



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

# Dissertação de Mestrado

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E DESCRIÇÃO  
ANALÍTICA DA NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO  
NAS FACES DE REDE ELIPSOIDAL**

**ALUNA:**  
**RAFAELLA DOS SANTOS BONANNI**

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

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

**Volta Redonda**  
**2023**

**RAFAELLA DOS SANTOS BONANNI**

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

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E DESCRIÇÃO  
ANALÍTICA DA NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO NAS  
FACES DE REDE ELIPSOIDAL**

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

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

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

**Volta Redonda  
2023**



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

**RAFAELLA DOS SANTOS BONANNI**

*Dissertação de Mestrado*

**“SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E DESCRIÇÃO ANALÍTICA DA  
NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO NAS FACES DE REDE  
ELIPSOIDAL”**

**Aprovada em 05 de dezembro de 2023.**

Prof. Ph.D Paulo Rangel Rios - **Orientador**  
(UFF - Universidade Federal Fluminense)

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

Prof. Dr.-Ing. Celso Luiz Moraes Alves  
(UFF - Universidade Federal Fluminense)

Prof.<sup>a</sup> D.Sc. Mabelle Biancardi Oliveira de Medeiros  
(CEFET/RJ - Centro Federal de Educação Tecnológica)

Avenida dos Trabalhadores, 420 – Vila Santa Cecília – Volta Redonda / RJ – Brasil  
CEP 27255-125 Tel/Fax.: +55 24 2107-3742

[ppgem.vpm.vej@id.uff.br](mailto:ppgem.vpm.vej@id.uff.br)  
[www.ppgem.sites.uff.br](http://www.ppgem.sites.uff.br)

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM  
Gerada com informações fornecidas pelo autor

B697s Bonanni, Rafaella dos Santos  
SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E DESCRIÇÃO ANALÍTICA DA NUCLEAÇÃO E  
CRESCIMENTO NAS FACES DE REDE ELIPSOIDAL / Rafaella dos Santos  
Bonanni. - 2023.  
105 f.: il.

Orientador: Paulo Rangel Rios.  
Coorientador: Wesley Luiz da Silva Assis.  
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,  
Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta  
Redonda, Volta Redonda, 2023.

1. Simulação por Computador. 2. Transição de Fase. 3.  
Modelamento Matemático. 4. Produção intelectual. I. Rios,  
Paulo Rangel, orientador. II. Assis, Wesley Luiz da Silva,  
coorientador. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de  
Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV.  
Título.

CDD - XXX

Dedico esta tese à minha família, que são minha base, meu porto seguro e minha força, que não mediram esforços para que esse sonho se realizasse. Aos meus amigos e familiares pelo incentivo de sempre.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus, por nunca me abandonar, ser minha fortaleza e consolo;

A minha mãe Maristela de Almeida Santos Bonanni e ao meu pai Wallace Rosa Bonanni, por me incentivarem e estarem sempre ao meu lado. Por toda compreensão, amor e carinho;

A minha irmã Isabella dos Santos Bonanni por me inspirar a correr atrás dos meus sonhos;

A minha avó Maria Augusta de Almeida Santos por acreditar em mim;

Aos meus familiares e amigos pelo apoio e incentivo;

Aos professores Paulo Rangel Rios e Wesley Luiz da Silva Assis pela orientação, incentivo, conselhos e aprendizados. Uma honra para mim tê-los como meus orientadores;

A todos os alunos do Núcleo de Modelamento Microestrutural – UFF. Em especial, Daniel, Felipe, Gabriella e Harison, que sempre foram muito solícitos em me ajudar em todos os momentos;

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

A parceria do Centro de Computação de Ciência de Materiais, Instituto de Pesquisa de Materiais, da Universidade de Tohoku para o uso do supercomputador MASAMUNE-IMR (Super sistema de computação para simulações de Multi-escala avançada do Instituto de Materiais de Pesquisa de Próxima Geração). Em particular, aos professores Yayoi Terada e Tetsuo Mohri pela colaboração através do Programa de pesquisa Tohoku (GIMRT);

## RESUMO

Transformações por nucleação e crescimento acontecem na grande parte dos materiais metálicos. A abordagem clássica para modelar essas transformações é a expressão proposta por Johnson-Mehl, Avrami e Kolmogorov, também chamada de Teoria de JMAK. Nesta Teoria, os núcleos estão dispostos aleatoriamente no espaço. No entanto, é comum em policristais observar que a nucleação acontece em lugares preferencias, como nos contornos dos grãos. Essa situação foi tratada por John W. Cahn, que derivou expressões analíticas para a cinética de transformação com nucleações nas interfaces do policristal, ou seja, que a nucleação não ocorre de forma aleatória no espaço, mas sim em locais definidos. Partindo deste ponto, o presente trabalho utilizou-se da simulação computacional para estudar as transformações que ocorrem no estado sólido por nucleação e crescimento nos contornos de grãos, de uma matriz elipsoidal, a fim de comparar os resultados com os modelos analíticos de JMAK e CAHN. Com os resultados obtidos, verificou-se que com uma menor quantidade de núcleos utilizada na simulação computacional, a curva se comportou como o previsto por JMAK e à medida que o número de núcleos aumentou, a curva corroborou com Cahn. Observou-se também, que mantendo o número de núcleos por unidade de área constante, todas as simulações foram compatíveis com o modelo de Cahn. Além disso, as simulações também mostram a microestrutura das transformações, o caminho microestrutural e a contiguidade.

**Palavras-Chave:** Transformação de Fase; Simulação Computacional; Contornos de Grãos; Microestrutura; Matriz Elipsoidal.

## ABSTRACT

Transformations by nucleation and growth occur in most metallic materials. The classic approach to model these transformations is the expression proposed by Johnson-Mehl, Avrami and Kolmogorov, also called JMAK Theory. In this theory, the nuclei are arranged randomly in space. However, it is common in polycrystals to observe that nucleation takes place in preferred places, such as grain boundaries. This situation was addressed by John W. Cahn, who derived analytical expressions for the kinetics of transformation with nucleations at the interfaces of the polycrystal, that is, that nucleation does not occur randomly in space, but at defined locations. Starting from this point, the present work used computer simulation to study the transformations that occur in the solid state by nucleation and grain boundary growth, of an ellipsoidal matrix, in order to compare the results with the analytical models of JMAK and CAHN. With the results obtained, it was verified that with a smaller number of cores used in the computational simulation, the curve behaved as predicted by JMAK and as the number of cores increased, the curve corroborated Cahn's. It was also observed that keeping the number of nuclei per unit area constant, all simulations were compatible with the Cahn model. Furthermore, the simulations also show the microstructure of the transformations, the microstructural path and the contiguity.

**Keywords:** Phase Transformation; Computer Simulation; Grain Boundaries; Microstructure; Ellipsoidal Matrix.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquemática do crescimento da nova fase: (a) Impingement; (b) Volume estendido;.....	22
Figura 2 - Representação de um policristal – proposta de Cahn. ....	25
Figura 3 - Comparação da fração transformada no tempo entre simulação e modelo analítico de Cahn.....	26
Figura 4 – Distribuição de pontos pelo processo de Poisson homogêneo com intensidade $\lambda=200$ para o caso (a) 2D em uma matriz quadrada de lado $l=1 u$ e (b) 3D em uma matriz cúbica de aresta $a=1 u$ . ....	28
Figura 5 - Cinética de transformação da matriz de poliedro de Kelvin (a) 707 núcleos, (b) 1507 núcleos e (c) 3689 núcleos. A linha sólida corresponde ao JMAK, a linha tracejada ao Cahn e os quadrados ao simulado.....	28
Figura 6 - Resultados médios das 50 simulações realizadas para reações nucleadas nas faces de uma tesselação de Poisson-Voronoi, para: (a) $N=48,22$ (b) $N=386,04$ e (c) $N=974,20$ . ....	29
Figura 7– Esquema da transformação da austenita deformada à quente em ferrita (a) antes da deformação, (b) depois da deformação e (c) recristalizado. ....	31
Figura 8- Fluxograma esquemático do algoritmo desenvolvido .....	36
Figura 9 - Representação em três dimensões do cone causal.....	37
Figura 10 - Representação esquemática em 2D da teoria do cone causal: (a) tempo igual a 1, (b) tempo igual a 2, (c) tempo igual a 3, (d) tempo igual a 4, onde ocorre a transformação da célula que é o ponto centro da circunferência.....	38
Figura 11 - Representação esquemática das condições de contorno. (a) face, (b) aresta, (c) vértice.....	38
Figura 12– Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface de rede de poliedro de Voronoi (1:1:1) com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos. ....	45
Figura 13– $SV$ versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface de rede de poliedro de Voronoi (1:1:1) com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos. ....	46
Figura 14 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico na interface de rede de poliedro de Voronoi (1:1:1) com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos. ....	47

Figura 15 - Contiguidade versus $VV$ da matriz com crescimento esférico na interface de rede de poliedro de Voronoi (1:1:1) com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.....	49
Figura 16 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 2:2:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.....	50
Figura 17 – $SV$ versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 2:2:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.....	51
Figura 18 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 2:2:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.....	52
Figura 19 – Contiguidade versus $VV$ da matriz com crescimento esférico na interface de elipsoide 2:2:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.....	54
Figura 20 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 4:4:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.....	55
Figura 21 – $SV$ versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 4:4:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.....	56
Figura 22 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 4:4:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.....	57
Figura 23 – Contiguidade versus $VV$ da matriz com crescimento esférico na interface de elipsoide 4:4:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.....	58
Figura 24 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 8:8:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.....	59
Figura 25 - $SV$ versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 8:8:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.....	60

Figura 26 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 8:8:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.....	61
Figura 27 – Contiguidade versus $VV$ da matriz com crescimento esférico na interface de elipsoide 8:8:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.....	63
Figura 28 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 16:16:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.....	64
Figura 29 – $SV$ versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 16:16:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.....	65
Figura 30 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 16:16:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.....	66
Figura 31 – Contiguidade versus $VV$ da matriz com crescimento esférico na interface de elipsoide 16:16:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.....	67
Figura 32 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 105 núcleos para 2:2:1 (b) 113 núcleos para 4:4:1 (c) 136 núcleos para 8:8:1 e (d) 174 núcleos para 16:16:1.....	69
Figura 33 – $SV$ versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 105 núcleos para 2:2:1 (b) 113 núcleos para 4:4:1 (c) 136 núcleos para 8:8:1 e (d) 174 núcleos para 16:16:1.....	70
Figura 34 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico dos elipsóides com (a) 105 núcleos para 2:2:1 (b) 113 núcleos para 4:4:1 (c) 136 núcleos para 8:8:1 e (d) 174 núcleos para 16:16:1.....	71
Figura 35 – Contiguidade versus $VV$ da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 105 núcleos para 2:2:1 (b) 113 núcleos para 4:4:1 (c) 136 núcleos para 8:8:1 e (d) 174 núcleos para 16:16:1.....	72
Figura 36 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 526 núcleos para 2:2:1 (b) 567 núcleos para 4:4:1 (c) 681 núcleos para 8:8:1 e (d) 870 núcleos para 16:16:1.....	73

Figura 37– <i>SV</i> versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides (a) 526 núcleos para 2:2:1 (b) 567 núcleos para 4:4:1 (c) 681 núcleos para 8:8:1 e (d) 870 núcleos para 16:16:1.....	74
Figura 38 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico dos elipsóides (a) 526 núcleos para 2:2:1 (b) 567 núcleos para 4:4:1 (c) 681 núcleos para 8:8:1 e (d) 870 núcleos para 16:16:1.....	75
Figura 39 – Contiguidade versus <i>VV</i> da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 526 núcleos para 2:2:1 (b) 567 núcleos para 4:4:1 (c) 681 núcleos para 8:8:1 e (d) 870 núcleos para 16:16:1.....	76
Figura 40 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 1579 núcleos para 2:2:1 (b) 1701 núcleos para 4:4:1 (c) 2043 núcleos para 8:8:1 e (d) 2610 núcleos para 16:16:1.....	77
Figura 41 – <i>SV</i> versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides (a) 1579 núcleos para 2:2:1 (b) 1701 núcleos para 4:4:1 (c) 2043 núcleos para 8:8:1 e (d) 2610 núcleos para 16:16:1.....	78
Figura 42 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico dos elipsóides (a) 1579 núcleos para 2:2:1 (b) 1701 núcleos para 4:4:1 (c) 2043 núcleos para 8:8:1 e (d) 2610 núcleos para 16:16:1.....	79
Figura 43 – Contiguidade versus <i>VV</i> da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 1579 núcleos para 2:2:1 (b) 1701 núcleos para 4:4:1 (c) 2043 núcleos para 8:8:1 e (d) 2610 núcleos para 16:16:1.....	80
Figura 44 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 3159 núcleos para 2:2:1 (b) 3402 núcleos para 4:4:1 (c) 4086 núcleos para 8:8:1 e (d) 5220 núcleos para 16:16:1.....	81
Figura 45 – <i>SV</i> versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 3159 núcleos para 2:2:1 (b) 3402 núcleos para 4:4:1 (c) 4086 núcleos para 8:8:1 e (d) 5220 núcleos para 16:16:1.....	82
Figura 46 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico dos elipsóides com (a) 3159 núcleos para 2:2:1 (b) 3402 núcleos para 4:4:1 (c) 4086 núcleos para 8:8:1 e (d) 5220 núcleos para 16:16:1.....	83
Figura 47– Contiguidade versus <i>VV</i> da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 3159 núcleos para 2:2:1 (b) 3402 núcleos para 4:4:1 (c) 4086 núcleos para 8:8:1 e (d) 5220 núcleos para 16:16:1.....	84

Figura 48 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 6318 núcleos para 2:2:1 (b) 6804 núcleos para 4:4:1 e (c) 8172 núcleos para 8:8:1. ....	85
Figura 49 – $SV$ versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 6318 núcleos para 2:2:1 (b) 6804 núcleos para 4:4:1 e (c) 8172 núcleos para 8:8:1. ....	86
Figura 50 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico dos elipsóides com (a) 6318 núcleos para 2:2:1 (b) 6804 núcleos para 4:4:1 e (c) 8172 núcleos para 8:8:1. ....	87
Figura 51 – Contiguidade versus $VV$ da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 6318 núcleos para 2:2:1 (b) 6804 núcleos para 4:4:1 e (c) 8172 núcleos para 8:8:1. ....	88
Figura 52 - Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com razão de aspecto 8:8:1, para $n=100$ e $n=6000$ . ....	90
Figura 53 - Contiguidade em função da fração volumétrica transformada com nucleação na interface de matriz gerada por elipsóides 8:8:1 com $n=100$ núcleos e $n=6000$ núcleos. ....	92
Figura 54 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com $NA = 0,00036$ (a) 1:1:1 (b) 8:8:1. ....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros utilizados para simulação computacional para cada razão de aspecto .....	40
Tabela 2 - Parâmetros de saída da simulação computacional variando a quantidade de núcleos .....	40
Tabela 3 - Parâmetros utilizados para simulação computacional mantendo a quantidade de número de núcleos por unidade de área como 0,000012.....	41
Tabela 4 - Parâmetros utilizados para simulação computacional mantendo a quantidade de número de núcleos por unidade de área como 0,00006. ....	41
Tabela 5 - Parâmetros utilizados para simulação computacional mantendo a quantidade de número de núcleos por unidade de área como 0,00018. ....	41
Tabela 6 - Parâmetros utilizados para simulação computacional mantendo a quantidade de número de núcleos por unidade de área como 0,00036. ....	41
Tabela 7 - Parâmetros utilizados para simulação computacional mantendo a quantidade de número de núcleos por unidade de área como 0,00072. ....	41

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

JMAK	Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov
NMM	Núcleo de Modelamento Microestrutural
UFF	Universidade Federal Fluminense
CC	Cone Causal
3D	Três dimensões
2D	Duas dimensões
$V_V$	Fração volumétrica
$t$	Tempo
$V_E$	Volume estendido
$k$	Constante de forma das partículas na equação de Avrami
$n$	Constante de Avrami
$G$	Velocidade de crescimento
$N_A$	Número de núcleos por unidade de área
$N_V$	Número de núcleos por unidade de volume
$S_V$	Área interfacial por unidade de volume
$S_V^{planos}$	Área por unidade de volume dos planos aleatórios
$\lambda_S$	Número de núcleos nos planos por unidade de área
$\mathbb{R}^3$	Conjunto dos números reais em três dimensões
$Y$	Processo de ponto de Poisson
$A_i$	Subconjuntos disjuntos e compactos em $\mathbb{R}^3$
$X_i$	Localização dos pontos
$\Lambda$	Intensidade de $N$
$\lambda$	Função de intensidade do processo de Poisson
$C_\beta$	Contiguidade da fase $\beta$
$S_V^{\alpha\beta}$	Fração de área interfacial $\alpha - \beta$ por unidade de volume
$S_V^{\beta\beta}$	Fração de área interfacial $\beta - \beta$ por unidade de volume
$mm$	Milímetro
$R$	Raio
$x$	Coefficiente de nucleação
$C$	Fator de correção
$N$	Número de Núcleos

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	17
2. OBJETIVOS .....	19
2.1 OBJETIVO GERAL .....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	21
3.1 TEORIA CLÁSSICA DE JOHNSON-MEHL, AVRAMI E KOMOGOROV (JMAK) .....	21
3.2. MODELO DE JMAK PARA GRÃOS ELIPSOIDAIIS .....	23
3.3. MODELO ANALÍTICO DE CAHN .....	25
3.4. NUCLEAÇÃO POR PROCESSO DE PONTO DE POISSON.....	27
3.5. ESTUDO DA NUCLEAÇÃO EM POLIEDROS.....	28
3.6. TRANSFORMAÇÕES NAS FACES DOS GRÃOS DE UMA TESSELAÇÃO DE POISSON-VORONOI .....	29
3.7. REPRESENTAÇÃO DOS GRÃOS .....	30
3.8. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	31
3.8.1. Caminho Microestrutural .....	32
3.8.2. Contiguidade .....	32
4. METODOLOGIA.....	34
4.1. METODOLOGIA DA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL .....	35
4.1.1. Método do Cone Causal .....	37
4.1.2. Condições de Contorno Periódicas .....	38
4.1.3. Matriz Geradora Elipsoidal.....	39

	16
4.1.4. Identificação das Interfaces .....	39
4.1.5. Descrição dos Parâmetros da Simulação .....	40
4.1.6. Fator de Correção para <b>SV</b> Simulado .....	42
5. RESULTADOS.....	43
5.1. EFEITO DO NÚMERO DE NÚCLEOS NAS FACES DE UMA MESMA REDE ELIPSOIDAL.....	43
5.2. EFEITO DA REDE ELIPSOIDAL PARA UM MESMO NÚMERO DE NÚCLEOS POR UNIDADE DE ÁREA NAS FACES .....	68
6. DISCUSSÃO .....	89
7. CONCLUSÕES.....	96
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98
ANEXO A – TRECHO DO TRABALHO AINDA NÃO PUBLICADO DE RIOS E VILLA .....	103

## 1. INTRODUÇÃO

Os estudos da cinética formal das transformações de fase por nucleação e crescimento são continuamente descritos pela clássica metodologia de Johnson-Mehl, Avrami e Kolmogorov, também conhecida como Teoria de JMAK [1-5]. Essa teoria é fundamentada em princípios como: núcleos com forma geométrica similar, organizados de forma aleatória no espaço, crescimento com velocidade constante e homogeneidade energética na matriz.

No entanto, alguns desses princípios considerados na teoria de JMAK, não representam a realidade dos fenômenos físicos. Nem sempre a organização dos núcleos no espaço é uniforme. Uma situação clássica é quando se tem um policristal, em que os núcleos se formam nos pontos quádruplos (vértices), junções triplas (arestas) ou interfaces (faces) dos grãos. Sabe-se que a maior parte das transformações dos materiais metálicos acontece nos contornos dos grãos, essas são regiões preferenciais para a nucleação devido à característica da nucleação heterogênea associada à força motriz para diminuição da energia interna (redução da quantidade de área de contornos) [6].

Para modelar tais situações, John W Cahn [7] derivou expressões para a cinética das nucleações nas interfaces do policristal, divergindo de JMAK, isto é, a nucleação não se comporta de forma aleatória no espaço, porém em locais preferenciais e definidos, como nos contornos dos grãos. Rios e Villa [8] e Villa e Rios [9] revisitaram o trabalho clássico de Cahn,

obtendo uma importante expressão para a nucleação por saturação de sítios nos casos previstos e para crescimento elipsoidal, estendendo as possibilidades de nucleação do trabalho original.

Impulsionados por trabalhos anteriores sobre o estudo da nucleação em poliedros [10 - 13], verificamos uma determinada tendência nas curvas de cinética formal em relação ao número de núcleos, o que fomentou ainda mais a presente investigação no estudo e modelamento dos efeitos da quantidade de núcleos nas transformações.

O modelamento microestrutural viabiliza a análise de transformações com diferentes propriedades como: quantidade de núcleos, localização espacial, velocidade de crescimento etc. Condições como essas mencionadas não são naturalmente manipuladas experimentalmente. Com as simulações computacionais, processos e fenômenos podem ser estudados em menor tempo e baixo custo em comparação com os meios experimentais.

