de grãos em BaTiO<sub>3</sub> [34], espalhamento de martensita [17], [35] e cristalização de polímeros [36].

Em termos matemáticos, para JMAK, supõe-se que a nucleação é um processo pontual em  $R_+ \times R^d$ . A Equação 1, Equação 2, Equação 3 e Equação 4, apresentadas no item 3.1.1, descrevem seu modelo analítico.

JMAK considerou apenas uma possibilidade de distribuição de núcleos no espaço, enquanto que em materiais reais existem muitas possibilidades, como por exemplo, na recristalização, os locais de contorno de grãos geralmente são os locais em que a transformação se origina. Outros exemplos de locais de nucleação são linhas de deslocamento e a interface partícula/matriz no caso em que o policristal contenha uma dispersão de partículas. Além de defeitos internos em amostras pequenas como pós, fios finos ou nucleação de filmes finos na superfície externa, contribuem significativamente para a transformação [37].

A Figura 8 representa uma matriz com processo de nucleação e crescimento onde os núcleos estão alocados de forma aleatória.

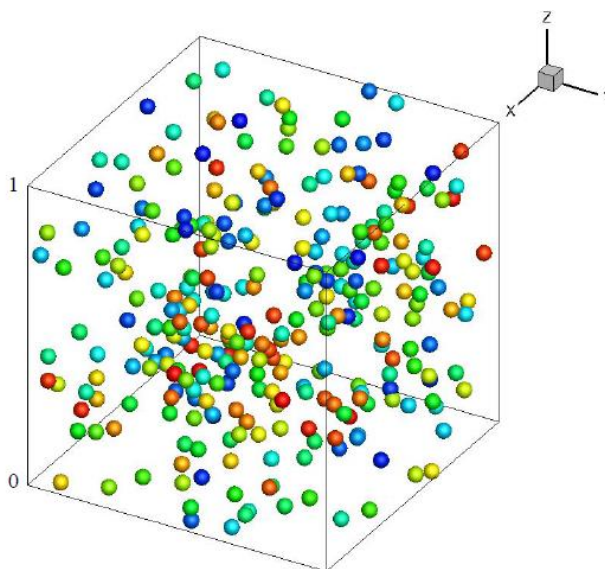


Figura 8 - Distribuição homogênea de núcleos.

Fonte - COSTA [38].

### 3.3.2 Nucleação por gradiente: modelo estocástico de Rios e Villa

Teorias foram desenvolvidas levando em consideração a nucleação por sítios não aleatórios ou preferências. Isso ocorre porque os núcleos geralmente se formam e crescem perto de locais específicos, isto é, não aleatórios.

No processo de gradiente de nucleação, esses sítios são introduzidos por processamento, como por exemplo através de um gradiente de temperatura ou pressão aplicado ao material.

Rios e Villa [12] propuseram através de conceitos de geometria estocástica, uma abordagem matemática baseada em um processo de Ponto Poisson não



homogêneo. Esta abordagem foi apresentada para estender o tratamento proposto da cinética de transformação para situações em que os núcleos não se encontram localizados de forma homogênea no espaço. A metodologia de Rios e Villa também propõe que a intensidade do núcleo varia em uma única direção preferencial.

As equações para nucleação por gradiente por saturação de sítios são as mesmas já apresentadas para processo de ponto Poisson não homogêneo, no item 3.1.3.2 deste trabalho.

Os resultados analíticos obtidos por Rios e Villa [12] para o processo de Poisson não homogêneo em que a intensidade dos núcleos  $\lambda$ , varia linearmente ao longo de uma única direção preferencial  $z$ , tendo seus valores de 0 a 1, e velocidade de crescimento  $G$  constante durante a transformação, são muito comuns para nucleação da recristalização numa chapa deformada por um gradiente de deformação entre a superfície superior e inferior. Neste caso, também é possível destacar que a nucleação é predominante na região mais deformada e menos predominante na região menos deformada [37].

Pode-se apontar também como exemplo prático, transformações como recristalização de um material laminado, precipitação em folhas metálicas cementadas, etc [39].

Na Figura 9 é possível observar uma notável distribuição de nucleação em forma de um gradiente de deformação unidirecional.

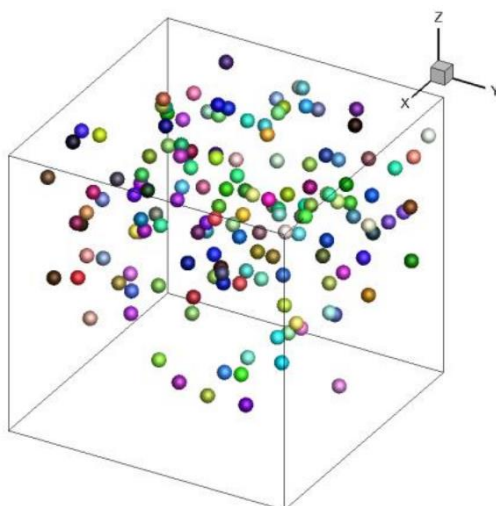


Figura 9 - Representação de uma matriz com nucleação em gradiente no início da simulação.

Fonte - COSTA [38].

### 3.3.3 Nucleação nas interfaces: derivação do método de John Cahn

A nucleação em materiais cristalinos quase sempre ocorre em um "defeito" cristalino interno. Esses defeitos são classificados em três tipos, de acordo com sua dimensionalidade: ponto, linha ou defeito plano. Levando em consideração o exemplo de um material policristalino, os contornos dos grãos são defeitos planares; a aresta, que em uma rede cristalina pertencente a três grãos, é um defeito de linha; e o vértice ou "canto", comum a quatro grãos, é um defeito pontual.

Geralmente, os locais preferidos para a nucleação em materiais policristalinos são regiões de maior nível de energia armazenada. Em vários casos, essas regiões podem ser os contornos de grãos, pois apresentam maior barreira energética, seguido das arestas e vértices. Por isso, o número de sítios nas interfaces ou contornos de grãos é muito maior do que nos vértices.

Esses sítios podem ser inseridos por processamento de materiais através de temperatura ou gradiente de deformação. Sendo notados em processos de recristalização que sucedem uma deformação plástica seguida do recozimento [40].

A ferrita é um bom exemplo de nucleação nas interfaces. Ela pode nuclear nos contornos de grãos da austenita através do processo de recristalização, durante a laminação controlada [41].

O trabalho de Cahn [7] foi derivado por Rios et al. [11] para expressões para cinética de transformação com taxa de nucleação constante em planos aleatórios:

$$V_V(t) = 1 - \exp\left(-2S_V^{\text{planos}} Gt \int_0^1 \left\{1 - e^{-\frac{2}{3}\pi\lambda_s G^2 t^3 \left[z^3 - \frac{3}{2}z^2 + \frac{1}{2}\right]}\right\} dz\right) \quad \text{Equação 57}$$

Para saturação de sítios, Rios et al. [11] obtiveram a seguinte expressão:

$$V_V(t) = 1 - \exp\left(-2S_V^{\text{planos}} Gt \int_0^1 \left\{1 - e^{-\pi\lambda_s G^2 t^2 [1-z^2]}\right\} dz\right) \quad \text{Equação 58}$$

Onde,  $V_V(t)$  é a fração de volume em função do tempo,  $S_V^{(\text{planos})}$  é a área por unidade de volume dos planos aleatórios e  $\lambda_s$  é o número de núcleos por unidade de área nos planos aleatórios.

Para a densidade de área interfacial aponta-se a Equação 59:

$$S_V(t) = \frac{1}{G} \frac{dV_V(t)}{dt}$$

Equação 59

Em seu trabalho, Guilherme et al. [42] fizeram uma importante descoberta. Pode-se observar que existe uma faixa na qual ocorre uma transição de concordância entre a simulação computacional e os diferentes modelos, de JMAK e Cahn [7].

Quando existem poucos núcleos, mesmo eles estando localizados nas faces dos grãos tetracaidecaédricos, eles ainda mantêm uma distribuição espacial que se aproxima de uma distribuição uniforme aleatória de núcleos. Por outro lado, quando o número de núcleos aumenta, os núcleos ficam próximos, agrupando-se nas faces dos grãos.

A Figura 10 representa uma simulação com 8000 núcleos para a visualização da microestrutura, com o intuito de mostrar que em maiores quantidades de nucleações aleatórias nas interfaces da rede de poliedros, estes núcleos perdem as características de nucleação aleatória.

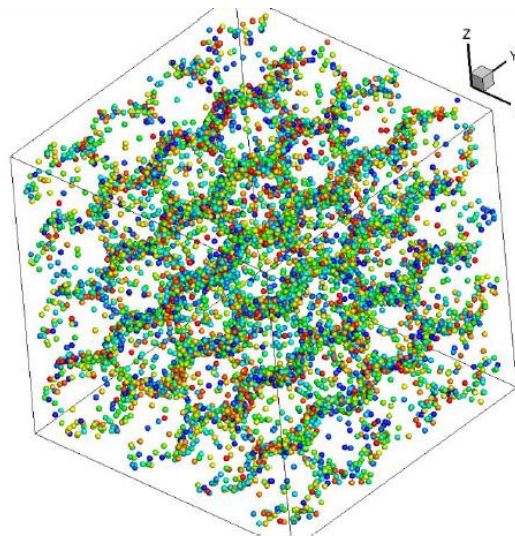


Figura 10 - Representação da nucleação nas interfaces de um ortotetracaidecaedro.

Fonte - FONSECA [43].

### 3.3.4 Nucleação em planos paralelos aleatórios: Modelo de John Cahn

A nucleação em planos, considerada como nucleação em bandas de deformação, ocorre quando uma matriz é seccionada em planos paralelos com certa quantidade de núcleos distribuídos em cada plano. Então, nesse tipo de nucleação, os limites dos grãos podem ser aproximados por planos paralelos.

Um exemplo desse tipo de nucleação pode ser encontrado nos materiais metálicos policristalinos que são frequentemente deformados. Esta deformação pode alterar o arranjo espacial dos limites dos grãos como os chamados “grãos panqueca” que, após rolagem severa, assumem forma “achatada”. Pode-se observar então, que esses grãos têm, em grande parte, seus limites quase paralelos ao plano de rolagem. Portanto, o arranjo espacial de planos ou linhas depende de como a deformação ocorre, podendo assumir algumas características específicas [11].

Na Figura 11, para facilitar a visualização da nucleação em planos, é representada uma matriz  $50 \times 50 \times 50$  com nucleação em quatro planos paralelos com cinco núcleos em cada plano.

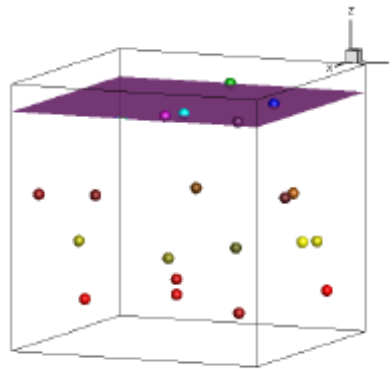


Figura 11 - Nucleação em planos paralelos com cinco núcleos em cada plano.

Fonte - SALAZAR [44].

É importante interpretar a derivação de Cahn [7] a respeito deste tipo de nucleação, onde foi suposto que os contornos de grãos seriam planos aleatórios. Assim, a primeira consideração foi de que os núcleos estão localizados aleatoriamente em um plano  $B$ , que, por conveniência, é considerado o plano  $x_3 = 0$ . Então ele calculou o volume médio da região transformada,  $\Theta^t$ , em uma região espacial  $A := [0,1] \times [0,1] \times [-\infty, +\infty]$ , em função da nucleação dependente do tempo no plano  $B$ .

$$E[v^3(\Theta^t \cap A)] = \int_0^1 \int_0^1 \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \left( 1 - e^{-1_s \pi \left( \frac{2|x_3|^3}{3G} - |x_3|^2 t + \frac{G^2 t^3}{3} \right)} \right) 1_{|x_3| < G_t} dx_3 \right) dx_1 dx_2 \quad \text{Equação 60}$$

$$= 2 \int_0^{Gt} \left( 1 - e^{-1_s \pi \left( \frac{2x_3^3}{3G} - x_3^2 t + \frac{G^2 t^3}{3} \right)} \right) dx_3$$

$$= 2Gt \int_0^1 \left( 1 - e^{-\frac{2}{3}\pi I_s G^2 t^3 \left( z^3 \cdot \frac{3}{2} z^2 + \frac{1}{2} \right)} \right) dz$$

Onde  $E[v^3(\Theta^t \cap A)]$  é o valor esperado da medida de Lebesgue (por exemplo o volume),  $v^3$ , da região transformada  $\Theta^t$  contida em  $A$ , ou seja,  $(\Theta^t \cap A)$ .

É uma segunda contribuição de sua derivação foi ir da transformação da nucleação em uma unidade de área, para a área combinada por unidade de volume de todos os planos, apresentada na Equação 61. Então Cahn [7] supôs que os planos fossem localizados aleatoriamente no espaço, para que ele pudesse justificar o valor computado na Equação 60, citada anteriormente.

$$V_V(t) = 1 - \exp(-S_V^{\text{planos}} \mathbb{E}[v^3(\Theta^t \cap A)]) \quad \text{Equação 61}$$

### 3.3.5 Nucleação em cluster: modelo analítico de Villa e Rios

Quando se trata de nucleação em “clusters”, estas ocorrem em locais com maior nível de energia armazenada ou com a presença de “driving force”. Nesse tipo de nucleação, os núcleos se encontram agrupados, ou seja, dispostos uns próximos aos outros provocando um agrupamento de núcleos.

Sendo assim, todos os clusters têm a mesma quantidade de núcleos e ficam dispostos aleatoriamente na matriz, como mostrado na Figura 12 para melhor ilustração do caso.

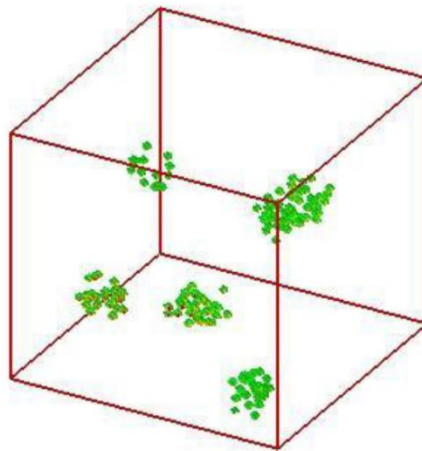


Figura 12 - Representação de uma matriz com nucleação em clusters no início da simulação.

Fonte - ASSIS [45].

Sabe-se que, para a nucleação saturada de sítios, com núcleos uniformes e localizados aleatoriamente no espaço, o caminho microestrutural é simétrico. Nos casos de nucleação em cluster, seu efeito é normalmente deslocar o  $V_V$  máximo para um menor, de modo que o caminho microestrutural se torne assimétrico [11].

É importante destacar que, na nucleação em cluster, ocorrem duas situações de “impingement”. Na primeira surge o processo de “intra-cluster impingement”, que é quando os grãos dentro dos agrupamentos começam a crescer e esbarrar uns nos outros; e na segunda situação, pode-se dizer que inicia-se o processo de “inter-cluster impingement”, que é quando os grãos já cresceram ao ponto de começarem a esbarrar nos grãos dos clusters vizinhos atrapalhando seu crescimento [46].

Um exemplo desse tipo de nucleação é a “explosão de martensita”, esta transformação ocorre quando a liga atinge a temperatura inicial da martensita. No caso de material a granel, a conectividade dos grãos permite a transformação em um grão para induzir a propagação de um local de nucleação em um vizinho não transformado, resultando em um aglomerado de grãos parcialmente transformados, normalmente designado como “evento de dispersão” ou “cluster de dispersão” [47].

A nucleação em planos, citada anteriormente, também pode ser vista como um tipo de agrupamento de núcleos [48]. Ignácio et al. [23] constataram em seu estudo acerca do efeito do número de clusters na cinética de transformação de fases que, o agrupamento dos núcleos introduz heterogeneidade microestrutural na matriz e essa heterogeneidade pode prejudicar as propriedades finais dos materiais.

Villa e Rios [10] propuseram o modelo analítico para a fração volumétrica sendo determinada pela Equação 62 para  $t \geq R/G$  e Equação 63 para  $t < R/G$ :

$$V_V(t) = 1 - \exp \left\{ -\lambda_p \frac{4}{3} \pi (Gt - R)^3 \left( 1 - e^{-\lambda_c \frac{4}{3} \pi R^3} \right) - \lambda_p 4\pi \int_{Gt-R}^{Gt+R} (1 - e^{-\lambda_c g(a)}) a^2 da \right\} \quad \text{Equação 62}$$

$$V_V(t) = 1 - \exp \left\{ -\lambda_p \frac{4}{3} \pi (R - Gt)^3 \left( 1 - e^{-\lambda_c \frac{4}{3} \pi G^3 t^3} \right) - \lambda_p 4\pi \int_{R-Gt}^{R+Gt} (1 - e^{-\lambda_c g(a)}) a^2 da \right\} \quad \text{Equação 63}$$

Onde,  $\lambda_p$  é a densidade de clusters na matriz,  $G$  é velocidade de crescimento dos grãos,  $R$  é o raio do cluster,  $\lambda_c$  é a densidade de núcleos por cluster e  $g(a)$  é uma função auxiliar dada por:

$$g(a) = \frac{\pi R^2 G^2 t^2}{2a} - \frac{\pi R^4}{4a} - \frac{\pi R^2 a}{2} + \frac{2\pi R^3}{3} - \frac{\pi G^4 t^4}{4a} - \frac{\pi G^2 t^2 a}{2} + \frac{\pi a^3}{12} + \frac{2\pi G^3 t^3}{3} \quad \text{Equação 64}$$

Pode-se determinar a área interfacial por unidade de volume através da Equação 65, onde  $t \geq R/G$ , e pela Equação 66, onde  $t < R/G$ .

$$S_V(t) = (1 - V_V(t)) 4\pi^2 \lambda_p \int_{Gt-R}^{Gt+R} \lambda_c e^{-\lambda_c g(a)} (aR^2 Gt - aG^3 t^3 - a^3 Gt + 2a^2 G^2 t^2) da \quad \text{Equação 65}$$

$$S_V(t) = (1 - V_V(t)) 4\pi^2 \lambda_p \left[ \frac{4}{3} \lambda_c G^2 t^2 (R - Gt)^3 e^{-\lambda_c \frac{4}{3} \pi G^3 t^3} + \int_{R-Gt}^{R+Gt} \lambda_c e^{-\lambda_c g(a)} (aR^2 Gt - aG^3 t^3 - a^3 Gt + 2a^2 G^2 t^2) da \right] \quad \text{Equação 66}$$

### 3.4 Estado da Arte

O objetivo desse capítulo, é resumir e organizar informações acerca dos diferentes trabalhos de pesquisa já realizados, no que diz respeito aos estudos da nucleação e crescimento através de simulações computacionais e pelo método do cone causal.

Então artigos associados ao tema foram pesquisados e organizados para uma análise das descobertas já realizadas até aqui e justificar os objetivos desse trabalho. Na estratégia de busca, foi considerado o Portal de Periódicos Capes, incluindo todas as suas bases de referências de dados. Na pesquisa, foram considerados os seguintes filtros:

- Tipo de material: Artigos;
- Idioma: Qualquer idioma;
- Data de publicação: Nos últimos 20 anos;

- Palavras-chave: “nucleation”, “phase transformation”, “microstructure”, “simulation” e “causal cone”.

A partir dos artigos obtidos, foi realizada a seleção dos artigos relacionados ao tema principal da pesquisa através da análise dos resumos de cada documento, totalizando 20 artigos. Os artigos estão apresentados na Tabela 1 à Tabela 5, organizados de acordo com o tipo de nucleação estudado e ano de publicação.

Na Tabela 1 são apresentados os artigos publicados sobre estudos acerca de nucleações que ocorrem por gradiente, usando o método do cone causal.

Nucleação por gradiente			
Ano	Título	Autores	Contribuição
2009	“Transformation kinetics for inhomogeneous nucleation”	Paulo R. Rios; Elena Villa	Apresenta uma rigorosa abordagem matemática baseada em um processo de pontos de Poisson não homogêneo [10].
2019	“Generalizing Ellipsoidal Growth”	Gabriella M. S. Sá; Mariana S. Lyrio; André L. M. Alves; Harison S. Ventura; Wesley L. S. Assis; Elena Villa; Paulo R. Rios	Aplica a equação generalizada de Rios e Villa sobre crescimento esférico à nucleação de elipsoides de acordo com um processo de pontos de Poisson não homogêneo [49].
2019	“Comparison of transformations with inhomogeneous nucleation and transformations with inhomogeneous growth velocity”	Mariana S. Lyrio; André L. M. Alves; Gabriella M. S. Sá; Harison S. Ventura; Wesley L. S. Assis; Paulo R. Rios	Verifica a diferença entre uma nucleação com gradiente de núcleos e velocidade homogênea; e uma nucleação homogênea de velocidade não homogênea [50].



2020	“Transformations with inhomogeneous nucleation and growth velocity”	Mariana S. Lyrio; Gabriella M. S. S; Harison S. Ventura; Wesley L. S. Assis; Elena Villa; Paulo R. Rios	Verifica a diferença entre uma nucleação com gradiente de nucleação e de velocidade; e uma nucleação com velocidade constante e gradiente de nucleação [21].
------	---	--	--

Tabela 1 – Artigos publicados sobre nucleação por gradiente usando o método do cone causal.

Na Tabela 2 são mostrados os artigos publicados sobre estudos acerca da nucleação nas interfaces, usando o método do cone causal.

Nucleação nas interfaces			
Ano	Título	Autores	Contribuição
2018	“Microstructural descriptors to characterize computer simulated microstructures generated by nucleation on a Kelvin polyhedra network”	Guilherme D Fonseca; Felipe S. Siqueira; André L. M. Alves; Wesley L. S. Assis; Paulo R. Rios	Faz a caracterização da microestrutura de poliedros de Kelvin através de descritores como a contiguidade, a razão de contiguidade, o parâmetro de dispersão e o parâmetro duplex [51].
2018	“Modeling and Simulation of Nucleation and Growth Transformations with Nucleation on Interfaces of Kelvin Polihedra Network”	Guilherme D. Fonseca; André L. M. Alves; Marcos F. B. da Costa; Mariana S. Lyrio; Wesley L. S. Assis; Paulo R. Rios	Verifica a concordância entre JMAK e Cahn para nucleação nas interfaces conforme altera o número de núcleos [42].

2019	“Computer simulation of site saturation and constant nucleation rate transformations on a network of Kelvin polyhedra”	Guilherme D. Fonseca; Felipe S. Siqueira; André L. M. Alves; Wesley L. S. Assis; Paulo R. Rios	Apresenta uma simulação computacional restringindo a nucleação aos contornos de grão da rede Kelvin, comparando dois exemplos de nucleação: com sítios saturados, e uma taxa de nucleação constante [52].
------	--	--	---

Tabela 2 – Artigos publicados sobre nucleação nas interfaces usando o método do cone causal.

Na Tabela 3 são encontrados os artigos publicados sobre nucleações em planos, tendo como método o cone causal.

Nucleação em planos			
Ano	Título	Autores	Contribuição
2011	“Transformation kinetics for nucleation on random planes and lines”	Elena Villa; Paulo R. Rios	Revisita e generaliza o tratamento de Cahn da nucleação em planos e linhas [37].
2012	“Kinetics of transformations nucleated on random parallel planes: analytical modelling and computer simulation”	Paulo R. Rios; Elena Villa; Wesley L. S. Assis; Tatiana C. S. Ribeiro	Apresenta a derivação de uma expressão para a cinética de transformações nucleadas em planos paralelos aleatórios que é idêntica à anteriormente obtida por Cahn que considera planos aleatórios [11].

2019	“On volume and surface densities of dynamical germ-grain models with ellipsoidal growth: a rigorous approach with applications to Materials Science”	Elena Villa; Paulo R. Rios	Modelou um processo de nucleação em planos paralelos e aleatórios empregando processos de grãos germinativos e dependentes do tempo com crescimento elipsoidal [53].
2020	“Analytical Modeling and Computer Simulation of the Transformation of Ellipsoids Nucleated on Random Parallel Planes”	Gabriella M. S. de Sá; Harison S. Ventura; Wesley L. S Assis; Elena Villa; Paulo R. Rios	Apresenta uma simulação computacional com dadas transformações que se nucleiam em planos paralelos aleatórios e crescem como elipsoides [48].

Tabela 3 – Artigos publicados sobre nucleação em planos usando o método do cone causal.

Na Tabela 4 são exibidos os artigos publicados a respeito de nucleações em cluster, que fizeram uso do cone causal como método de desenvolvimento.

Nucleação em cluster			
Ano	Título	Autores	Contribuição
2009	“Transformation kinetics for nucleus clusters”	Elena Villa; Paulo R. Rios	Apresenta exatas soluções analíticas assumindo que os sítios de nucleação seguem um processo de aglomerado de Matérn e que a nucleação ocorre por uma combinação de um processo de Matérn e de pontos de Poisson não homogêneo [46].

2021	“A study on the effect of the number of clusters at the phase transformation kinetics”	Nathan F. Ignácio; Maisa S. Fernandes; Diego M. Baía; Ana G.C. Santos; Felipe S. Siqueira; Wesley L. S. Assis, Paulo R. Rios	Analisa como a variação do número de clusters altera a evolução da microestrutura [23].
------	--	--	---

Tabela 4 – Artigos publicados sobre nucleação em cluster usando o método do cone causal.

Na Tabela 5, são apontados artigos acerca de outros tipos de nucleações, que não foram abordados neste trabalho, mas que também utilizaram o método do cone causal e simulações computacionais como método de desenvolvimento. Muitos desses estudos envolvem transformações sequenciais.

Outras nucleações			
Ano	Título	Autores	Contribuição
2017	“Computer simulation of sequential transformations”	André L. M. Alves; Wesley L. S. Assis; Paulo R. Rios	Apresenta uma simulação computacional para casos de transformações que são sequenciais, comparadas com o método analítico de Rios e Villa [54].
2017	“Transformation kinetics for nucleation on second-phase particles: analytical solution and computer simulation”	André L. M. Alves; Elena Villa; Paulo R. Rios	Apresenta uma solução analítica baseada em geometria estocástica para casos de transformações em que os núcleos estão localizados na interface entre as partículas da segunda fase e a matriz mãe [55].

2018	<p>“Evolution of Individual Grains in 3D Microstructure Generated by Computational Simulation of Transformations Involving Two Phases”</p>	<p>André L. M. Alves; Guilherme D. Fonseca; Marcos F. B. Costa; Wesley L. S. Assis; Paulo R. Rios</p>	<p>É apresentada uma comparação entre a simulação computacional e o modelo matemático exato proposto por Rios e Villa para situações em que mais de uma transformação ocorre simultaneamente ou sequencialmente [56].</p>
2018	<p>“Influence of an exclusion radius around each nucleus on the microstructure and transformation kinetics”</p>	<p>Harison S. Ventura; André L. M Alves; Wesley L. S. Assis; Elena Villa; Paulo R. Rios</p>	<p>São feitas simulações computacionais de casos de nucleação casos de processo pontual com raio de exclusão [31].</p>
2020	<p>“Original Article Computer simulation in 3D of a phase transformation nucleated by simple sequential inhibition process”</p>	<p>Harison S. Ventura; Gabriella M. S. Sá; Aline C. L. Duarte; Wesley L. S. Assis; Paulo R. Rios</p>	<p>Compara simulações em 3D entre núcleos gerados pelo processo de ponto Sequential e núcleos gerados pelo processo de ponto Poisson [22].</p>
2021	<p>“Computational modeling of a 3D matrix of duplex stainless steel and its ultimate strength in function of the sigma phase Evolution”</p>	<p>Ana G. C. Santos; Nathan F. Ignácio; Maisa S. Fernandes; Diego M. Baía; Fernanda N. Moreira; Wesley L. S. Assis; Paulo R. Rios</p>	<p>Apresenta o efeito do surgimento da fase sigma para aço inoxidável duplex através de modelagem computacional numérica [57].</p>

2022	“Simultaneous and sequential transformations with nucleation at preferred sites”	André L. M. Alves; Felipe S. Siqueira; Paulo R. Rios	Emprega uma simulação computacional e soluções analíticas exatas. Duas fases do produto, 1 e 2, foram consideradas. A fase de produto 1 que foi nucleada na interface da matriz/partícula e a fase de produto 2 nucleada nos contornos de grão [58].
------	--	--	--

Tabela 5 – Artigos publicados sobre outros tipos de nucleações usando o método do cone causal.

Note que alguns dos artigos selecionados abordam mais de um tipo de nucleação em seu estudo, podendo ser adequado a duas ou mais tabelas acima. Nesse caso, o artigo foi apresentado em apenas uma tabela para evitar duplicidade de informações.