Sendo assim, na simulação computacional consegue-se comparar mais facilmente os resultados obtidos pelas simulações numéricas com os modelos analíticos.

Portanto, na presente investigação, aprofundou-se os estudos de modelamento das nucleações nas interfaces de matrizes de grãos elipsoidais, utilizando da simulação computacional variando a quantidade de núcleos e razão de aspecto, para modelar e descrever analiticamente a nucleação e crescimento de segunda fase em rede elipsoidal e posteriormente, comparar com os resultados analíticos de JMAK e Cahn.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Este trabalho propõe-se estudar mais detalhadamente o efeito do número de núcleos e razão de aspecto, nas transformações de nucleação e crescimento nos contornos de grãos de redes elipsoidais. Assim como realizar o modelamento analítico e computacional para essas transformações, a fim de serem comparados.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Remodelar o código computacional para simular com precisão as transformações de fase por nucleação e crescimento por saturação de sítios, em contornos de grãos elipsoidais;
- Estudar os efeitos da cinética das transformações de nucleação e crescimento e obter microestruturas dos grãos nucleados nos contornos de redes elipsoidais;
- Estudar a influência da variação dos números de núcleos, do número de núcleos por unidade de área e da razão de aspecto, sobre a simulação computacional em relação ao modelo analítico;

- Comparar as simulações computacionais com os modelos analíticos de JMAK e Cahn, a fim de extrair conclusões relevantes;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 TEORIA CLÁSSICA DE JOHNSON-MEHL, AVRAMI E KOMOGOROV (JMAK)

Na teoria clássica de Johnson-Mehl, Avrami e Komogorov (JMAK), considera-se a transformação de uma fase  $\alpha$ , a partir de uma matriz não transformada, para numa nova fase  $\beta$ , por nucleação e crescimento, descrevendo a cinética global da fração volumétrica transformada,  $V_V$ , em função do tempo,  $t$ .

JMAK [1-5] alcançou uma expressão para a cinética global da fração volumétrica transformada, na ocasião em que uma nova fase é nucleada em locais aleatórios no espaço. No entanto, ao longo do desenvolvimento da teoria foram encontradas algumas dificuldades, principalmente devido o conhecimento de que em materiais reais no decorrer do crescimento dos grãos em função do tempo, as interfaces dos grãos começam a interferir-se uma na outra, fenômeno esse denominado em inglês de “*impingement*”, isto é, desencadeam uma colisão entre os grãos vizinhos, impedindo a migração das interfaces e conseqüentemente gerando uma competição pelo crescimento nos locais ainda não transformados. Esta interferência (*impingement*), gera a mudança de formato nas regiões que crescem, como pode-se observar na Figura 1 (a).

Sendo assim, para resolução deste problema, JMAK adotaram a utilização do conceito de volume estendido  $V_E$ , ou seja, supuseram que os grãos da nova fase crescem sem interferência uns com os outros. Neste contexto, os grãos da fase produto cresceriam para dentro dos grãos vizinhos, como a Figura 1 (b), o que notoriamente faz com que o  $V_E$  evidencie um volume maior que o volume real transformado.

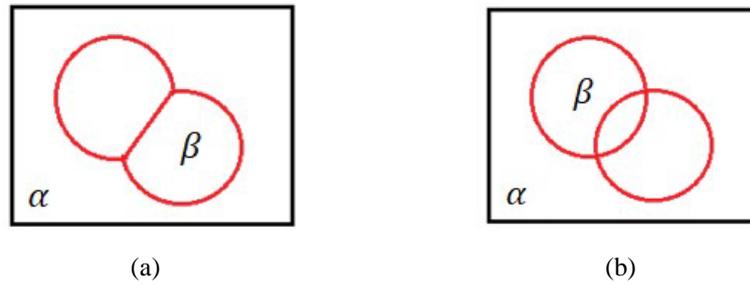


Figura 1 - Esquemática do crescimento da nova fase: (a) Impingement; (b) Volume estendido;

Fonte: [10]

Desta forma, JMAK obtiveram a Equação 1, para associar a fração volumétrica real transformada,  $V_V$ , com o volume estendido,  $V_E$ . Esta relação matemática, leva em conta que os núcleos da nova fase surjam de forma uniformemente aleatória no espaço.

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

Considerando que a nucleação acontece de forma uniformemente aleatória e quando todos os núcleos são originados no mesmo instante de tempo ( $t=0$ ), em outras palavras, quando ocorre a denominada “saturação de sítios”, pode-se empregar a equação de Avrami [2], Equação 2.

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

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

Adotando a Equação 2 para o crescimento tridimensional de grãos em formato esférico, nucleação por saturação de sítios e velocidade de crescimento constante,  $G$ , obtêm-se:

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

Onde:  $t$  é o tempo,  $N_V$  é o número de núcleos por unidade de volume e  $G$  a velocidade de crescimento.

Similarmente a condição anterior, obtêm-se a Equação 4 para a situação de crescimento bidimensional:

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

Para tal situação, serão utilizadas as notações  $A_A$  para a fração transformada e  $N_A$  para o número de núcleos por unidade de área.

Ainda que o modelo de JMAK seja vastamente usado para transformações de fase, ele é baseado em algumas suposições, dentre elas:

- As transformações devem ocorrer em um espaço amostral infinito;
- Os núcleos devem possuir forma geométrica semelhante e distribuição aleatória na amostra;
- O crescimento deve ser isotrópico e afetado somente pela ocorrência do *impingement*.

É considerável evidenciar, portanto, que nem todas as suposições da teoria de JMAK são verdadeiras na natureza. Portanto, pode-se observar divergências dos valores previstos pelo modelo de JMAK e análises experimentais.

Um fator em que podemos citar como limitante da teoria de JMAK é a suposição de nucleação aleatória em materiais deformados, visto que, já sugerido em resultados experimentais e teóricos, os núcleos surgem em sítios de maior energia armazenada, ou seja, preferencialmente nas interfaces/contornos dos grãos. Outro fator que também pode ser encontrado como dificuldade quando assumido o modelo de JMAK é o crescimento dos grãos em forma de elipsoides, pois nesses casos há uma direção com crescimento muito mais acentuado que as outras duas direções, supondo um descritivo tridimensional cartesiano.

### 3.2. MODELO DE JMAK PARA GRÃOS ELIPSOIDAIIS

Como apresentado no tópico anterior, o trabalho precursor de JMAK está relacionado ao crescimento de grãos em formato esférico. Todavia, Kolmogorov [5] já compreendia que os resultados dos seus trabalhos também poderiam ser ajustados para o crescimento elipsoidal sob condição de que os eixos correspondentes fossem paralelos, conforme sua seguinte afirmação [5]:

"As fórmulas mantêm-se sob a suposição de crescimento uniforme em todas as direções (crescimento esférico) ou para regiões de forma arbitrária orientadas de forma semelhante no espaço".

Sendo assim, considerando a saturação de sítios e o crescimento elipsoidal com taxa constante, obtiveram a seguinte equação:

$$V_V(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3}\lambda G_1 G_2 G_3 t^3\right) \quad (5)$$

Onde:  $G_1$ ,  $G_2$  e  $G_3$  são as velocidades de crescimento ao longo dos eixos principais e  $\lambda$  é o número de núcleos por unidade de volume. Os comprimentos dos eixos são  $a_1 = G_1 t$ ,  $a_2 = G_2 t$ , e  $a_3 = G_3 t$ .

Notoriamente se  $G_1 = G_2 = G_3$ , a Equação 4 é simplificada para a frequente expressão com crescimento esférico.

Como já previsto por Kolmogorov as regiões precisam estar dispostas de forma similar no espaço, o que implica na ineficácia da Equação 4 quando os elipsoides estão posicionados aleatoriamente no espaço, pois um elipsoide pode impedir o crescimento do outro (fenômeno conhecido como *blocking* [14,15]).

Existem trabalhos acerca desta dificuldade, algumas soluções foram propostas por [14,15]. Ainda assim, uma solução matemática rigorosa para este problema ainda não foi detectada.

Godiksen et al.[16] realizaram uma simulação computacional de elipsoides oblatos e prolatos orientados aleatoriamente. Os resultados de Godiksen et al.[16] mostraram que as formas particulares da Eq. (4) para esferóides prolatos e oblatos dados por Vandermeer et al.[17] são válidos se a proporção do maior para o menor eixo elipsoidal é menor do que quatro. Por exemplo, elipsoides prolatos com eixos de 4:1:1 ainda obedeceu à Eq. (4) mas não com eixos 8:1:1.

Em todos os casos citados, a nucleação dos elipsoides foi supostamente originada em sítios localizados uniformemente aleatorios no espaço. Ou seja, os sítios de nucleação que estão localizados conforme um processo de ponto de Poisson homogêneo [18].

Em último trabalho, Rios e Villa [19] estenderam o modelo de JMAK, obtendo expressões acerca da localização dos núcleos. Como exemplo, podemos citar, a situação em que os núcleos podem estar situados no espaço não somente por um processo de ponto de Poisson homogêneo, mas também através de um de ponto de Poisson não homogêneo,

divergindo da suposição de JMAK. No trabalho de De Sá et al. [31] foi generalizado mais o trabalho de Rios e Villa e aplicou-se à simulação computacional para os casos de nucleação e crescimento de elipsoides conforme um processo de ponto de Poisson não homogêneo.

### 3.3. MODELO ANALÍTICO DE CAHN

Como apresentado no tópico 3.1, divergindo de uma das premissas de JMAK, podemos encontrar casos em que a localização dos núcleos no espaço não são uniformes, ou seja, quando temos um policristal e seus núcleos são gerados nos vértices, arestas ou faces dos grãos. Isto de fato acontece porque, estes locais são sítios preferenciais para a nucleação [6].

John W. Cahn [7] derivou o modelo de JMAK, com base no estudo de Clemm e Fisher [20], ajustando as faces dos grãos segundo planos, as arestas como retas e vértices como pontos uniformes, todos os casos posicionados aleatoriamente no espaço (vide Figura 2).

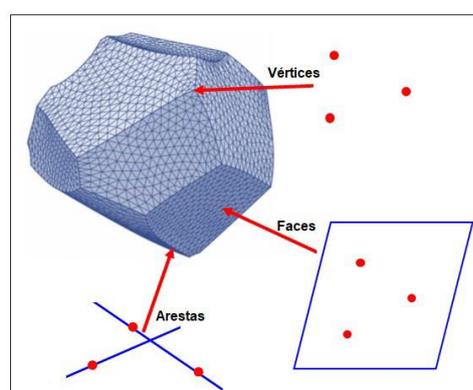


Figura 2 - Representação de um policristal – proposta de Cahn.

Fonte: YouTube. “Nucleação nos contornos de grão segundo J. W. Cahn - Parte I”[21]

Cahn obteve expressões analíticas para transformações nucleadas nos contornos de grãos, que são de grande interesse para este trabalho.

Rios *et al.* [8] estenderam o trabalho de Cahn usando da geometria estocástica [17] e provaram que a equação obtida por Cahn para planos aleatórios e taxa de nucleação constante, é também verdadeira para nucleação por saturação de sítios, em planos paralelos, contanto que a distância entre eles siga uma distribuição de Poisson.

A equação encontrada para a fração volumétrica transformada de planos distribuídos aleatoriamente no espaço e nucleação por saturação de sítios é apresentada na Equação 6.

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

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

A Equação 6 é equivalente a gerada por Cahn, considerando que os planos estejam dispostos aleatoriamente no espaço.

Como padrão, a expressão obtida por Cahn levou em consideração o crescimento dos núcleos em formato esférico.

Jäggle et al.[22] testaram a teoria de Cahn e prescreveram que a expressão pode ser útil para representar um grande conjunto de situações, se for possível tratar cada um de seus parâmetros como um parâmetro ajustável.

Como verificado na Figura 3, segundo Jäggle e Mittemeijer o modelo de Cahn subestima a fração transformada. Considerando que o modelo de Cahn não utiliza parâmetros ajustáveis e a aproximação feita, pode-se entender que o resultado é bastante razoável. Ainda assim, a equação de Cahn é a única expressão analítica disponível.

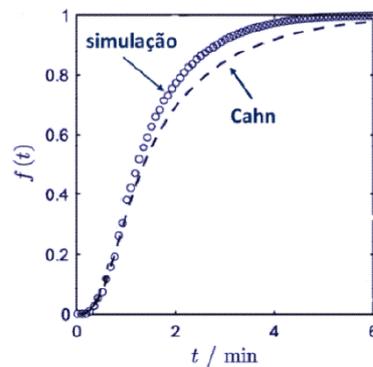


Figura 3 - Comparação da fração transformada no tempo entre simulação e modelo analítico de Cahn.

Fonte: Adaptada do trabalho de Jäggle e Mittemeijer [22].

### 3.4. NUCLEAÇÃO POR PROCESSO DE PONTO DE POISSON

O processo de nucleação por saturação de sítios é a suposição mais simples da ocorrência de aparecimento de núcleos em uma matriz. Segundo Vandermeer e Rath [17], a saturação de sítios, refere-se à situação em que um número fixo de sítios disponíveis, são ativados em um tempo tão curto que podem ser considerados,  $t = 0$ , em relação ao tempo total da transformação. Para a presente investigação, o modelamento evidenciará somente por saturação de sítios, onde os núcleos estão distribuídos de forma uniforme, no entanto, compreende-se que cada local de nucleação seja independente dos demais.

O processo de ponto é uma abordagem matemática da definição de “pontos uniformemente aleatórios no espaço”, por essa razão foi preferido este processo.

O processo de pontos é a distribuição aleatória de uma sequência de pontos ( $X$ ) numa matriz  $A (\forall A \in R^3)$  segundo uma lei de probabilidade. Essa lei pode ser descrita por um processo de contagem, digamos  $N$ , associado à essa sequência, definido como:

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

Conhecida a matriz  $A$ ,  $N(A)$  é uma variável aleatória e  $\Lambda(A)$  a medida de intensidade de pontos, ou seja, se existe uma função  $\lambda: R^3 \rightarrow R_+$ . Então define-se:

$$\Lambda(A) = \int_A \lambda(x) dx \quad (8)$$

Para o processo de ponto de Poisson  $N$ , com intensidade  $\Lambda$ , a probabilidade  $\mathbb{P}$ , de exatamente  $k$  núcleos tenham surgido na matriz  $A$ , no tempo  $t = 0$  é:

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

Para um processo de ponto de Poisson homogêneo,  $\lambda$  (é o número de núcleos por unidade de volume) é constante.

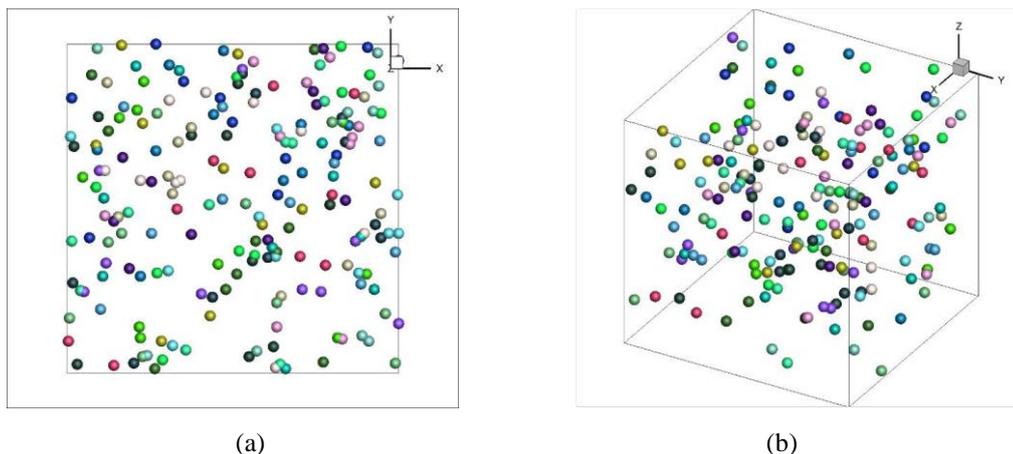


Figura 4 – Distribuição de pontos pelo processo de Poisson homogêneo com intensidade  $\lambda=200$  para o caso (a) 2D em uma matriz quadrada de lado  $l=1 u$  e (b) 3D em uma matriz cúbica de aresta  $a=1 u$ .

Fonte: Adaptado de (BADDELEY; RUBAK; TURNER, 2016) [23].

### 3.5. ESTUDO DA NUCLEAÇÃO EM POLIEDROS

Guilherme Dias da Fonseca [11] estudou e simulou computacionalmente, a nucleação tanto por saturação de sítios, quanto por taxa constante, nas interfaces de poliedros de Kelvin.

Segundo o interesse no desenvolvimento da presente investigação, dar-se-a ênfase nesta seção no resultado obtido por Guilherme em função da nucleação por saturação de sítios nas interfaces de uma rede poliédrica.

Na Figura 5, pode-se encontrar os gráficos da fração volumétrica em relação ao tempo da nucleação por saturação de sítios, obtidos em sua simulação computacional (indicado pelos quadrados dos gráficos). Onde a linha cheia é o modelo analítico de JMAK e a linha tracejada é Cahn.

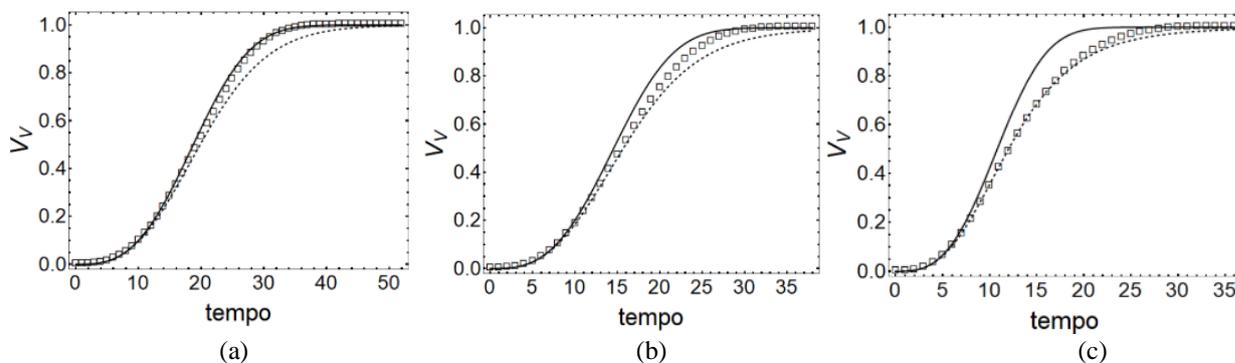


Figura 5 - Cinética de transformação da matriz de poliedro de Kelvin (a) 707 núcleos, (b) 1507 núcleos e (c) 3689 núcleos. A linha sólida corresponde ao JMAK, a linha tracejada ao Cahn e os quadrados ao simulado.

Fonte: Adaptado de (DA FONSECA, G.D. (2020)[11].

Foi constatado então, que a organização dos locais de nucleação e a quantidade de núcleos empregados nas simulações são relevantes. Observaram também que à proporção que foi aumentada a quantidade de núcleos nas interfaces dos poliedros, a cinética se distanciou da teoria de JMAK e se aproximou do modelo analítico de Cahn.

### 3.6. TRANSFORMAÇÕES NAS FACES DOS GRÃOS DE UMA TESSELAÇÃO DE POISSON-VORONOI

Daniel Gomes de Souza dos Santos [13] realizou simulações computacionais em 3D de transformações nucleadas nas faces de uma tesselação de Poisson-Voronoi, em sua dissertação de mestrado. Aline Cristine Lemos Duarte [10] fez um trabalho semelhante em 2D e estudou a simulação de transformações nucleadas em uma tesselação de Poisson-Voronoi.

Na Figura 6, verifica-se as curvas de  $V_V$  versus Tempo para reações nucleadas nas faces para diferentes números de núcleos.

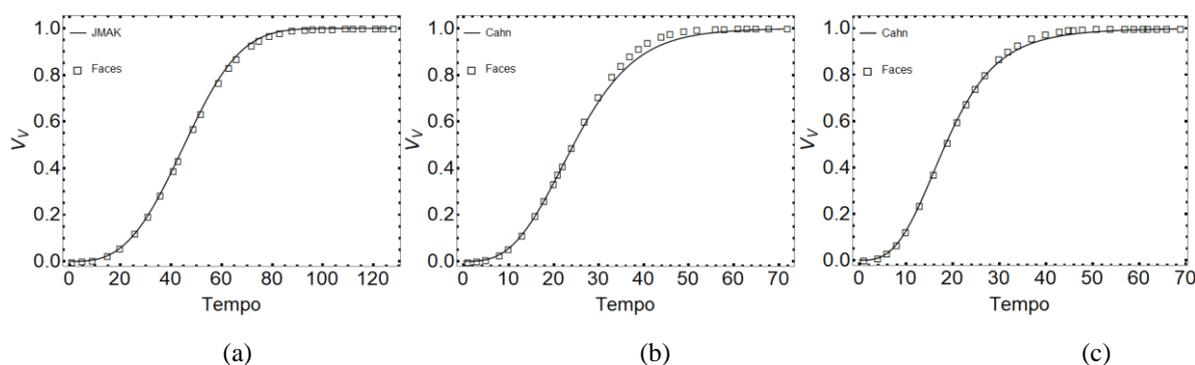


Figura 6 - Resultados médios das 50 simulações realizadas para reações nucleadas nas faces de uma tesselação de Poisson-Voronoi, para: (a)  $N=48,22$  (b)  $N=386,04$  e (c)  $N=974,20$ .

Fonte: Adaptado de (DOS SANTOS, D.G.S. (2022)[13].

Concluiu-se que com uma baixa quantidade de núcleos nas faces da tesselação, a simulação concorda com o modelo analítico de JMAK. No entanto, à medida que o número de núcleos foi aumentando, a simulação apresentou concordância com o modelo de Cahn, divergindo do encontrado no tópico anterior por Fonseca [11]. Sendo assim, destaca-se a importância da distribuição aleatória dos planos, visto que na rede de poliedros de Kelvin, os grãos têm a mesma forma e uma regularidade no arranjo dos planos.

### 3.7. REPRESENTAÇÃO DOS GRÃOS

Segundo Rios e Padilha [32], a maioria dos materiais usados na engenharia tem estrutura dos grãos policristalina, ou seja, são compostos por múltiplos cristais menores, chamados de "grãos". Cada grão é uma única estrutura cristalina com uma orientação específica de seus átomos. Esses grãos são geralmente poliédricos, o que significa que podem ter formas geométricas irregulares. A fronteira entre dois grãos adjacentes é chamada de "contorno de grão". Nessa região, ocorre uma transição na orientação cristalográfica dos átomos.

A presença de grãos com diferentes orientações cristalográficas e os contornos de grãos entre eles afetam as propriedades mecânicas dos materiais policristalinos. Por exemplo, os contornos de grãos podem ser locais de concentração de defeitos e podem afetar a resistência e a ductilidade do material. Portanto, entender a estrutura de grãos e os contornos de grãos é essencial para o projeto e a engenharia de materiais em aplicações práticas.

A nucleação de novas fases ou transformações em um material muitas vezes começa em locais onde a energia armazenada é maior. Esses locais de nucleação heterogênea podem incluir contornos de grãos e inclusões (partículas estranhas, como impurezas, que estão presentes no material). [33]. Eles podem ser introduzidos no material por meio de processos que envolvem temperaturas elevadas ou gradientes de deformação, como por exemplo, no processo de recristalização.

De fato, a estrutura dos metais é tridimensional e os grãos podem ser caracterizados de diferentes formas. Existe uma variedade de modelos desenvolvidos para representar estruturas reais, especialmente no contexto de materiais policristalinos. Cada um desses modelos tem suas próprias características e a escolha da forma de representação dependerá dos objetivos do estudo e da natureza da pesquisa e das questões específicas a serem abordadas. Aqui estão exemplos de trabalhos que utilizaram diferentes representações: Jäggle e Mittemeijer [22], usou uma matriz inicial para simulação de crescimento de grão através do modelo de Monte Carlo. Fonseca et al. [28], [30], representou os grãos por uma rede de poliedros de Kelvin. Outra forma de representação dos grãos é o das tesselações de Poisson-Voronoi [18], [34], [35],[13].

Na presente investigação foi escolhida uma matriz geradora elipsoidal oblata com diferentes razões de aspecto para representar os grãos deformados por um processo de laminação. Esse formato também já foi estudado por De Sá [12] e apresentado resultados preliminares, em sua tese de doutorado.

Um exemplo para a forma de grão elipsoidal é transformação da austenita em ferrita [36]. A Figura 7 demonstra o processo de deformação à quente da austenita em ferrita, sendo na Figura 7(a) a representação da austenita antes da deformação, na Figura 7(b) pode-se observar os grãos em formato alongado após submetido ao processo de deformação e na Figura 7(c), mostra o material totalmente recristalizado.

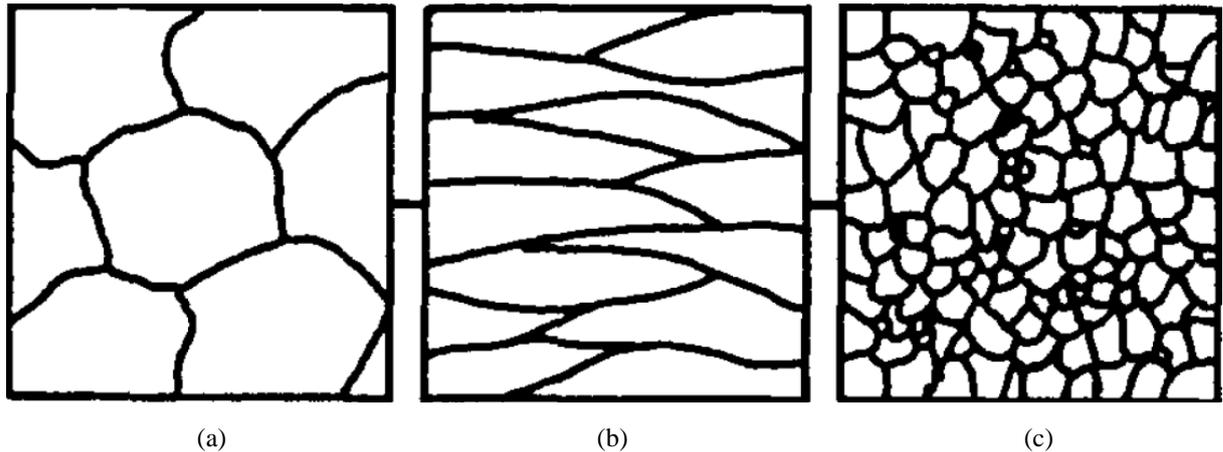


Figura 7– Esquema da transformação da austenita deformada à quente em ferrita (a) antes da deformação, (b) depois da deformação e (c) recristalizado.

Fonte: [36].

### 3.8. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Os parâmetros estereológicos são comumente usados para descrever as transformações por nucleação e crescimento em materiais. Esses parâmetros são essenciais para entender a evolução da microestrutura durante essas transformações e fornecem uma base quantitativa para o estudo, tais como: fração volumétrica,  $V_V$ , em relação ao tempo, área interfacial  $S_V$ , também em relação ao tempo, e entre as regiões transformadas e não transformadas, na qual é possível descrever o caminho microestrutural, (MPM), assim como o tamanho médio e distribuição dos tamanhos de grãos, número de faces dos grãos, curvatura das interfaces, entre outros[37]. Esses parâmetros estereológicos são especialmente úteis para descrever a evolução da microestrutura quando a nucleação ocorre de maneira bem distribuída e aleatória no espaço.

Entretanto, como já dito anteriormente na maioria das transformações, os núcleos podem estar posicionados em locais preferenciais, como nos contornos de grão tal como na decomposição da austenita [38-39].

Dessa forma, se faz necessário utilizar outro parâmetro estereológico pouco usual como a contiguidade, que será detalhada na seção 3.8.2.

### 3.8.1. Caminho Microestrutural

O caminho microestrutural, MPM, reproduz o caminho das transformações no espaço e é calculado medindo a densidade da área interfacial por unidade de volume,  $S_V$ , em função da fração volumétrica transformada,  $V_V$ . [29], [40].

Para a condição que leva em conta a nucleação por processo de ponto de Poisson homogêneo e saturação de sítios em 3D, Rios e Villa [19] verificaram que o caminho microestrutural pode ser determinado como mostra a Equação 10:

$$S_V^{\alpha\beta}(V_V) = (36\pi N_V)^{\frac{1}{3}} (1 - V_V) \left( \ln \frac{1}{1-V_V} \right)^{2/3} \quad (10)$$

### 3.8.2. Contiguidade

O cálculo da contiguidade é uma abordagem útil para quantificar a distribuição e a conectividade de fases em um material, especialmente quando a não aleatoriedade dos núcleos da transformação torna difícil modelá-los de forma analítica. A contiguidade é um parâmetro que descreve o grau de adjacência ou continuidade de uma fase em relação à mesma fase vizinha no material. Em outras palavras, mede quantos grãos da mesma fase estão próximos uns dos outros.

Segundo Vandermeer [29], a contiguidade é uma dependência entre a fração de área interfacial entre os grãos da nova fase nucleada por unidade de volume e a fração de área interfacial entre os grãos da nova fase e os grãos da fase matriz por unidade de volume. Para o caso 3D, a contiguidade é dada por:

$$C_\beta = \frac{2S_V^{\beta\beta}}{2S_V^{\beta\beta} + S_V^{\alpha\beta}} \quad (11)$$

Onde  $S_V^{\beta\beta}$  é a fração de área interfacial entre os grãos da nova fase nucleada por unidade de volume e  $S_V^{\alpha\beta}$ , a fração de área interfacial entre os grãos da nova fase e os grãos da fase matriz por unidade de volume.

Este parâmetro possibilita quantificar o efeito do *impingement* ocorrido pelo contato dos grãos dentro da matriz. Conforme Vandermeer [29], a contiguidade identifica os desvios da aleatoriedade da nucleação. Por exemplo, adotando a contiguidade medida para o processo de ponto de Poisson como modelo, ou seja, um processo nucleado de forma uniformemente aleatória: valores de contiguidade que ficam “acima” da curva obtida para Poisson sugerem a presença de um agrupamento dos núcleos em determinada região da matriz; por outro lado, valores que ficam “abaixo” apontam para uma distribuição uniformemente aleatória na matriz, isto é, existe um distanciamento diferente do observado para o processo de ponto de Poisson.

#### 4. METODOLOGIA

O presente capítulo aborda os materiais e métodos utilizados neste trabalho para simulação computacional e modelamento analítico, baseado na metodologia da Cinética Formal utilizada na literatura.

A linguagem computacional foi executada em *Fortran 2003*, compilado pelo *Microsoft Visual Studio 2012*® e paralelizado em Open MP. Para a visualização das microestruturas foi usado o programa *TecPlot 360*<sup>TM</sup> e os gráficos elaborados com o *Wolfram Mathematica 12*®.

Para o desenvolvimento desta investigação, as simulações foram realizadas em parceria com Centro de Computação de Ciência de Materiais, Instituto de Pesquisa de Materiais, da Universidade de Tohoku, para utilização do supercomputador MASAMUNE-IMR (Super sistema de computação para simulações de Multi-escala avançada do Instituto de Materiais de Pesquisa de Próxima Geração) para estudar o crescimento dos grãos em matrizes cúbicas 500x500x500. Esta foi escolhida devido a grande área de interface dos elipsoides, a fim de descrever esta área com maior precisão, o que requer maior poder computacional, justificando assim o uso do supercomputador. Cada dimensão da matriz foi considerada como tendo comprimento adimensional igual a 1 para que o domínio simulado seja efetivamente por unidade cúbica:  $[0,1]^3$ .

Simulou-se uma matriz cúbica de  $500^3$  células e a nucleação ocorreu por saturação de sítios. Para simular uma amostra infinita foram utilizadas condições de contorno periódicas para todas as direções da matriz cúbica. Os resultados e cálculos foram feitos com a média de 50 simulações, exceto as microestruturas.

A matriz inicial geradora é composta de elipsoides oblatos de razão de aspecto 2:2:1, 4:4:1, 8:8:1 e 16:16:1 e foi escolhida de modo a representar grãos deformados. A fim de realizar comparações, também foi utilizada matriz inicial esférica representada por poliedros de Poisson-Voronoi. A partir da matriz inicial, foi simulado o crescimento de uma nova fase nas suas interfaces.

#### **4.1. METODOLOGIA DA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL**

Para a elaboração do presente trabalho foi utilizado um código computacional elaborado no decorrer dos trabalhos no Núcleo de Modelamento Microestrutural (NMM) [28-30].

O código original sofreu modificações ao longo dos trabalhos desenvolvidos até chegar ao modelo atual. Primeiramente, a linguagem computacional utilizada para simulação de reações com nucleação e crescimento em 3D, teve como referência o crescimento do modelo Autômato Celular. No entanto, com o prosseguimento do trabalho “Simulação Computacional da Microestrutura das Transformações por Nucleação e Crescimento” [26], foi desenvolvido nesse código inicial o parâmetro de crescimento Cone Causal. Para simular os fenômenos de nucleação e crescimento foi utilizado a metodologia do Cone Causal.

Foi considerado a nucleação por saturação de sítios, isto é, todos os locais disponíveis para a nucleação serão ocupados no instante inicial. Condições de contorno periódicas foram adotadas, de tal modo a emular uma amostra “infinita”, ou seja, um grão em crescimento, ao tocar uma das extremidades da matriz, continua a crescer a partir da extremidade oposta.

No atual trabalho, o código inicial foi aprimorado ao decorrer do desenvolvimento desta investigação e a principal mudança foi na identificação da área interfacial entre os grãos, objetivando uma simulação mais próxima possível da realidade e resultando em um maior afinamento com os modelos analíticos. A Figura 8, demonstra o fluxograma esquemático do algoritmo desenvolvido.



Figura 8- Fluxograma esquemático do algoritmo desenvolvido

Fonte: Autora

A primeira etapa para a simulação do código foi a entrada de dados, determinando os parâmetros para compilação do programa, como: o tamanho da matriz, a quantidade de núcleos da matriz, a razão de aspecto, tipo de nucleação (Aleatória e Interfaces), a regra de transição (Cone Causal) e a fração volumétrica de transformação.

Em continuidade a simulação, tem-se a formação da matriz inicial geradora, salva no computador, para posterior utilização na localização dos núcleos iniciais. Concluída a etapa de formação da matriz acontece a nucleação, ou seja, o surgimento dos núcleos da fase produto, através de saturação de sítios. Esta nucleação acontece segundo um processo de ponto de Poisson homogêneo. Subsequentemente realiza-se o crescimento dos grãos da nova fase, utilizando-se do método do cone causal, até que a matriz esteja completamente transformada.

De posse da matriz transformada, obtém-se a matriz geradora elipsoidal, que é submetida ao código computacional para identificação dos contornos de grão. Essas interfaces são alocadas na memória do computador gerando uma matriz de contornos que é utilizada como sítio de nucleação. Posteriormente é realizado o processo de crescimento esférico dos núcleos através do cone causal até a evolução completa dos grãos atingindo todo o volume da matriz.

Por fim, tem-se a saída dos dados utilizados para gerar nossas comparações, tais como: fração volumétrica transformada,  $V_V$ , área interfacial por unidade de volume,  $S_V$ , caminho microestrutural e contiguidade. Com todos os parâmetros gerados é possível plotar microestruturas em 3D, entre outros.

### 4.1.1. Método do Cone Causal

Neste trabalho, decidiu-se utilizar a teoria do cone causal [26] para a simulação do crescimento das regiões transformadas. Na Figura 9, pode-se observar a representação do cone causal em 3D.

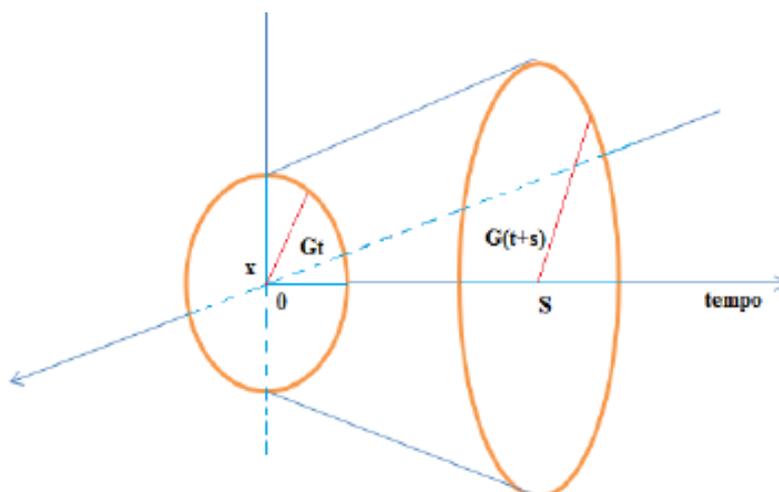


Figura 9 - Representação em três dimensões do cone causal.

Fonte: [24]

De uma forma sucinta, neste método, para existir a transformação de qualquer ponto na matriz, é preciso que ao menos um núcleo esteja no interior da esfera de raio  $R$ , alocada em um ponto da matriz. À proporção que acontecem iterações do programa no decorrer do tempo, o raio  $R$  aumenta de um núcleo em relação a outro qualquer. Sendo assim, a probabilidade da existência de núcleos nesta região, aumenta. A transformação acontece então, de modo que o núcleo esteja contido na esfera, isto é, a distância entre o núcleo e a esfera for menor que zero. O programa analisa cada interação a fim de identificar quais os núcleos serão transformados.

Na Figura 10, temos uma representação hipotética do modelo, considerando-se o ponto (1.1), como referência para analisar a iteração. Observa-se que em (a), (b) e (c), nos tempos 1, 2 e 3, respectivamente não temos núcleo transformado dentro da circunferência, sendo assim o ponto continua não transformado. Já em (d) no tempo 4, com o aumento do raio, ocorre a captação de um núcleo, acontecendo assim a transformação.

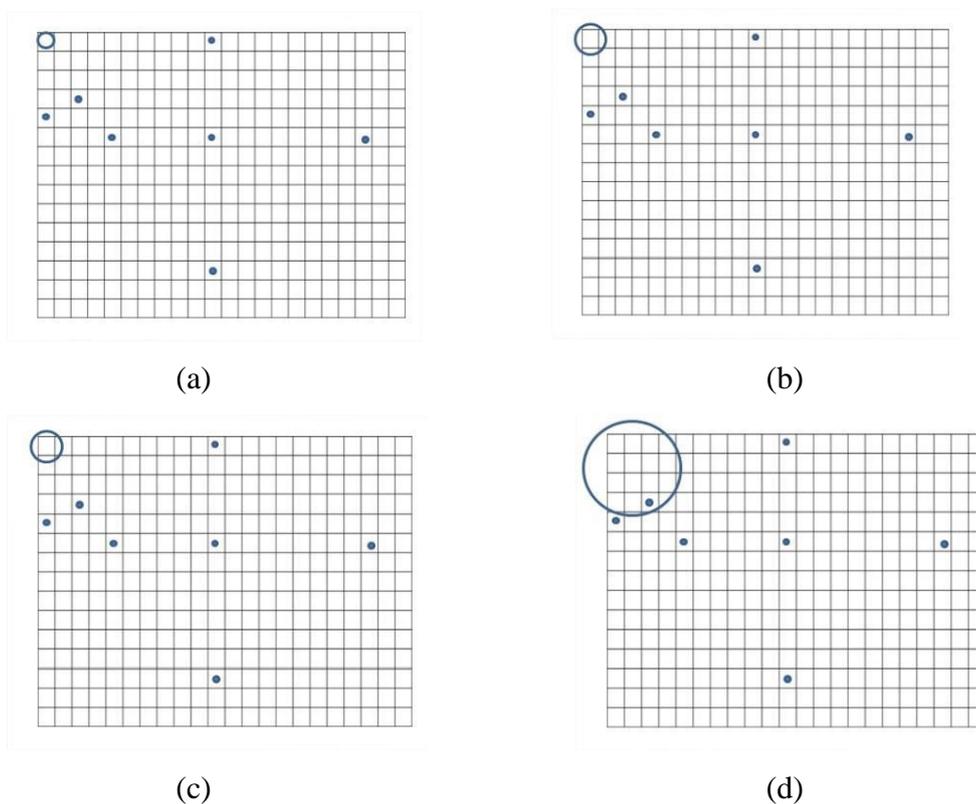


Figura 10 - Representação esquemática em 2D da teoria do cone causal: (a) tempo igual a 1, (b) tempo igual a 2, (c) tempo igual a 3, (d) tempo igual a 4, onde ocorre a transformação da célula que é o ponto centro da circunferência.

Fonte: [27].

#### 4.1.2. Condições de Contorno Periódicas

Condições de contorno periódicas foram adotadas, de tal modo a emular que a matriz formada seja infinita. A Figura 11 mostra esquematicamente as condições utilizadas.

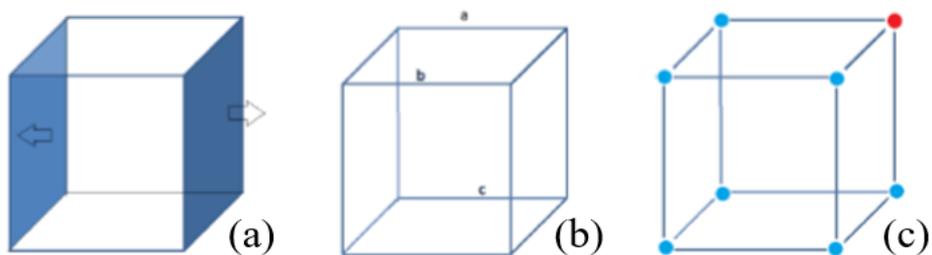


Figura 11 - Representação esquemática das condições de contorno. (a) face, (b) aresta, (c) vértice.

Fonte: [24].

Como pode-se observar na Figura 11 (a), um núcleo quando atinge uma face continua crescendo na face contrária. Já no crescimento nas arestas, em (b), quando um núcleo atinge a

aresta “a”, ele segue crescendo nas arestas “b” e “c”. Por fim, como mostrado em (c), quando um núcleo atinge um vértice, o crescimento continua em todos os outros vértices com a evolução do tempo [24].