Os estudos exibidos da Tabela 1 à Tabela 5, apresentaram, em geral, resultados, como microestruturas geradas em 3D e 2D, abordagens matemáticas e parâmetros usuais para descrever a cinética de nucleação e crescimento como  $V_V$ ,  $S_V$ , caminho microestrutural, velocidade de avanço, contiguidade e etc. Sendo que a função correlação de pares e a função correção, derivada da função correlação de dois pontos, só foram apresentadas nos estudos feitos por Ventura et al. [31], [22] denominados “Influence of an exclusion radius around each nucleus on the microstructure and transformation kinetics” e “Original Article Computer simulation in 3D of a phase transformation nucleated by simple sequential inhibition process”.

Além disso, os estudos foram feitos analisando tipos de nucleações isoladamente, ou em alguns casos, comparando apenas dois tipos de nucleações. Por isso um estudo comparando os resultados das nucleações homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster, analisando parâmetros não usuais para descrever as microestruturas e a cinética de nucleação e crescimento se faz relevante.

## 4 METODOLOGIA

Em trabalhos prévios, verificou-se que utilizando uma matriz cúbica a partir de  $300^3$  células, obtiveram-se bons resultados. Então, neste trabalho, a dimensão da matriz para todas as nucleações foi de  $304^3$ , com 4100 núcleos totais. Pois esse seria o tamanho da matriz ideal para satisfazer a condição de espaçamento igual entre os grãos, existente na nucleação periódica, que também seria objeto de estudo. Porém, optou-se por excluir esse tipo de nucleação da pesquisa, focando apenas na comparação entre a nucleação homogênea e as outras nucleações com diferentes graus de agrupamentos.

Então, para o desenvolvimento deste trabalho, foram realizadas simulações computacionais dos cinco tipos de nucleações já mencionados: nucleação homogênea, nucleação por gradiente, nucleação nas interfaces, nucleação nos planos e nucleação em clusters.

Cada dimensão da matriz foi considerada como tendo um comprimento adimensional igual a 1 para que o domínio simulado seja efetivamente um cubo unitário. As nucleações se deram por saturação de sítios em todos os casos e a velocidade de crescimento, também para todos os casos, é igual a 1. Dados como número de núcleos e velocidade de crescimento são unidades adimensionais, assim como todas as dimensões apresentadas neste trabalho.

Para simular uma amostra infinita, foram utilizadas condições de contorno periódicas para as direções  $x$ ,  $y$  e  $z$  da matriz cúbica. Sendo para a nucleação por gradiente, na direção  $z$ , limitada para que os grãos não ultrapassem as condições determinadas. Esta etapa será melhor explicada no item 4.2 do presente trabalho.

Para a simulação das nucleações utilizou-se um programa computacional escrito em linguagem Fortran, e compilado pelo Intel Fortran XE Parallel. A paralelização ocorreu em Open MP.

Posteriormente, os dados de saída gerados pela simulação, foram utilizados para gerar os gráficos da fração volumétrica, fração da área superficial, caminho microestrutural, velocidade de avanço, contiguidade, função correlação de pares e função correção derivada da função correlação de dois pontos para cada tipo de nucleação, através do programa Wolfram Mathematica 10<sup>®</sup>. Os gráficos de comparação dos diferentes valores estereológicos encontrados para cada simulação também foram apresentados.

Outros dados de saída da simulação foram aplicados ao programa Paraview, para delinear a representação tridimensional e bidimensional das microestruturas das reações simuladas.

Por fim, os valores de  $S_V \times tempo$  foram utilizados para o cálculo da derivada discreta da simulação e delineamento de seu gráfico, para verificar o ponto de interseção da curva no eixo horizontal e então examinar se a nucleação apresenta aleatoriedade ou não.

#### 4.1 Modelo computacional

O código computacional para a simulação das reações com nucleação e crescimento em 3D foi desenvolvido por Assis [45] e adaptado ao longo dos trabalhos desenvolvidos no Núcleo de Modelamento Microestrutural.

O código computacional possui duas formas distintas de crescimento, o autômato celular e o cone causal. Neste caso, adotou-se o cone causal como método de crescimento.

O Programa é iniciado pela entrada de dados, onde é preciso especificar os parâmetros que são usados na simulação, como por exemplo, dimensão da matriz onde será gerada a malha, o modo de nucleação, a regra de transição (cone causal), quantidade de núcleos iniciais (pontos da malha), velocidade de crescimento (constante), fração de plotagem em 3D e 2D, determinação das constantes para as fórmulas de nucleações, etc.

O que difere os tipos de nucleações nas simulações são os dados de entrada específicos, por exemplo:

- Nucleação homogênea: na entrada de dados é preciso determinar que a nucleação seja do tipo aleatório. Então o programa sorteia pontos aleatórios dentro da matriz, em conformidade com o número de núcleos especificado;
- Nucleação gradiente: na entrada de dados do programa são inseridos os parâmetros como coeficientes dos gradientes do número de núcleos e velocidade, e tipo de nucleação não homogênea. A nucleação vai ocorrer seguindo um perfil de gradiente de núcleos em relação à altura do domínio;



- Nucleação nas interfaces: para a nucleação nas interfaces são necessárias duas etapas. Na primeira, é selecionado na entrada de dados do programa, o tipo de microestrutura em contornos e tipo de nucleação aleatória. É gerada então uma matriz com contornos de grãos. Na segunda etapa, gera-se uma microestrutura normal com tipo de nucleação aleatória nos contornos, onde os núcleos surgirão e crescerão nos contornos gerados na matriz anterior;
- Nucleação em planos paralelos aleatórios: neste caso, na entrada de dados é selecionado o tipo de nucleação aleatória nos planos. Logo, o número de núcleos e número de planos dentro da matriz são localizados de acordo com um processo de ponto Poisson homogêneo. Para este trabalho, foram determinados então, 20 planos com 205 núcleos cada um;
- Nucleação em cluster: para nucleação em cluster é necessário selecionar o tipo de nucleação em cluster, o número dos clusters e o raio dos mesmos. Foram definidos para esse trabalho 128 clusters, de raio 15, distribuídos aleatoriamente na matriz, com 32 núcleos em cada um. Os núcleos também foram distribuídos aleatoriamente nos clusters.

Após essa etapa de entrada de dados, peculiar a cada tipo de nucleação, ocorre a formação da matriz e a distribuição dos pontos onde serão alocados os núcleos.

Em seguida ocorre a nucleação, que neste caso, é por saturação de sítios. Quando finalizada a nucleação, o programa entra na sub-rotina de crescimento e é executado até que a matriz tenha se transformado.

Na saída de dados, o programa disponibiliza o tempo de reação da fração volumétrica transformada ( $V_V$ ), área interfacial por unidade de volume ( $S_V$ ), velocidade de crescimento, o caminho microestrutural e contiguidade, etc. O programa também gera outros dados, que são utilizados para a visualização das microestruturas e sua evolução.

Na Figura 13 observa-se a representação esquemática do modelo computacional mencionado acima.

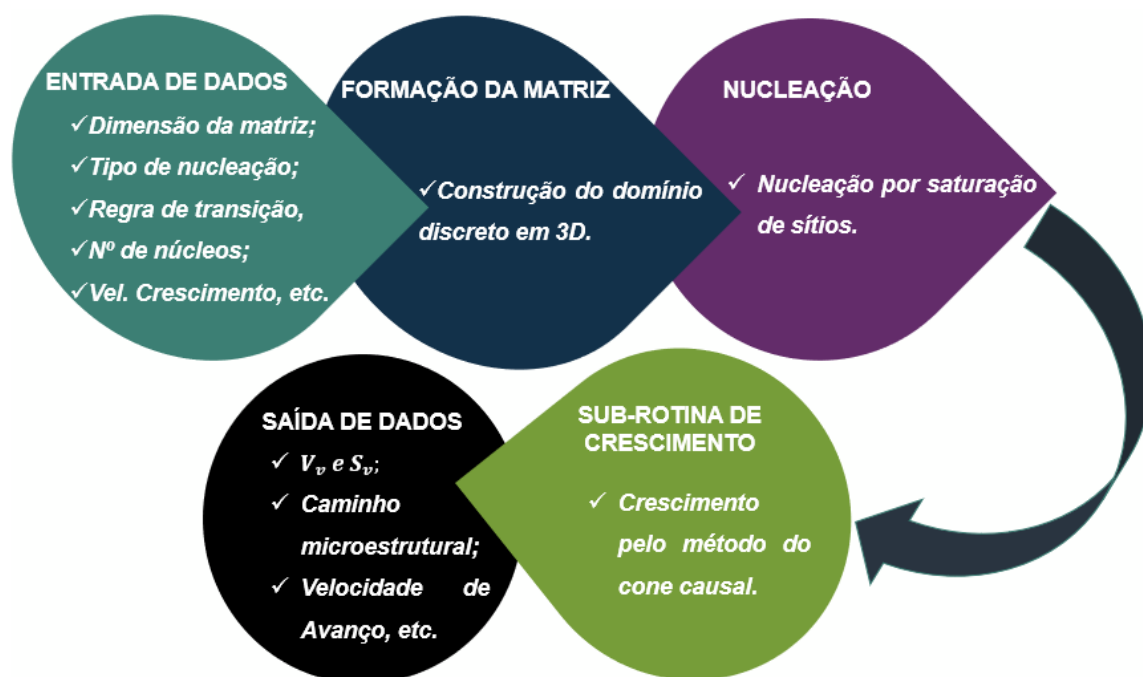


Figura 13 – Representação esquemática do modelo computacional.

Fonte – Própria autora.

## 4.2 Condição de contorno periódica

O modelo de JMAK baseada nos trabalhos de Johnson e Mehl [1], Avrami [2]–[4] e Kolmogorov [5] e o modelo de Rios e Villa [6], assim com muitos modelos analíticos, admitem como pressuposto um espaço infinito. Porém, o espaço infinito não é possível em um modelo computacional. Com essa limitação do modelo computacional, é necessário lançar mão de medidas alternativas que não interfiram na premissa de espaço infinito dos métodos analíticos.

Assim, a solução encontrada para o modelo computacional é a admissão de condições de contorno que retratem o que ocorrerá nas fronteiras da matriz sem permitir que seus limites interfiram na condição de espaço infinito dos métodos analíticos. Para tal, foi considerada a condição de contorno periódica.

Para o contorno periódico, o que transcorre no plano, na aresta ou vértice limítrofe da matriz computacional é replicado no plano, na aresta ou vértice oposto, como pode-se visualizar na Figura 14, onde os núcleos nasceram próximos às fronteiras de uma matriz computacional  $304^3$ .

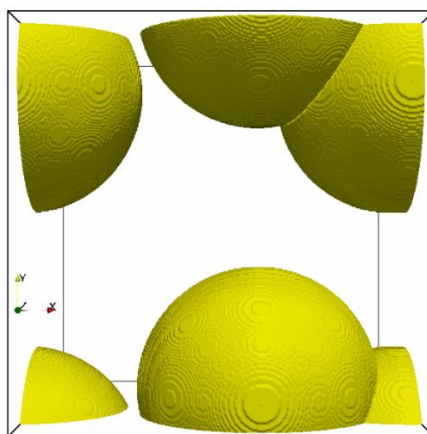


Figura 14 – Representação de condição de contorno periódica de uma nucleação em matriz  $304^3$ .

Fonte – Própria autora.

As condições de contorno adotadas para nucleação em gradiente foram um pouco diferentes das condições de contorno para os outros tipos de nucleações. Enquanto nas demais nucleações as condições de contorno foram periódicas nos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ ; para a nucleação por gradiente, a condição de contorno foi periódica apenas nos eixos  $x$  e  $y$ . Isso se aplica porque para a nucleação por gradiente, os núcleos foram localizados dentro da matriz por um processo de ponto Poisson não homogêneo com intensidade  $\lambda$ , variando no eixo  $z$ , ou seja, isso foi necessário para que a nucleação pudesse ocorrer seguindo um perfil de gradiente de núcleos em relação à altura do domínio.

#### 4.3 Lei de crescimento: Método de Cone Causal

O cone causal de um ponto  $x$  num tempo  $t$ , é um importante método no estudo da densidade de volume médio e também da fração volumétrica dos processos de nucleação e crescimento, sendo conhecido como  $C_{(t,x)}$ . O cone causal é definido como uma região no tempo e espaço na qual pelo menos um evento de nucleação deve ocorrer a fim de cobrir o ponto  $x$  no tempo  $t$  [59].

No caso de nucleação por saturação de sítios,  $C_{(t,x)}$  é um subconjunto de  $R^d$  e se  $G = G(t)$ , o cone causal é representado pela Equação 67:

$$C(t, x) := \{y \in R^d : x \in B_{R(t)}(y)\} = B_{R(t)}(x) \quad \text{Equação 67}$$

Onde  $B_{R(s,t)}(x)$  é a bola com centro em  $x$  e raio  $R(s,t) = \int_0^t G(\tau) d\tau$ .

Para caso dependente do tempo, pode-se adotar a Equação 68 e a Equação 69:

$$\mathcal{C}(t,x) := \{(s,y) \in [0,t] \times R^d : x \in B_{R(s,t)}(y)\} \quad \text{Equação 68}$$

$$= \{(s,y) \in [0,t] \times R^d : y \in B_{R(s,t)}(x)\} \quad \text{Equação 69}$$

E no caso onde  $G = G(t,x)$ , é matematicamente difícil de se trabalhar.

Pode ser provado que a fração volumétrica no tempo  $t$  e em um ponto  $x$  é a probabilidade de o ponto  $x$  pertencer à região transformada no tempo  $t$ , e que  $V_E(t,x)$  é dada pela  $\mathcal{A}$ , medida do cone causal no ponto  $x$  no tempo  $t$  [59].

Pode ser mais fácil entender o método do Cone Causal através das ilustrações representadas na Figura 15 e na Figura 16.

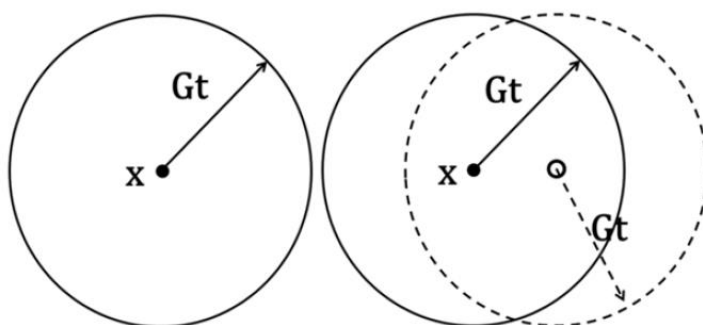


Figura 15 - Representação bidimensional da teoria do cone causal.

Fonte – RIOS et al. [11].

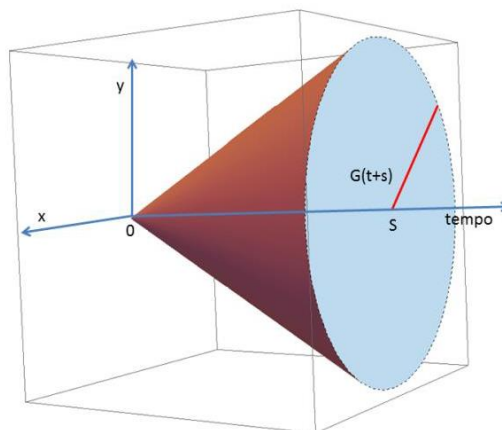


Figura 16 - Representação em três dimensões do cone causal.

Fonte – BATALHA; GARGARELLA; KIMINAMI [39].

Em cada interação no tempo o raio irá aumentar, ocasionando, assim, o aumento da esfera e conseqüentemente aumentando a probabilidade de existência de núcleos dentro da esfera. A transformação de um ponto na matriz irá ocorrer, quando no interior de uma esfera de raio igual a  $R$ , centrada neste ponto, existe um núcleo. [60]

Para cada interação um programa computacional analisa todos os pontos da matriz para a verificação de quais serão transformados. A verificação da existência de núcleo dentro da esfera (cone) é realizada calculando as distâncias da esfera em relação aos núcleos. Se a distância dessa esfera for menor que zero, significa que o núcleo está dentro da esfera. Esse cálculo é realizado para todos os pontos da matriz. Juntando todas estas esferas que crescem em relação ao tempo, gera um “cone no tempo”, nome dado ao modelo. Este processo permanece até que toda a matriz tenha se transformado.

O programa tem três critérios de desempate para casos em que há mais de um núcleo dentro da esfera. O primeiro critério adotado é a menor distância da esfera em relação ao núcleo, o segundo critério é baseado na velocidade e no terceiro e último caso é feito um sorteio aleatório.

#### **4.4 Aplicação do modelo analítico de Pinheiro para verificação da não aleatoriedade dos núcleos na cinética de recristalização.**

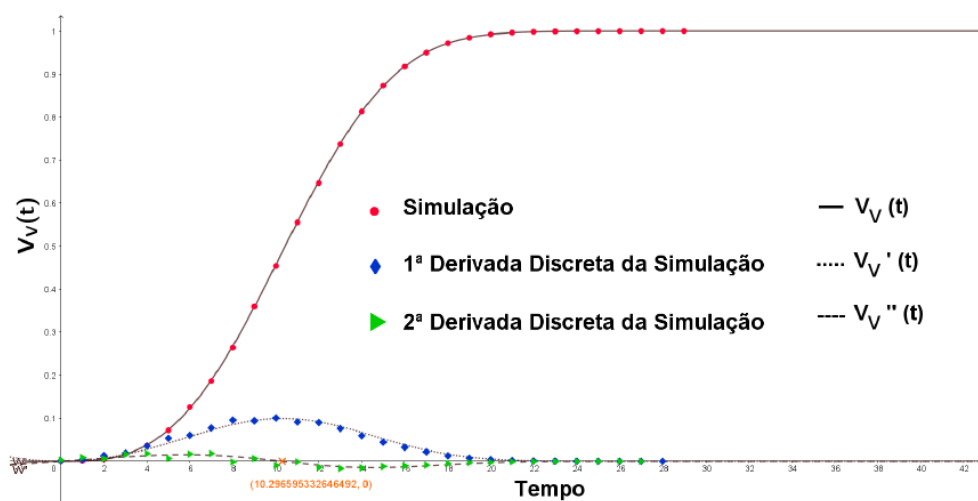
Existem três etapas para a aplicação do modelo de Pinheiro [8]. A primeira etapa, destinada a simulação das nucleações, e a segunda etapa, dedicada à construção dos gráficos e comparação com o método analítico de JMAK, já faziam parte dos resultados desse trabalho. Então foi necessário acrescentar apenas a terceira etapa, onde calcula-se a derivada discreta e analisa-se o ponto de interseção no eixo horizontal. A Equação 56 da derivada discreta está indicada no item 3.2.8 deste trabalho

Após aplicada a Equação 56 para os cálculos das derivadas discretas dos valores de  $S_V$ , de  $V_V$  ou do caminho microestrutural, elaboram-se os gráficos com os valores encontrados para esses três tipos de estereologias quantitativas. Sendo que para o gráfico de  $V_V$  calcula-se a segunda derivada, para  $S_V$  e o caminho microestrutural calcula-se a primeira derivada.

Quando os núcleos estão dispostos em sítios aleatórios, as interseções das derivadas dos gráficos no eixo horizontal ocorrem em uma faixa de valores diferentes das demais nucleações. Ou seja, quando a nucleação é homogênea, as interseções dos gráficos das derivadas com o eixo horizontal, tanto para  $S_V$  quanto para  $V_V$  ocorrem em pontos acima de 0.36 para o tempo normalizado, no tempo que indica a metade da transformação. E no caso do caminho microestrutural, o ponto também indica a metade da transformação, ficando próximo de  $S_V$  0.5.

Para este método desenvolvido por Pinheiro [8], é necessário que seja escolhido apenas a análise de um dos três gráficos possíveis a partir das derivas discretas de  $S_V$ ,  $V_V$  ou do caminho microestrutural, sendo que os dados a partir desses três tipos de estereologia quantitativas, são facilmente detectados, seja através da medição experimental ou através da simulação computacional.

Na Figura 17 é apresentada a comparação entre os gráficos das derivadas discretas de  $V_V$  para a simulação homogênea e das derivadas analíticas da equação de JMAK.

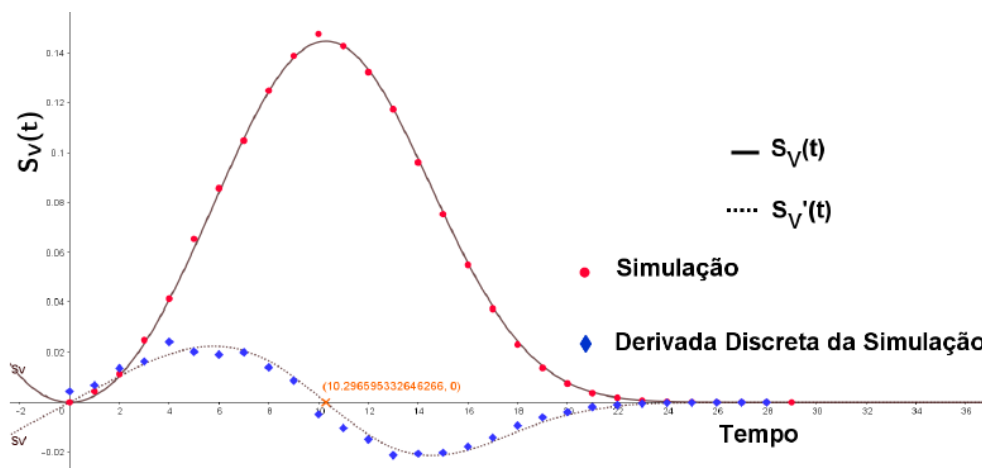


(a) Nucleação Homogênea

Figura 17 – comparação entre derivadas discretas da simulação para a nucleação homogênea e derivadas analíticas da equação de JMAK para  $V_V$  versus tempo.

Fonte – PINHEIRO [8].

Na Figura 18 é apresentada a comparação entre os gráficos da derivada discreta de  $S_V$  para a simulação homogênea e da derivada analítica da equação de JMAK.



(a) Nucleação Homogênea

Figura 18 – comparação entre derivada discreta da simulação para a nucleação homogênea e derivada analítica da equação de JMAK para  $S_V$  versus tempo.

Fonte – PINHEIRO [8].

E na Figura 19 é apresentada a comparação entre os gráficos da derivada discreta do caminho microestrutural para a simulação homogênea e da derivada analítica da equação de JMAK, confirmando a confiabilidade do método.

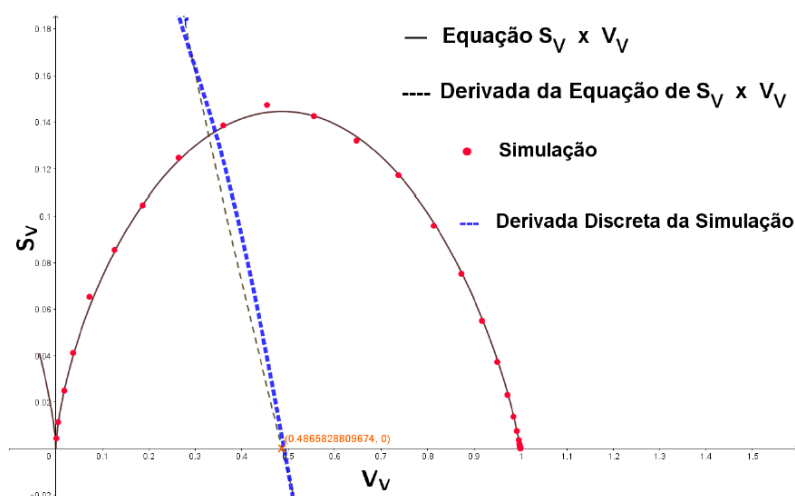


Figura 19 – comparação entre derivada discreta da simulação para a nucleação homogênea e derivada analítica da equação de JMAK para  $S_V$  versus  $V_V$ .

Fonte – PINHEIRO [8].

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na atual seção são apresentados e discutidos os resultados, divididos de acordo com o tipo de nucleação. Isso se faz necessário por questão de melhor organização e entendimento.

Para todos os casos estudados, foram apresentadas microestruturas em 2D e 3D. Estas foram geradas a partir dos dados das simulações, com o objetivo de permitir a análise da localização dos núcleos na evolução microestrutural, assim como o entendimento da influência do posicionamento dos núcleos durante a nucleação e crescimento dos mesmos.

Os gráficos comparativos foram baseados nos resultados estereológicos construídos a partir dos dados da simulação com dados previstos pelas equações analíticas para cada caso.

A partir daí, foram elaboradas curvas de  $V_V \times tempo$ , representando a evolução do volume transformado. As curvas de  $S_V \times tempo$ , demonstrando a evolução das interfaces entre o material transformado e não transformado. As curvas do caminho microestrutural, para verificar a sequência de estágios microestruturais. As curvas da velocidade de avanço, para visualizar a velocidade de transformação das reações. E também foram apresentadas as curvas da contiguidade, para análise da proximidade dos grãos.

Após esta etapa foram apresentados gráficos para a função correlação de pares e a função correção, derivada da função correlação de dois pontos. Foram exibidos também, gráficos e tabelas com um comparativo geral entre todos os tipos de nucleações estudados. E no final desta seção, é verificada a proposta de modelo analítico desenvolvido por Pinheiro [8], para verificação da não aleatoriedade dos núcleos na cinética de recristalização.

### 5.1 Resultados para a nucleação homogênea

É mostrada a evolução das microestruturas em 3D da nucleação homogênea. Assim como são apresentados cortes nos planos do eixo  $z = 0.3$ ,  $z = 0.9$  e  $x = 0.5$  com 10%, 50% e 100% transformação.

Na sequência, os resultados dos parâmetros convencionais da cinética de transformação de fase da simulação com nucleação homogênea, foram comparados com os resultados gerados a partir da teoria de JMAK. Conforme é apontado nos



gráficos, os resultados simulados são marcados por losangos e as curvas dos valores teóricos de JMAK são exibidas nas linhas cheias.

Por fim, foram mostrados os gráficos da função correlação de pares e da função correção.

### 5.1.1 Representação da microestrutura para a nucleação homogênea

Por meio da Figura 20 é possível analisar o posicionamento aleatório dos núcleos de forma ampla dentro da matriz. Sendo assim, na Figura 20 (a), é mostrado que em determinados pontos da matriz inicial, alguns núcleos estão mais próximos uns dos outros; misturados com pontos, onde há maior distanciamento entre os grãos. Isso é uma característica natural para a nucleação homogênea, visto que os sítios de nucleação são aleatórios.

Na Figura 20 (b), para  $V_V = 0.5$ , é possível constatar o “impingement” dos grãos em relação aos seus vizinhos. Porém como a diferença entre os distanciamentos dos grãos não é nada tão desproporcional, isso reflete nas dimensões finais dos grãos, representado na Figura 20 (c), em  $V_V = 1$ , que também não apresentam diferença significativa de tamanho.

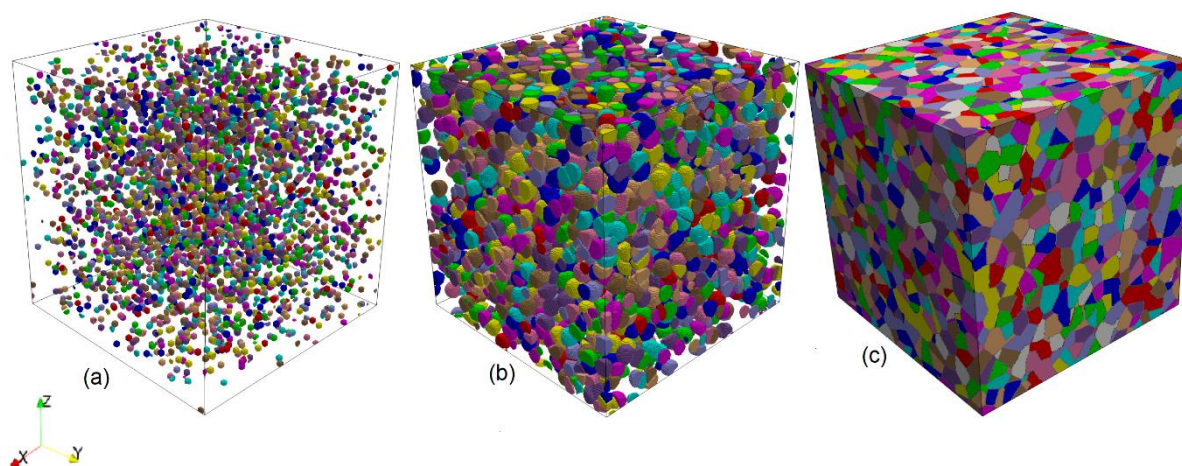


Figura 20 – Evolução microestrutural da nucleação homogênea com 4100 núcleos para (a) matriz inicial, (b)  $V_V = 0.5$  e (c)  $V_V = 1$ , respectivamente.