#### **4.1.3. Matriz Geradora Elipsoidal**

Com a intenção de caracterizar os grãos deformados, a matriz inicial geradora foi formada por elipsoides oblatos com as consecutivas razões de aspecto: 2:2:1, 4:4:1, 8:8:1 e 16:16:1 e os grãos equiaxiais representados pela matriz de Poisson-Voronoi (razão de aspecto 1:1:1), também foram estudados para comparações.

O número de núcleos das matrizes iniciais foi mantido igual a 128 para todos os casos.

Após a total transformação da matriz inicial, a simulação foi exposta a uma rotina para identificar os contornos de grãos, para início da segunda etapa da simulação de nucleação e crescimento.

Para obtenção dos grãos alongados foi proposto a inserção de um fator de alongamento com o mesmo valor em dois eixos. O objetivo foi obter grãos achatados semelhantes aos grãos que sofrem o processo de laminação, “grãos panqueca”. Um exemplo desta situação é austenita laminada à quente e, posteriormente, transformada em ferrita [36].

Com esta linha de raciocínio para conseguir grãos elipsoidais, a geometria do grão simulado passou de esférico para elipsoidal com o intuito da microestrutura reproduzida se aproximar com uma microestrutura real deformada.

O valor utilizado no fator de alongamento foi 0,5. Verificou-se que alterando o cálculo do raio do Cone Causal na direção y, acrescentado um parâmetro ajustável variando de 0,0 a 1,0. Observou-se que ao ajustar o parâmetro para 0,0 obtêm-se grãos totalmente lineares nas direções x e y.

#### **4.1.4. Identificação das Interfaces**

Inicialmente, os núcleos são distribuídos na matriz com valores específicos atribuídos as células individuais. Sendo assim, com base na matriz inicial gerada é possível fazer uma varredura para determinação das interfaces, pois a simulação realiza uma varredura da matriz para verificar se houve alterações nos valores atribuídos a cada célula. Quando uma alteração é detectada, isso indica uma interface entre grãos distintos. As células onde ocorrem as mudanças nos valores numéricos são identificadas como posições de contorno de grão.

As informações sobre as posições de contorno de grão são armazenadas em uma matriz separada, chamada matriz de contornos, que é usada para nucleação e crescimento da nova fase nas interfaces.

As simulações tiveram seus números de núcleos da nova fase variados conforme os parâmetros apresentados na seção 4.1.5.

#### 4.1.5. Descrição dos Parâmetros da Simulação

Na Tabela 1, pode-se encontrar a área interfacial da matriz transformada com a região transformada, que foi calculada em uma subrotina e utilizada como parâmetro de entrada para todas as simulações.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados para simulação computacional para cada razão de aspecto

<b>1:1:1</b>	<b>2:2:1</b>	<b>4:4:1</b>	<b>8:8:1</b>	<b>16:16:1</b>
<b>0,0669867</b>	0,0694051	0,0773308	0,0922141	0,1179547

Fonte: Autora

Para a obtenção dos resultados que são desmonstrados na seção 5.1, com o objetivo de estudar o efeito do número de núcleos para cada forma, foram definidas as seguintes quantidades de número de núcleos a serem nucleados nas interfaces:  $N=100$ ,  $N=500$ ,  $N=1500$ ,  $N=3000$  e  $N=6000$ . Para fins comparativos, para cada  $N$ , temos como dado de saída o  $N_A$ , conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de saída da simulação computacional variando a quantidade de núcleos

$N/N_A$	<b>1:1:1</b>	<b>2:2:1</b>	<b>4:4:1</b>	<b>8:8:1</b>	<b>16:16:1</b>
<b>100</b>	0,000012	0,000011	0,000010	0,000009	0,000007
<b>500</b>	0,00006	0,00006	0,00005	0,00004	0,00003
<b>1500</b>	0,00018	0,00017	0,00016	0,00013	0,00010
<b>3000</b>	0,00036	0,00035	0,00031	0,00026	0,00020
<b>6000</b>	0,00072	0,00069	0,00062	0,00052	0,00041

Fonte: Autora

Para os resultados apresentados na seção 5.2, foi utilizado os valores de  $N_A$  presentes na Tabela 2 para o Poliedro de Voronoi (1:1:1) como constante para toda as formas. Visto que quanto maior a razão de aspecto, maior a área, o objetivo aqui foi igualar o  $N_A$  para que

possamos comparar corretamente cada forma. Sendo assim, nas Tabela 3 - 7, encontramos as quantidades de número de núcleos para cada razão de aspecto, utilizados como parâmetros de entrada para a simulação computacional.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados para simulação computacional mantendo a quantidade de número de núcleos por unidade de área como 0,000012.

$N_A = 0,000012$	<b>1:1:1</b>	<b>2:2:1</b>	<b>4:4:1</b>	<b>8:8:1</b>	<b>16:16:1</b>
<b>Núm. de Nuc.</b>	100	105	113	136	174

Fonte: Autora

Tabela 4 - Parâmetros utilizados para simulação computacional mantendo a quantidade de número de núcleos por unidade de área como 0,00006.

$N_A = 0,00006$	<b>1:1:1</b>	<b>2:2:1</b>	<b>4:4:1</b>	<b>8:8:1</b>	<b>16:16:1</b>
<b>Núm. de Nuc.</b>	500	526	567	681	870

Fonte: Autora

Tabela 5 - Parâmetros utilizados para simulação computacional mantendo a quantidade de número de núcleos por unidade de área como 0,00018.

$N_A = 0,00018$	<b>1:1:1</b>	<b>2:2:1</b>	<b>4:4:1</b>	<b>8:8:1</b>	<b>16:16:1</b>
<b>Núm. de Nuc.</b>	1500	1579	1701	2043	2610

Fonte: Autora

Tabela 6 - Parâmetros utilizados para simulação computacional mantendo a quantidade de número de núcleos por unidade de área como 0,00036.

$N_A = 0,00036$	<b>1:1:1</b>	<b>2:2:1</b>	<b>4:4:1</b>	<b>8:8:1</b>	<b>16:16:1</b>
<b>Núm. de Nuc.</b>	3000	3159	3402	4086	5220

Fonte: Autora

Tabela 7 - Parâmetros utilizados para simulação computacional mantendo a quantidade de número de núcleos por unidade de área como 0,00072.

$N_A = 0,00072$	<b>1:1:1</b>	<b>2:2:1</b>	<b>4:4:1</b>	<b>8:8:1</b>
<b>Núm. de Nuc.</b>	6000	6318	6804	8172

Fonte: Autora

#### 4.1.6. Fator de Correção para $S_V$ Simulado

De acordo com a definição analítica do Cone Causal em 3D, exposto por Alves [26][41], constatou-se que há uma equivalência entre o volume de uma forma geométrica e o volume simulado através do Cone Causal, se aproximando de uma esfera perfeita. No entanto, essa equivalência não se aplica à área interfacial simulada, pois a matriz de simulação é composta por células cúbicas e, ao criar formas geométricas simuladas nesse ambiente, o empilhamento dessas células resulta em uma superfície irregular para a forma geométrica simulada. Devido a essa irregularidade na superfície, a área superficial da forma geométrica simulada é maior do que a área superficial de uma forma geométrica analítica. Para neutralizar esses efeitos, Alves [41] sugeriu a utilização de um fator de correção  $C = 1,5$  para o  $S_V$ , considerando o crescimento de um único grão na matriz. Esse fator foi empregado neste trabalho para as simulações realizadas, visto que nas interfaces o crescimento foi esférico. A utilização deste fator apresentou boa concordância entre os resultados simulados e analíticos.

Para a fração volumétrica transformada ( $V_V$ ), não tem necessidade de utilização deste fator, pois como citado anteriormente, o volume dado pelo método do Cone Causal pode se aproximar do volume da forma esférica.

## **5. RESULTADOS**

Neste capítulo serão apresentados os resultados gerados ao longo do desenvolvimento desta investigação, através das simulações computacionais.

Na seção 5.1. são exibidas as simulações variando o número de núcleos e na seção 5.2, as simulações mantendo constante o número de núcleos por unidade de área.

Para todos os casos, foram plotados a cinética de transformação dada pelo gráfico de  $V_V$  versus Tempo, o avanço das interfaces em função do tempo alcançado através do gráfico de  $S_V$  versus Tempo, o caminho microestrutural representado pelo gráfico de  $S_V$  versus  $V_V$  e por fim, a análise da interferência da organização espacial dos núcleos dada pelo gráfico de Contiguidade versus  $V_V$ .

Os resultados obtidos das simulações computacionais estão representados pela forma geométrica quadrada e foram comparados com as equações analíticas de JMAK e Cahn, simbolizados pela linha pontilhada e pela linha sólida, respectivamente.

As discussões referentes aos resultados demonstrados aqui, são exploradas na seção 6.

### **5.1. EFEITO DO NÚMERO DE NÚCLEOS NAS FACES DE UMA MESMA REDE ELIPSOIDAL**

Nesta seção, partindo da matriz inicial de redes elipsoidais oblatas com razão de aspecto: 2:2:1, 4:4:1, 8:8:1 e 16:16:1 e Poliedro de Voronoi (1:1:1), através do processo de ponto de

Poisson homogêneo, foi identificado os contornos de grãos e posteriormente, simulado o crescimento esférico de uma nova fase nucleada nessas interfaces, variando as quantidades de núcleos (100, 500, 1500, 3000 e 6000), conforme os parâmetros apresentados na seção 4.1.5.

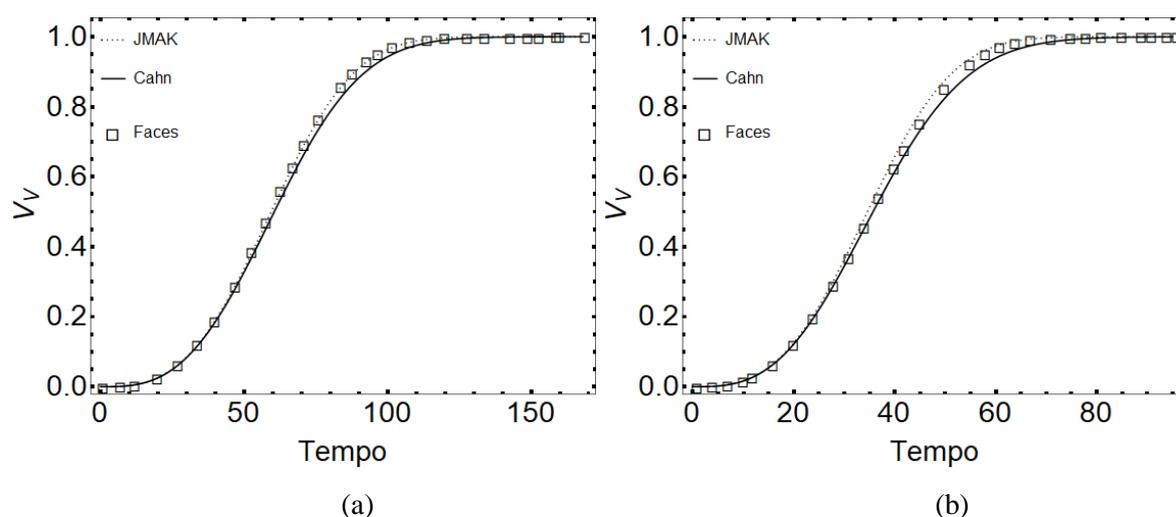
O objetivo aqui é comparar a influência do número de núcleos para cada razão de aspecto simulado computacionalmente com os modelos analíticos, para entender suas características e diferenças.

Nota-se que no decorrer dos resultados a seguir apresentados, que a quantidade de núcleos exerceu grande atuação no desempenho das curvas e no tempo da transformação.

### 5.1.1. Simulação Computacional para Poliedro de Voronoi (1:1:1)

A Figura 12 apresenta a fração volumétrica versus tempo para transformações da matriz com crescimento esférico nas interfaces de poliedros de Voronoi para diferentes quantidades de núcleos.

Pode-se observar que para uma menor quantidade de núcleos, as curvas analíticas de JMAK e Cahn se aproximam uma da outra e a simulação coincide com o modelo de JMAK. À medida que aumentamos a quantidade de núcleos, a simulação computacional se afasta de JMAK e corrobora com o modelo de Cahn. Verifica-se também que para a máxima quantidade de núcleos estudada, a simulação ultrapassa levemente a curva de Cahn.



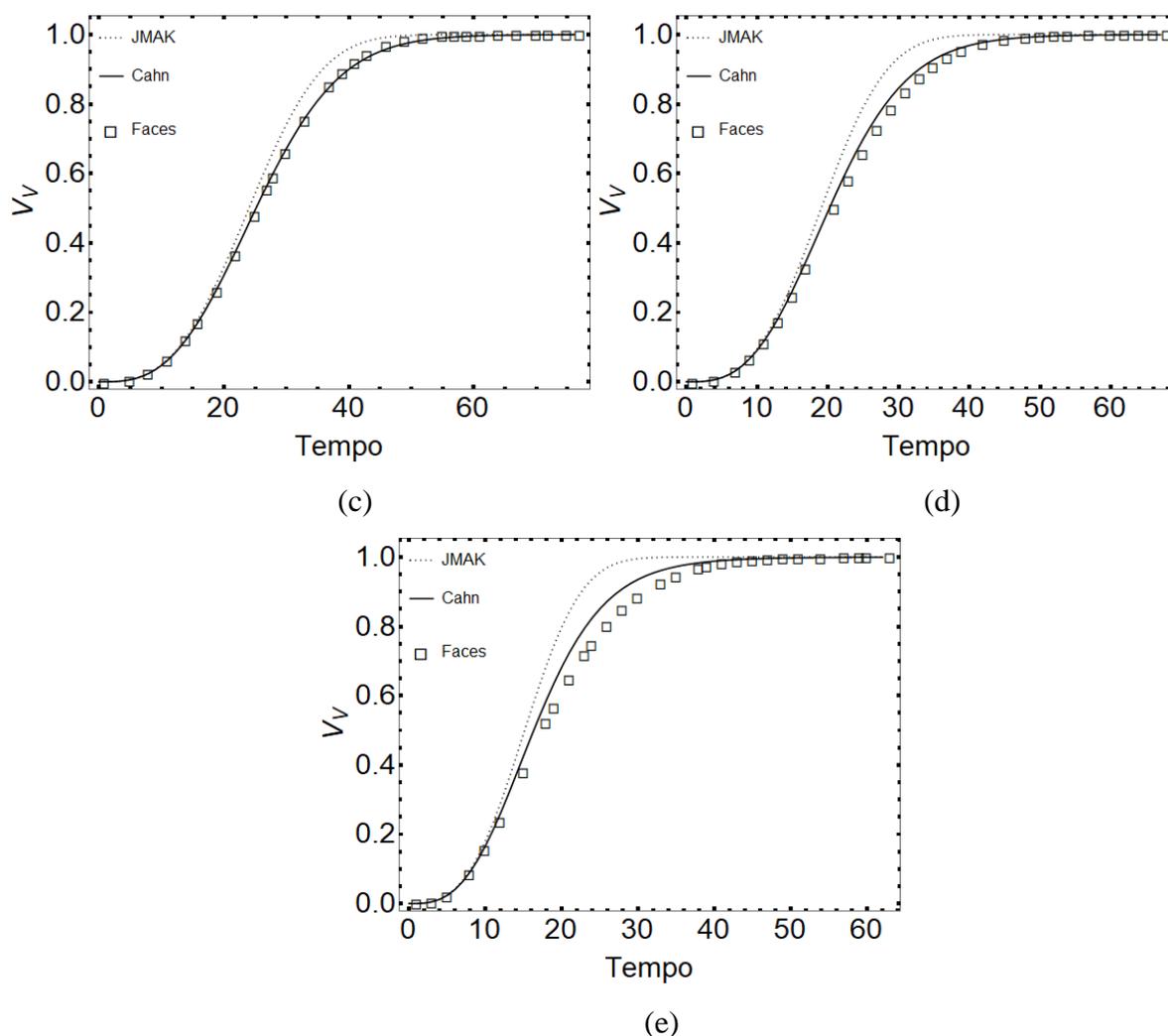


Figura 12– Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface de rede de poliedro de Voronoi (1:1:1) com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

Fonte: Autora

Na Figura 13, temos o avanço da interface em relação ao tempo, para diferentes quantidades de núcleo. Nota-se que as curvas refletem a mesma tendência observada para a fração volumétrica, para uma pequena quantidade de núcleo a simulação apresenta acordo com JMAK e para maiores quantidades, com o modelo de Cahn e pode-se verificar o início e o ponto máximo do *impingement* entre os grãos.

A evolução da transformação mostra que o modelo de JMAK tem-se um  $S_V$  versus tempo maior, quando comparado com Cahn.

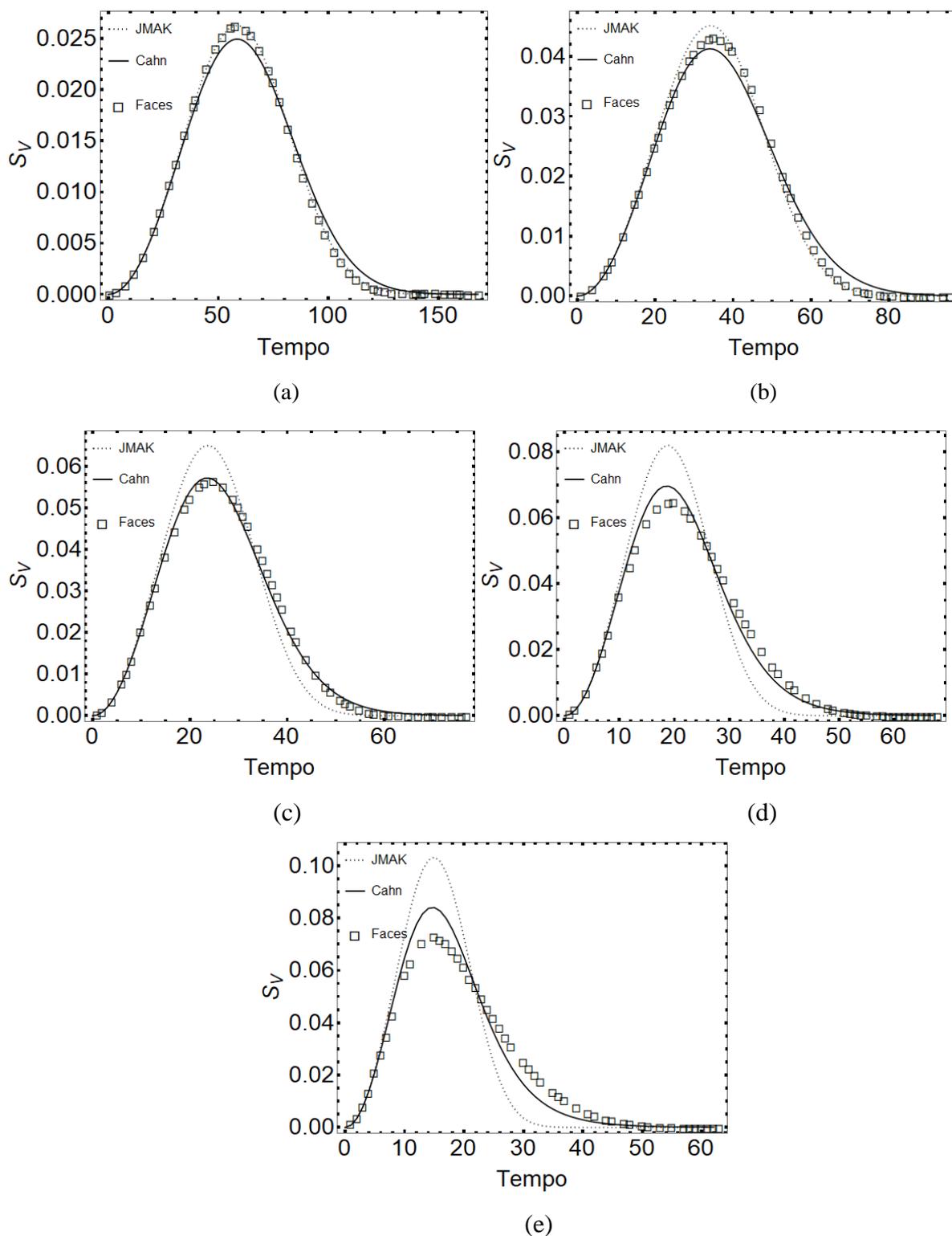


Figura 13–  $S_V$  versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface de rede de poliedro de Voronoi (1:1:1) com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

Fonte: Autora

A Figura 14 plota a relação entre a área interfacial das regiões transformadas e não transformadas, para as diferentes quantidades de núcleo. Observa-se a mesma tendência apresentada nas curvas anteriores.