Na Figura 21, estão representados os cortes da nucleação homogênea para a fração volumétrica  $V_V = 0.1$ , feitos nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente. Para  $X = 0.5$ , existem duas linhas horizontais apontando o

posicionamento dos planos  $Z = 0.3$  e  $Z = 0.9$ . Pode-se perceber que a distribuição dos núcleos nos diferentes planos do eixo  $Z$  e no plano  $0.5$  do eixo  $X$  é similar.

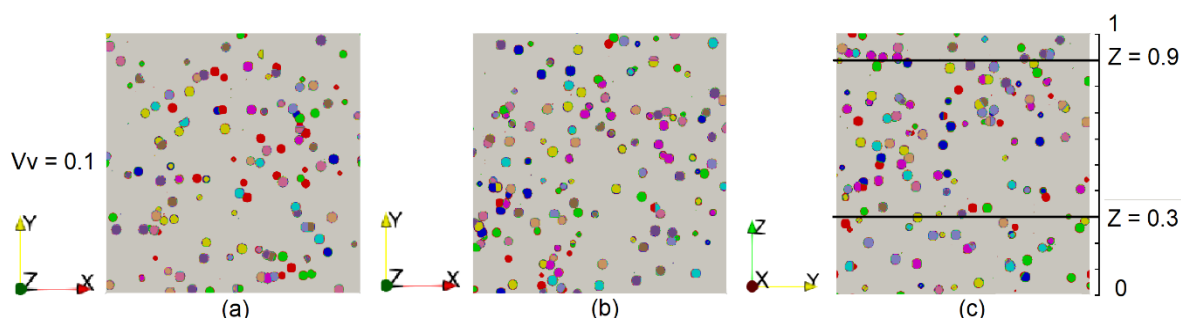


Figura 21 – Microestrutura 2D da nucleação homogênea simulada para  $V_V = 0.1$  nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente.

Na Figura 22, estão representados os cortes da nucleação homogênea para a fração volumétrica  $V_V = 0.5$ , feitos nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente. Nota-se que na evolução microestrutural em fase intermediária também não há diferença notável na distribuição dos grãos entre os diferentes planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , conforme é esperado para uma nucleação com distribuição aleatória de sítios.

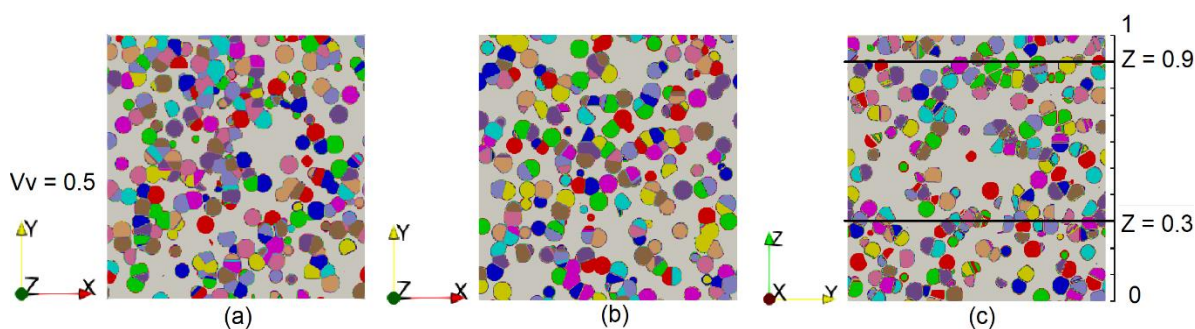


Figura 22 – Microestrutura 2D da nucleação homogênea simulada para  $V_V = 0.5$  nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente.

Na Figura 23, estão representados os cortes da nucleação homogênea para a fração volumétrica  $V_V = 1$ , feitos nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ . Pode-se perceber que nos diferentes planos do eixo  $Z$  e no plano do eixo  $X$ , a transformação ocorre de forma similar, sem apresentar diferença significativa na distribuição e no tamanho dos grãos. Isso mais uma vez se justifica pela distribuição aleatória dos núcleos.

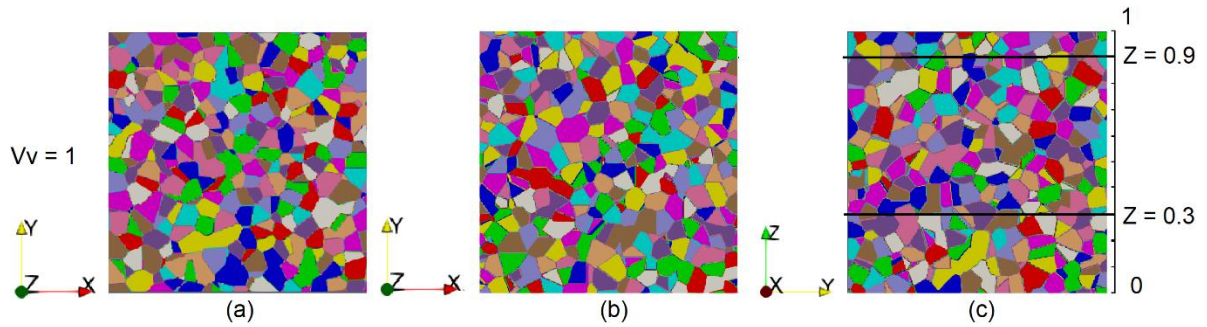


Figura 23 – Microestrutura 2D da nucleação homogênea simulada para  $V_V = 1$  nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente.

### 5.1.2 Comparação dos resultados numéricos da nucleação homogênea com o método de JMAK

Na Figura 24 é exibido o resultado da fração volumétrica  $V_V$  em função do tempo. Pode-se notar que  $V_V$  apresenta um comportamento de crescimento uniforme em toda a matriz. E também é possível observar uma boa concordância entre os valores do modelo analítico de JMAK e os valores da simulação.

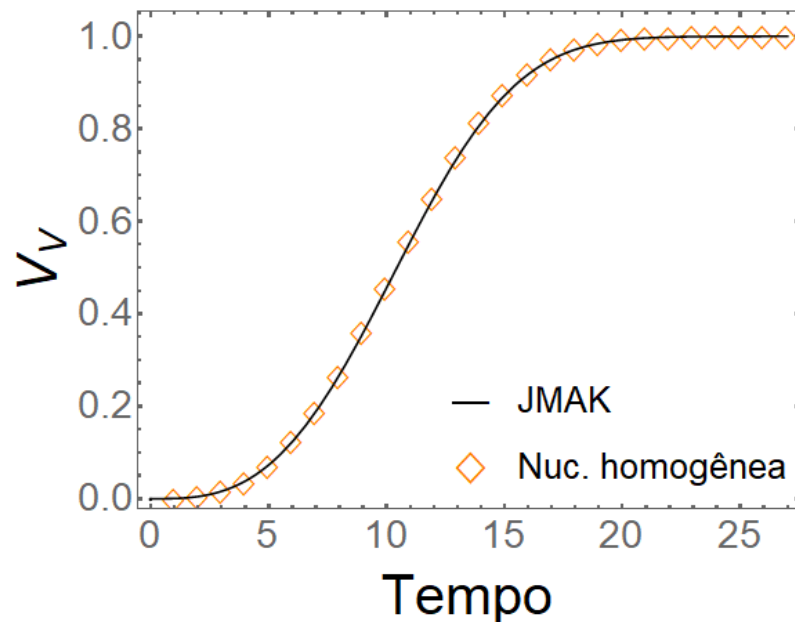


Figura 24 - Gráfico de  $V_V$  versus tempo para nucleação homogênea com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

Os resultados da área superficial por unidade de volume  $S_V$  em função do tempo são observados na Figura 25. Pode-se comprovar a nítida a concordância entre os valores simulados e os valores teóricos de JMAK.

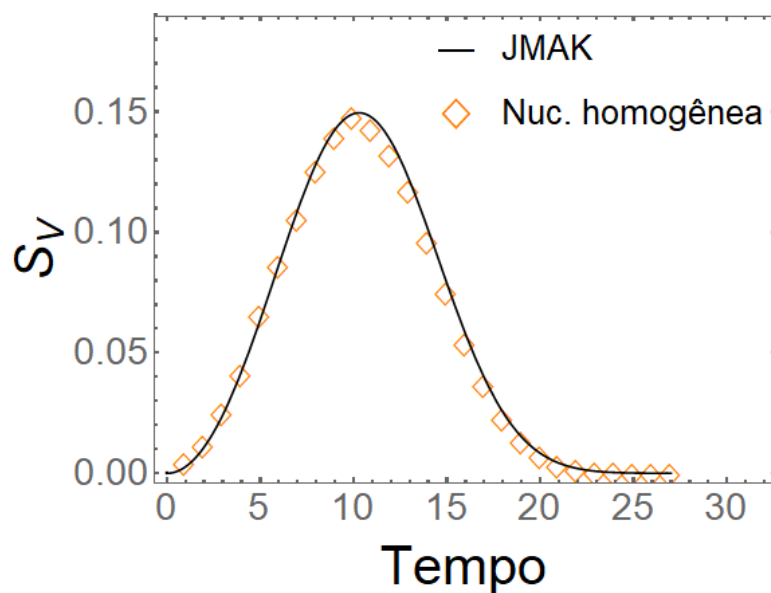


Figura 25 - Gráfico de  $S_V$  versus tempo para nucleação homogênea com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

Na Figura 26 têm-se os resultados para o caminho microestrutural. Observa-se aqui, que há grande concordância entre os valores simulados e os valores analíticos e que as curvas possuem simetria em torno do valor máximo para  $S_V$ .

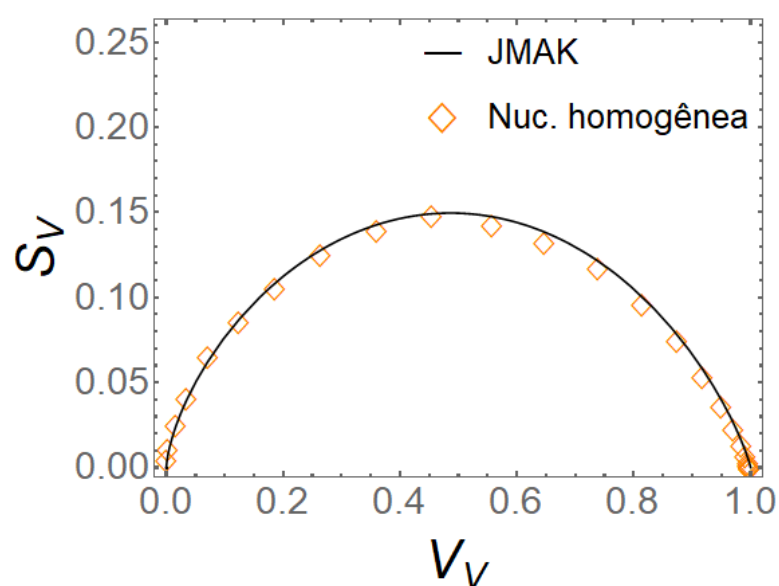


Figura 26 - Gráfico de  $S_V$  versus  $V_V$  para nucleação homogênea com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

Através da Figura 27, vê-se que a velocidade de avanço da nucleação homogênea é constante, assim como a velocidade de avanço do método analítico.

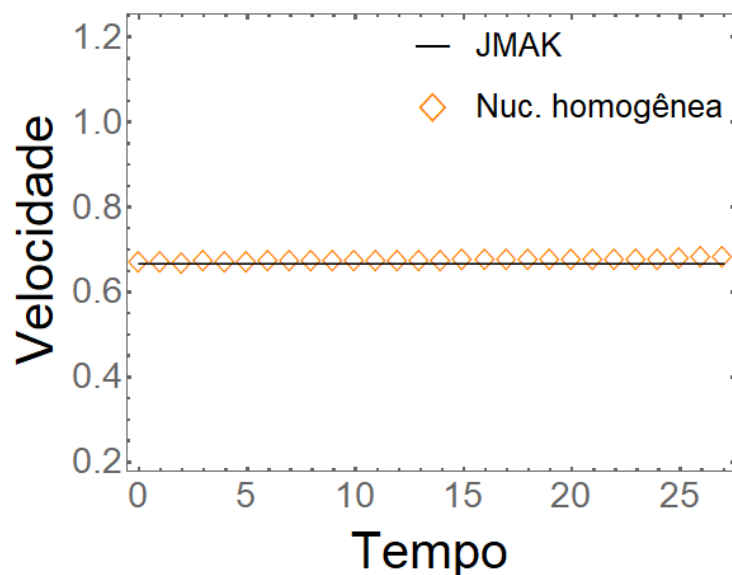


Figura 27 – Gráfico da velocidade de avanço para nucleação homogênea com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

Os resultados para a curva da contiguidade são apresentados na Figura 28. Percebe-se que há grande concordância entre a simulação computacional e o modelo analítico para processo de ponto Poisson homogêneo. Também é possível notar um comportamento linear nas curvas, como era esperado pela literatura.

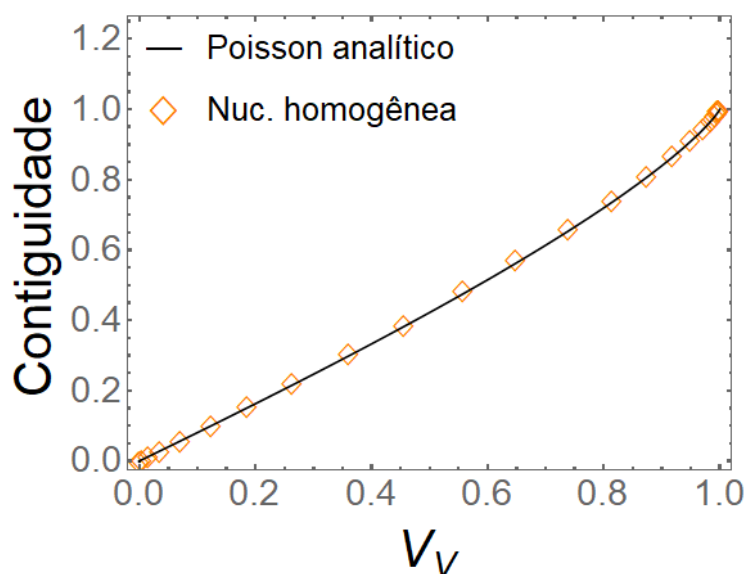


Figura 28 – Gráfico da contiguidade para nucleação homogênea com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

### 5.1.3 Resultado dos descritores microestruturais não convencionais da nucleação homogênea

É mostrado por meio da Figura 29 o gráfico da função correlação de pares para a nucleação homogênea. Observa-se que neste caso, quando  $r$  é muito próximo de zero,  $g(r)$  tende a ser um pouco menor, indicando menor probabilidade de dois núcleos estarem a uma curta distância um do outro, ou seja, há uma menor tendência ao agrupamento de núcleos. Em seguida a função correlação de pares fica constante, indicando uma posição aleatória dos grãos.

Inicialmente no gráfico simulado há uma pequena diferença em relação ao gráfico para o processo de ponto Poisson homogêneo gerado por métodos analíticos, indicando uma menor probabilidade dos núcleos estarem muito próximos uns dos outros para o caso simulado. Porém, logo essa curva é estabilizada e os resultados são bastante convergentes para valores maiores de  $r$ .

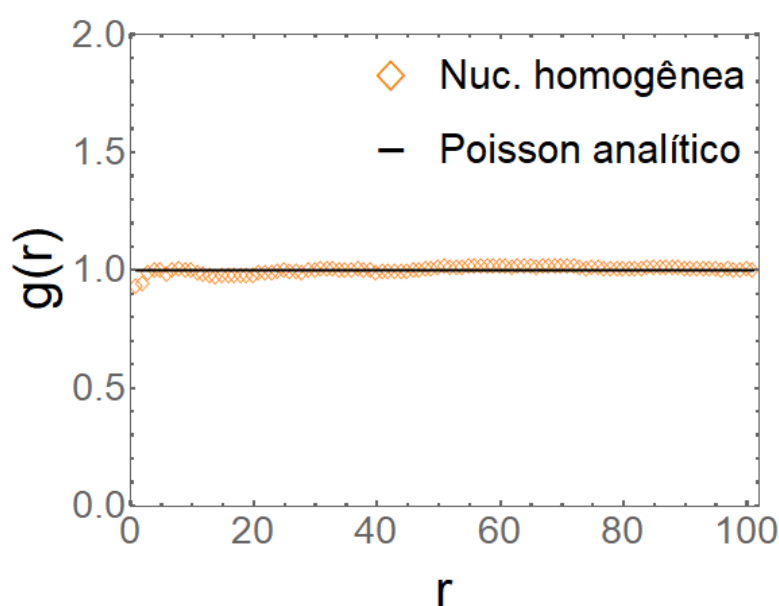


Figura 29 – Função correlação de pares para a nucleação homogênea com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

Na Figura 30, é apontado o gráfico da função correção para a simulação realizada por nucleação homogênea, comparada à função correção obtida por método analítico para Processo de ponto Poisson homogêneo. Vê-se que os resultados são coerentes e os gráficos são semelhantes.

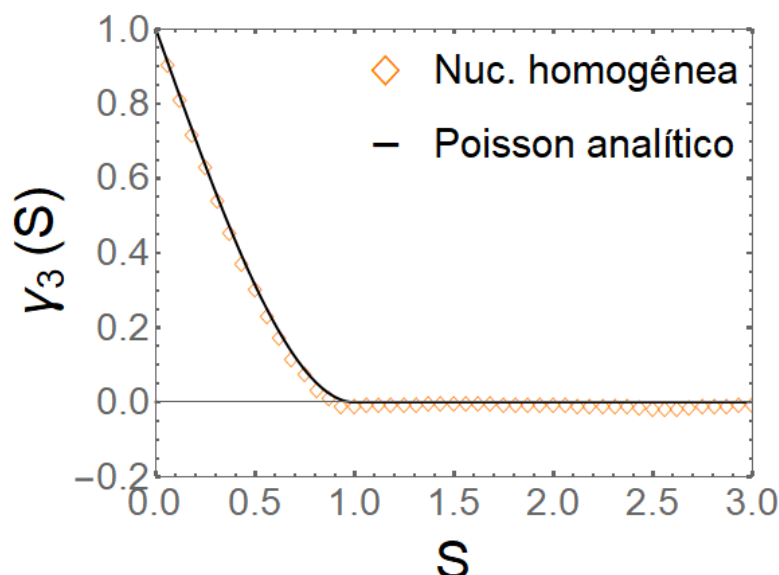


Figura 30 – Função correção para a nucleação homogênea com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

## 5.2 Resultados para a nucleação por gradiente

Nesta seção foram apresentados os resultados da cinética de transformação de fase da simulação com nucleação por gradiente. Isso quer dizer que a nucleação procedeu de um gradiente de deformação unidirecional, onde a densidade de núcleos foi assumida variando linearmente ao longo da direção  $Z$  de acordo com  $\lambda(z) = mz + n$ , onde  $m$  e  $n$  são constantes e variam de acordo com o número de núcleos.

Os métodos para definição dos coeficientes foram adotados de acordo com os parâmetros definidos no trabalho de Lyrio [61], onde o coeficiente  $n$  é fixo e igual a 2. Assim, é determinado  $m$  para qualquer quantidade de núcleos.

$m$  é um número tal que a razão de  $\lambda(0,9)/\lambda(0,1)$  seja semelhante e igual a 9 e dividindo a inclinação de  $\lambda(z)$  pelo número total de núcleos, seja semelhante e igual a 2. Assim,  $m$  é igual a 8200. Logo, o gradiente de deformação é:  $\lambda(z) = 8200z + 2$ .

É mostrada a evolução microestrutural em 3D da nucleação por gradiente, com a matriz inicial, 50% e 100% de transformação. Também são apresentados cortes transversais nos planos do eixo  $Z = 0.3$ ,  $Z = 0.9$  e  $X = 0.5$ , com 10%, 50% e 100% de transformação, para ilustrar a variação na distribuição e nos tamanhos dos grãos.

Em seguida, foram comparados através de gráficos os resultados gerados a partir da teoria de JMAK, da teoria de Rios e Villa [12] e os resultados da simulação. Os resultados simulados são marcados por triângulos, a curva dos valores teóricos de JMAK é exibida na linha cheia e a curva de Rios e Villa na linha tracejada.

E por fim, são mostrados os gráficos da função correlação de pares e da função correção.

### 5.2.1 Representação da microestrutura para a nucleação por gradiente

Na Figura 31 é apresentada a evolução microestrutural em 3D para a nucleação por gradiente, onde é claramente destacada a presença do gradiente de deformação. Este gerou um gradiente microestrutural, notado pela diferença de densidade entre os planos do eixo  $Z$ .

Na parte inferior, quanto mais próximo de  $Z = 0$ , mais espaço há entre os grãos, resultando em grãos maiores. Já na parte superior, quanto mais próximo de  $Z = 1$ , mais os grãos se “apertam”, o que resultou em grãos menores.

Isso se deve pela ocorrência tardia do “impingement” na região inferior do eixo, o que permitiu o crescimento dos grãos. Diferente do que ocorreu nos planos superiores, que devido a aglomeração entre os grãos, o “impingement” ocorreu logo no início do crescimento.

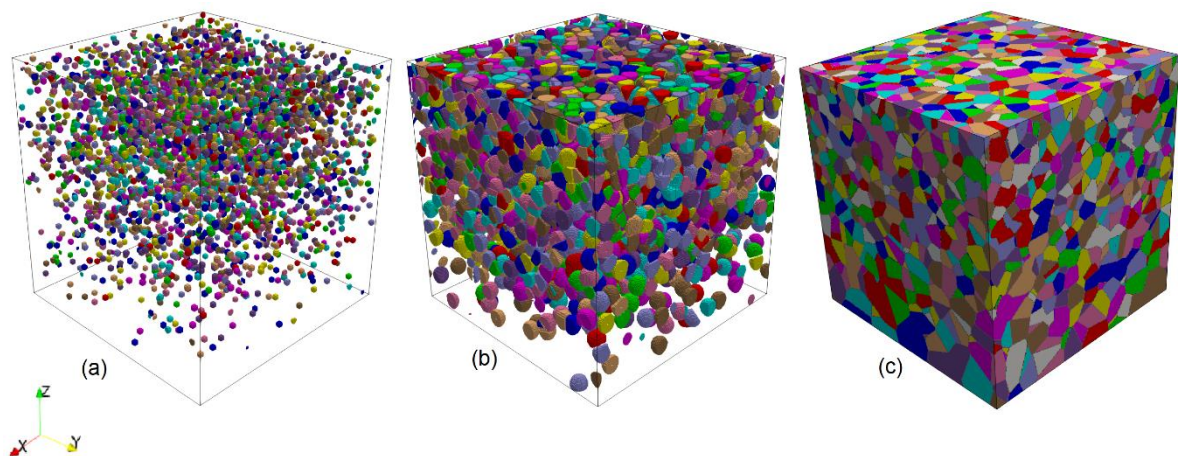


Figura 31 – Evolução microestrutural da nucleação por gradiente com 4100 núcleos para (a) matriz inicial, (b)  $V_V = 0.5$  e (c)  $V_V = 1$ , respectivamente.

Na Figura 32 estão representados os cortes da nucleação por gradiente para a fração volumétrica  $V_V = 0.1$ , feitos nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente. Para  $X = 0.5$  existem duas linhas horizontais, apontando o posicionamento dos planos  $Z = 0.3$  e  $Z = 0.9$ .

Nota-se a diferença na densidade dos núcleos, comparando o plano  $Z = 0.3$  com o plano  $Z = 0.9$  e  $X = 0.5$ . Portanto, existe um crescimento gradativo no número



de núcleos por plano, devido ao gradiente de deformação, fazendo com que a nucleação seja predominante na região mais deformada.

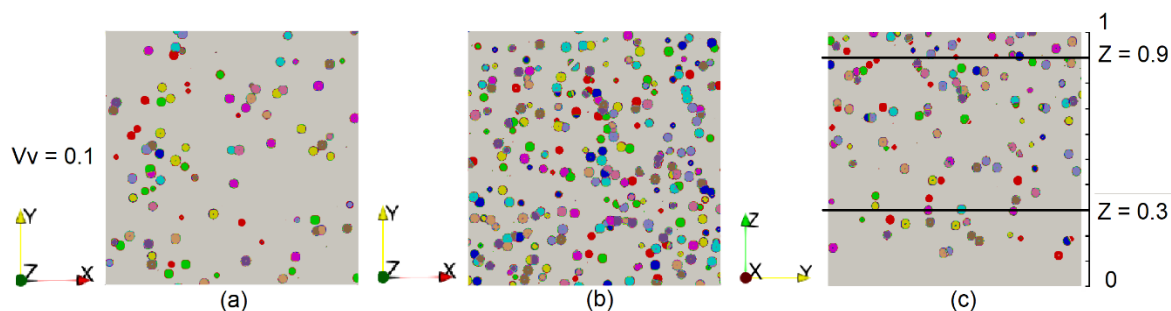


Figura 32 – Microestrutura 2D da nucleação por gradiente simulada para  $V_V = 0.1$  nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente.

Na Figura 33 é ilustrada a microestrutura em 2D para a evolução microestrutural a 50% de transformação. Vê-se com ainda mais nitidez a diferença na densidade dos núcleos entre a parte inferior da matriz, em (a)  $Z = 0.3$  e a parte superior, em (b)  $Z = 0.9$ .

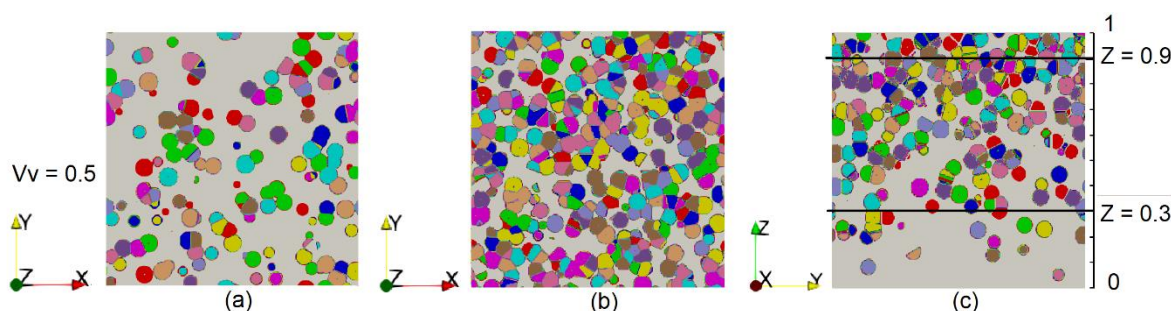


Figura 33 – Microestrutura 2D da nucleação por gradiente simulada para  $V_V = 0.5$  nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente.

Na Figura 34 é ilustrada a microestrutura em 2D para a evolução microestrutural a 100% de transformação. Percebe-se que a diferença na densidade de núcleos ao longo do eixo  $Z$  resultou também na diferença de tamanho dos grãos. Em (a)  $Z = 0.3$ , os grãos são nitidamente maiores que em (b)  $Z = 0.9$ . Essa diminuição gradativa no tamanho dos grãos ao longo do eixo  $Z$  é notada em (c)  $X = 0.5$ .

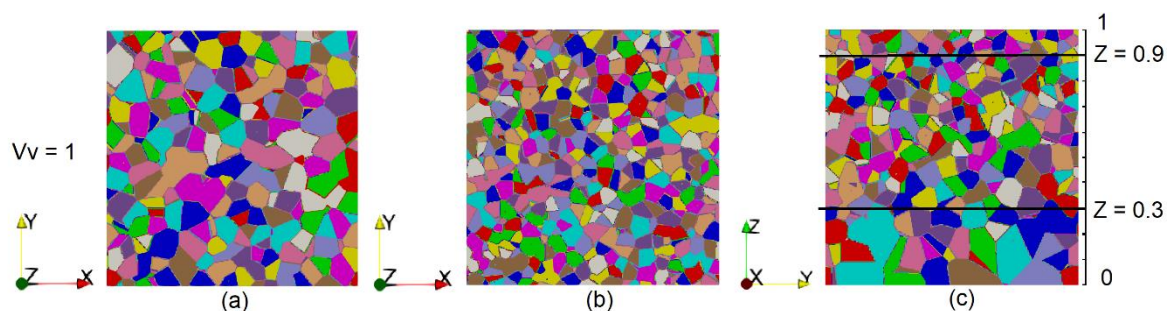


Figura 34 – Microestrutura 2D da nucleação por gradiente simulada para  $V_V = 1$  nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente.

### 5.2.2 Comparação dos resultados numéricos da nucleação por gradiente com os métodos de JMAK e Rios e Villa

Na Figura 35 é mostrada a cinética de transformação total da nucleação por gradiente, representando a densidade média do volume em função do tempo. Percebe-se que os valores teóricos de Rios e Villa [12] estão de acordo com os valores gerados pela simulação computacional. Porém a curva de JMAK não apresentou o mesmo comportamento, mostrando uma cinética de transformação mais rápida.

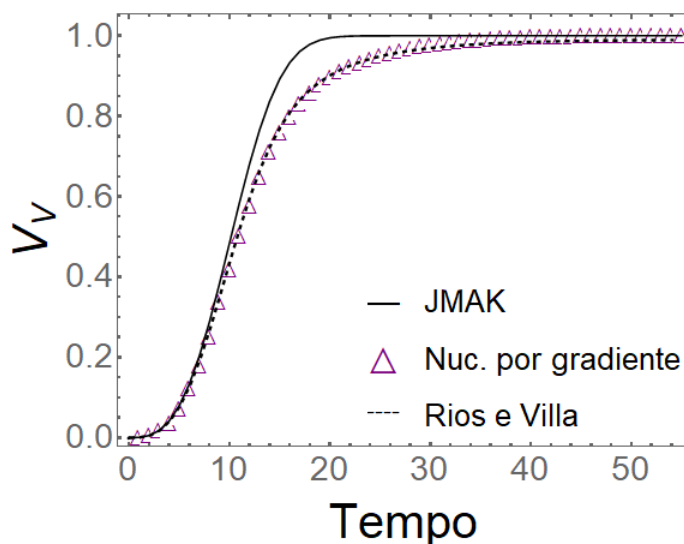


Figura 35 - Gráfico de  $V_V$  versus tempo para nucleação por gradiente com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

Por meio da Figura 36 é possível constatar que as curvas de evolução das interfaces entre o material transformado e não transformado, geradas pelos valores do modelo analítico de Rios e Villa [12] e o modelo computacional, seguem o mesmo

padrão. Já a curva de JMAK, no início segue o mesmo comportamento das demais, porém quando seu pico é atingido, os valores divergem.

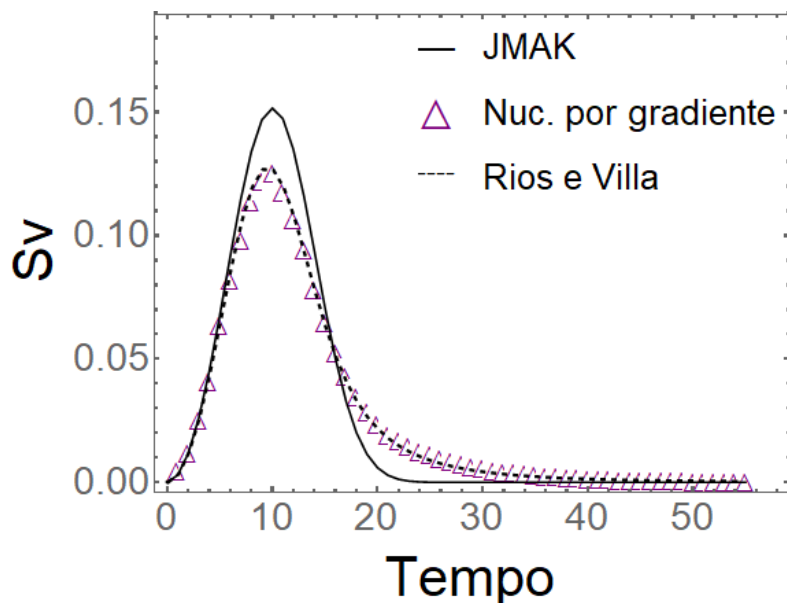


Figura 36 - Gráfico de  $S_V$  versus tempo para nucleação por gradiente com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

Na Figura 37 o caminho microestrutural é representado. Mais uma vez a simulação converge com os valores de Rios e Villa [12] e diverge com os valores de JMAK. Neste caso, as curvas da simulação e de Rios e Villa não são simétricas pois para esse tipo de nucleação o “impingement” inicia antes do tempo que demarca a metade da transformação.

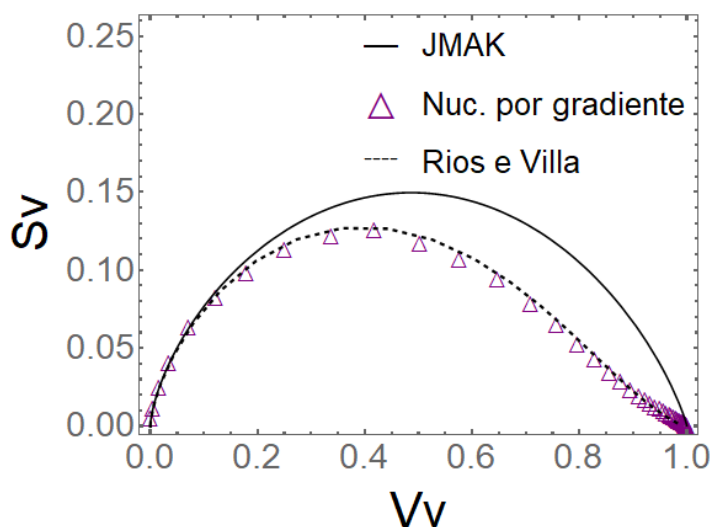


Figura 37 - Gráfico de  $S_V$  versus  $V_V$  para nucleação por gradiente com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

Na Figura 38 é apresentado o gráfico da velocidade de avanço da nucleação por gradiente. Onde é verificado que a velocidade da reação simulada é relativamente constante, porém apresenta uma pequena variação no início e no término da reação. Já para os métodos analíticos de JMAK e Rios e Villa [12], a velocidade é representada por linhas lineares que se sobrepõem.

A diferença entre os resultados analíticos e a simulação é justificada pelo tamanho da malha simulada. Os métodos analíticos de Rios e Villa [12] e JMAK assumem como premissa um espaço infinito onde ocorre a nucleação e crescimento, já a simulação é realizada em um espaço finito, considerado pequeno.

Ao analisar a velocidade de avanço simulada para a nucleação por gradiente - Figura 38 e a velocidade de avanço simulada para a nucleação homogênea - Figura 27, nota-se que a nucleação por gradiente levou mais tempo para chegar ao final. Isso ocorreu devido ao posicionamento dos núcleos. Como para a nucleação por gradiente, em determinada região, os núcleos estão mais aglomerados, o “impingement” exerce maior influência no crescimento dos grãos.

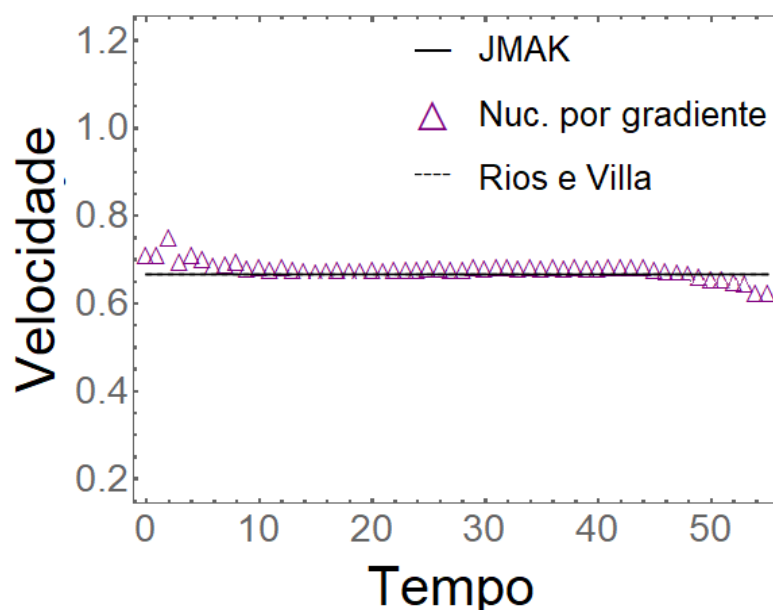


Figura 38 – Gráfico da velocidade de avanço para nucleação por gradiente com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

Para a contiguidade, a curva da Figura 39, que representa a expressão analítica para o processo de ponto Poisson homogêneo, está abaixo da curva da simulação computacional. Isso ocorre devido ao “impingement” entre os núcleos, que se

encontram mais próximos uns dos outros no ponto onde a densidade de núcleos é maior, devido ao gradiente de deformação unidirecional.

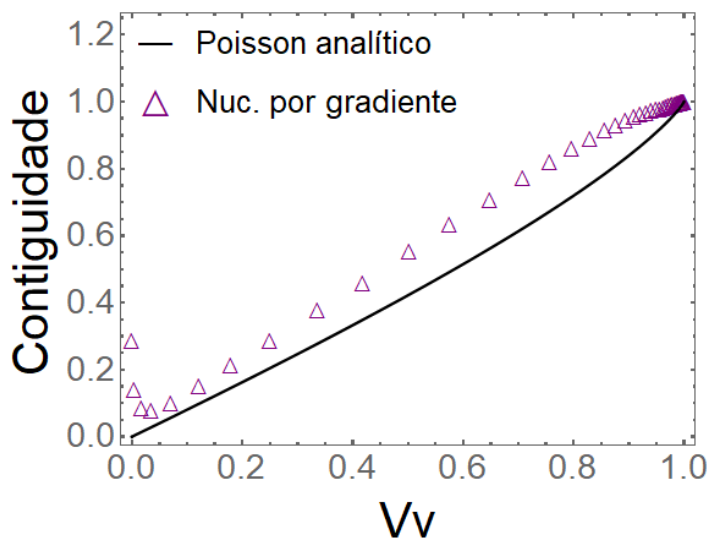


Figura 39 – Gráfico da contiguidade para nucleação por gradiente com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

### 5.2.3 Resultado dos descritores microestruturais não convencionais da nucleação por gradiente

A Figura 40 é apresentada com o gráfico da função correlação de pares para a nucleação por gradiente.

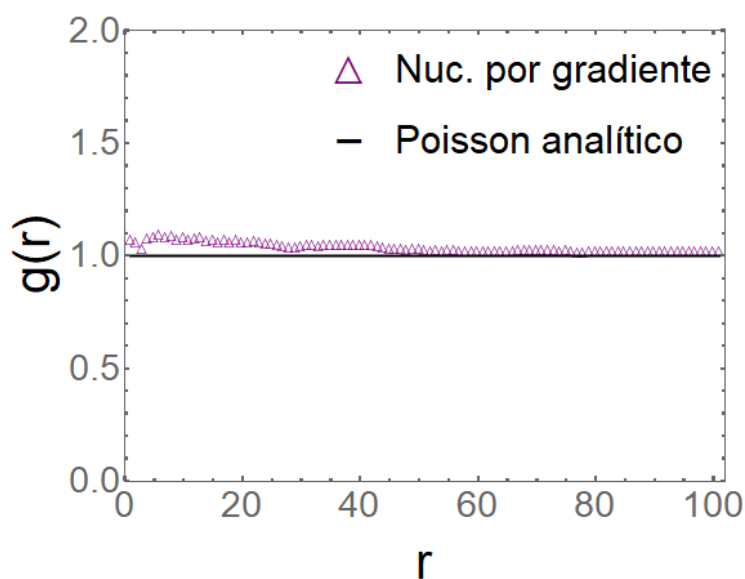


Figura 40 – Função correlação de pares para a nucleação por gradiente com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

Nota-se que  $g(r)$  vai diminuindo gradativamente, conforme o valor de  $r$  aumenta. Essa característica é comum para esse tipo de nucleação, pois a densidade dos grãos vai diminuindo de forma gradual nas regiões mais afastadas do gradiente de deformação. Portanto, vê-se que a linha não é linear como para o processo de ponto Poisson analítico.

Na Figura 41 observa-se a função correção para a nucleação por gradiente. O gráfico simulado fica acima do gráfico analítico para o processo de ponto Poisson homogêneo, com  $\gamma > 0$  para  $S > 1$ . Portanto, para a nucleação por gradiente, a probabilidade de que duas regiões com menor correlação espacial entre si não se transformem tende a ser maior do que zero.

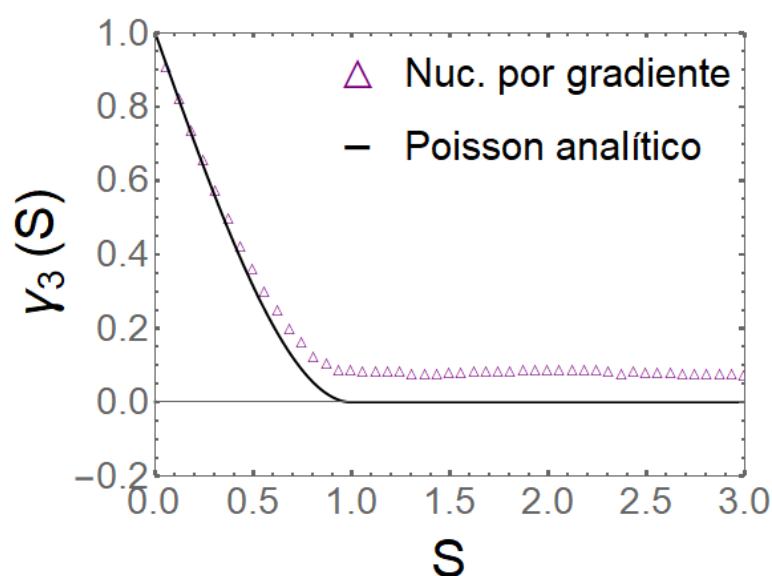


Figura 41 – Função correção para a nucleação por gradiente com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

### 5.3 Resultados para a nucleação nas interfaces

Para a evolução microestrutural da nucleação nas interfaces, foram geradas imagens em 2D e 3D que permitem uma compreensão do comportamento dos grãos durante o processo de nucleação e crescimento.

Para a análise da cinética de transformação da nucleação nas interfaces, foram apresentadas curvas geradas pelo modelo computacional e pelos valores previstos analiticamente por John Cahn [7] e JMAK. Onde, a curva desenhada por asteriscos é referente aos resultados da simulação, a curva desenhada por linha contínua

apresenta os resultados de JMAK e a curva desenhada por ponto e linha representa os valores de Cahn.

Também foram apresentados gráficos da função correlação de pares e função correção.

### 5.3.1 Representação da microestrutura para a nucleação nas interfaces

Na Figura 42 está representada a evolução microestrutural da nucleação nas interfaces. Onde é difícil perceber a posição dos núcleos nos contornos dos grãos, apresentando uma microestrutura semelhante à formada pela nucleação homogênea.

Essa semelhança ocorre devido a quantidade de 4100 núcleos iniciais que faz com que a microestrutura apresente características intermediárias entre uma nucleação aleatória e uma nucleação não homogênea nas interfaces.

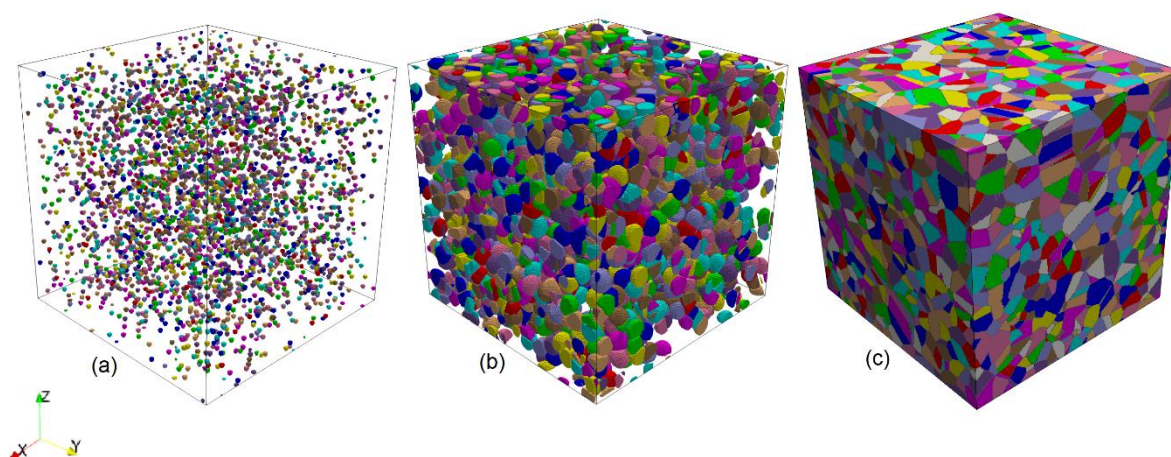


Figura 42 – Evolução microestrutural da nucleação nas interfaces com 4100 núcleos para (a) matriz inicial, (b)  $V_V = 0.5$  e (c)  $V_V = 1$ , respectivamente.

Na Figura 43 estão representados os cortes da nucleação nas interfaces para a fração volumétrica  $V_V = 0.1$ , feitos nos planos dos eixos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente.

Para (c)  $X = 0.5$  existem duas linhas horizontais, apontando o posicionamento dos planos (a)  $Z = 0.3$  e (b)  $Z = 0.9$ , onde não são notadas diferenças entre os planos em relação à densidade dos grãos, pois os grãos estão distribuídos de maneira semelhante em todos os eixos da matriz.

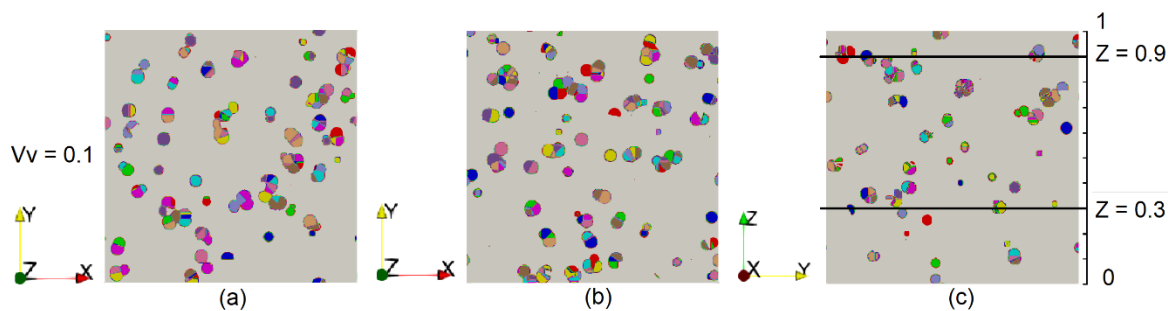


Figura 43 – Microestrutura 2D da nucleação nas interfaces simulada para  $V_V = 0.1$  nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente.

Na Figura 44 estão representados os cortes da nucleação nas interfaces para a fração volumétrica  $V_V = 0.5$ , feitos nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente. Não há diferença notável na disposição dos grãos entre os planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ ,

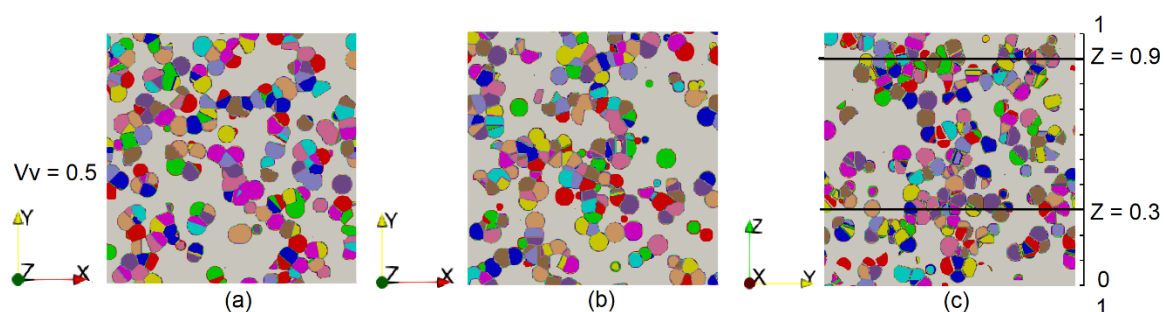


Figura 44 – Microestrutura 2D da nucleação nas interfaces para  $V_V = 0.5$  nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente.

A Figura 45 é referente aos cortes da nucleação nas interfaces para a fração volumétrica  $V_V = 1$ , feitos nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente. Não são identificadas grandes diferenças a serem destacadas entre os planos em relação ao tamanho dos grãos.

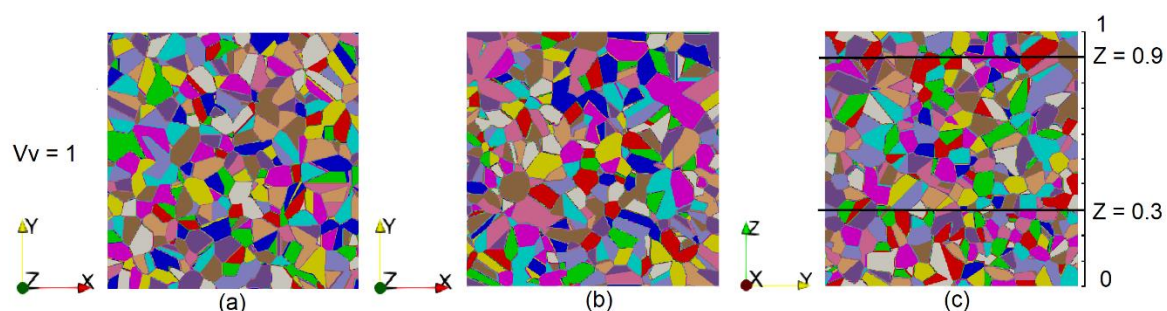


Figura 45 – Microestrutura 2D da nucleação nas interfaces simulada para  $V_V = 1$  nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente.



A microestrutura final é parecida com a microestrutura para a nucleação homogênea. A diferença é que, nesse caso, existem alguns grãos consideravelmente maiores distribuídos entre grãos menores.

### 5.3.2 Comparação dos resultados numéricos da nucleação nas interfaces com os métodos de JMAK e Cahn

No gráfico  $V_V$  versus tempo apresentado na Figura 46, nota-se melhor concordância da simulação com o modelo de Cahn [7]. A nucleação aleatória nas interfaces não altera o perfil sigmoidal da curva de cinética. Todavia, diverge da teoria de JMAK.

Essa concordância com a curva de Cahn [7] e divergência com a curva de JMAK pode ser justificada pelo número total de 4100 núcleos, que faz com que os grãos comecem a perder a característica de aleatoriedade.

Observa-se ainda, que a simulação não é 100% convergente com a curva de Cahn [7]. Isso também é justificado pelo número total de 4100 núcleos. Esse total de núcleos em uma matriz de  $304^3$ , é suficiente para fazer com que a nucleação comece a perder a característica de aleatoriedade. Mas para satisfazer os critérios necessários para convergir 100% com o modelo de John Cahn, seria necessário um número maior de núcleos. Ou seja, 4100 núcleos é um total suficiente para fazer com que nucleação apresente características intermediárias entre o modelo de JMAK e Cahn.

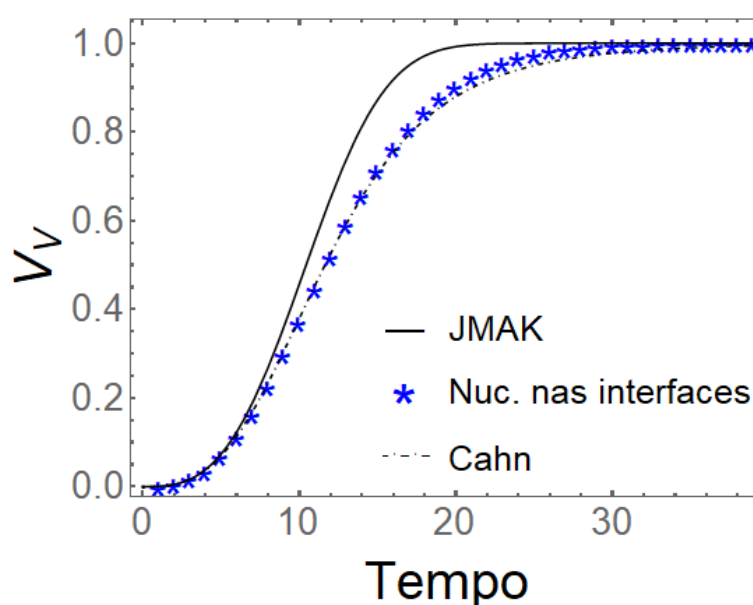


Figura 46 - Gráfico de  $V_V$  versus tempo para nucleação nas interfaces com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

Ao analisar o gráfico de  $S_V$  versus tempo na Figura 47, fica ainda mais notória a proximidade entre a simulação e o modelo de Cahn [7] e a divergência entre a simulação e o método de JMAK.

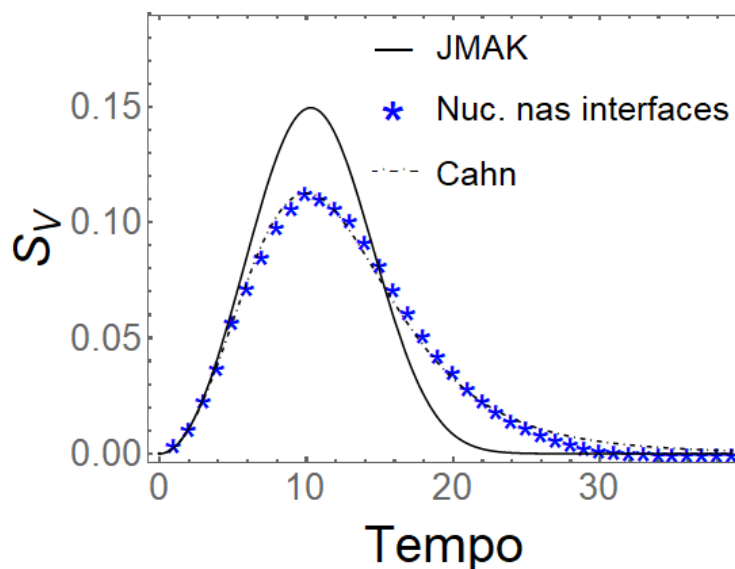


Figura 47 - Gráfico de  $S_V$  versus tempo para nucleação nas interfaces com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

A Figura 48 permite observar o caminho percorrido pela microestrutura, desde o processo de nucleação, até o crescimento dos grãos, ao ponto de toda a matriz ser transformada.

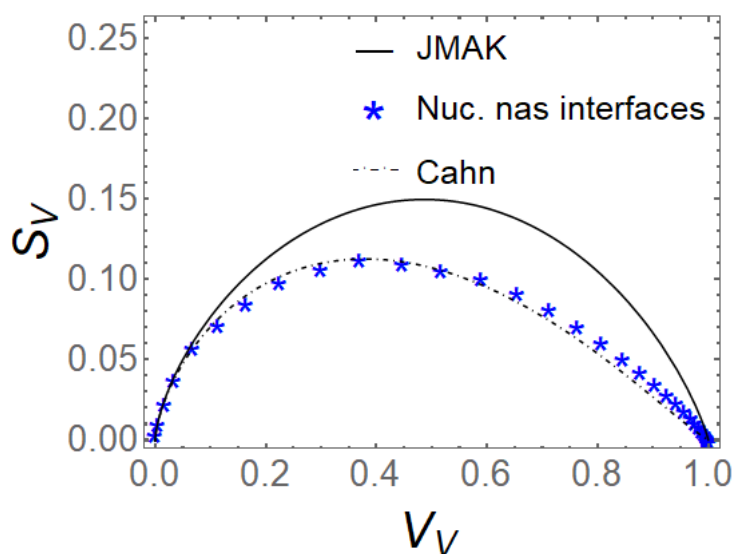


Figura 48 - Gráfico de  $S_V$  versus  $V_V$  para nucleação nas interfaces com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

Então, o ponto máximo do gráfico representa o momento em que ocorre o “impingement”. E a partir daí a área interfacial por unidade de volume entre a região recristalizada e não recristalizada começa a cair. Isso ocorre, pois, a região transformada passa a ser maior que a região não transformada. Entende-se, então, que a simulação apresenta maior concordância com os valores analíticos de Cahn [7].

O gráfico comparando as velocidades de avanço analíticas com a velocidade de avanço da nucleação nas interfaces é apresentado na Figura 49. Onde a velocidade de avanço simulada demonstra um comportamento similar ao da nucleação por gradiente, apresentado na Figura 38, com pico no início da reação e queda ao fim da transformação. A velocidade de avanço das interfaces para os métodos de JMAK e John Cahn [7] é constante e igual.

Assim como na nucleação por gradiente, a diferença entre a simulação e os resultados analíticos, ocorre por conta da adoção de uma malha com espaço limitado na simulação e um espaço infinito para os métodos analíticos.