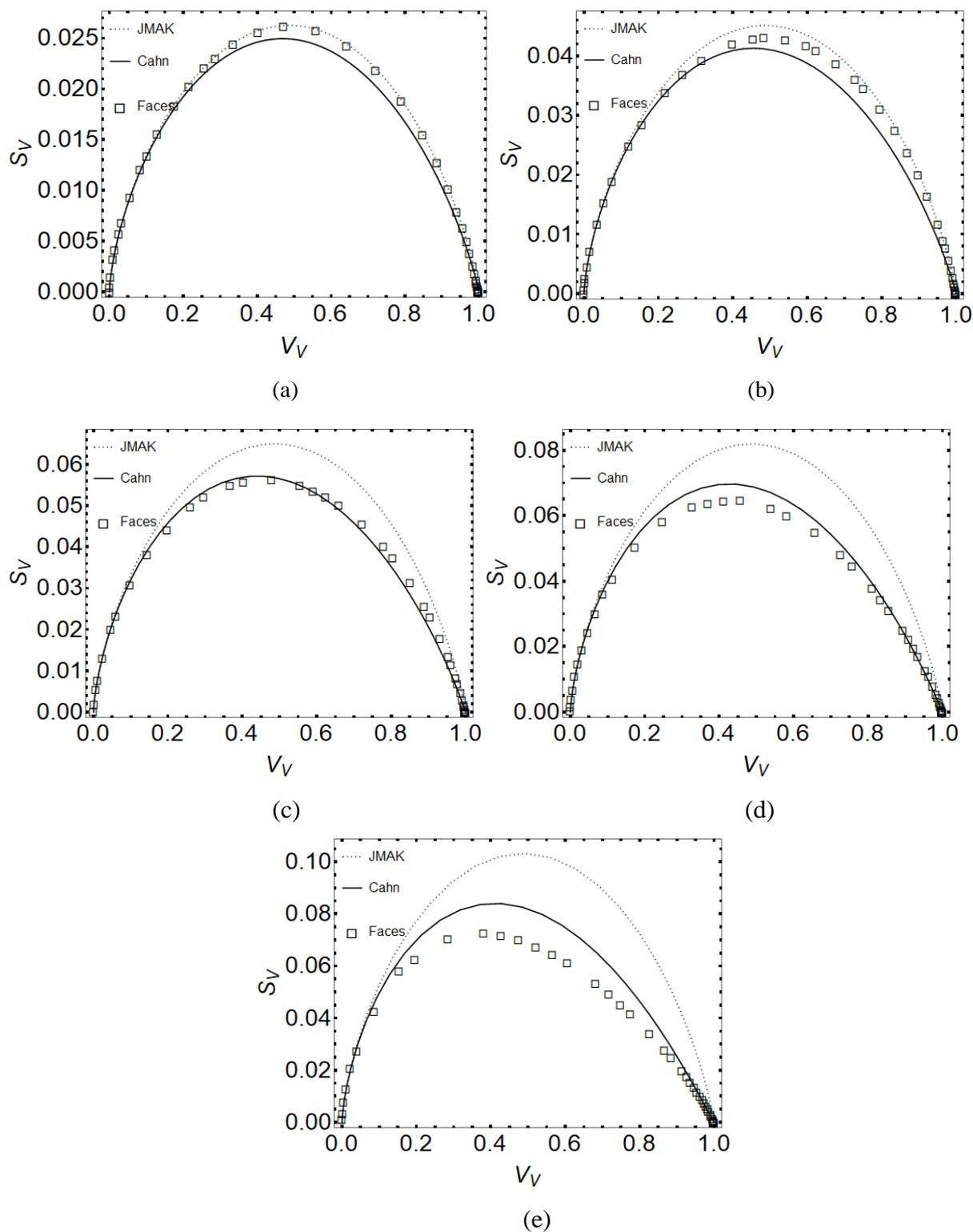
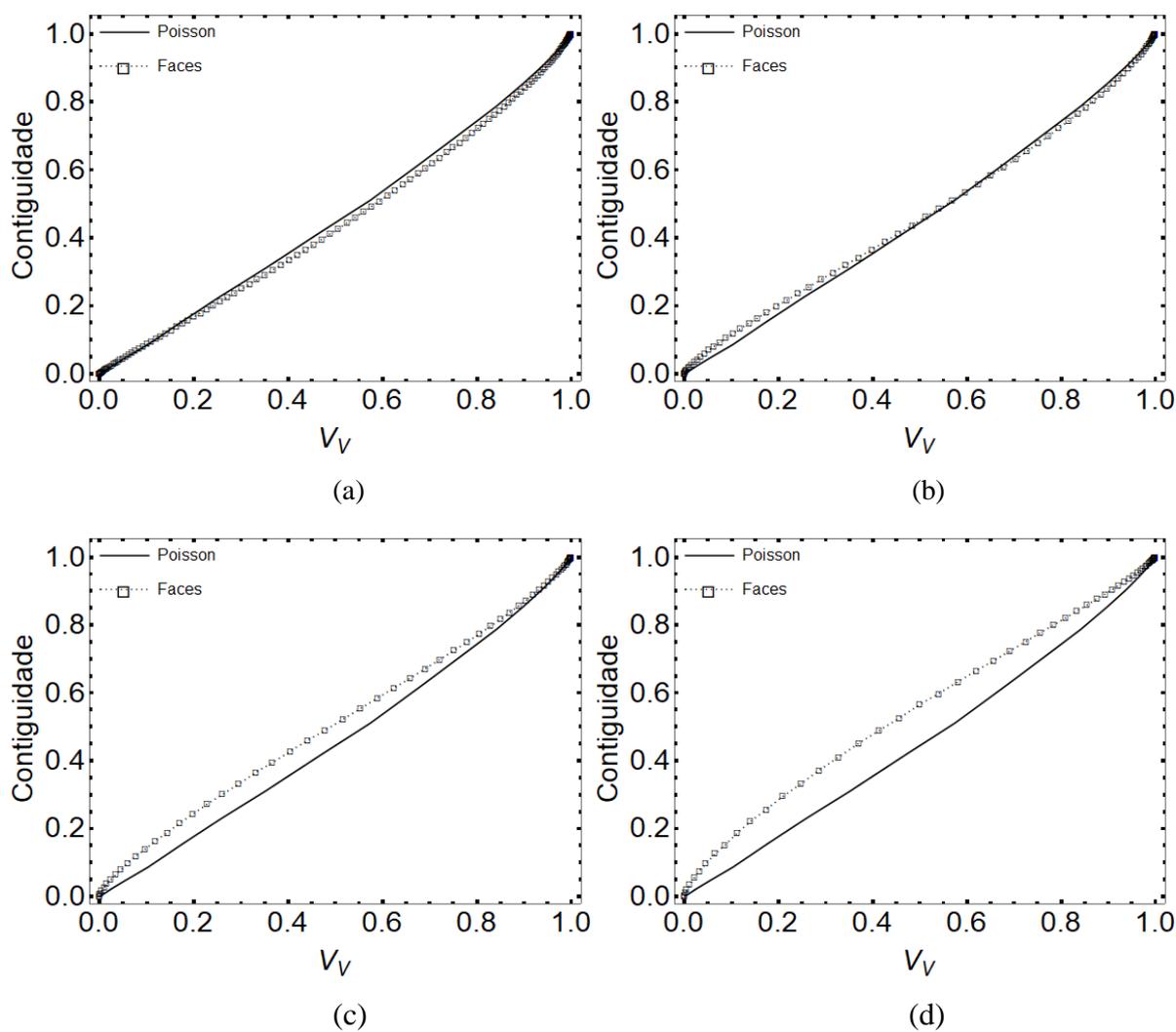


Figura 14 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico na interface de rede de poliedro de Voronoi (1:1:1) com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

Fonte: Autora

A Figura 15 mostra a contiguidade em relação a fração volumétrica, para as diferentes quantidades de núcleos. A análise dessa curva possibilita verificarmos a mudança da característica do arranjo dos núcleos no decorrer da nucleação das fases transformadas. A linha sólida reflete a nucleação conforme um processo de ponto de Poisson homogêneo.

Constatamos que com poucos núcleos a simulação está abaixo da linha de Poisson, indicando assim uma aleatoriedade da nucleação. Ao passo que, aumentando a quantidade de núcleos, a simulação fica acima da curva de Poisson, indicando um agrupamento dos núcleos.



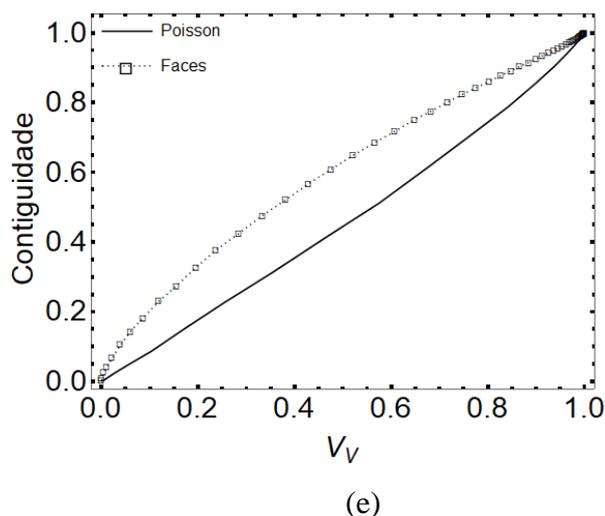


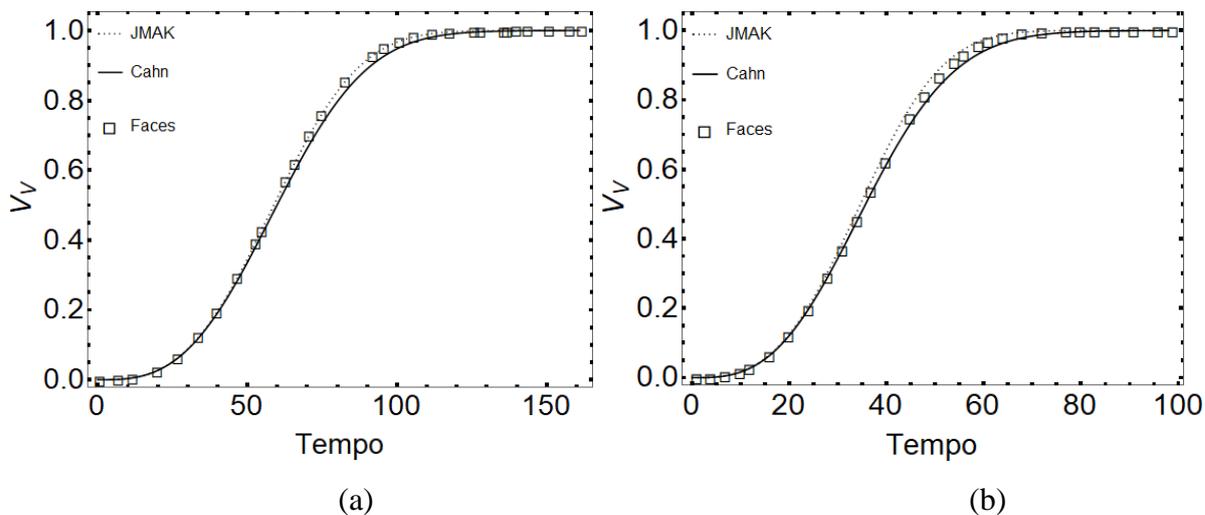
Figura 15 - Contiguidade versus  $V_V$  da matriz com crescimento esférico na interface de rede de poliedro de Voronoi (1:1:1) com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

Fonte: Autora

### 5.1.2. Simulação Computacional para Elipsoide com Razão de Aspecto 2:2:1

A Figura 16 apresenta a fração volumétrica versus tempo para transformações da matriz com crescimento esférico nas interfaces de um elipsoide com razão de aspecto 2:2:1, para diferentes quantidades de núcleos.

Assim como observado no item 5.1.1., para uma menor quantidade de núcleos a simulação coincide com JMAK e para uma maior quantidade de núcleos, corrobora com o modelo de Cahn.



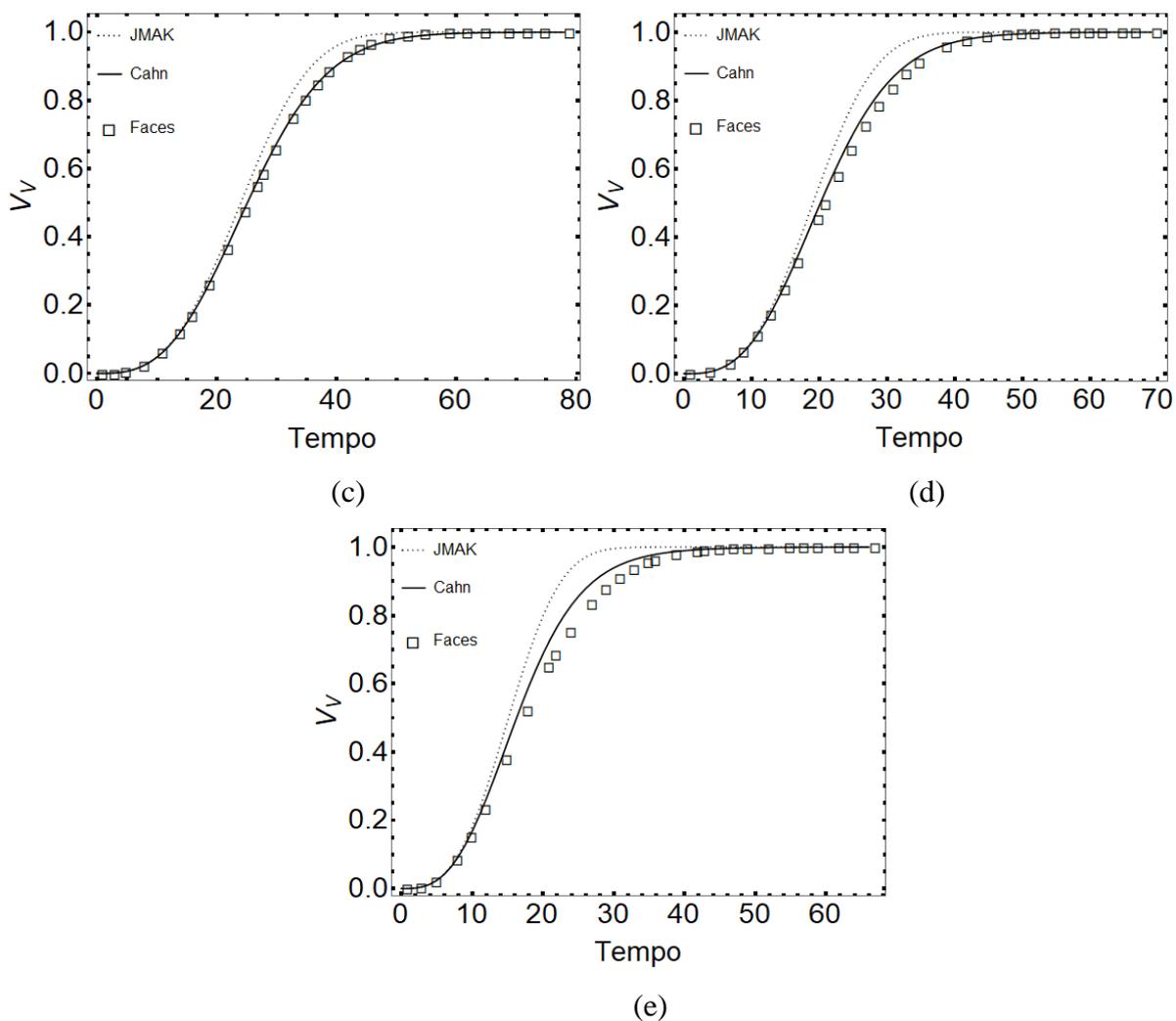


Figura 16 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 2:2:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

Fonte: Autora

Na Figura 17, temos o avanço da interface em relação ao tempo, para diferentes quantidades de núcleo.

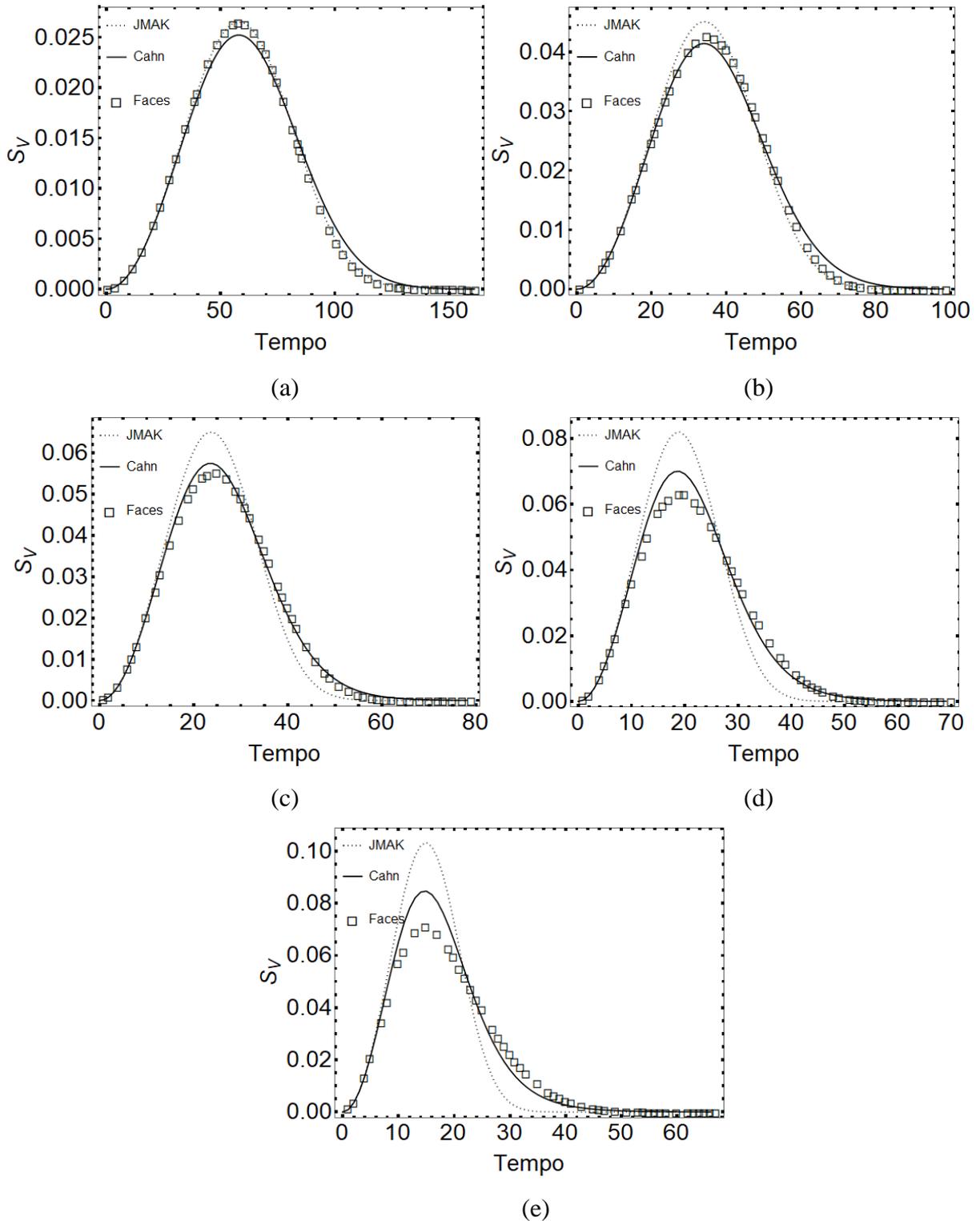


Figura 17 –  $S_V$  versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 2:2:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

Fonte: Autora

A Figura 18 plota a relação entre a área interfacial das regiões transformadas e não transformadas, para as diferentes quantidades de núcleo.