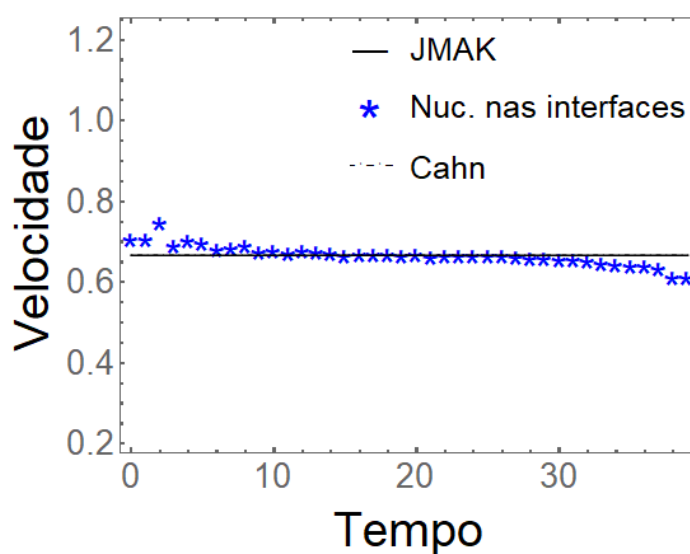


Figura 49 - Gráfico da velocidade de avanço para nucleação nas interfaces com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

A velocidade de avanço para a nucleação nas interfaces simulada tem seu pico no início, pois nessa fase a área superficial entre o material transformado e o material não transformado é pequena. Após o pico, os grãos já atingiram um tamanho suficiente para sofrer a interferência do “impingement”, a velocidade fica mais constante, pois a reação desacelera.

Então, a velocidade começa a decair quando a área superficial por unidade de volume entre a região transformada e não transformada diminui ao ponto de não haver muitos grãos da matriz “mãe”. Nessa fase a velocidade cai até atingir o fim da reação.

A curva da contiguidade para a nucleação das interfaces, exibida na Figura 50, fica acima da curva gerada pela expressão adotada para casos de nucleação por processo de ponto Poisson homogêneo. Isso ocorre pelo “impingement” gerado nos grãos, devido ao número total de 4100 núcleos, suficiente para fazer com que os grãos se aglomerem nas interfaces da rede.

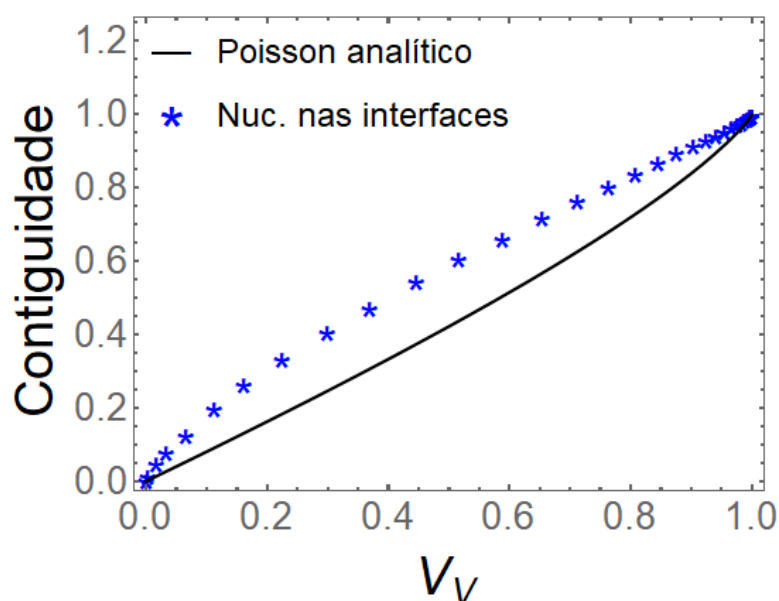


Figura 50 - Gráfico da contiguidade para nucleação nas interfaces com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

### 5.3.3 Resultado dos descritores microestruturais não convencionais da nucleação nas interfaces

Na Figura 51 é possível analisar a função correlação de pares para a nucleação nas interfaces. Verifica-se que existe um pequeno pico inicial, indicando um pequeno grau de agrupamento dos grãos. Isso ocorre, pois, para esse tipo de nucleação os grãos se aglomeram nos contornos. Em relação ao processo de ponto Poisson, a linha simulada diverge no início, porém depois ajusta-se a linha de Poisson.

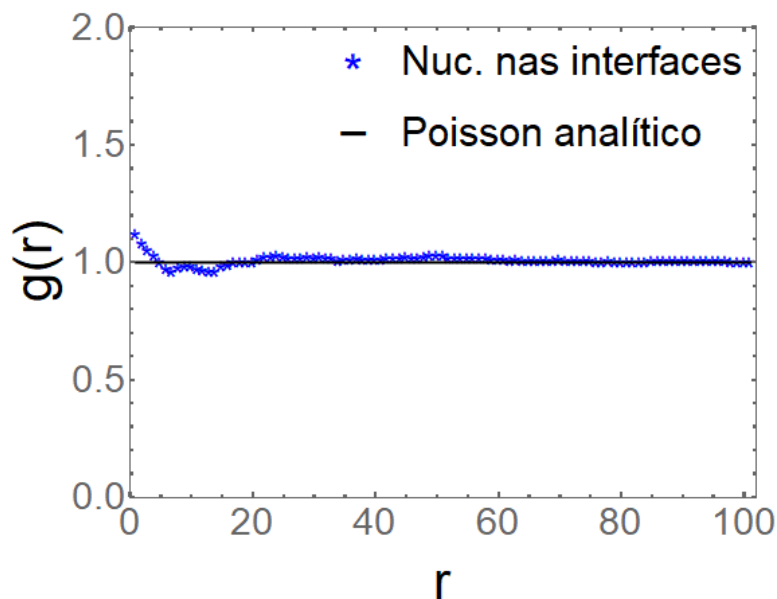


Figura 51 – Função correlação de pares para a nucleação nas interfaces com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

Na Figura 52 é mostrado o gráfico da função correção para a nucleação nas interfaces, onde o resultado simulado se difere do método analítico para processo de ponto Poisson, apresentando  $\gamma > 0$  para  $S > 1$ .

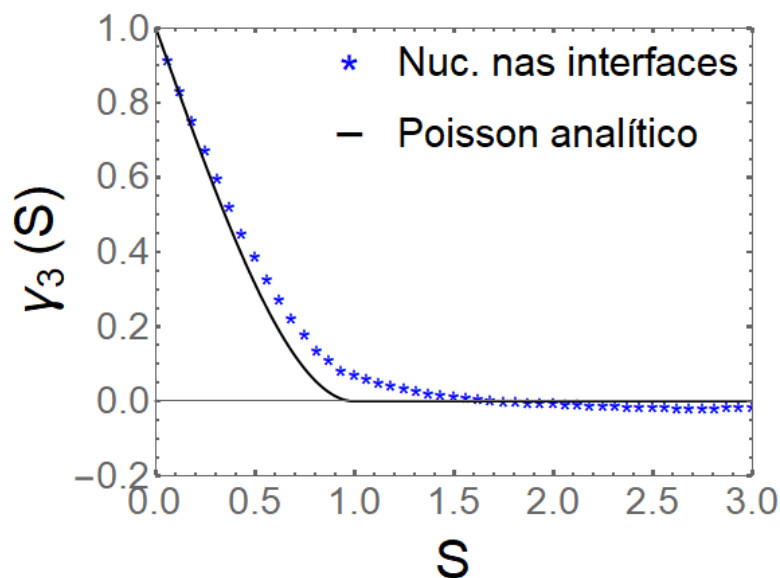


Figura 52 – Função correção para a nucleação nas interfaces com 4100 núcleos e velocidade de crescimento constante.

## 5.4 Resultados para a nucleação em planos paralelos

A nucleação em planos ocorreu com 20 planos paralelos, distribuídos aleatoriamente na matriz. Então, a transformação ocorreu com 205 núcleos, também distribuídos aleatoriamente por plano, totalizando 4100 núcleos em toda a matriz.

A evolução microestrutural é mostrada, com a intenção de observar se as diferentes distâncias entre os planos durante a nucleação interferiram no crescimento e no tamanho dos grãos.

A curva simulada está representado por retângulos, enquanto a curva com ponto e linha foi calculado usando o modelo de Cahn [7] para nucleação em planos, e a curva em linha contínua foi obtido pelos resultados do método de JMAK.

Por fim, também são apresentados os gráficos da função correlação de pares e da função correção.

### 5.4.1 Representação da microestrutura para a nucleação em planos paralelos

Na Figura 53 é mostrada a evolução microestrutural em 3D de grãos nucleados em 20 planos paralelos e aleatórios, com 205 núcleos em cada plano. Na Figura 53 (a) pode ser visualizada a distinção entre os grãos de cada plano, que se diferem por cores, e as distâncias entre os planos.

Ainda na Figura 53 (a), é observado que em muitos casos, os planos se misturam ainda na parte inicial do processo de nucleação. Isso ocorre devido a distribuição aleatória dos planos no eixo  $Z$  que apresenta alguns planos bem próximos uns dos outros.

Quanto mais os grãos crescem, mais eles se misturam com os grãos dos planos vizinhos, conforme identificado em (b)  $V_V = 0.5$ . Mas em (c)  $V_V = 1$ , é constatado que mesmo com a mistura entre os grãos dos planos vizinhos, ainda é notável a característica microestrutural final dos grãos em planos.

Na Figura 53 (a), é mais explícito o agrupamento dos grãos nos diferentes planos da matriz e a aleatoriedade das distâncias entre os planos. Fortalecendo a ideia de que ocorrem dois momentos de “impingement”: um gerado pelo crescimento dos grãos de cada plano e outro quando os grãos já cresceram ao ponto de interferirem no crescimento dos grãos dos planos vizinhos. Esse fato resultou em grãos com formato mais esticado, na Figura 53 (c).

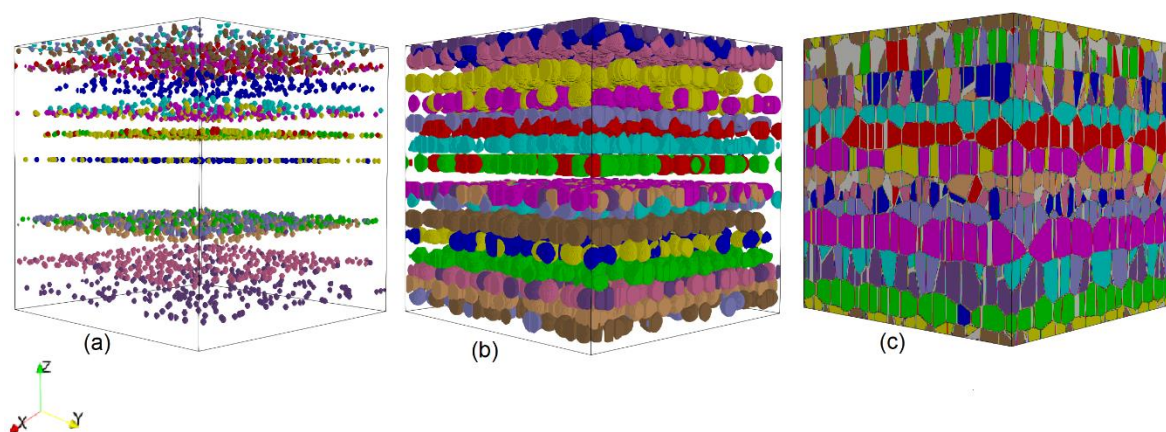


Figura 53 – Evolução microestrutural da nucleação em planos com 4100 núcleos para (a) matriz inicial, (b)  $V_V = 0.5$  e (c)  $V_V = 1$ , respectivamente.

Na Figura 54 estão representados os cortes da nucleação em planos para a fração volumétrica  $V_V = 0.1$ , feitos nos planos do eixo  $Z$ , em (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e no eixo  $X$ , em (c)  $X = 0.5$ , respectivamente. Para  $X = 0.5$ , existem duas linhas horizontais apontando o posicionamento dos planos  $Z = 0.3$  e  $Z = 0.9$ .

Não são notadas diferenças entre os planos (a)  $Z = 0.3$  e (b) e  $Z = 0.9$  em relação à densidade dos grãos, pois esses planos representam a distribuição aleatória dos grãos dentro dos planos. Já em (c)  $X = 0.5$ , é notada diferença em relação a (a)  $Z = 0.3$  (b) e  $Z = 0.9$ , pois esse plano representa a distribuição aleatória dos planos na matriz.

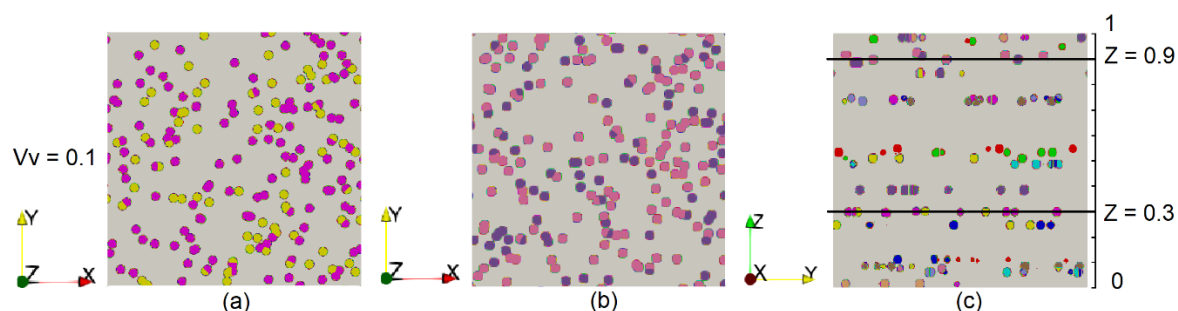


Figura 54 – Microestrutura 2D da nucleação em planos simulada para  $V_V = 0.1$  nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente.

Na Figura 55 são ilustrados os cortes da nucleação em planos para a fração volumétrica  $V_V = 0.5$ , feitos nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente. E verifica-se que na medida que os grãos crescem, eles se misturam com os grãos dos planos vizinhos. É por esse motivo que são registrados grãos de

cores diferentes na Figura 54, onde a fração volumétrica é  $V_V = 0.1$  e na Figura 55, onde a fração volumétrica é  $V_V = 0.5$ .

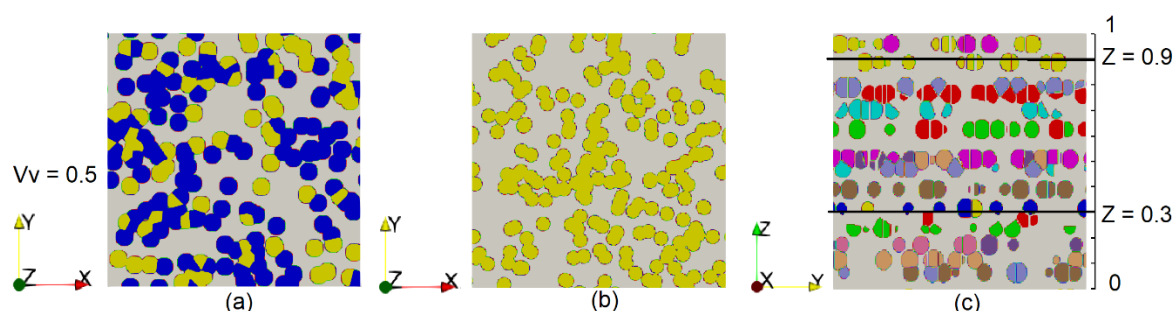


Figura 55 – Microestrutura 2D da nucleação em planos simulada para  $V_V = 0.5$  nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente.

A Figura 56 é referente aos cortes da nucleação em planos para a fração volumétrica  $V_V = 1$ , feitos nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente. Em (a)  $Z = 0.3$ , é interessante observar que existe um grão de outro plano que se misturou entre os grãos do plano representado na figura, por isso a coloração diferente.

Outra observação a ser feita é que alguns grãos do plano  $Z = 0.9$ , na Figura 56 (b), são ligeiramente menores que os grãos do plano  $Z = 0.3$ , na Figura 56 (a), Isso justifica-se pela maior mistura entre diferentes planos em  $Z = 0.9$ , que por isso, apresentou maior densidade de planos, o que gerou um agrupamento maior entre os grãos nessa região, dificultando seus crescimentos. Em (c)  $X = 0.5$  é notável a divisão dos grãos por planos e a diferença entre os tamanhos dos grãos dos diferentes planos.

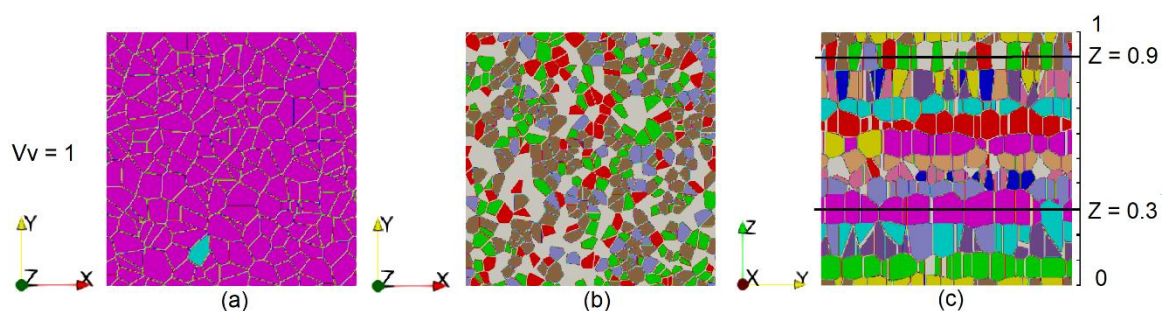


Figura 56 – Microestrutura 2D da nucleação em planos simulada para  $V_V = 1$  nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente.



### 5.4.2 Comparação dos resultados numéricos da nucleação em planos paralelos com os métodos de JMAK e Cahn

Na Figura 57 é mostrada a fração volumétrica simulada em comparação com a fração volumétrica obtida por JMAK e Cahn [7]. É notada excelente concordância entre o  $V_V$  obtido pelo modelo de John Cahn [7] e o  $V_V$  da simulação computacional. Porém comparando a simulação com JMAK, observa-se certa divergência.

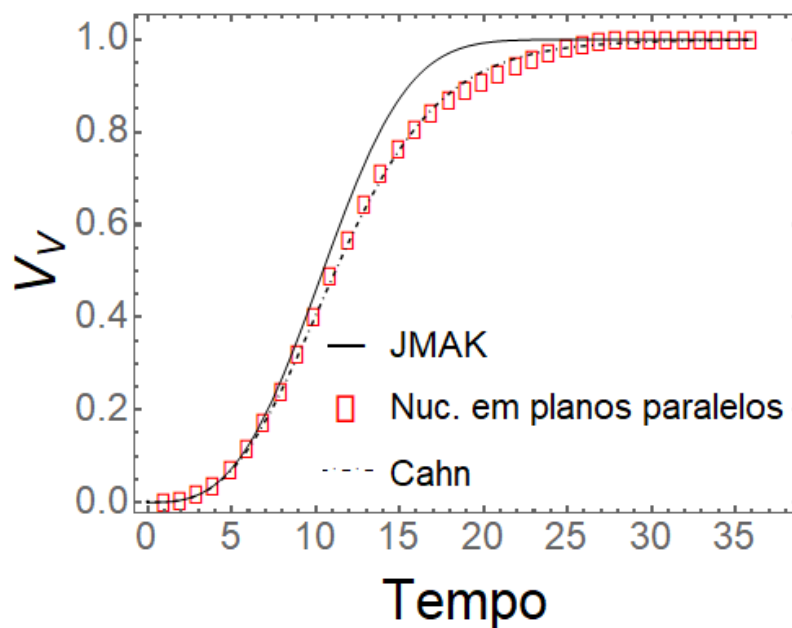


Figura 57 - Gráfico de  $V_V$  versus tempo para nucleação com 20 planos paralelos aleatoriamente distribuídos ao longo do eixo  $Z$ , contendo 205 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada plano e velocidade de crescimento constante.

Na Figura 58 é ilustrado o gráfico da fração da área superficial, para os casos de sítios nucleados nos planos paralelos e aleatórios no espaço. Nota-se que a simulação se aproxima dos resultados numéricos do método de John Cahn [7]. Em contrapartida, é constatada grande diferença com os resultados numéricos de JMAK.

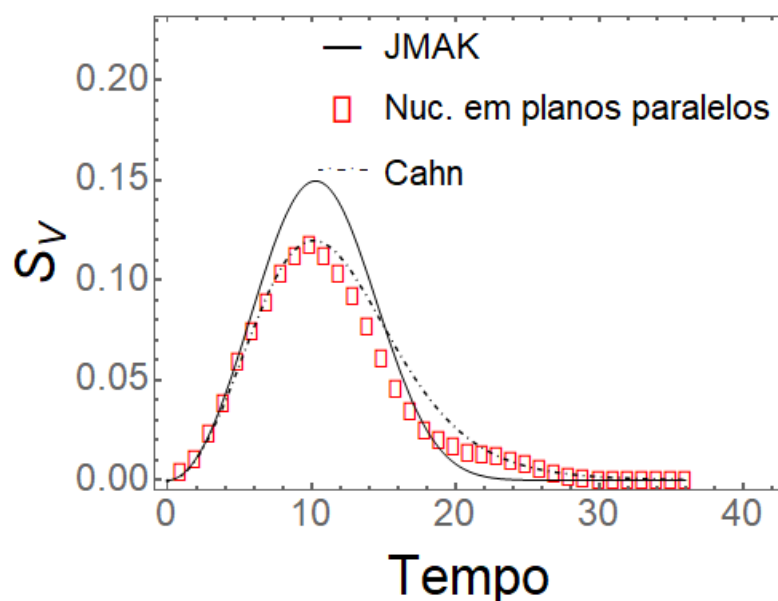


Figura 58 - Gráfico de  $S_V$  versus tempo para nucleação com 20 planos paralelos aleatoriamente distribuídos ao longo do eixo  $Z$ , contendo 205 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada plano e velocidade de crescimento constante.

Na Figura 59 são ilustrados os gráficos do caminho microestrutural para os resultados da simulação e também dos modelos de JMAK e Cahn [7]. Observando o gráfico do caminho microestrutural da simulação, nota-se um comportamento curioso e semelhante ao apontado no gráfico de  $S_V$  versus tempo, mostrado na Figura 58. Nesses dois gráficos, ao final das curvas simuladas, existe uma segunda elevação. Esse comportamento é característico de situações em que ocorrem um segundo “impingement”.

Fazendo uma interpretação desses dois gráficos, pode-se entender o comportamento da evolução microestrutural. Como a nucleação ocorreu em planos paralelos na matriz, o ponto mais alto dos gráficos corresponde ao primeiro “impingement”, quando os grãos começam a interferir no crescimento dos seus vizinhos nucleados no mesmo plano. Após isso, existe um decréscimo, seguido de uma curva menor que representa o segundo “impingement”, que é o momento em que os grãos de um plano já cresceram ao ponto de começarem a esbarrar nos grãos dos planos vizinhos. Esse fato não é previsto nos métodos analíticos de JMAK e de John Cahn [7] e requer um estudo mais aprofundado.

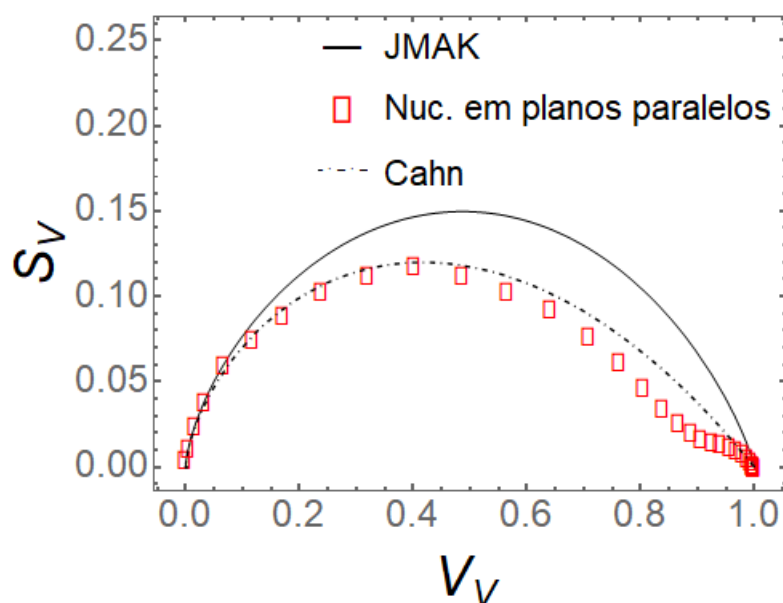


Figura 59 - Gráfico de  $S_V$  versus  $V_V$  para nucleação com 20 planos paralelos aleatoriamente distribuídos ao longo do eixo  $Z$ , contendo 205 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada plano e velocidade de crescimento constante.

Na Figura 60 é evidenciado um comportamento diferente na velocidade de avanço para a nucleação simulada em planos. Existem dois picos apresentados em momentos distintos da reação: um no início da reação e outro antes do decaimento, mais para o final da transformação.

Os modelos de JMAK e Cahn [7] apresentam velocidade constante e igual. A diferença entre o gráfico da simulação e os gráficos de JMAK e Cahn mais uma vez é confirmada pela diferença pressuposta entre os espaços para a transformação ocorrer. Na simulação o espaço é uma malha de  $304^3$  e nos métodos analíticos considera-se um espaço infinito.

Os dois picos localizados na velocidade de avanço simulada, ocorrem pelo comportamento verificado nos grãos da nucleação em planos. Como já mencionado, existem dois “impingements” no crescimento dos grãos. Nesse caso:

- O primeiro pico representa o “impingement” dentro dos planos. Onde, no início, a área superficial entre material transformado e não transformado é pequena, então a velocidade de avanço é maior. Depois, os grãos que cresceram dentro dos planos chegam a um tamanho em que começam a interferir no crescimento dos seus vizinhos do mesmo plano, a velocidade começa a decair e fica relativamente constante.

- O segundo pico representa o “impingement” fora dos planos. Onde, os grãos dos planos vizinhos começam a se esbarrar e interferir no crescimento um do outro. Então a velocidade de avanço atinge um pico novamente e depois decai, até chegar ao final da transformação.

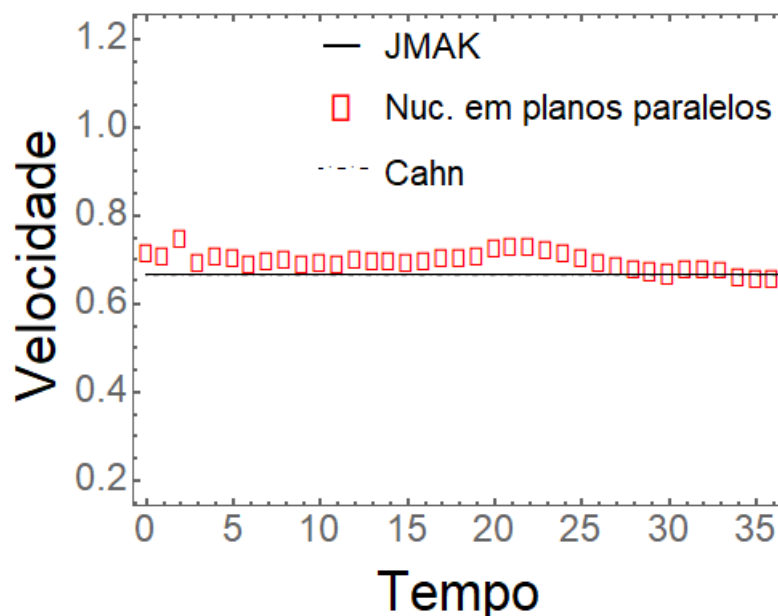


Figura 60 - Gráfico da velocidade de avanço para nucleação com 20 planos paralelos aleatoriamente distribuídos ao longo do eixo  $Z$ , contendo 205 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada plano e velocidade de crescimento constante.

Na Figura 61 é mostrada a contiguidade para a nucleação simulada em planos paralelos comparada à expressão exata para a contiguidade em nucleação por sítios saturados, que ocorre por processo de ponto Poisson homogêneo.

Neste caso, é reafirmada a ideia de que o agrupamento entre os grãos do mesmo plano interfere no crescimento de seus vizinhos, gerando o chamado “impingement”, visto que a curva simulada está acima da curva analítica, indicando uma tendência ao “clustering”.

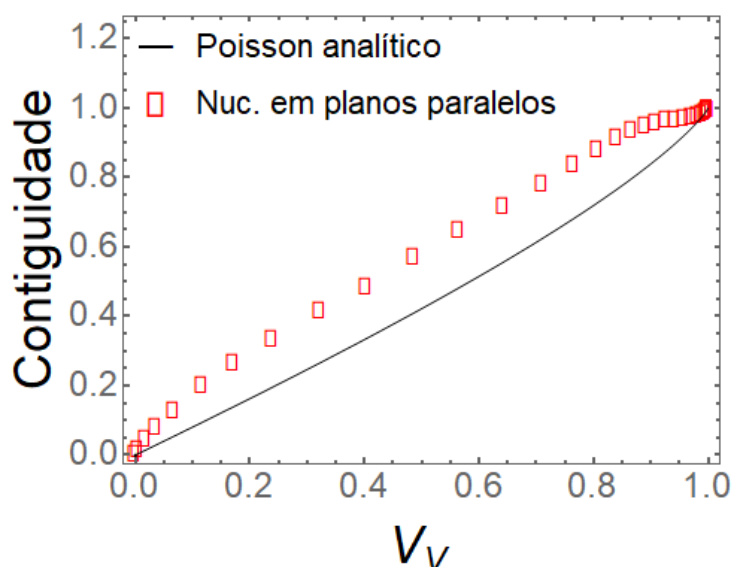


Figura 61 - Gráfico da contiguidade para nucleação com 20 planos paralelos aleatoriamente distribuídos ao longo do eixo  $Z$ , contendo 205 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada plano e velocidade de crescimento constante.

#### 5.4.3 Resultado dos descritores microestruturais não convencionais da nucleação em planos paralelos

Na Figura 62 é apresentada a função correlação de pares simulada para nucleação em planos.

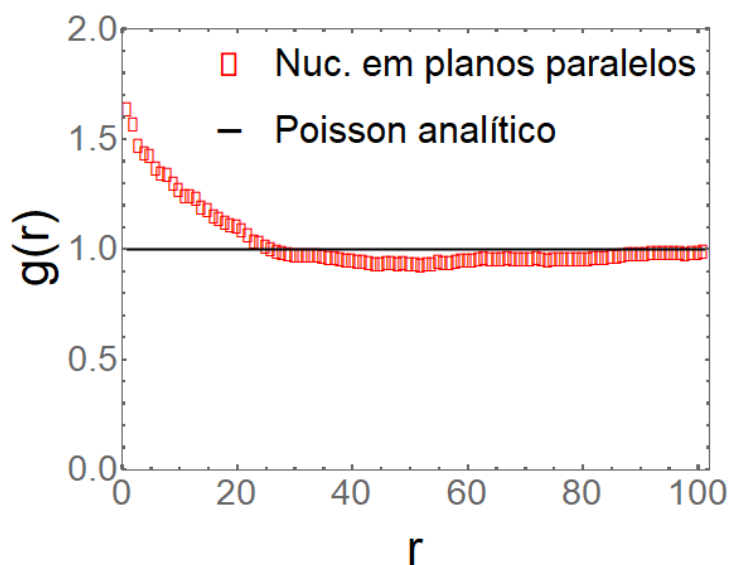


Figura 62 – Função correlação de pares para a nucleação com 20 planos paralelos aleatoriamente distribuídos ao longo do eixo  $Z$ , contendo 205 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada plano e velocidade de crescimento constante.

O pico inicial, para  $r$  próximo de zero, é justificado pela nucleação dos grãos em planos dentro da matriz. Assim, esses grãos ficam agrupados dentro desses planos. Após esse pico há um decaimento, seguido de uma constante para  $g(r)$ . Pois para grandes distâncias, a probabilidade de encontrar dois grãos com uma determinada separação é constante. Em relação ao processo de ponto Poisson percebe-se uma diferença.

A Figura 63 corresponde ao gráfico da função correção para a nucleação em planos. Nota-se que nesse caso a curva simulada fica acima da curva analítica, indicando que os núcleos são correlacionados.

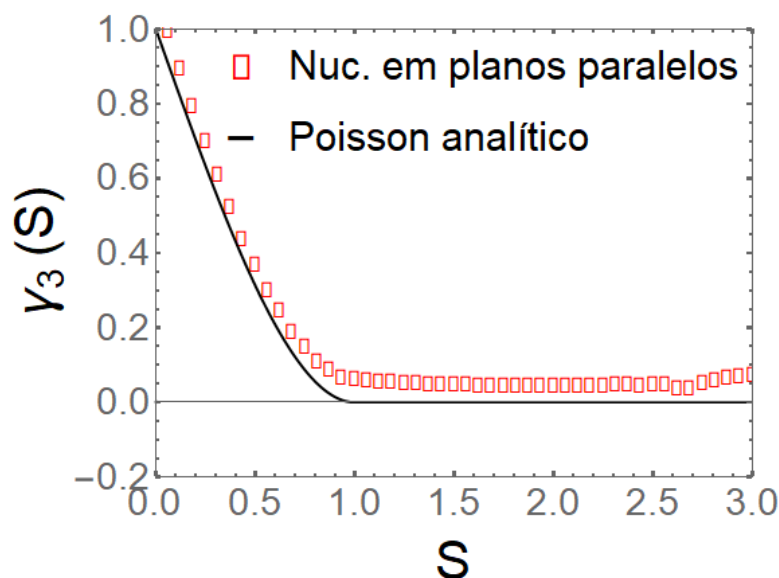


Figura 63 – Função correção para a nucleação com 20 planos paralelos aleatoriamente distribuídos ao longo do eixo  $Z$ , contendo 205 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada plano e velocidade de crescimento constante.

## 5.5 Resultados para a nucleação em cluster

Para a simulação da nucleação em cluster foram utilizados 128 clusters, com 32 núcleos cada um. Foi estudado, por meio das microestruturas geradas, a relação entre a localização dos clusters na matriz e os tamanhos dos grãos.

A partir dos resultados gerados foram apresentados gráficos da cinética de transformação. Onde a linha contínua representa a curva dos valores obtidos pelo método de JMAK, a linha tracejada se refere ao método de Villa e Rios [10] e as circunferências delineiam a curva simulada.

E também foram gerados gráficos para representar a função correlação de pares e a função correção derivada função correlação de dois pontos.

### 5.5.1 Representação da microestrutura para a nucleação em cluster

Na Figura 64 é feita a distinção de três estágios da evolução microestrutural de grãos nucleados em 128 clusters, com 32 núcleos em cada cluster. É notado o posicionamento dos clusters na matriz e é possível ver que alguns clusters estão bem próximos uns dos outros. Isso ocorre pois os clusters foram distribuídos de maneira aleatória na malha.

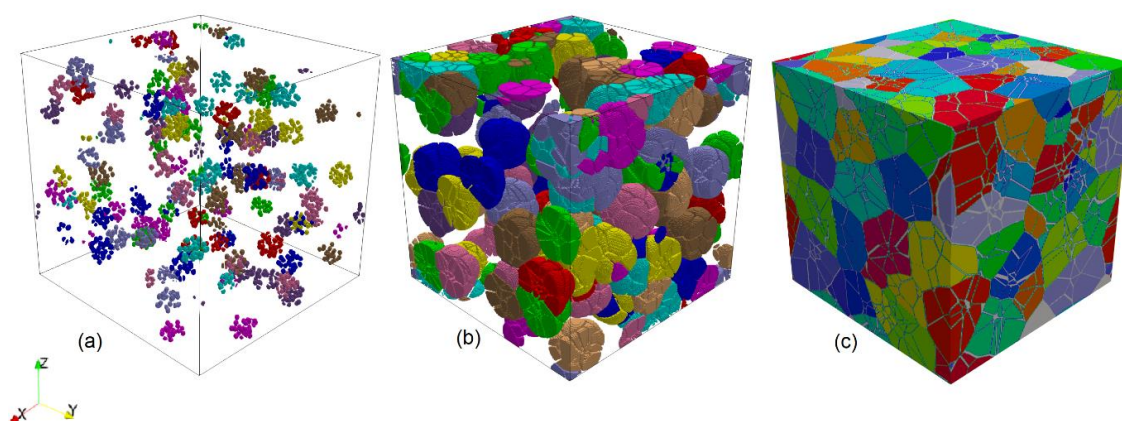


Figura 64 – Evolução microestrutural da nucleação em cluster com 4100 núcleos para (a) matriz inicial, (b)  $V_V = 0.5$  e (c)  $V_V = 1$ , respectivamente.

Na Figura 65 estão representados os cortes da nucleação em cluster para a fração volumétrica  $V_V = 0.1$ , feitos nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente. Para (c)  $X = 0.5$ , existem duas linhas horizontais apontando o posicionamento dos planos (a)  $Z = 0.3$  e (b)  $Z = 0.9$ .

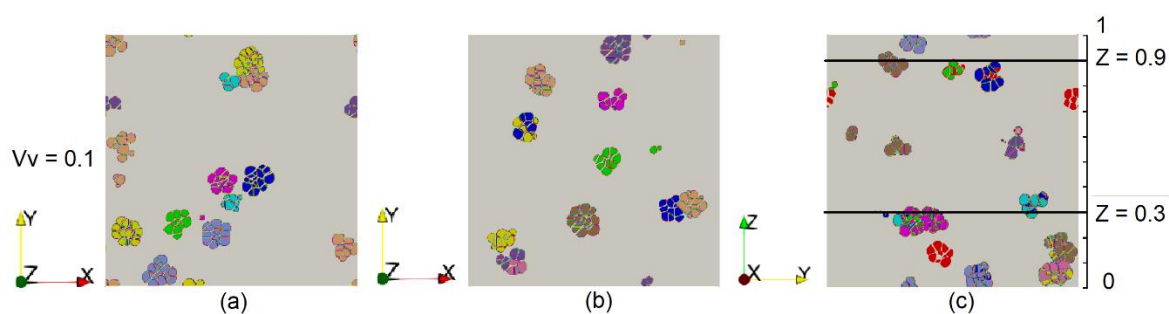


Figura 65 – Microestrutura 2D da nucleação em cluster simulada para  $V_V = 0.1$  nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente.

Vê-se que existem muitos espaços vazios e os grãos estão posicionados por agrupamentos. Esta é uma característica verificada nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , ou seja, não há diferença na forma como os clusters são distribuídos, ficando dispostos aleatoriamente ao longo da matriz.

Na Figura 66 estão representados os cortes da nucleação em cluster para a fração volumétrica  $V_V = 0.5$ , feitos nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente. Nota-se que os grãos estão distribuídos de forma semelhante, por clusters aleatórios, entre os diferentes planos dos eixos  $Z$  e do eixo  $X$ .

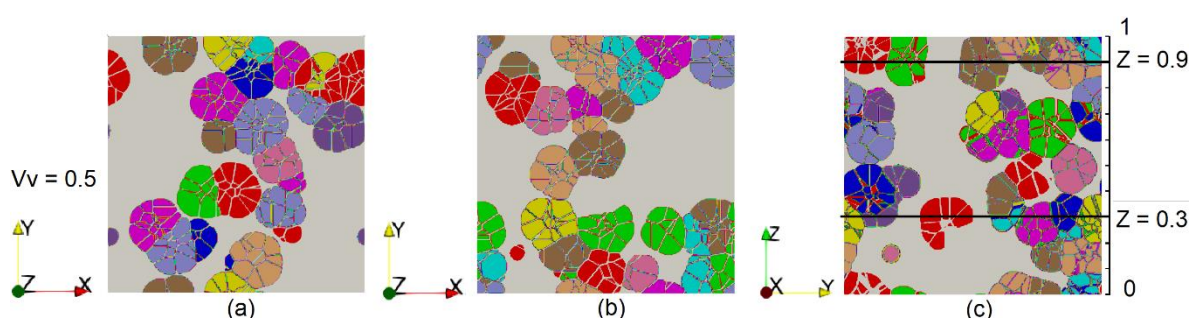


Figura 66 – Microestrutura 2D da nucleação em cluster simulada para  $V_V = 0.5$  nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente.

A Figura 67 é referente aos cortes da nucleação em cluster para a fração volumétrica  $V_V = 1$ , feitos nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente.

Verifica-se semelhança em (a)  $Z = 0.3$  e (b)  $Z = 0.9$ , apresentando grãos maiores nas extremidades dos clusters e grãos menores nos centros dos clusters. Em (c)  $X = 0.5$  nota-se um comportamento similar.

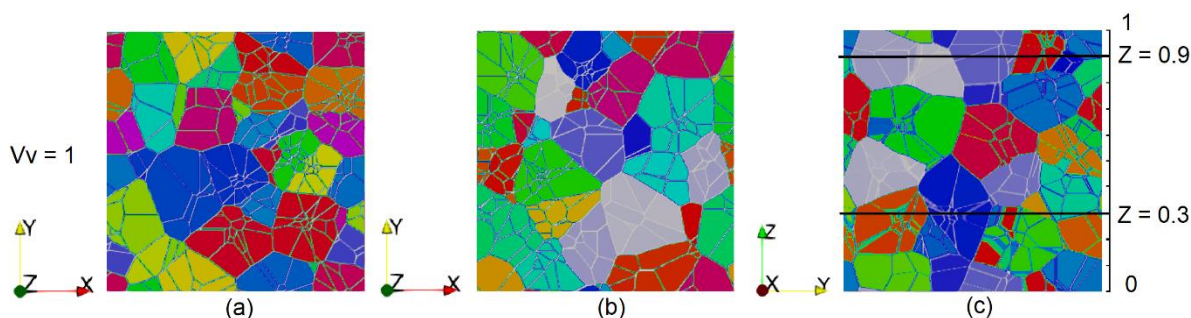


Figura 67 – Microestrutura 2D da nucleação em cluster simulada para  $V_V = 1$  nos planos (a)  $Z = 0.3$ , (b)  $Z = 0.9$  e (c)  $X = 0.5$ , respectivamente.



### 5.5.2 Comparação dos resultados numéricos da nucleação em cluster com os métodos de JMAK e Villa e Rios

Na Figura 68 vê-se os resultados para fração volumétrica em função do tempo. Percebe-se que os resultados numéricos simulados são concordantes com os valores teóricos de Cahn [7] e divergentes com os valores de JMAK, que delinea a curva para uma transformação mais rápida.

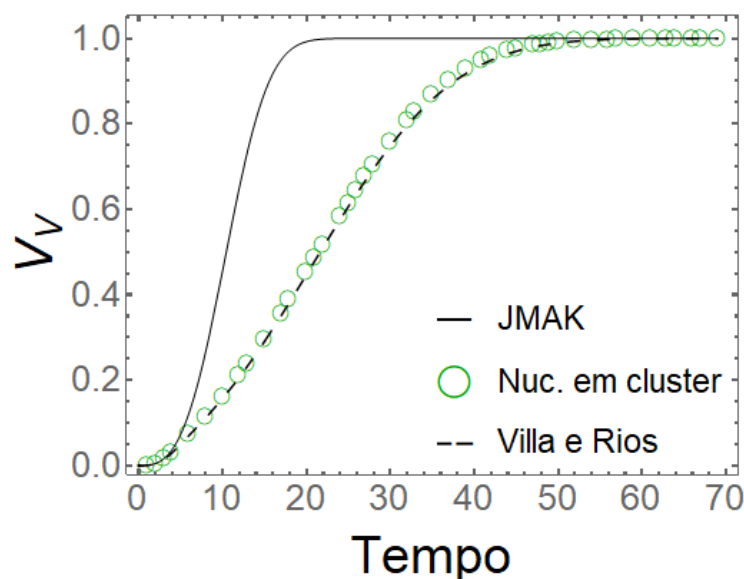


Figura 68 - Gráfico de  $V_V$  versus tempo para nucleação com 128 clusters aleatoriamente distribuídos, contendo 32 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada cluster e velocidade de crescimento constante.

Na Figura 69 são mostrados os resultados para área superficial em função do tempo. Nota-se que o resultado da simulação para nucleação em cluster, apresenta excelente convergência em relação ao valor teórico de Villa e Rios [10] e são bem diferentes dos obtidos por JMAK. A curva prevista por Villa Rios, gerada pelo “impingement” ocorrido dentro dos clusters, é obtida também pela simulação, confirmando sua exatidão.

Assim, este gráfico retrata os dois “impingements” peculiares a esse tipo de nucleação: no primeiro pico do gráfico é representado o “intra-cluster impingement”, quando os grãos dentro dos agrupamentos começam a crescer e esbarrar uns nos outros; no segundo pico é ilustrado o “inter-cluster impingement”, que é quando os grãos já cresceram ao ponto de começarem a esbarrar nos grãos dos clusters vizinhos, atrapalhando o crescimento.

Esse fato é semelhante ao fato sugerido para a nucleação em planos na seção anterior e os gráficos também são semelhantes. Porém no gráfico para nucleação em planos paralelos, o primeiro pico é mais alto que o segundo. Pois ocorre um maior crescimento dos grãos até o primeiro “impingement”. Já na nucleação em cluster o inverso ocorre, o maior crescimento dos grãos ocorre após o primeiro “impingement” até a ocorrência do segundo.

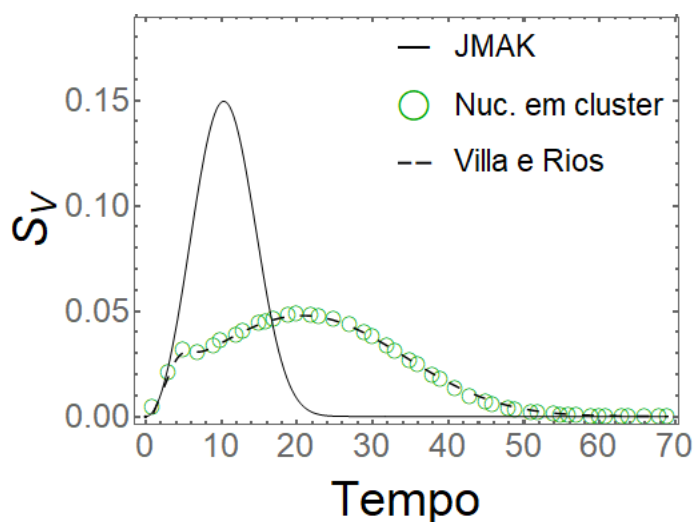


Figura 69 - Gráfico de  $S_V$  versus tempo para nucleação com 128 clusters aleatoriamente distribuídos, contendo 32 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada cluster e velocidade de crescimento constante.

Na Figura 70 vê-se o caminho microestrutural da nucleação em cluster.

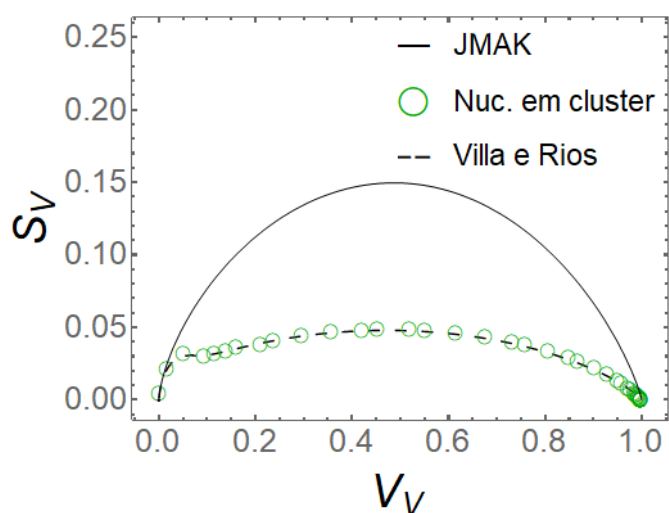


Figura 70 - Gráfico de  $S_V$  versus  $V_V$  para nucleação com 128 clusters aleatoriamente distribuídos, contendo 32 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada cluster e velocidade de crescimento constante.

A concordância entre os valores de Villa e Rios [10] e os valores simulados continua para este gráfico. Em relação a cinética de transformação de fase, a curva para a nucleação em cluster não apresenta a simetria observada na nucleação homogênea, mas sim um desvio à esquerda, também gerado pelos dois “impingements” mencionados anteriormente.

É exibido na Figura 71 os resultados da velocidade de avanço para a nucleação em cluster. Vê-se que a velocidade de avanço da simulação está bem próxima de ser uma linha reta. Já as velocidades dos modelos analíticos de Villa e Rios [10] e JMAK são iguais e constantes. A diferença entre os gráficos analíticos e a simulação também é justificada pelo espaço finito adotado na simulação e o espaço infinito considerado por JMAK e Villa e Rios.

Foi mencionado que a nucleação em cluster também apresenta dois “impingements”. Mas isso não foi representado no gráfico da velocidade, como foi para a nucleação em planos. Isso ocorreu porque para a nucleação em cluster, logo que os grãos dentro dos clusters começam a crescer, eles já sofrem interferência dos seus vizinhos, devido à curta distância. Então logo em seguida é iniciada a tendência ao segundo “impingement” entre os grãos dos clusters vizinhos.

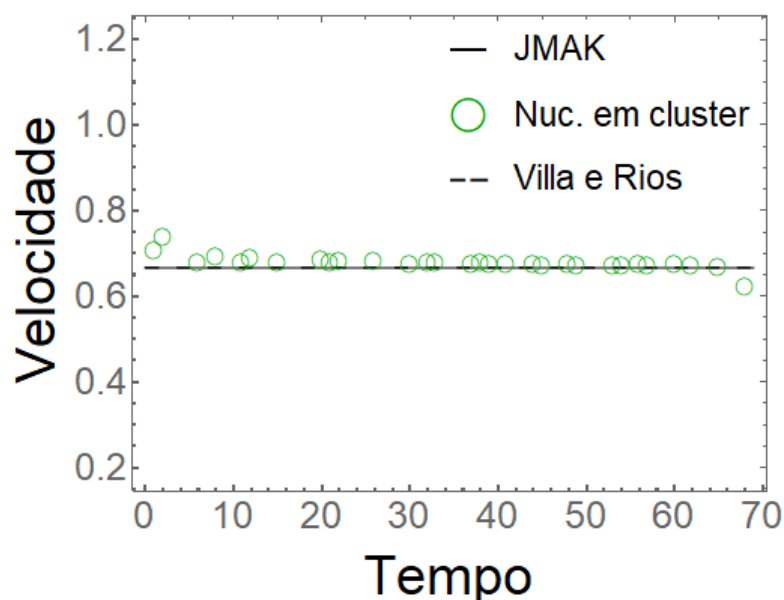


Figura 71 - Gráfico da velocidade de avanço para nucleação com 128 clusters aleatoriamente distribuídos, contendo 32 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada cluster e velocidade de crescimento constante.

Os resultados para contiguidade podem ser observados na Figura 72. Onde a nucleação por processo de ponto Poisson apresenta um comportamento quase linear, enquanto a nucleação em cluster apresenta grande desvio para cima.

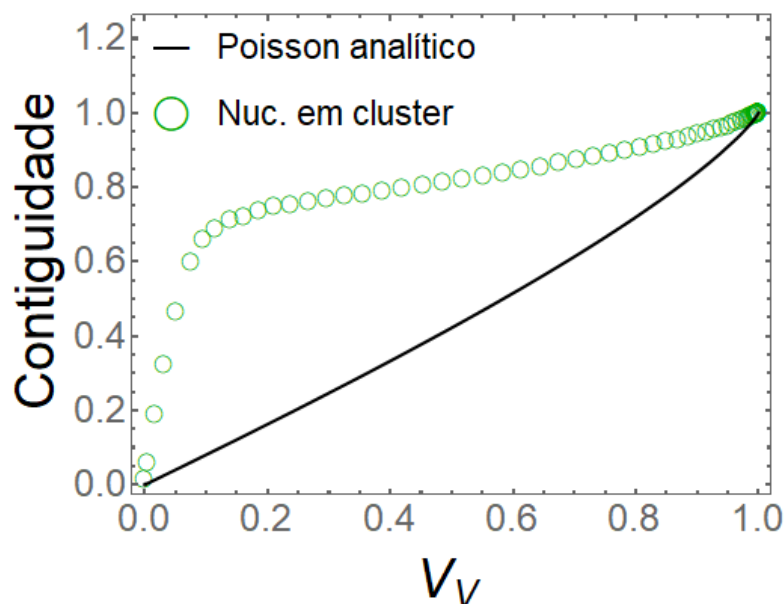


Figura 72 - Gráfico da contiguidade para nucleação com 128 clusters aleatoriamente distribuídos, contendo 32 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada cluster e velocidade de crescimento constante.

### 5.5.3 Resultado dos descritores microestruturais não convencionais da nucleação em cluster

Na Figura 73, onde é apontado o gráfico correspondente à função correlação de pares para a nucleação em cluster, nota-se grande diferença dos demais gráficos apresentados. Este gráfico também apresenta um resultado bem divergente do resultado analítico para o processo de ponto Poisson.

O gráfico é iniciado com um grande pico logo no início da reação, em  $r$  próximo de zero. Isso indica que a maioria dos núcleos estão agrupados a uma pequena distância uns dos outros. Conforme a distância aumenta,  $g(r)$  diminui drasticamente. Mais uma vez reforçando a tendência ao “clustering” para esse tipo de nucleação.

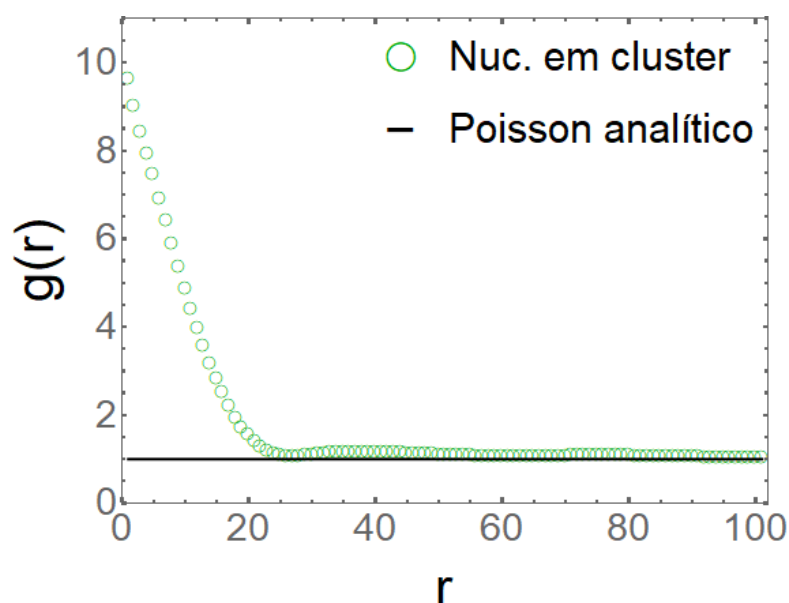


Figura 73 – Função correlação de pares para a nucleação com 128 clusters aleatoriamente distribuídos, contendo 32 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada cluster e velocidade de crescimento constante.

A função correção para a nucleação em cluster apresentada na Figura 74, mostra significativa diferença em relação ao processo de ponto Poisson homogêneo. Devido a rápida interferência do “impingement” na transformação de fase, a probabilidade de que determinada região não se transforme, se estende por mais tempo em comparação às nucleações mais próximas da aleatoriedade.

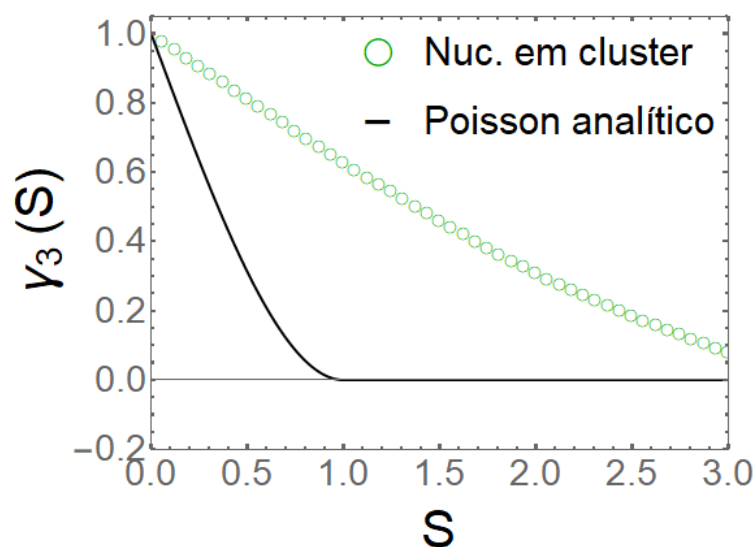


Figura 74 – Função correção para a nucleação em cluster com 128 clusters aleatoriamente distribuídos, contendo 32 núcleos distribuídos aleatoriamente em cada cluster e velocidade de crescimento constante.

## 5.6 Comparação dos parâmetros convencionais da cinética de transformação de fases para os cinco tipos de nucleações estudados

Na Figura 75 é mostrada a comparação da fração volumétrica por unidade de volume versus tempo para todos os tipos de nucleação estudados nesse trabalho. A cinética da densidade do volume médio em relação ao tempo, é significativamente mais lenta para a transformação dada por sítios nucleados em clusters. Isso ocorre porque os grãos que se nucleiam muito próximos uns dos outros iniciam o “impingement” mais rápido, o que atrasa o processo de transformação. Pois os grãos ao tentarem crescer, se deparam com os grãos vizinhos que são como uma barreira para o seu crescimento.