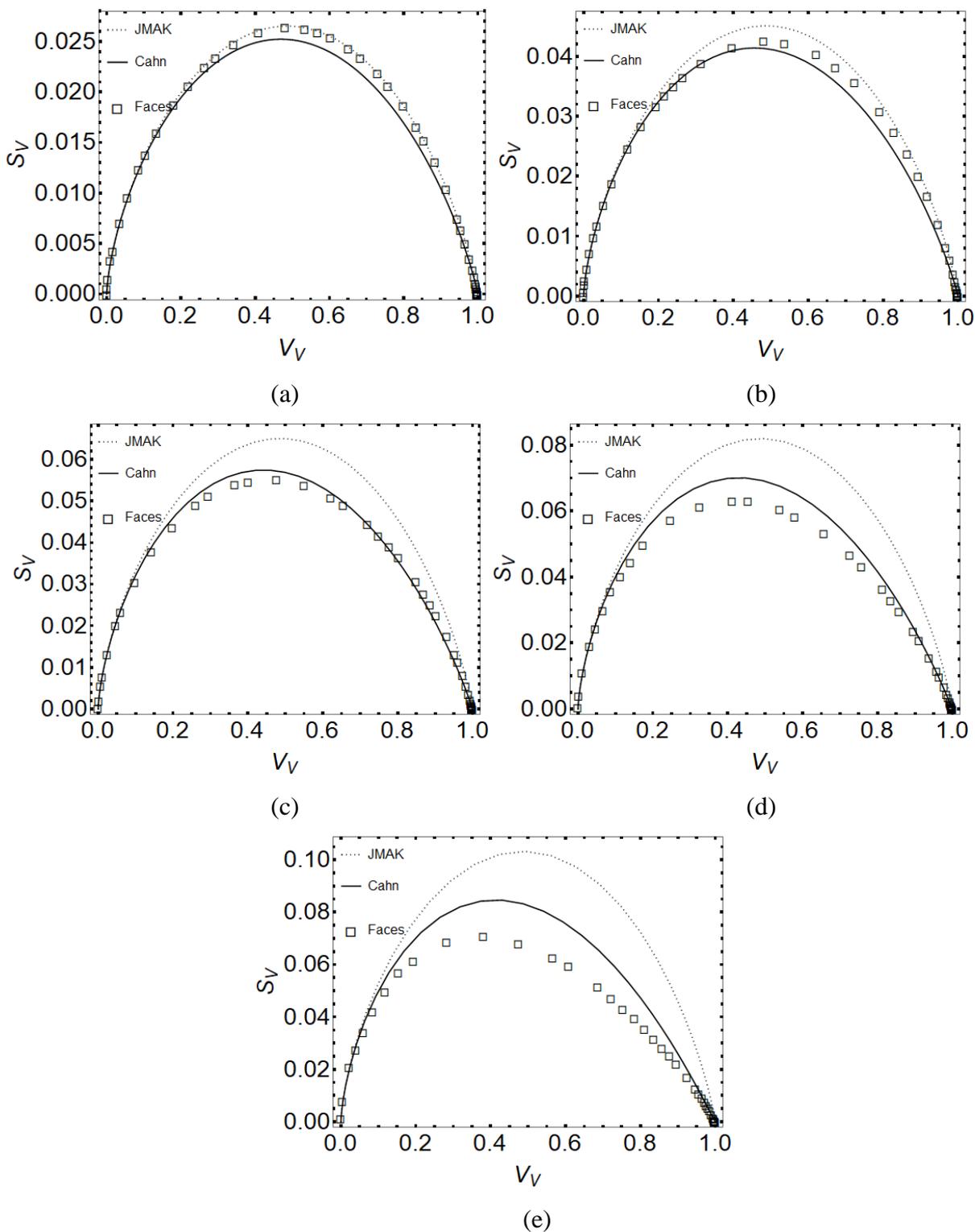
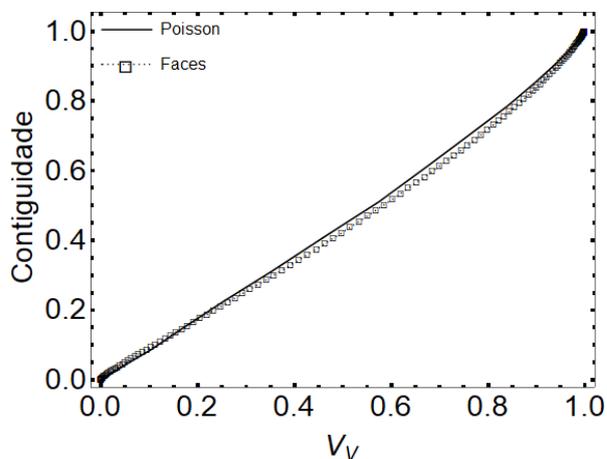


Figura 18 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 2:2:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

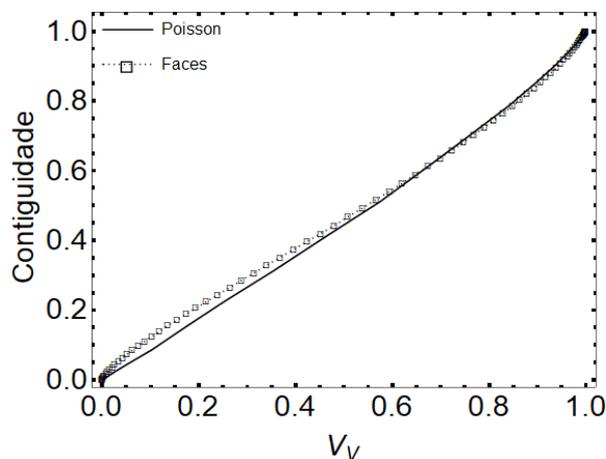
Fonte: Autora

A Figura 19 mostra a contiguidade em relação a fração volumétrica, para as diferentes quantidades de núcleos.

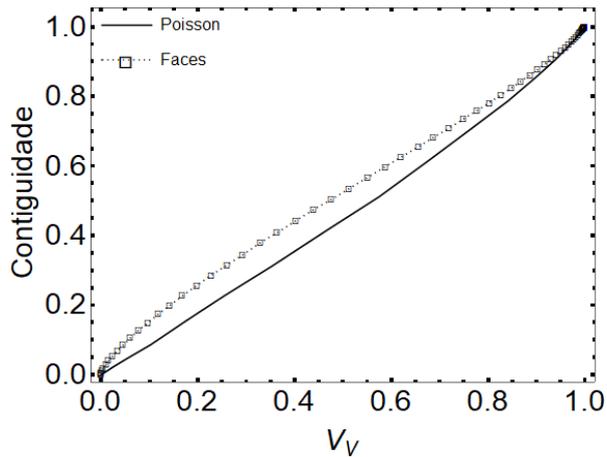
Assim como identificado na seção anterior para Poliedro de Voronoi, para elipsóides de razão de aspecto 2:2:1, identificamos uma distribuição uniformemente aleatória para simulações com poucos núcleos e nucleação em “clusters” para maiores números de núcleos.



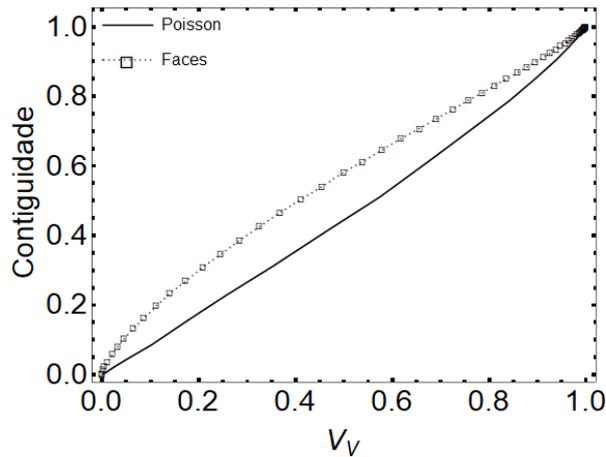
(a)



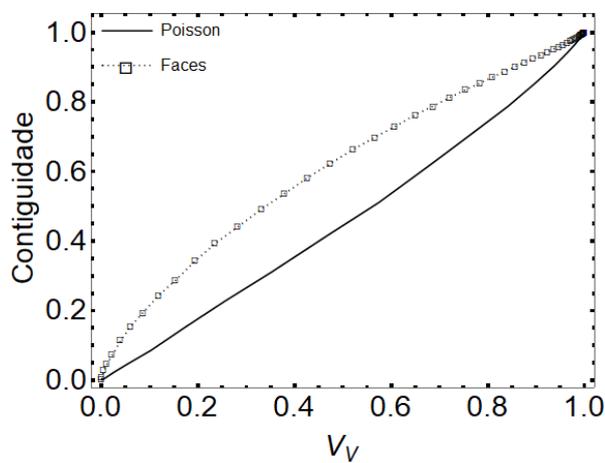
(b)



(c)



(d)



(e)

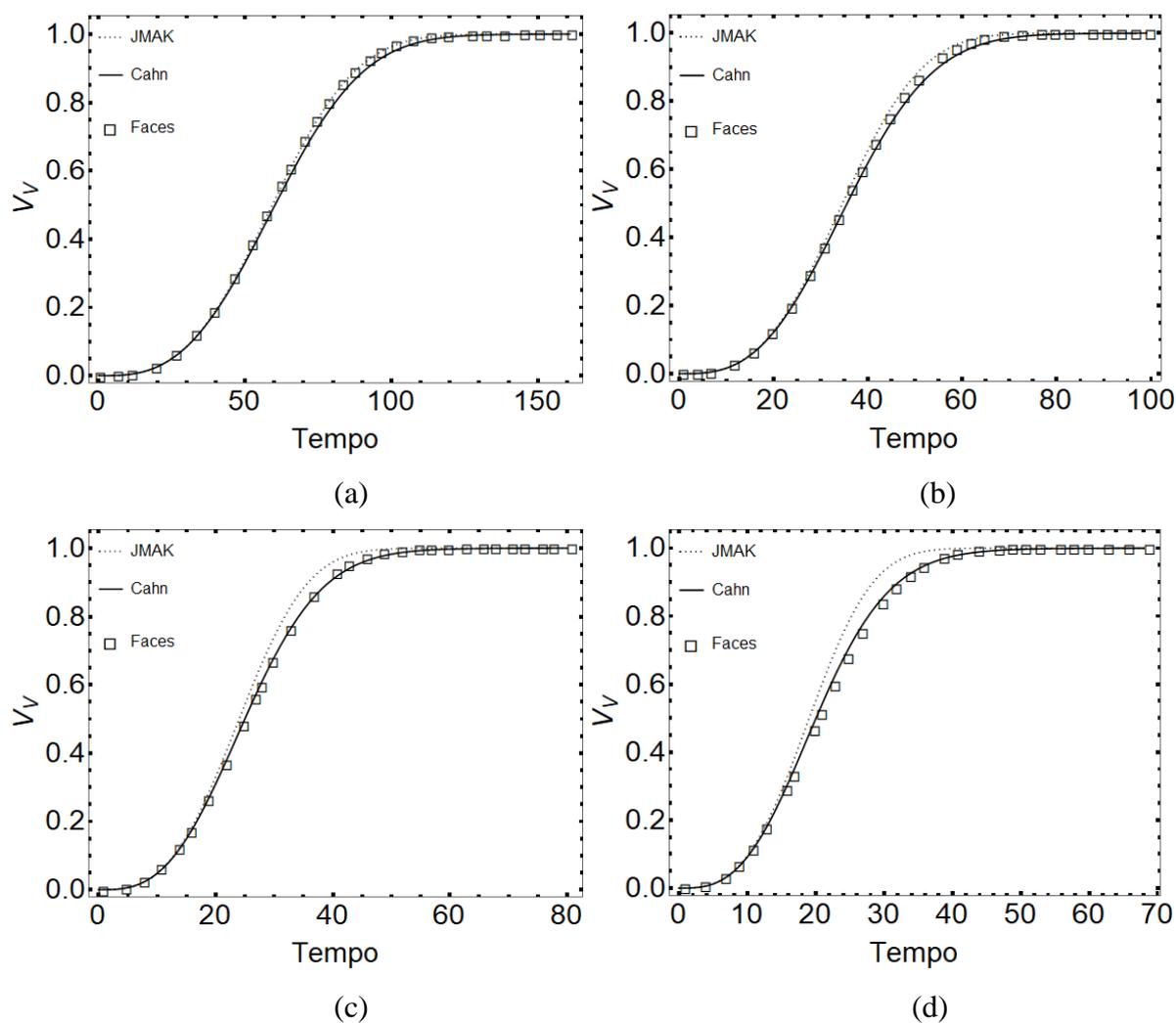
Figura 19 – Contiguidade versus  $V_V$  da matriz com crescimento esférico na interface de elipsoide 2:2:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

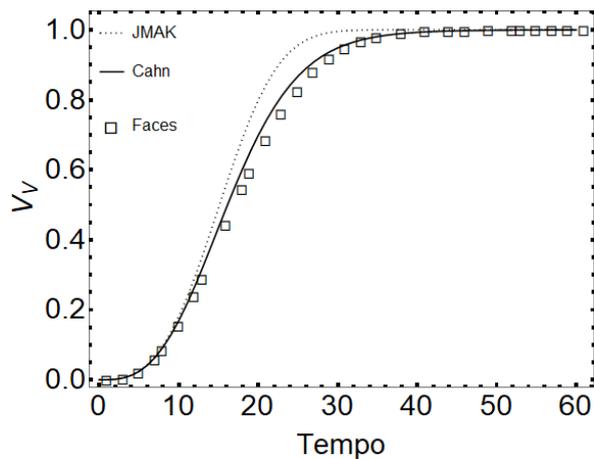
Fonte: Autora

### 5.1.3. Simulação Computacional para Elipsoide com Razão de Aspecto 4:4:1

A Figura 20 apresenta a fração volumétrica versus tempo para transformações da matriz com crescimento esférico nas interfaces de um elipsoide com razão de aspecto 4:4:1, para diferentes quantidades de núcleos.

Pode-se verificar que para poucos núcleos as curvas analíticas de JMAK e Cahn estão muito próximas uma da outra e a simulação está exatamente sobre JMAK. Aumentando o número de núcleos, a simulação vai se distanciando de JMAK e se aproximando de Cahn.



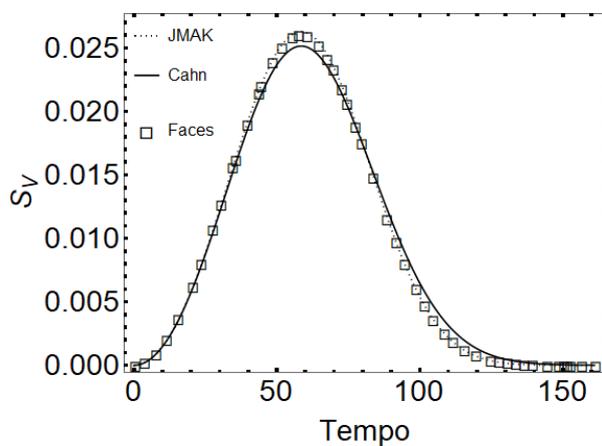


(e)

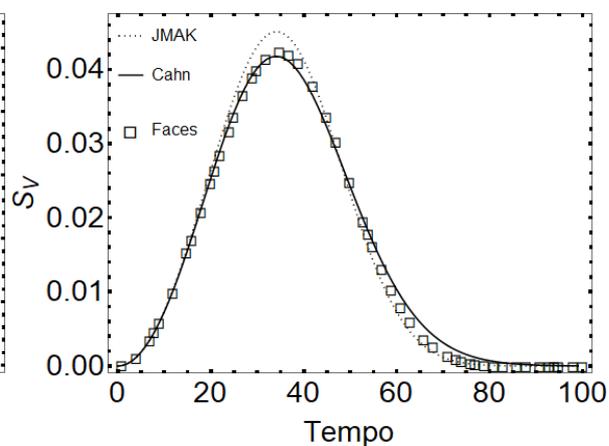
Figura 20 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 4:4:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

Fonte: Autora

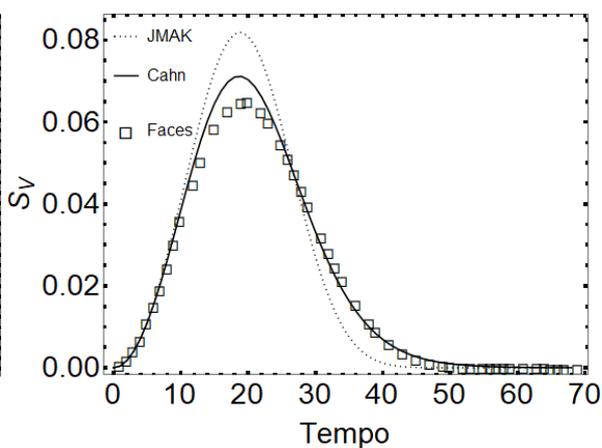
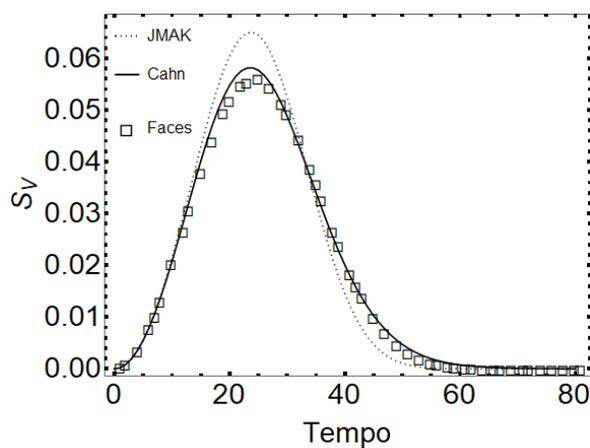
Na Figura 21, temos o avanço da interface em relação ao tempo, para diferentes quantidades de núcleo.



(a)



(b)



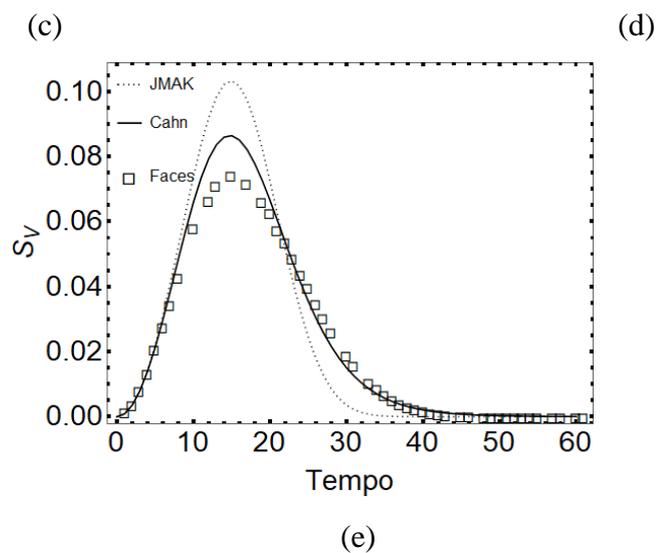
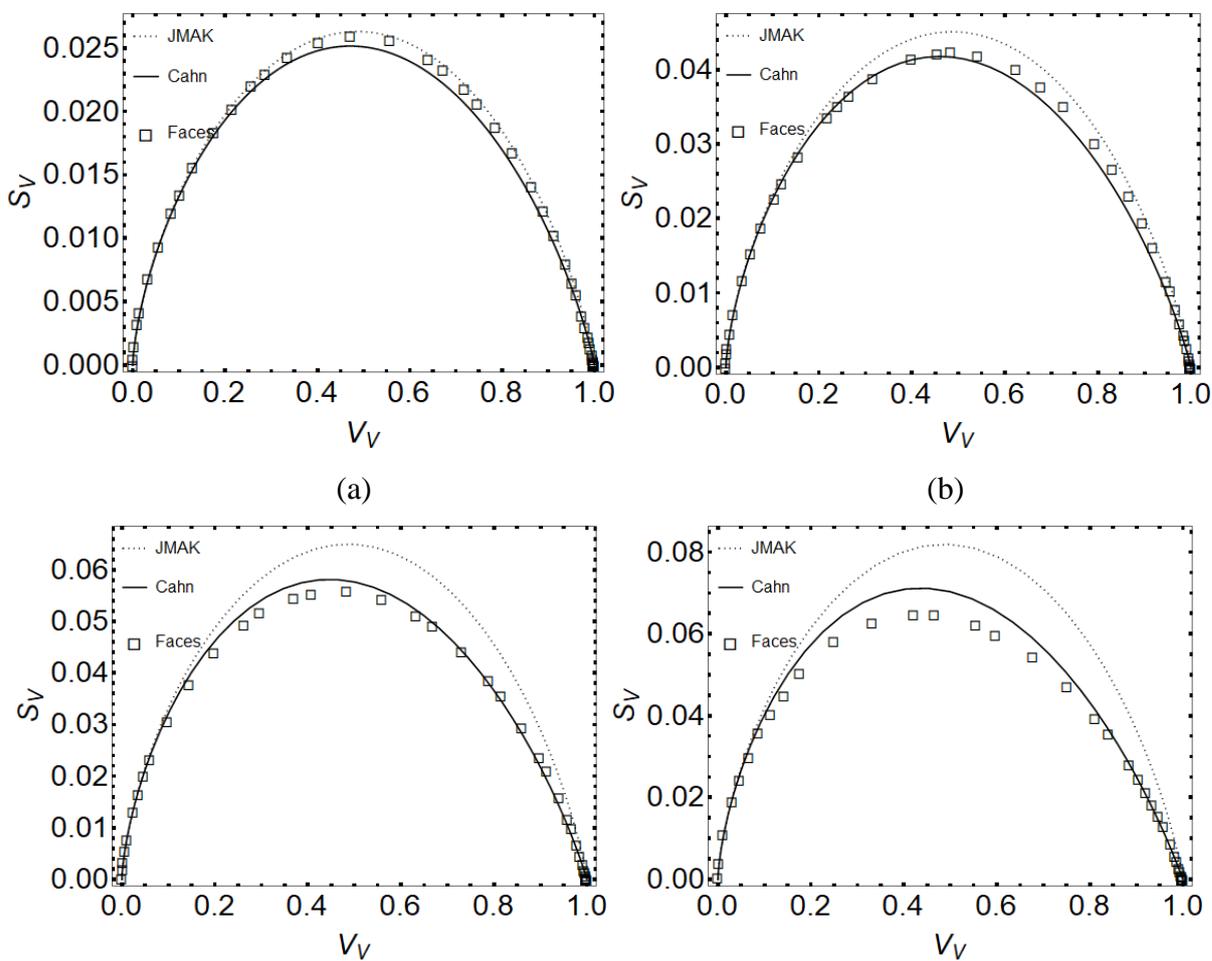


Figura 21 –  $S_V$  versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 4:4:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

Fonte: Autora

A Figura 22 plota a relação entre a área interfacial das regiões transformadas e não transformadas, para as diferentes quantidades de núcleo.