Diferentemente, para a nucleação homogênea, como os núcleos são dispersos aleatoriamente, eles tendem a ter a maioria dos seus sítios mais espaçados uns dos outros. Claro que em alguns casos surgem núcleos bem próximos, mas de maneira geral, a matriz apresenta espaçamento mais homogêneo dos núcleos. Isso reflete na cinética de densidade do volume médio em relação ao tempo mais rápida.

As cinéticas da fração volumétrica das nucleações em planos e nas interfaces são muito similares. Isso é justificado pelo fato de a nucleação nas interfaces ser também um tipo de nucleação nos planos. A curva da nucleação em gradiente até um certo ponto tem um desenho parecido com o desenho das curvas das nucleações em planos e nas interfaces, porém em certo momento ela fica um pouco mais lenta.

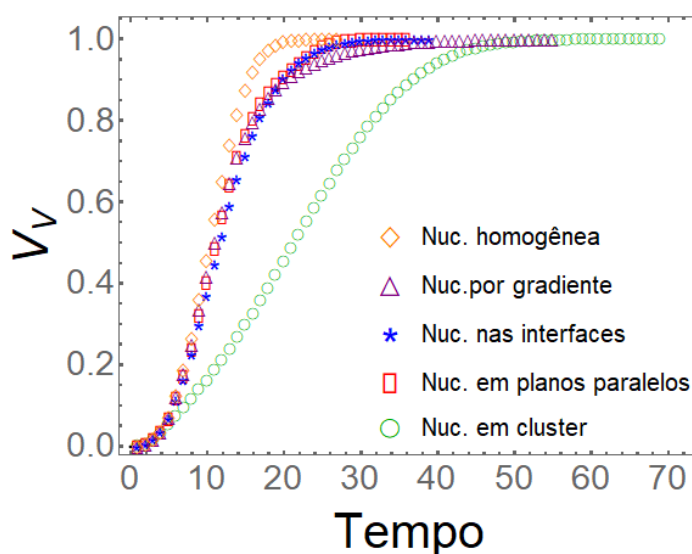


Figura 75 – Gráfico de comparação de  $V_V$  versus tempo para as nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, nos planos e em cluster.

Na curva da Figura 76 está representada a diferença de comportamento da cinética  $S_V$  versus tempo dos diferentes tipos de nucleação. É demonstrado que a evolução das interfaces entre o material transformado e não transformado, ocorre muito mais lentamente para a nucleação em cluster, que é a nucleação que mais se difere dos demais tipos de nucleação.

Mais uma vez as nucleações nas interfaces e as nucleações em planos demonstram comportamento parecido. Porém, a curva da nucleação em planos apresenta uma segunda elevação, bem menor que a primeira, mas que não é observada na curva da nucleação nas interfaces.

Isso ocorre porque a nucleação nas interfaces surge ao redor dos grãos da matriz “mãe” por ortotetraedraedros, então a transformação apresenta apenas um “impingement”. Já os grãos que se nucleiam em planos, surgem em linhas paralelas na matriz, isso em dado momento do crescimento dos grãos gera um primeiro impingement entre os grãos do mesmo plano e depois, um segundo impingement entre os grãos dos planos paralelos vizinhos.

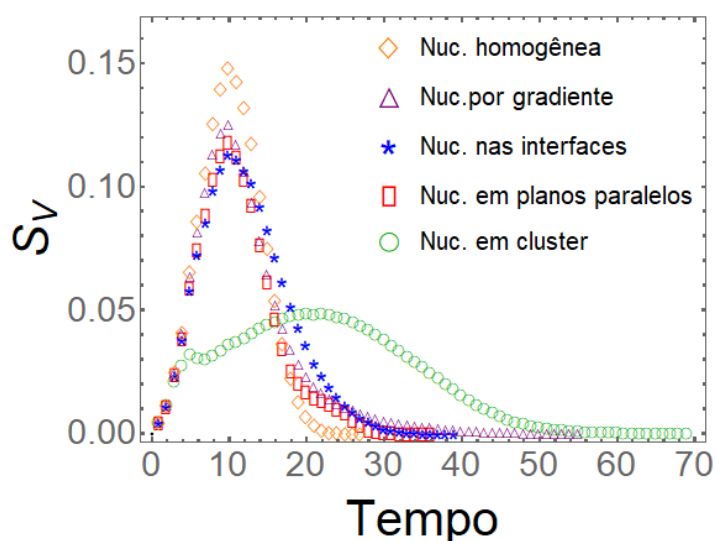


Figura 76 – Gráfico de comparação de  $S_V$  versus tempo para as nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, nos planos e em cluster.

Para o caminho microestrutural é apresentada a Figura 77, onde a nucleação homogênea na matriz revela uma curva simétrica. Já para os demais tipos de nucleação, as curvas têm uma tendência para o lado esquerdo, devido ao “impingement” presente nesses casos.

Também é visto o fenômeno já comentado de “intra-cluster impingement” e “inter-cluster impingement” nas duas elevações da curva da nucleação em cluster. A curva da nucleação em planos também apresenta uma segunda elevação, porém é uma elevação sutil e, nesse caso, fica bem no ponto onde as curvas estão se sobrepondo, no canto inferior direito da figura, o que impede sua clara visualização.

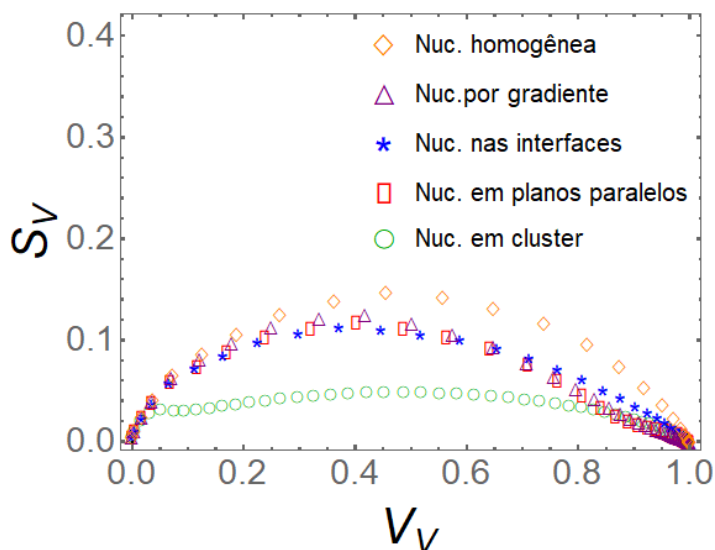


Figura 77 – Gráfico de comparação de  $S_V$  versus  $V_V$  para as nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, nos planos e em cluster.

Na Figura 78 nota-se que a velocidade de avanço das interfaces para as nucleações que apresentam algum grau de agrupamento começa com um pequeno pico. Após esse pico, a tendência é que a velocidade permaneça relativamente constante, sem grandes alterações e depois apresente um decaimento. Porém para a nucleação em planos, houve outro pico antes do processo de nucleação e crescimento ser encerrado. Também é constatado que o decaimento apresentado quando as transformações vão chegando próximas ao fim, ocorre porque os núcleos que vão atingindo seus tamanhos máximos param de crescer.

Novamente, com auxílio da Figura 78, observa-se que a reação com nucleação homogênea termina mais cedo. Sendo a ordem de conclusão de reação total de matriz de mesmo tamanho e contendo o mesmo número de núcleos iniciais igual a: nucleação homogênea, nucleação em planos, nucleação nas interfaces, nucleação por gradiente e nucleação em cluster.

Ou seja, quando se compara reações que acontecem em matrizes com a mesma dimensão e com a mesma quantidade de núcleos, o posicionamento dos núcleos é um fator muito relevante.



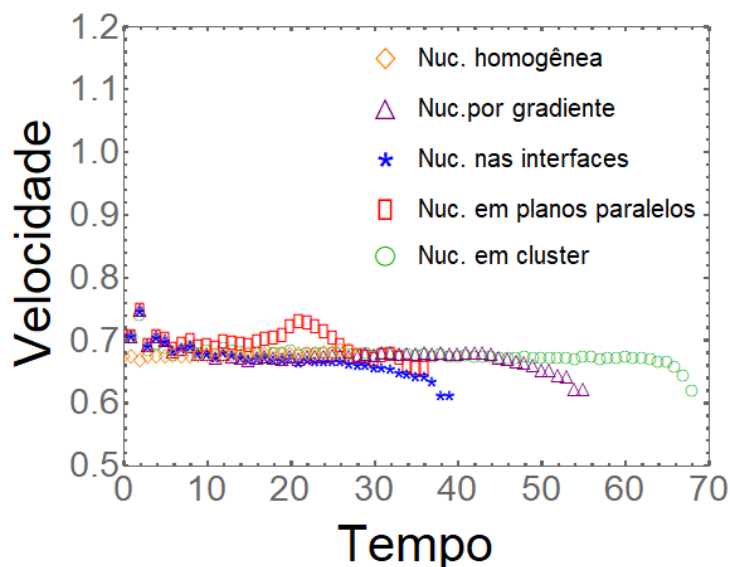


Figura 78 – Gráfico da velocidade de avanço para as nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, nos planos e em cluster.

Na Figura 79 é mostrado a curva de Contiguidade versus  $V_V$ . A contiguidade ajusta-se nessa linha da nucleação homogênea, onde os núcleos estão localizados na matriz de acordo com um processo homogêneo de ponto de Poisson. Neste caso, a linha é levemente curvada para baixo.

Todas as demais linhas ficaram acima da linha para a nucleação homogênea, isso quer dizer que em todos esses casos ocorre a tendência ao “clustering” ou agrupamento de grãos. Nota-se que para a nucleação em cluster a contiguidade está com um grande desvio superior, isso porque o “clustering” para essa nucleação ocorre de forma acentuada.

As curvas da nucleação nas interfaces, nucleação em planos e nucleação por gradiente se assemelham. É interessante notar que a curva de nucleação em gradiente é a mais próxima da curva dada para nucleação homogênea, ou seja, de maneira geral, ela é a que menos apresenta a tendência ao “clustering”, pois diferente dos outros casos, ela apresenta um único cluster que aumenta gradualmente, à medida em que o gradiente de deformação também aumenta.

Nota-se que a ordem de finalização das reações vista na Figura 78, para a velocidade de avanço, seguiu a mesma ordem vista na Figura 79, para as curvas de contiguidade, com exceção da nucleação por gradiente. Isso comprova que quanto mais próximo da aleatoriedade, mais rápida é finalizada a reação e quanto mais próximo do modelo de agrupamento, mais demorada é a reação. A exceção da

nucleação por gradiente se deu porque, nesse caso, o plano do eixo Z que apresenta mais agrupamento de núcleos, é que vai determinar a cinética total da reação.

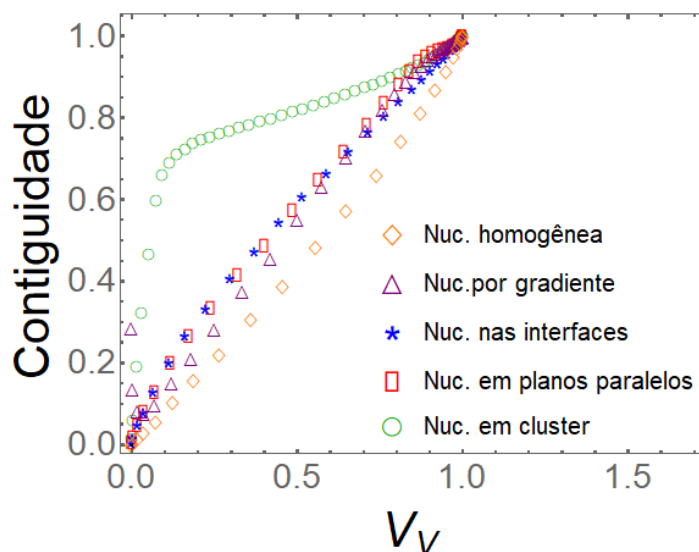


Figura 79 – Gráfico de comparação da contiguidade para as nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, nos planos e em cluster.

### 5.7 Comparação dos resultados dos descritores microestruturais não convencionais para os cinco tipos de nucleação estudados

Na Figura 80 é apresentada a comparação dos gráficos da função correlação de pares das nucleações simuladas.

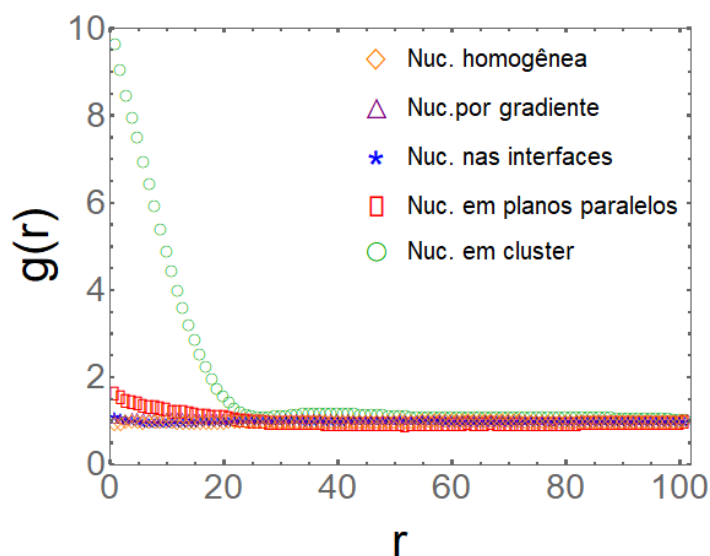


Figura 80 – Gráfico de comparação da função correlação de pares para as nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, nos planos e em cluster.

Na Figura 81 é apresentada a função correção derivada da função correlação de dois pontos. Nesta imagem é exposta a comparação entre os cinco tipos de nucleações estudados.

No gráfico para a correlação de pares, apresentado na Figura 80, é comprovado que a disposição inicial dos núcleos, de maneira geral, não apresenta grandes desvios para as nucleações homogênea, por gradiente, nas interfaces e em planos. Isso refletiu nos resultados da função correção, que também apresentou curvas mais próximas da curva analítica de Poisson. Por outro lado, a nucleação em cluster é bem diferente das demais.

Então quanto mais agrupados se encontram os núcleos, mais rapidamente ocorre o “impingement”, fazendo com que seja mais provável que determinada área não se transforme em um período maior de tempo.

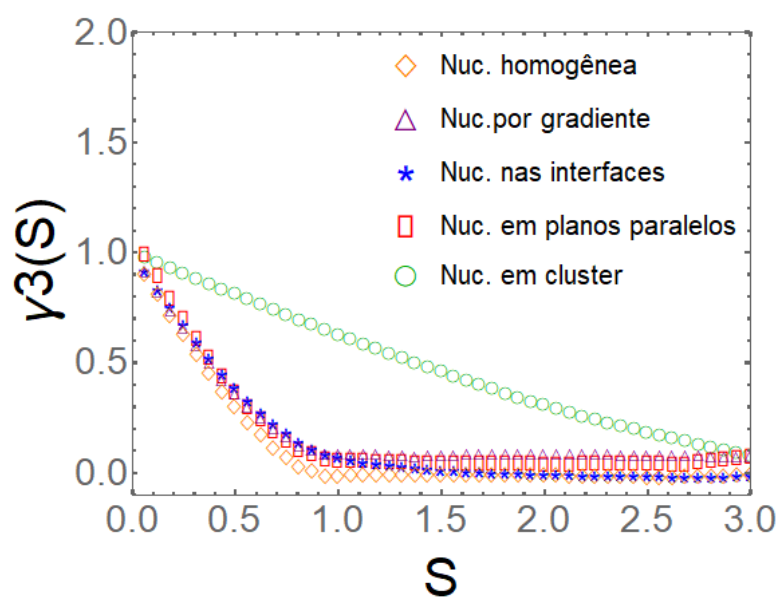


Figura 81 – Gráfico de comparação da função correção para as nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, nos planos e em cluster.

Para nucleações com núcleos agrupados, a função correção tende a ser  $\gamma > 0$  em  $S > 1$ , indicando uma transformação mais lenta devido à interferência do “impingement”. Já para uma transformação mais próxima da homogeneidade  $\gamma = 0$  em  $S > 1$ .

Ventura et al. [31] também afirmam que para casos de sítios de nucleação periodicamente espaçados, a função correção tende a ser  $\gamma < 0$  para  $S$  entre 0.5 e

1.5, indicando uma transformação mais rápida. Neste caso, em  $S$  entre 0.5 e 1.5 está representada a região de fronteira entre a região transformada e não transformada.

### 5.8 Tabela resumo das comparações das principais características das diferentes nucleações

Na Tabela 6 é apontado um resumo, onde são designadas siglas para cada característica estudada em cada tipo de nucleação. Nessa tabela,  $V_V$  representa a fração volumétrica;  $S_V$  representa a área superficial;  $MPM$  é a sigla referente ao caminho microestrutural;  $Vel$  é a sigla usada para representar a velocidade de avanço;  $Ct$  é a sigla adotada para a curva da contiguidade;  $Mic$  é a sigla usada para representar as microestruturas;  $FCP$  é a sigla adotada para a função correlação de pares e  $FC$  é a sigla de referência para a função correção.

A Tabela 8 à Tabela 14 complementam a Tabela 6. Nelas, através das siglas, são comparadas as características das diversas nucleações estudadas, afim de facilitar o entendimento de suas principais diferenças.

Na Tabela 7 são apontadas as principais características das microestruturas. Na Tabela 8 é apontada a comparação das características da fração volumétrica. Na Tabela 9 se encontra o resumo das características da área superficial. Na Tabela 10 são identificadas as principais características do caminho microestrutural. Na Tabela 11 são apresentadas as características da velocidade de avanço. Na Tabela 12 são analisadas as características da contiguidade. Na Tabela 13 são mostradas as características das curvas da função correlação de pares. E por fim, na Tabela 14 são determinadas as características das curvas da função correção.

	<i>Mic</i>	$V_V$	$S_V$	<i>MPM</i>	<i>Vel</i>	<i>Ct</i>	<i>FCP</i>	<i>FC</i>
Nuc. Homogênea (H)	<i>MicH</i>	$V_VH$	$S_VH$	<i>MPMH</i>	<i>VelH</i>	<i>CtH</i>	<i>FCPH</i>	<i>FCH</i>
Nuc. por Gradiente (G)	<i>MicG</i>	$V_VG$	$S_VG$	<i>MPMG</i>	<i>VelG</i>	<i>CtG</i>	<i>FCPG</i>	<i>FCG</i>
Nuc. nas Interfaces (I)	<i>MicI</i>	$V_VI$	$S_VI$	<i>MPMI</i>	<i>VelI</i>	<i>CtI</i>	<i>FCPI</i>	<i>FCI</i>
Nuc. em Planos (P)	<i>MicP</i>	$V_VP$	$S_VP$	<i>MPMP</i>	<i>VelP</i>	<i>CtP</i>	<i>FCPP</i>	<i>FCP</i>
Nuc. em Cluster (C)	<i>MicC</i>	$V_VC$	$S_VC$	<i>MPMC</i>	<i>VelC</i>	<i>CtC</i>	<i>FCPC</i>	<i>FCC</i>

Tabela 6 – Tabela das siglas para as características das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster.

<b>Microestrutura</b>	
<i>MicH</i>	Pouca variação no tamanho final dos grãos e distribuição aleatório dos mesmos.
<i>MicG</i>	Variação significativa no tamanho final dos grãos e distribuição proporcional ao gradiente de deformação.
<i>MicI</i>	Pouca variação no tamanho final dos grãos, com resultado final similar a <i>MicH</i> .
<i>MicP</i>	Grãos com formato alongado, variação no tamanho final dos grãos proporcional ao distanciamento dos planos.
<i>MicC</i>	Variação significativa no tamanho final dos grãos e distribuição dos grãos em “cluster”.

Tabela 7 – Tabela de comparação das microestruturas das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster.

<b>Fração Volumétrica - <math>V_V</math></b>	
$V_VH$	Curva sigmoidal, homogênea e mais rápida que $V_VG$ , $V_VI$ , $V_VP$ e $V_VC$ .
$V_VG$	Curva sigmoidal mais lenta que $V_VH$ , parecida com $V_VI$ e $V_VP$ , porém um pouco mais lenta, e mais rápida que $V_VC$ .
$V_VI$	Curva sigmoidal mais lenta que $V_VH$ , muito similar a $V_VP$ , e mais rápida que $V_VG$ e $V_VC$ .
$V_VP$	Curva sigmoidal mais lenta que $V_VH$ , muito similar a $V_VI$ , e mais rápida que $V_VG$ e $V_VC$ .
$V_VC$	Curva sigmoidal significativamente mais lenta que $V_VH$ , $V_VG$ , $V_VI$ e $V_VP$ .

Tabela 8 – Tabela de comparação da fração volumétrica das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster.

<b>Fração da área superficial - <math>S_V</math></b>	
$S_VH$	Curva mais alongada que $S_VG$ , $S_VI$ , $S_VP$ e $S_VC$ .
$S_VG$	Curva mais achatada que $S_VH$ , e mais alongada que $S_VI$ , $S_VP$ e $S_VC$ .
$S_VI$	Curva mais achatada que $S_VH$ , $S_VG$ e $S_VP$ , e mais alongada que $S_VC$ .
$S_VP$	Curva com duas elevações, sendo a segunda menor. A curva é mais achatada que $S_VH$ e $S_VG$ , e mais alongada que $S_VI$ e $S_VC$ .

$S_V C$	Curva com duas elevações, sendo a primeira menor. A curva é significativamente mais achatada que $S_V H$ , $S_V G$ , $S_V I$ e $S_V P$ .
---------	--

Tabela 9 – Tabela de comparação da área superficial das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster.

<b>Caminho microestrutural - <math>S_V \times V_V</math></b>	
<i>MPMH</i>	Curva simétrica e mais alongada que <i>MPMG</i> , <i>MPMI</i> , <i>MPMP</i> e <i>MPMC</i> .
<i>MPMG</i>	Curva tendendo para a esquerda, mais achatada que <i>MPMH</i> , muito próxima a <i>MPMI</i> e <i>MPMP</i> , e mais alongada que <i>MPMC</i> .
<i>MPMI</i>	Curva tendendo para a esquerda, mais achatada que <i>MPMH</i> , muito próxima a <i>MPMG</i> e <i>MPMP</i> , e mais alongada que <i>MPMC</i> .
<i>MPMP</i>	Curva tendendo para a esquerda, com duas elevações, sendo a segunda menor. A curva é mais achatada que <i>MPMH</i> , muito próxima a <i>MPMG</i> e <i>MPMI</i> , e mais alongada que <i>MPMC</i> .
<i>MPMC</i>	Curva tendendo para a esquerda, com duas elevações, sendo a primeira menor. A curva é significativamente mais achatada que <i>MPMH</i> , <i>MPMG</i> , <i>MPMI</i> e <i>MPMP</i> .

Tabela 10 – Tabela de comparação do caminho microestrutural das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster.

<b>Velocidade de avanço</b>	
<i>VelH</i>	Curva próxima a linha linear de Poisson analítico. A reação termina mais rápido que <i>VelG</i> , <i>VelI</i> , <i>VelP</i> e <i>VelC</i> .
<i>VelG</i>	Curva próxima a linha linear de Poisson analítico, com um pequeno pico no início da transformação e ao final decai. A reação termina depois de <i>VelH</i> , <i>VelI</i> e <i>VelP</i> , e mais rápido que <i>VelC</i> .
<i>VelI</i>	Curva próxima a linha linear de Poisson analítico, com um pequeno pico no início da transformação e ao final decai. A reação termina depois de <i>VelH</i> e <i>VelP</i> , e mais rápido que <i>VelG</i> e <i>VelC</i> .
<i>VelP</i>	Curva com um pequeno pico no início da transformação e um segundo pico antes do final da reação. A reação termina depois de <i>VelH</i> , e é mais rápida que <i>VelG</i> , <i>VelI</i> e <i>VelC</i> .

<i>VelC</i>	Curva próxima a linha linear de Poisson analítico. A reação termina depois de <i>VelH</i> , <i>VelG</i> , <i>Vell</i> e <i>VelP</i> .
-------------	---

Tabela 11 – Tabela de comparação da velocidade de avanço das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster.

<b>Contiguidade</b>	
<i>CtH</i>	Curva sobreposta a linha de referência para contiguidade, indicando homogeneidade nos núcleos.
<i>CtG</i>	Curva acima da linha de referência para contiguidade, indicando “clustering” nos núcleos.
<i>CtI</i>	Curva acima da linha de referência para contiguidade, indicando “clustering” nos núcleos.
<i>CtP</i>	Curva acima da linha de referência para contiguidade, indicando “clustering” nos núcleos.
<i>CtC</i>	Curva acima da linha de referência para contiguidade, indicando “clustering” nos núcleos.

Tabela 12 – Tabela de comparação da contiguidade das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster.

<b>Função correlação de pares</b>	
<i>FCPH</i>	Curva mais linear, tendendo à linha de referência para o processo de ponto Poisson.
<i>FCPG</i>	Curva próxima a linha de referência para o processo de ponto Poisson analítico, com uma diminuição gradativa de $g(r)$ conforme $r$ aumenta.
<i>FCPI</i>	Curva próxima a linha de referência para o processo de ponto Poisson, com um pequeno pico no início.
<i>FCPP</i>	Curva próxima a linha de referência para o processo de ponto Poisson, com um pequeno pico no início.
<i>FCPC</i>	Curva muito afastada da linha de referência para o processo de ponto Poisson, aproximando-se apenas para grandes valores de $r$ .

Tabela 13 – Tabela de comparação da função correlação de pares das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster.

Função correção	
<i>FCH</i>	Curva similar a curva de referência para o processo de ponto Poisson, com $\gamma = 0$ em $S > 1$ .
<i>FCG</i>	Curva acima da curva de referência para o processo de ponto Poisson, com $\gamma > 0$ em $S > 1$ .
<i>FCI</i>	Curva acima da curva de referência para o processo de ponto Poisson, com $\gamma > 0$ em $S > 1$ .
<i>FCP</i>	Curva acima da curva de referência para o processo de ponto Poisson, com $\gamma > 0$ em $S > 1$ .
<i>FCC</i>	Curva muito acima da curva de referência para o processo de ponto Poisson, com $\gamma > 0$ em $S > 1$ .

Tabela 14 – Tabela de comparação da função correção das nucleações: homogênea, por gradiente, nas interfaces, em planos e em cluster.

### 5.9 Resultados do modelo analítico desenvolvido por Pinheiro para verificação da não aleatoriedade dos núcleos na cinética de recristalização

Nos gráficos da Figura 82 à Figura 86, são representados os resultados de  $S_V$  simulado e os resultados da derivada discreta da simulação, para os tipos de nucleações estudados neste trabalho. Esses resultados foram gerados através da metodologia explicada no item 4.4.

Notou-se que o ponto de interseção da curva da derivada discreta com o eixo horizontal, para a nucleação homogênea, é próximo de 10.5, conforme é apontado na Figura 82.

Então realizou-se o cálculo para o tempo normalizado indicado por Pinheiro na Equação 70:

$$z = \frac{x - \min(x)}{\max(x) - \min(x)} \quad \text{Equação 70}$$

Onde  $z$  é o tempo normalizado,  $x$  é o tempo identificado no gráfico em que a derivada discreta cruza o eixo horizontal,  $\min(x)$  é o tempo mínimo da reação = 1 e  $\max(x)$  é o tempo de finalização da reação.

Substituindo os valores da simulação temos:



$$z = \frac{10.5 - 1}{27 - 1}$$

Equação 71

E o tempo normalizado encontrado para a nucleação homogênea foi 0.37, indicando um comportamento aleatório dos núcleos com valor acima de 0.36.

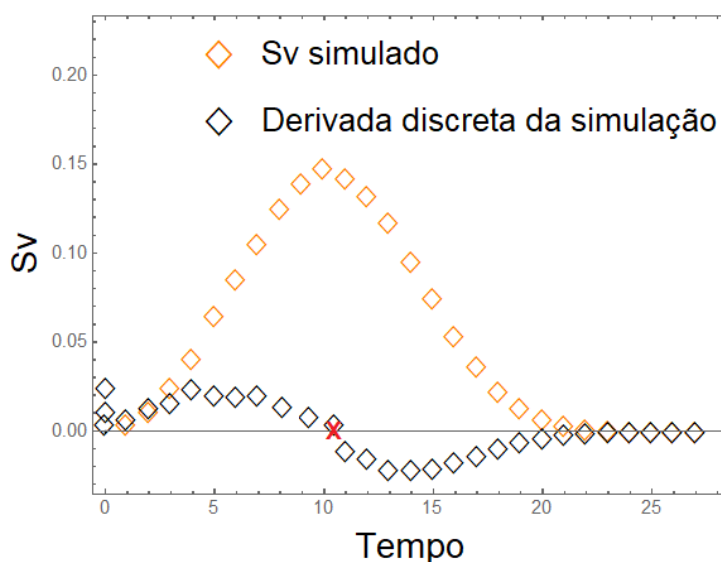


Figura 82 - Gráfico de  $S_V$  simulado e derivada discreta da simulação para nucleação homogênea.