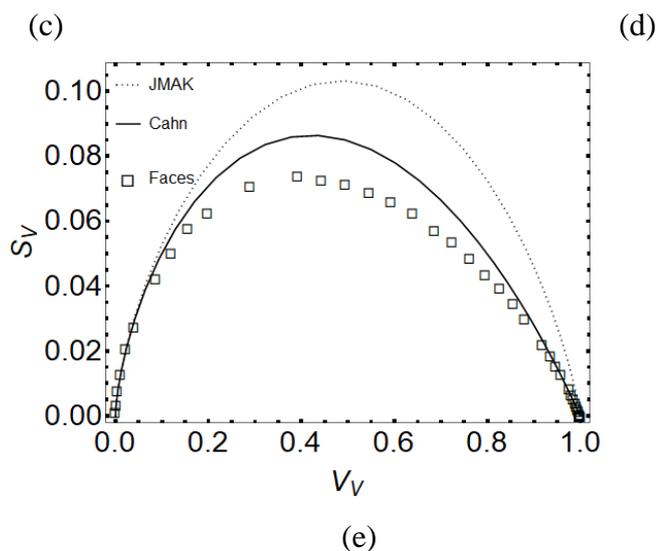
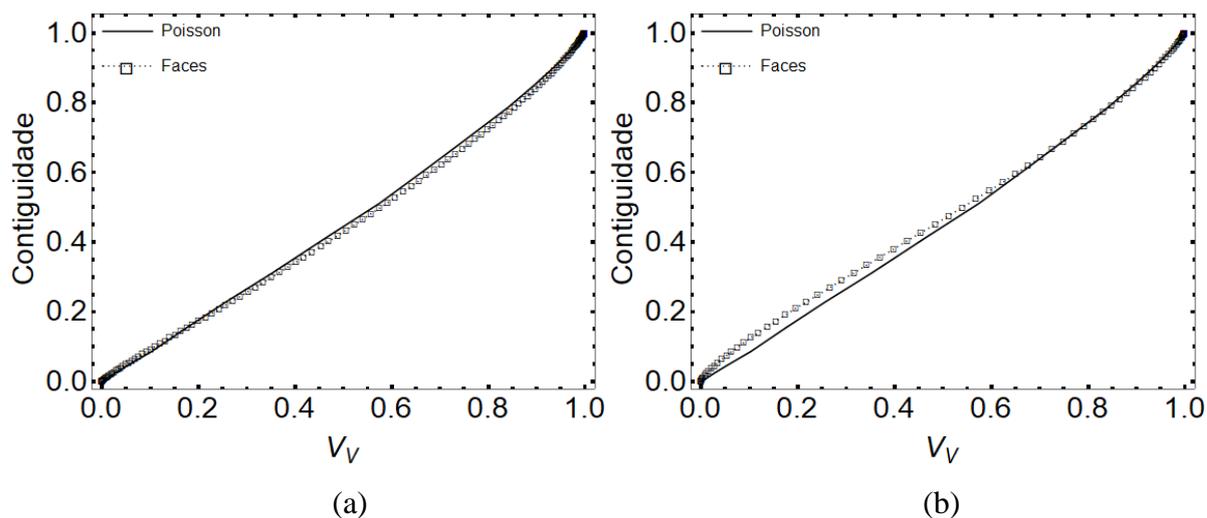


Figura 22 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 4:4:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

Fonte: Autora

A Figura 23 mostra a contiguidade em relação a fração volumétrica, para as diferentes quantidades de núcleos.

Em conformidade como encontrado nas sessões anteriores, também notamos uma aleatoriedade dos núcleos quando em menor quantidade e uma tendência para “clusters”, na proporção em que se aumenta a quantidade de núcleos.



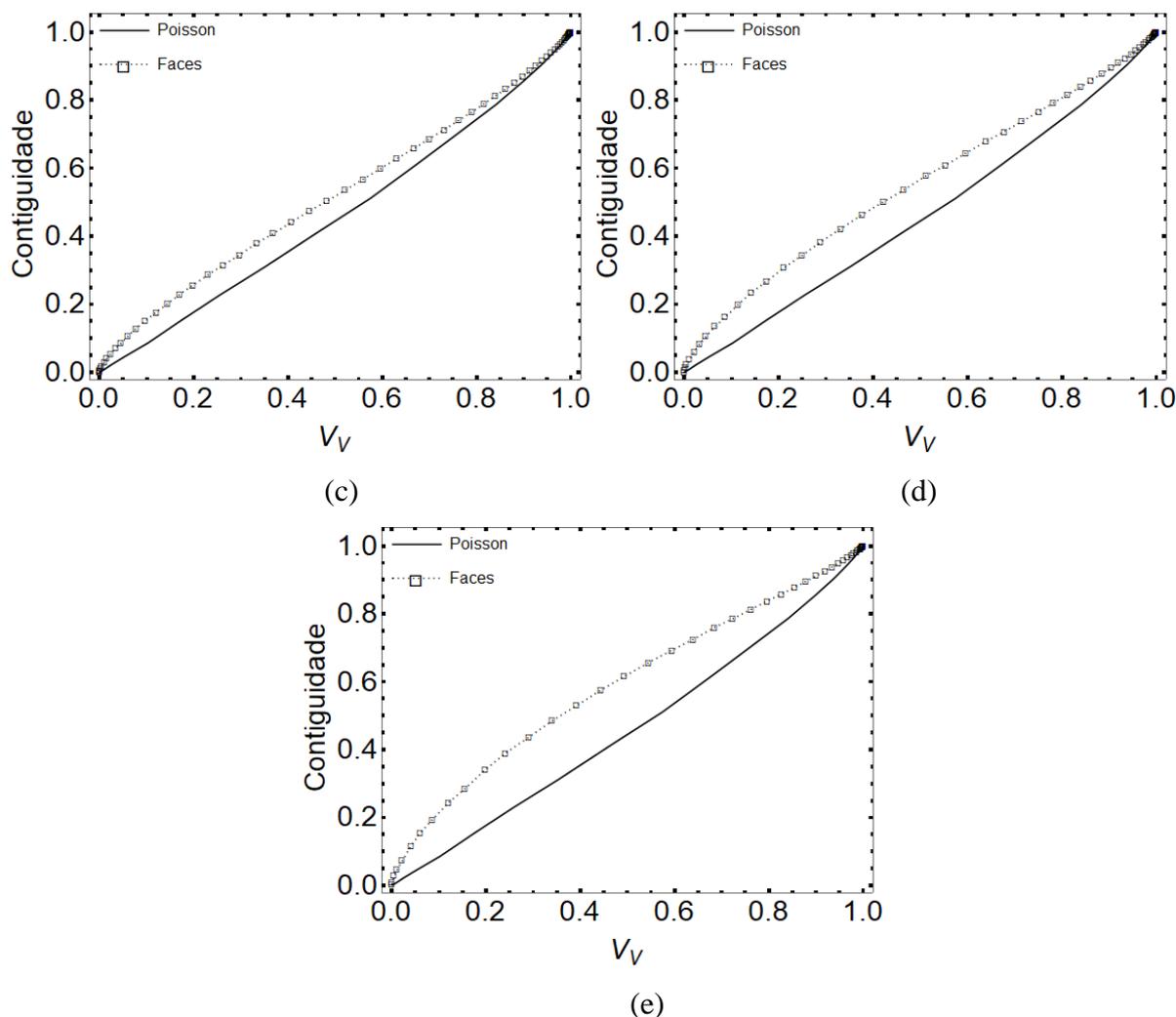


Figura 23 – Contiguidade versus  $V_V$  da matriz com crescimento esférico na interface de elipsoide 4:4:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

Fonte: Autora

#### 5.1.4. Simulação Computacional para Elipsoide com Razão de Aspecto 8:8:1

A Figura 24 apresenta a fração volumétrica versus tempo para transformações da matriz com crescimento esférico nas interfaces de um elipsoide com razão de aspecto 8:8:1, para diferentes quantidades de núcleos.

Pode-se perceber que as curvas dos modelos analíticos estão quase sobrepostas quando olhamos para o gráfico com pouca quantidade de núcleos e que a simulação também se aproxima mais do modelo de Cahn do que nas razões de aspecto analisadas anteriormente.

Basta que aumentemos um pouco a quantidade de núcleos, para que a curva simulada já corrobore bem com Cahn.

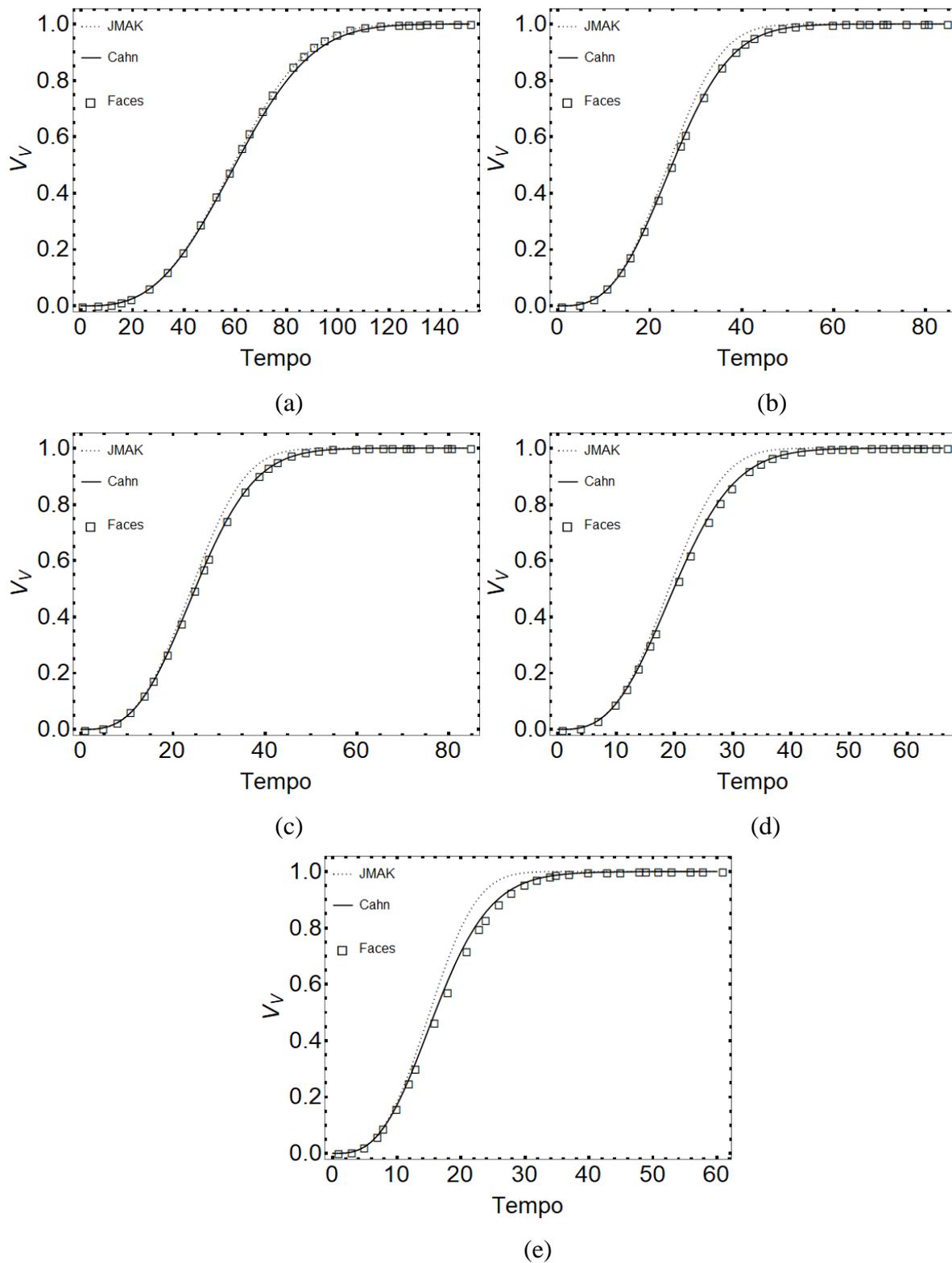


Figura 24 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 8:8:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

Fonte: Autora

Na Figura 25, temos o avanço da interface em relação ao tempo, para diferentes quantidades de núcleo.

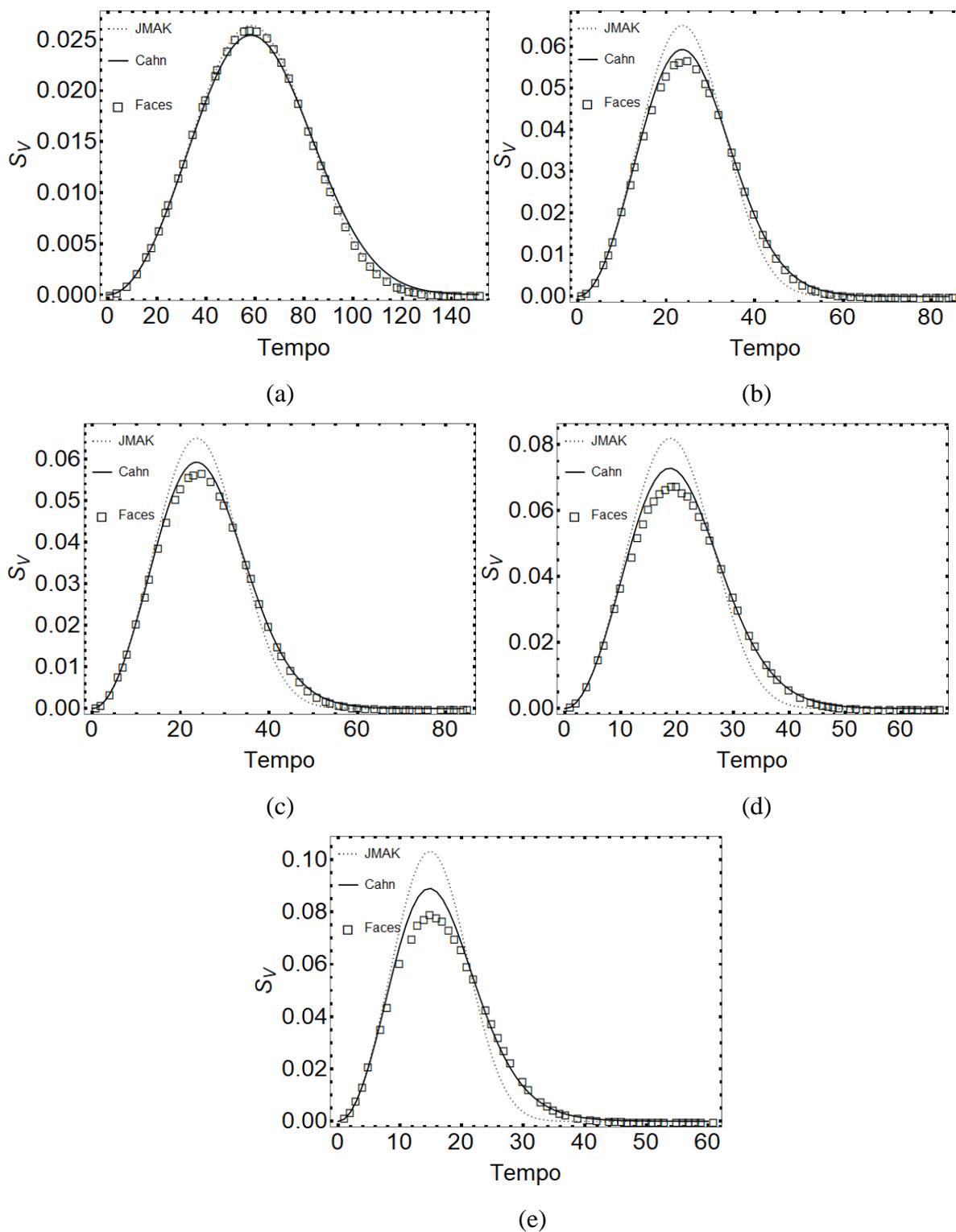


Figura 25 -  $S_V$  versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 8:8:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

Fonte: Autora

A Figura 26 plota a relação entre a área interfacial das regiões transformadas e não transformadas, para as diferentes quantidades de núcleo.

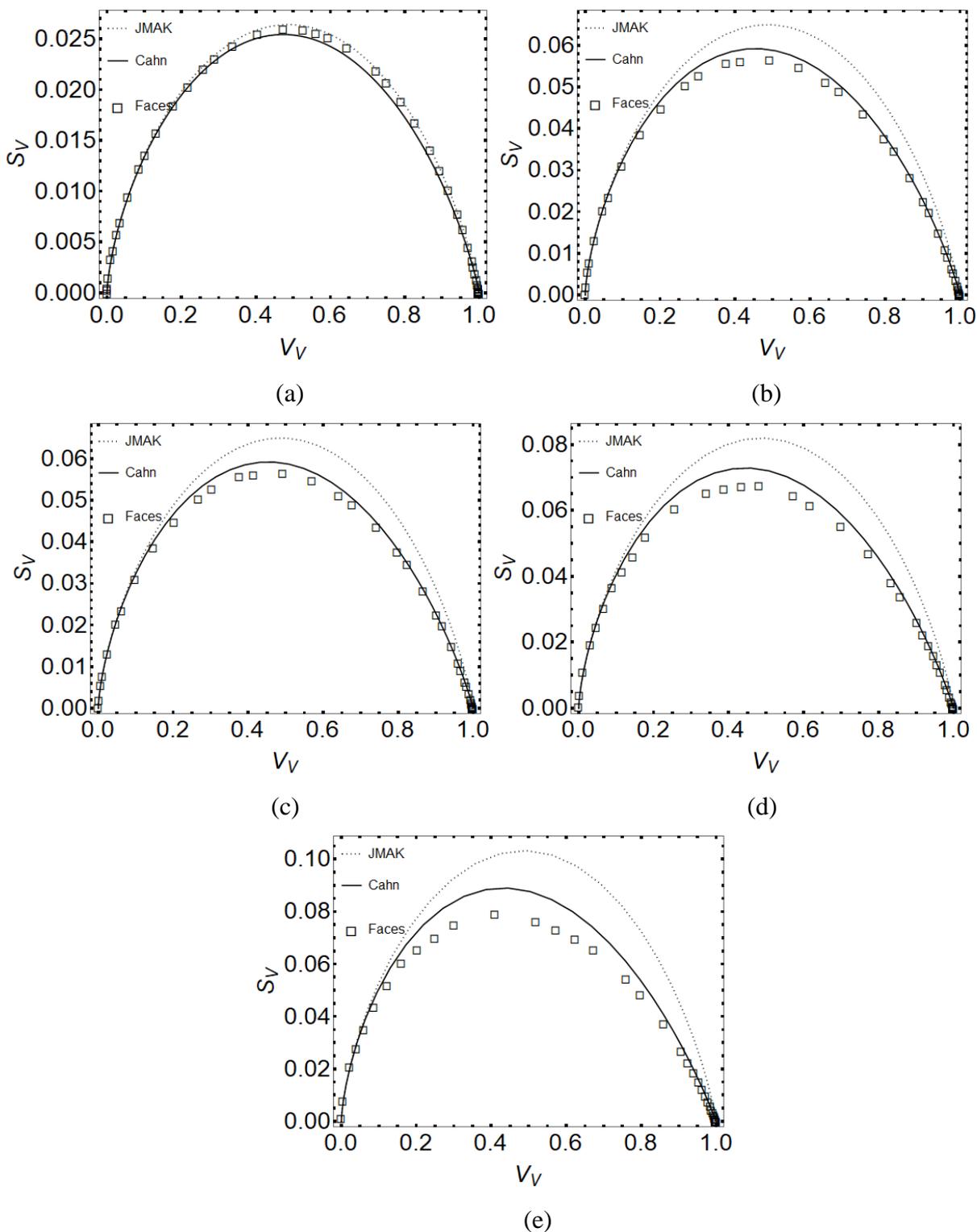
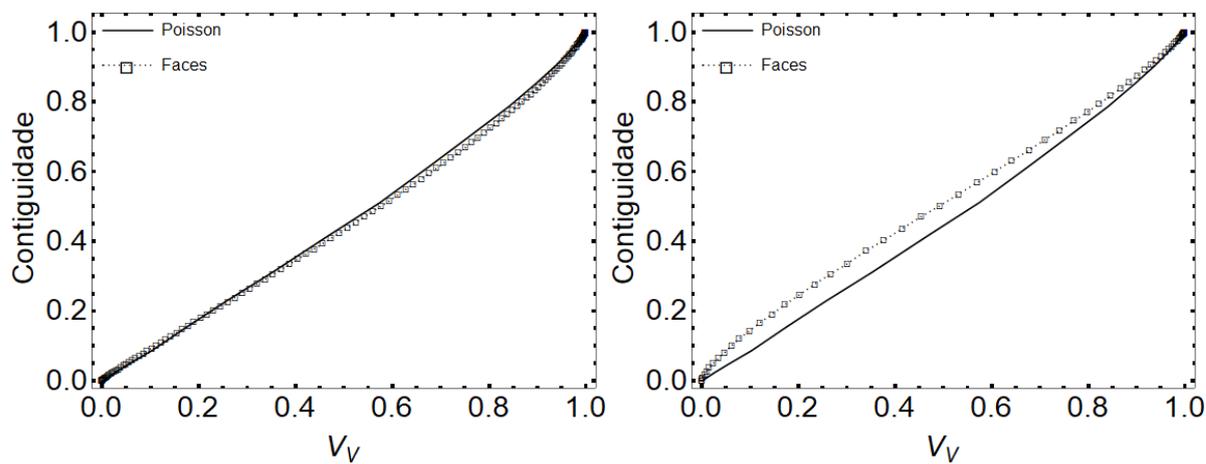


Figura 26 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 8:8:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

Fonte: Autora

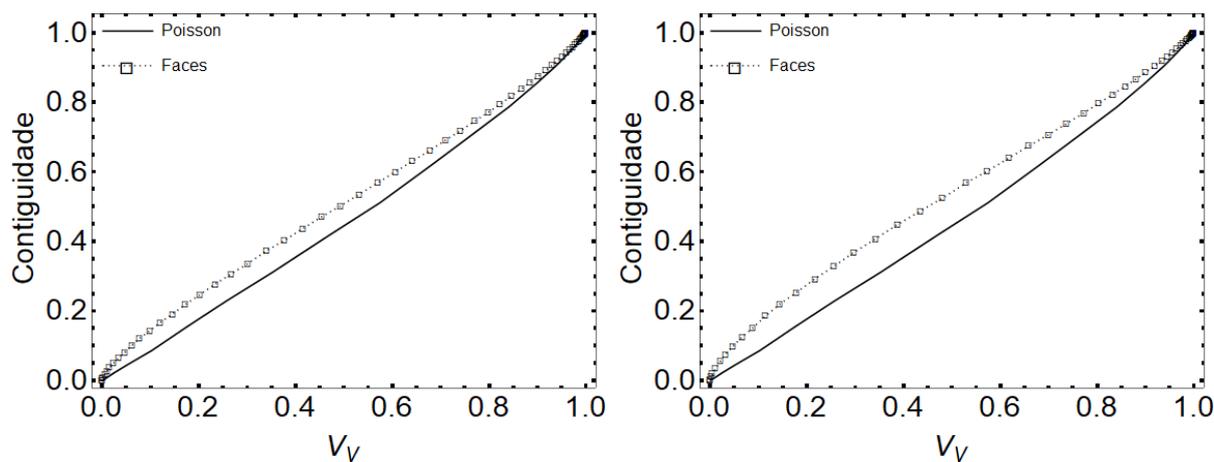
A Figura 27 mostra a contiguidade em relação a fração volumétrica, para as diferentes quantidades de núcleos.