Para a nucleação por gradiente, a interseção da derivada discreta de  $S_V$  com o eixo horizontal é próximo de 10.0, como pode-se observar na Figura 83.

Então realizou-se o cálculo para o tempo normalizado, conforme Equação 72:

$$z = \frac{10 - 1}{55 - 1}$$

Equação 72

E o tempo normalizado encontrado para a nucleação por gradiente foi 0.17, indicando um comportamento não aleatório dos núcleos com valor abaixo de 0.36.

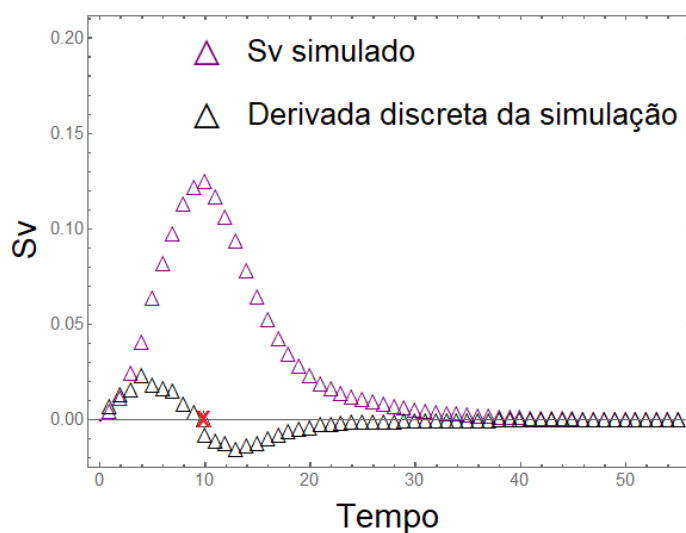


Figura 83 - Gráfico de  $S_V$  simulado e derivada discreta da simulação para nucleação por gradiente.

É confirmado, por meio da Figura 84, que para a nucleação nas interfaces a interseção da derivada discreta de  $S_V$  com o eixo horizontal é próximo de 10.0.

Então realizou-se o cálculo para o tempo normalizado, conforme Equação 73:

$$z = \frac{10 - 1}{39 - 1}$$

Equação 73

E o tempo normalizado encontrado para a nucleação nas interfaces foi 0.24, indicando um comportamento não aleatório dos núcleos, com valor abaixo de 0.36.

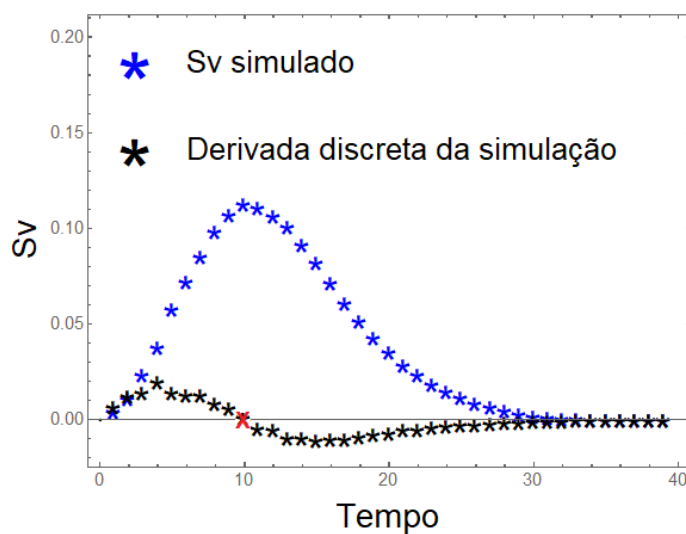


Figura 84 - Gráfico de  $S_V$  simulado e derivada discreta da simulação para nucleação nas interfaces.

Para a nucleação em planos, a interseção da derivada discreta de  $S_V$  com o eixo horizontal é próximo de 10.0, conforme pode-se ver na Figura 85.

Então realizou-se o cálculo para o tempo normalizado, conforme Equação 74:

$$z = \frac{10 - 1}{36 - 1} \quad \text{Equação 74}$$

E o tempo normalizado encontrado para a nucleação em planos foi 0.26, indicando um comportamento não aleatório dos núcleos, com valor abaixo de 0.36.

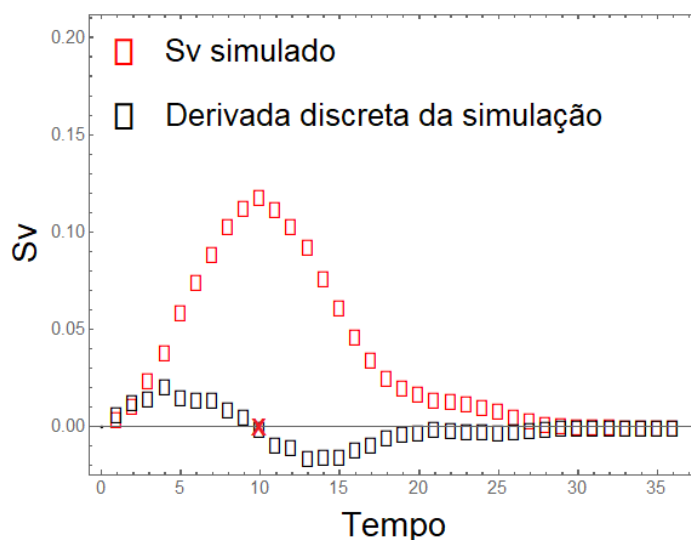


Figura 85 - Gráfico de  $S_V$  simulado e derivada discreta da simulação para nucleação em planos.

É mostrado na Figura 86 que para a nucleação em cluster, a interseção da derivada discreta de  $S_V$  com o eixo horizontal é próximo de 5.0.

Então realizou-se o cálculo para o tempo normalizado, conforme Equação 75:

$$z = \frac{5 - 1}{69 - 1} \quad \text{Equação 75}$$

E o tempo normalizado encontrado para a nucleação em cluster foi 0.06, indicando um comportamento não aleatório dos núcleos com valor abaixo de 0.36.

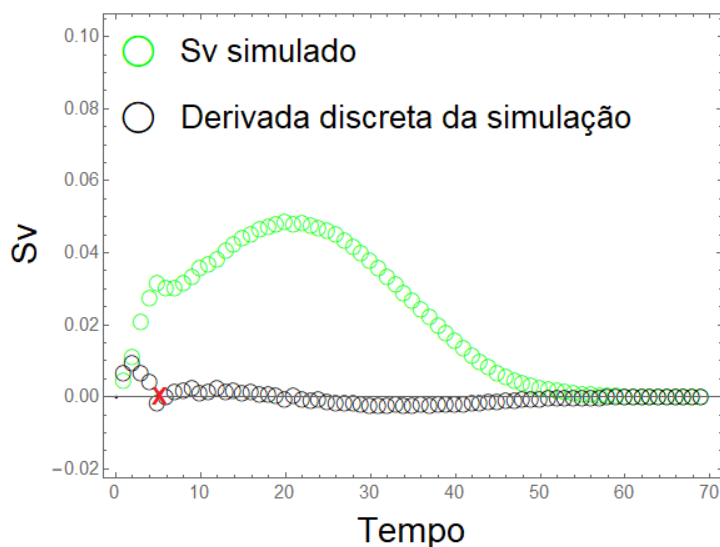


Figura 86 - Gráfico de  $S_V$  simulado e derivada discreta da simulação para nucleação em cluster.

Os pontos de interseção da derivada discreta com o eixo horizontal foram: para a nucleação homogênea,  $S_V'(t) = 0.37$ ; para a nucleação por gradiente,  $S_V'(t) = 0.17$ ; para a nucleação nas interfaces,  $S_V'(t) = 0.24$ ; para a nucleação em planos paralelos,  $S_V'(t) = 0.26$ ; e para a nucleação em cluster,  $S_V'(t) = 0.06$ .

Então, a partir desses resultados, percebe-se que os valores da derivada discreta seguem uma ordem inversa à ordem de finalização das reações. Com valores maiores para reações que terminaram mais rapidamente e valores menores para reações que demoraram mais para serem encerradas.

## 6 CONCLUSÕES

Conclui-se que o presente trabalho permitiu a compreensão de importantes diferenças no processo de nucleação e crescimento de núcleos alocados em diferentes sítios.

Em relação ao desenvolvimento microestrutural, observou-se que:

- Fixando um número de núcleos por unidade de volume, as microestruturas sofreram mudanças significativas com as diferentes localizações espaciais dos núcleos iniciais. Os sítios de alocações onde as nucleações tendem a ocorrer dentro da matriz interferem diretamente no tamanho dos grãos.
- De maneira geral, nos espaços dentro da matriz onde há maior densidade de núcleos, os grãos apresentam tamanhos inferiores, quando comparados aos espaços com menor densidade de núcleos.

No que diz respeito à comparação entre os resultados das simulações com os métodos analíticos, constatou-se que:

- Nem sempre o emprego do modelo analítico de JMAK é coerente para todos os tipos de nucleação. Existem métodos analíticos mais apropriados para estudar seus parâmetros em cada tipo de nucleação. São eles: o método analítico que melhor reproduz a cinética da nucleação homogênea é o de JMAK; para a nucleação por gradiente, o melhor modelo analítico é o desenvolvido por Rios e Villa [12]; para o estudo da nucleação nas interfaces dos grãos, o método mais adequado é o de John Cahn [7]; para a nucleação em planos paralelos aleatórios, também destaca-se o método de John Chan [7] como o mais eficiente; já para a nucleação em clusters, Villa e Rios [10] propuseram métodos mais convergentes.
- A inadequação da teoria de JMAK para nucleações que não apresentam sítios de nucleação aleatórios é pela dificuldade de satisfazer premissas necessárias para esse método, como: a nucleação e o crescimento dos grãos recristalizados modelada individualmente, sem considerar o “impingement”; grãos com forma esférica, com crescimento isotrópico e velocidade de crescimento constante e uniforme.

Em relação à comparação dos parâmetros convencionais da cinética de transformação de fases, foi percebido que:

- Em  $V_V$  versus tempo, a cinética da densidade do volume médio em relação ao tempo é mais lenta para a transformação por sítios nucleados em clusters. Isso

porque os grãos que se nucleiam muito próximos uns dos outros iniciam o “impingement” mais rápido, o que atrasa o processo de transformação. O oposto acontece para a nucleação homogênea, pois como os núcleos são dispersos aleatoriamente, eles tendem a ter seus sítios mais espaçados uns dos outros e a cinética da fração volumétrica é mais rápida.

- No gráfico de comparação de  $S_V$  versus tempo é demonstrado que a evolução das interfaces entre o material transformado e não transformado ocorre mais rapidamente para a nucleação homogênea e mais lentamente para a nucleação em cluster, que é a nucleação que mais se difere das demais. Para as outras nucleações os comportamentos foram parecidos uns com os outros.
- Para o caminho microestrutural, a nucleação homogênea na matriz demonstra uma curva simétrica. Já para os demais tipos de nucleação, as curvas têm uma tendência a “puxar” para o lado esquerdo, devido ao “impingement” que ocorre mais cedo.
- É possível visualizar a ocorrência de dois momentos de “impingement”, tanto para a nucleação em cluster quanto para a nucleação em planos. Isso é evidenciado nas duas elevações das curvas de  $S_V$  versus tempo e de  $S_V$  versus  $V_V$ , sendo bem mais sutil a segunda curva para a nucleação em planos.
- As curvas para as velocidades de avanço das interfaces evidenciam, que o posicionamento dos núcleos é um fator muito mais relevante para indicar qual será a ordem de finalização das reações do que a velocidade de avanço. Matrizes com núcleos aleatoriamente distribuídos terminam mais rápido. Reações que possuem grupos de núcleos dentro da matriz geralmente demoram a terminar.
- A curva da contiguidade ajusta-se na linha da nucleação homogênea, indicando aleatoriedade dos núcleos. Todas as demais nucleações ficaram acima da linha referência, na seguinte ordem: nucleação por gradiente, nucleação em planos, nucleação nas interfaces (estas tiveram curvas bem próximas uma da outra) e nucleação em cluster. Evidenciando então, uma maior tendência ao “clustering” para a nucleação em cluster.

Em relação a função correlação de pares, foi percebido que:

- A curva da função correlação de pares é uma excelente técnica a ser empregada para análise da distribuição dos núcleos, complementar a análise visual da microestrutura. Nela é possível identificar quais tipos de nucleações

não homogêneas mais se assemelham (nucleação por gradiente, nas interfaces e em planos) ou se diferem (nucleação em cluster) da distribuição do processo de ponto Poisson.

Em relação a função correção derivada da função correlação de dois pontos:

- A curva da função correção é ótima para observar a presença de desvios de aleatoriedade. Para núcleos mais próximos de uma aleatoriedade, ela apresenta uma cinética de transformação mais rápida, com  $\gamma = 0$  para  $S > 1$ ; para núcleos que apresentam agrupamentos, a cinética de nucleação é mais lenta, com  $\gamma > 0$  para  $S > 1$ .

Em relação ao modelo analítico desenvolvido por Pinheiro [8], verificou-se que:

- A análise da curva da derivada discreta de  $S_V$ , de  $V_V$  ou do caminho microestrutural, pode ser uma ótima alternativa ao uso da contiguidade para verificação da não aleatoriedade dos núcleos na cinética de recristalização.

Por fim, foi provado que o método de modelamento por simulação computacional, é uma ótima forma de apurar a adequada adoção dos métodos analíticos, além de, em alguns casos, também poder substituir a aplicação desses métodos e complementar estudos experimentais. Pois através da simulação é possível estudar a microestrutura dos materiais e determinar os parâmetros para controlar a cinética da nucleação, como: dimensão da matriz onde será gerada a malha, o modo de nucleação, a regra de transição, quantidade de núcleos iniciais e determinação das constantes para as fórmulas de nucleações.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. A. Johnson and R. F. Mehl, "Reaction kinetics in processes of nucleation and growth," *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 135, pp. 416–441, 1939.
- [2] M. Avrami, "Kinetics of phase change. I: General theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 12, pp. 1103–1112, 1939, doi: 10.1063/1.1750380.
- [3] M. Avrami, "Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei," *J. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 2, pp. 212–224, 1940, doi: 10.1063/1.1750631.
- [4] M. Avrami, "Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 2, pp. 177–184, 1941, doi: 10.1063/1.1750872.
- [5] A. N. Kolmogorov, "On the Statistical Theory of Metal Crystallization," *Isvetiia Acad. Nauk. SSSR-Seriia Mat.*, vol. 1, pp. 335–3359, 1937.
- [6] P. R. Rios and E. Villa, "Stochastic geometry and transformation kinetics theories: Basics and results," *TMS Annu. Meet.*, vol. 2, pp. 779–785, 2012.
- [7] J. W. Cahn, "The kinetics of grain boundary nucleated reactions," *Acta Metall.*, vol. 4, no. 5, pp. 449–459, 1956, doi: 10.1016/0001-6160(56)90041-4.
- [8] I. L. S. Pinheiro, "Proposta de modelo analítico como indicador de não aleatoriedade de núcleos na cinética de nucleação de crescimento," Univesidade Federal Fluminense, 2022.
- [9] A. L. M. Alves, W. L. da S. Assis, S. C. de Oliveira, and P. R. Rios, "Simulação De Reações Com Nucleação E Crescimento De Fases Sequenciais Pelo Método Do Cone Causal," pp. 851–858, 2014, doi: 10.5151/1516-392x-24447.
- [10] E. Villa and P. R. Rios, "Transformation kinetics for nucleus clusters," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 13, pp. 3714–3724, 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2009.04.014.
- [11] P. R. Rios, E. Villa, W. L. S. Assis, and T. C. S. Ribeiro, "Kinetics of transformations nucleated on random parallel planes: Analytical modelling and computer simulation," *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 20, no. 3, 2012, doi: 10.1088/0965-0393/20/3/035017.
- [12] P. R. Rios and E. Villa, "Transformation kinetics for inhomogeneous nucleation," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 4, pp. 1199–1208, 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2008.11.003.
- [13] P. D. B. Caradec and M. A. Martorano, "Modelo Matemático Determinístico-



- Estocástico Para Previsão da Macroestrutura Bruta de Solidificação Sob Efeito da Decantação de Grãos,” *Tecnol. Met. Mater. Miner.*, vol. 9, no. 2, pp. 132–139, 2012, doi: <http://dx.doi.org/10.4322/tmm.2012.020>.
- [14] P. R. Rios and J. R. Costa Guimarães, “Formal analysis of isothermal martensite spread,” *Mater. Res.*, vol. 11, no. 1, pp. 103–108, 2008, doi: [10.1590/S1516-14392008000100020](https://doi.org/10.1590/S1516-14392008000100020).
- [15] K. J. Kurzydowski, B. Ralph, A. Chojnacka, and J. J. Bucki, “A Quantitative Description of and Grain Growth in Single Phase B.C.C Iron,” *Acta mater.*, vol. 44, no. 7, pp. 3005–3013, 1996.
- [16] R. T. DEHOFF, “Annealing Processes-Recovery, Recrystallization and Grain Growth: Proceedings of the 7th Risø International Symposium on Metallurgy and Materials Science,” in *Risø International Symposium on Metallurgy and Materials Science, Risø*, 1986.
- [17] R. A. Vandermeer, R. A. Masumura, and B. B. Rath, “Microstructural paths of shape-preserved nucleation and growth transformations,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 39, no. 3, pp. 383–389, 1991, doi: [10.1016/0956-7151\(91\)90317-T](https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90317-T).
- [18] P. R. Rios and A. F. Padilha, “Microstructural path of recrystallization in a commercial Al-Mn-Fe-Si (AA3003) alloy,” *Mater. Res.*, vol. 6, no. 4, pp. 605–613, 2003, doi: [10.1590/s1516-14392003000400030](https://doi.org/10.1590/s1516-14392003000400030).
- [19] P. R. Rios, “Modeling time dependence of the average interface migration rate in site-saturated recrystallization,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 4, pp. 939–946, 1997, doi: [10.1007/s11661-997-0224-1](https://doi.org/10.1007/s11661-997-0224-1).
- [20] R. A. Vandermeer, “Microstructural descriptors and the effects of nuclei clustering on recrystallization path kinetics,” vol. 53, pp. 1449–1457, 2005, doi: [10.1016/j.actamat.2004.10.054](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.10.054).
- [21] M. S. Lyrio, G. M. S. de Sá, H. da Silva Ventura, W. L. da Silva Assis, E. Villa, and P. R. Rios, “Transformations with inhomogeneous nucleation and growth velocity,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 5, pp. 9868–9881, 2020, doi: [10.1016/j.jmrt.2020.06.064](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.06.064).
- [22] H. D. S. Ventura, G. M. S. De Sá, A. C. L. Duarte, W. L. D. S. Assis, and P. R. Rios, “Original Article Computer simulation in 3D of a phase transformation nucleated by simple sequential inhibition process,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 1, pp. 152–161, 2020, doi: [10.1016/j.jmrt.2019.10.040](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.040).
- [23] N. Fernandes Ignácio *et al.*, “A study on the effect of the number of clusters at the phase transformation kinetics,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 15, pp. 777–

- 784, 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.08.040.
- [24] P. R. Rios, V. Torres De Oliveira, L. De, O. Pereira, M. R. Pereira, and J. Adilson De Castro, "Cellular Automata Simulation of Site-saturated and Constant Nucleation Rate Transformations in Three Dimensions," *Mater. Res.*, vol. 9, no. 2, pp. 223–230, 2006, doi: 10.1590/S1516-14392006000200020.
- [25] P. R. Rios, R. B. Godiksen, S. Schmidt, D. Juul Jensen, and R. A. Vandermeer, "Analytical expression for the evolution of interfacial area density between transformed grains during nucleation and growth transformations," *Scr. Mater.*, vol. 54, no. 8, pp. 1509–1513, 2006, doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.12.037.
- [26] C. K. Sudbrack, T. D. Ziebell, R. D. Noebe, and D. N. Seidman, "Effects of a tungsten addition on the morphological evolution, spatial correlations and temporal evolution of a model Ni-Al-Cr superalloy," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 3, pp. 448–463, 2008, doi: 10.1016/j.actamat.2007.09.042.
- [27] D. STOYAN and H. STOYAN, "Fractals, random shapes, and point fields: methods of geometrical statistics.," *John Wiley Sons*, 1994.
- [28] Q. C. C. Pereira, "Funções de Correlações de Pares e número de coordenação: Um estudo via Simulação Computacional," Universidade Federal do Amazonas, 2010.
- [29] J. M. Rickman, W. S. Tong, and K. Barmak, "Impact of heterogeneous boundary nucleation on transformation kinetics and microstructure," *Acta Metall. Inc.*, vol. 45, no. 3, pp. 1153–1166, 1997, doi: 10.1016/S1359-6454(96)00245-5.
- [30] S. Torquato, "Random Heterogeneous Materials," *Springer New York*, 2002, doi: 10.1007/978-1-4757-6355-3.
- [31] H. S. Ventura, A. L. M. Alves, W. L. S. Assis, E. Villa, and P. R. Rios, "Influence of an exclusion radius around each nucleus on the microstructure and transformation kinetics," *Materialia*, vol. 2, no. August, pp. 167–175, 2018, doi: 10.1016/j.mtla.2018.07.009.
- [32] J. M. Rickman and K. Barmak, "Kinetics of first-order phase transitions with correlated nuclei," *Phys. Rev. E*, vol. 95, no. 2, pp. 1–5, 2017, doi: 10.1103/PhysRevE.95.022121.
- [33] K. Sekimoto, "Evolution of the domain structure during the nucleation-and-growth process with non-conserved order parameter," *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 135, no. 2–3, pp. 328–346, 1986, doi: 10.1016/0378-4371(86)90146-9.
- [34] A. M. Gokhale, C. V. Iswaran, and R. T. DeHoff, "Use of the stereological

- counting measurements in testing theories of growth rates,” *Metall. Trans. A*, vol. 10, no. 9, pp. 1239–1245, 1979, doi: 10.1007/BF02811979.
- [35] J. W. Cahn, “Time cone method for nucleation and growth kinetics on a finite domain,” *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.*, vol. 398, pp. 425–437, 1996, doi: 10.1557/proc-398-425.
- [36] D. P. Birnie and M. C. Weinberg, “Kinetics of transformation for anisotropic particles including shielding effects,” *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 9, pp. 3742–3746, 1995, doi: 10.1063/1.470052.
- [37] E. Villa and P. R. Rios, “Transformation kinetics for nucleation on random planes and lines,” *Image Anal. Stereol.*, vol. 30, no. 3, pp. 153–165, 2011, doi: 10.5566/ias.v30.p153-165.
- [38] M. F. B. da Costa, “Simulação computacional de transformações não homogêneas por nucleação e crescimento,” Universidade Federal Fluminense, 2017.
- [39] M. F. B. Costa, G. D. Fonseca, W. L. S. Assis, A. L. M. Alves, and P. R. Rios, “Estudo do Efeito da Nucleação Não Homogênea na Recristalização,” in *22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2016, pp. 4595–4605.
- [40] G. M. S. de Sá, H. da S. Ventura, M. S. Lyrio, A. G. C. dos Santos, W. L. da S. Assis, and P. R. Rios, “Estudo Comparativo Do Modelo Analítico Com a Simulação Computacional Da Nucleação Nas Interfaces,” pp. 2741–2747, 2020, doi: 10.5151/2594-5327-33760.
- [41] T. Tanaka, “Controlled rolling of steel plate and strip,” *Int. Met. Rev.*, vol. 26, no. 1, pp. 185–209, 1981, doi: 10.1179/imtr.1981.26.1.185.
- [42] G. D. da Fonseca, A. L. M. Alves, M. F. B. da Costa, M. S. Lyrio, W. L. da S. Assis, and P. R. Rios, “Modeling and simulation of nucleation and growth transformations with nucleation on interfaces of kelvin polihedra network,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 930 MSF, pp. 299–304, 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.930.299.
- [43] G. D. da Fonseca, “Comparação do modelo analítico com a simulação computacional da nucleação nos contornos de grão,” Universidade Federal Fluminense, 2016.
- [44] Tatiana Caneda Salazar, “Simulação computacional da microestrutura das transformações por nucleação e crescimento,” Universidade Federal Fluminense, 2011.

- [45] W. L. D. S. ASSIS, “Investigação do efeito da nucleação, da velocidade de crescimento e da distribuição da energia armazenada na recristalização pelo método do autômato celular em três dimensões.” Universidade Federal Fluminense, 2006.
- [46] E. Villa and P. R. Rios, “Transformation kinetics for nucleus clusters,” *Acta Mater.*, vol. 57, no. 13, pp. 3714–3724, 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2009.04.014.
- [47] P. R. Rios and J. R. C. Guimarães, “Microstructural path analysis of martensite burst,” *Mater. Res.*, vol. 13, no. 1, pp. 119–124, 2010, doi: 10.1590/S1516-14392010000100023.
- [48] G. M. S. De Sá, H. Da Silva Ventura, W. L. Da Silva Assis, E. Villa, and P. R. Rios, “Analytical modeling and computer simulation of the transformation of ellipsoids nucleated on random parallel planes,” *Mater. Res.*, vol. 23, no. 4, 2020, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2020-0164.
- [49] G. M. S. De Sá *et al.*, “Generalizing ellipsoidal growth,” *Mater. Res.*, vol. 22, no. 3, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2019-0235.
- [50] M. S. Lyrio, A. L. M. Alves, G. M. S. de Sá, H. da S. Ventura, W. L. da S. Assis, and P. R. Rios, “Comparison of transformations with inhomogeneous nucleation and transformations with inhomogeneous growth velocity,” *J. Mater. Res. Technol.*, no. x x, pp. 8–12, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.08.012.
- [51] G. D. Da Fonseca, F. Da Silva Siqueira, A. L. M. Alves, W. L. Da Silva Assis, and P. R. Rios, “Microstructural descriptors to characterize computer simulated microstructures generated by nucleation on a Kelvin polyhedra network,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 7, no. 3, 2018, doi: 10.1016/j.jmrt.2018.05.001.
- [52] G. D. Da Fonseca, F. D. S. Siqueira, A. Luiz Moraes Alves, W. L. D. S. Assis, and P. R. Rios, “Computer simulation of site saturation and constant nucleation rate transformations on a network of Kelvin polyhedra,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 5, pp. 4534–4539, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.07.066.
- [53] E. Villa and P. R. Rios, “On volume and surface densities of dynamical germ-grain models with ellipsoidal growth : a rigorous approach with applications to Materials Science,” *Stoch. Anal. Appl.*, 2020, doi: 10.1080/07362994.2020.1773276.
- [54] A. L. M. Alves, W. L. S. Assis, and P. R. Rios, “Computer simulation of sequential transformations,” *Acta Mater.*, vol. 126, pp. 451–468, 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2016.12.068.

- [55] A. L. M. Alves, E. Villa, and P. R. Rios, "Transformation kinetics for nucleation on second-phase particles: analytical solution and computer simulation," *Acta Mater.*, vol. 131, pp. 523–533, 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.03.078.
- [56] A. L. M. Alves, G. D. da Fonseca, M. F. B. da Costa, W. L. da Silva Assis, and P. R. Rios, "Evolution of individual grains in 3d microstructure generated by computational simulation of transformations involving two phases," *Mater. Sci. Forum*, vol. 930 MSF, pp. 305–310, 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.930.305.
- [57] A. G. Conceição dos Santos *et al.*, "Computational modeling of a 3D matrix of duplex stainless steel and its ultimate strength in function of the sigma phase evolution," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 15, pp. 2625–2632, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.JMRT.2021.09.051.
- [58] A. L. M. Alves, F. S. Siqueira, and P. R. Rios, "Simultaneous and sequential transformations with nucleation at preferred sites," no. 75, pp. 1–6, 2022.
- [59] E. Villa and P. R. Rios, "On modelling recrystallization processes with random growth velocities of the grains in materials science," *Image Anal. Stereol.*, vol. 31, no. 3, pp. 149–162, 2012, doi: 10.5566/ias.v31.p149-162.
- [60] B. L. Clemente *et al.*, "Simulação Computacional De Nucleação E Crescimento De Grãos," no. October, pp. 196–206, 2017, doi: 10.5151/2594-4711-30724.
- [61] M. S. LYRIO, "Simulação computacional de transformações com nucleação e velocidade não homogêneas," Universidade Federal Fluminense., 2020.