Para uma pequena quantidade de núcleos, já observa-se uma transição da curva simulada indicando uma tendência acima de Poisson.



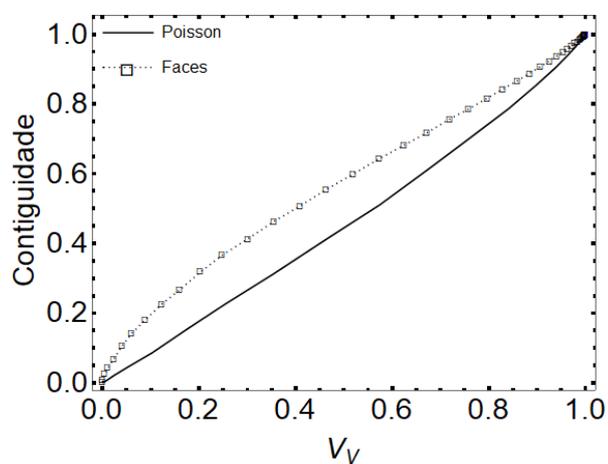
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Figura 27 – Contiguidade versus  $V_V$  da matriz com crescimento esférico na interface de elipsoide 8:8:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

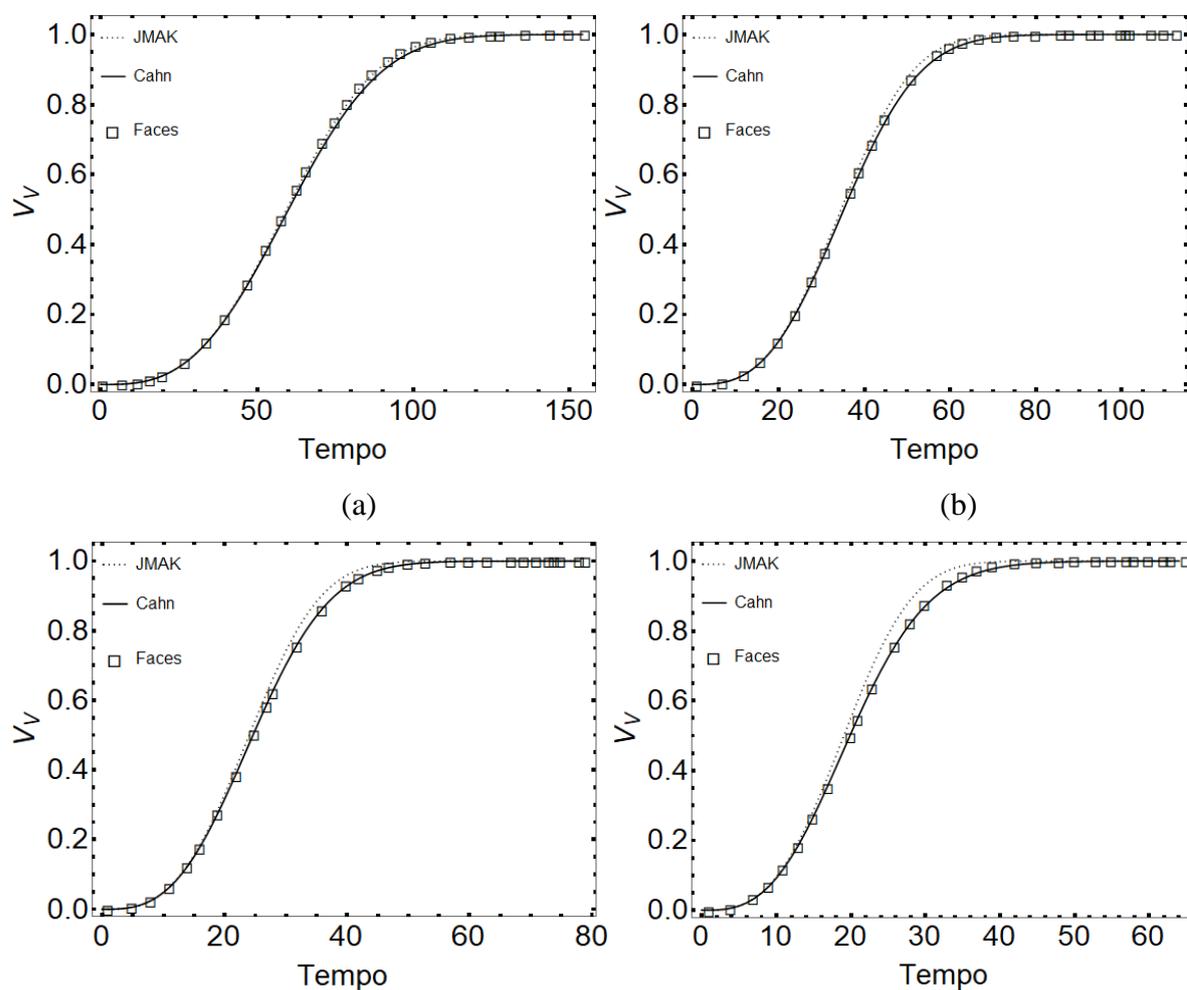
Fonte: Autora

### 5.1.5. Simulação Computacional para Elipsoide com Razão de Aspecto 16:16:1

A Figura 28 apresenta a fração volumétrica versus tempo para transformações da matriz com crescimento esférico nas interfaces de um elipsoide com razão de aspecto 16:16:1, para diferentes quantidades de núcleos.

Nota-se que para poucos núcleos a curva simulada encontra-se com a curva de JMAK, e esta quase se sobrepõe a Cahn.

Pode-se observar que mesmo com a maior quantidade de núcleo, a curva simulada não ultrapassou a curva de Cahn, como um pequeno afastamento notado em algumas razões de aspecto apresentadas anteriormente.



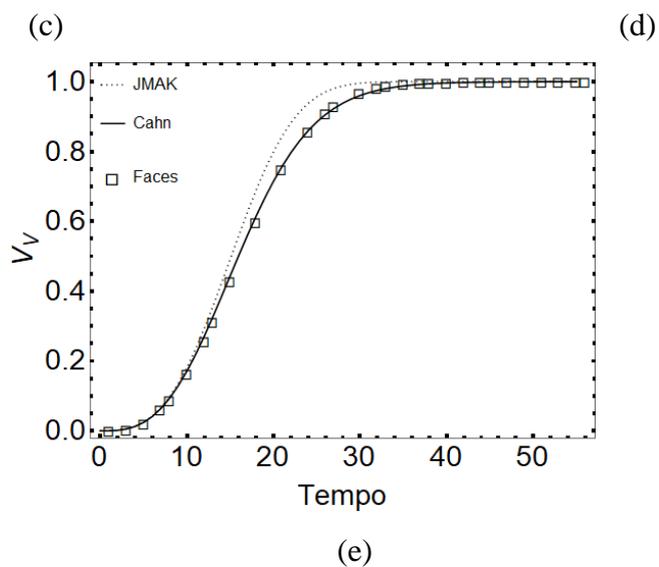
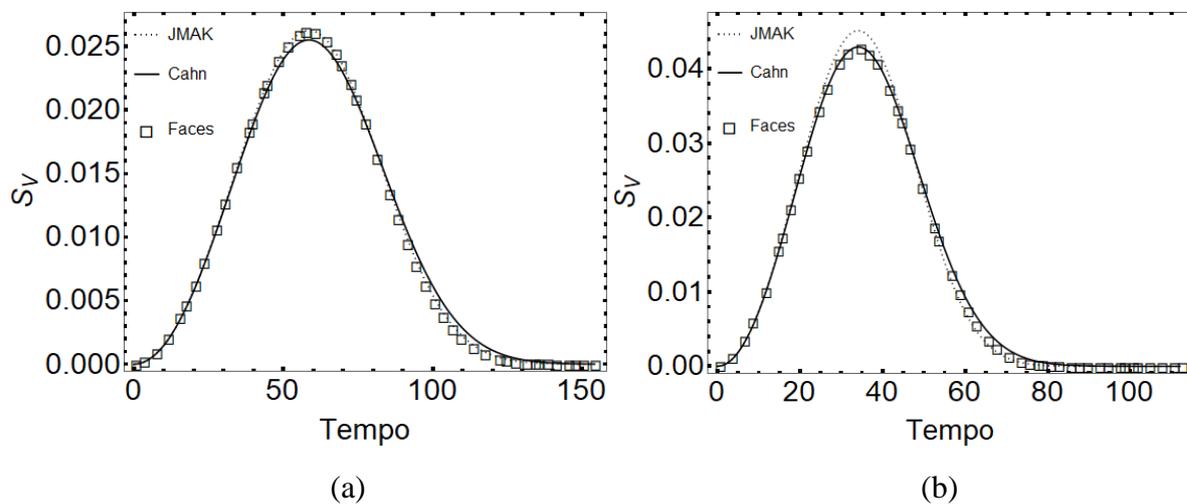


Figura 28 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 16:16:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

Fonte: Autora

Na Figura 29, temos o avanço da interface em relação ao tempo, para diferentes quantidades de núcleo.



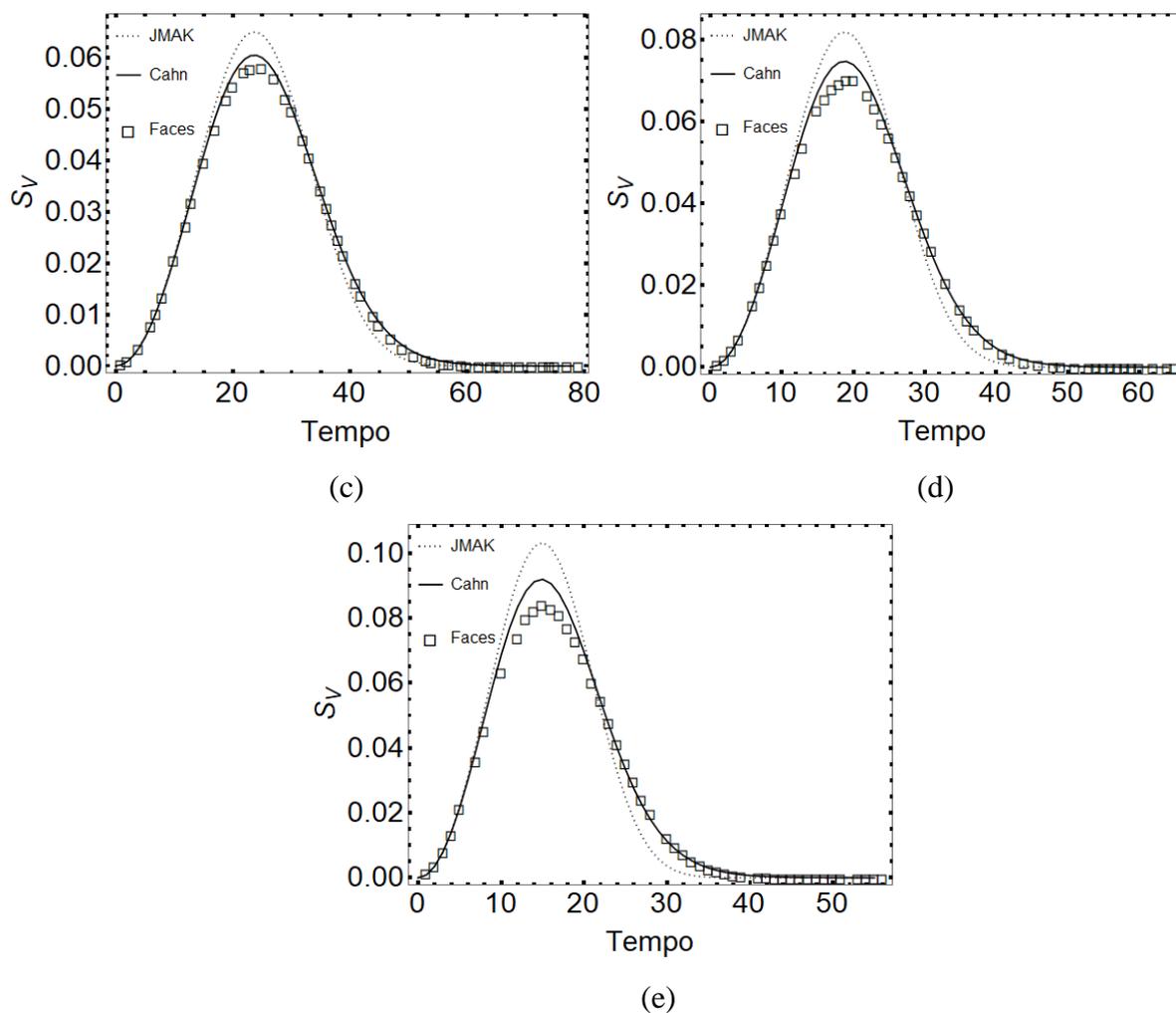
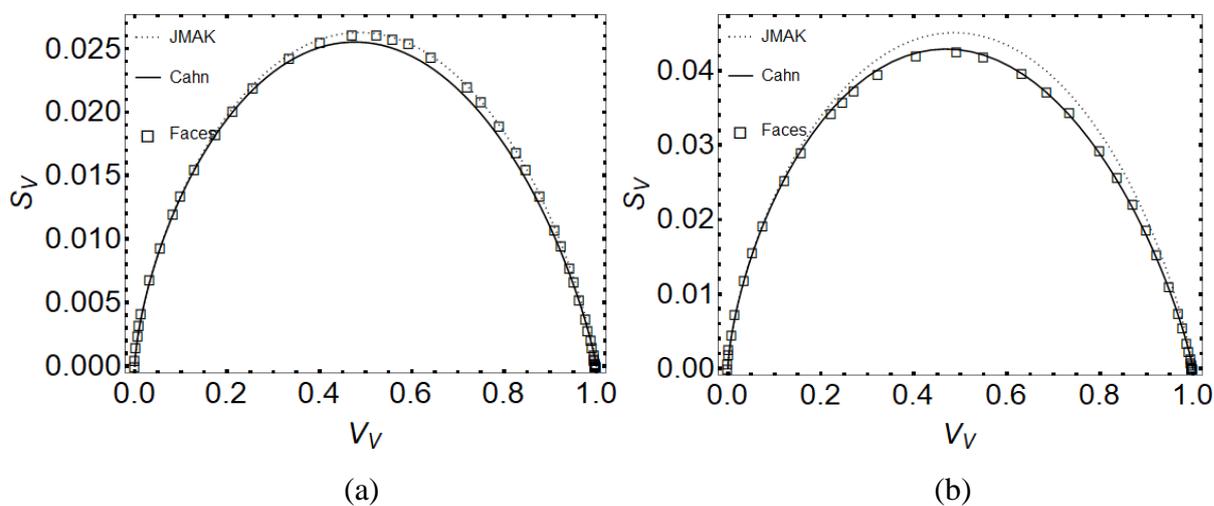


Figura 29 –  $S_V$  versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 16:16:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

Fonte: Autora

A Figura 30 plota a relação entre a área interfacial das regiões transformadas e não transformadas, para as diferentes quantidades de núcleo.



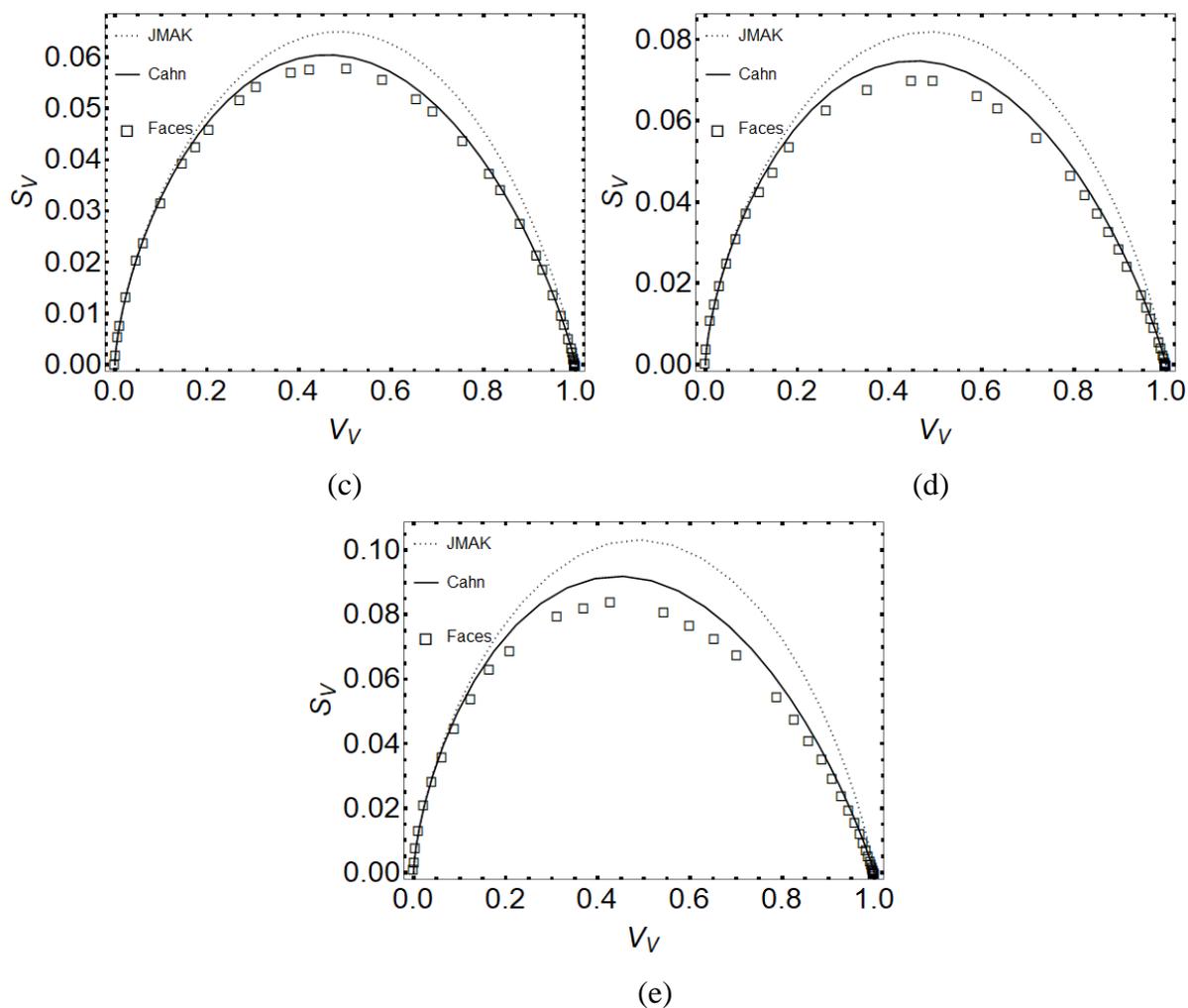


Figura 30 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico na interface do elipsoide 16:16:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

Fonte: Autora

A Figura 31 mostra a contiguidade em relação a fração volumétrica, para as diferentes quantidades de núcleos.

Como também verificado na seção anterior, a contiguidade também apresenta uma tendência de arranjo agrupado dos núcleos.

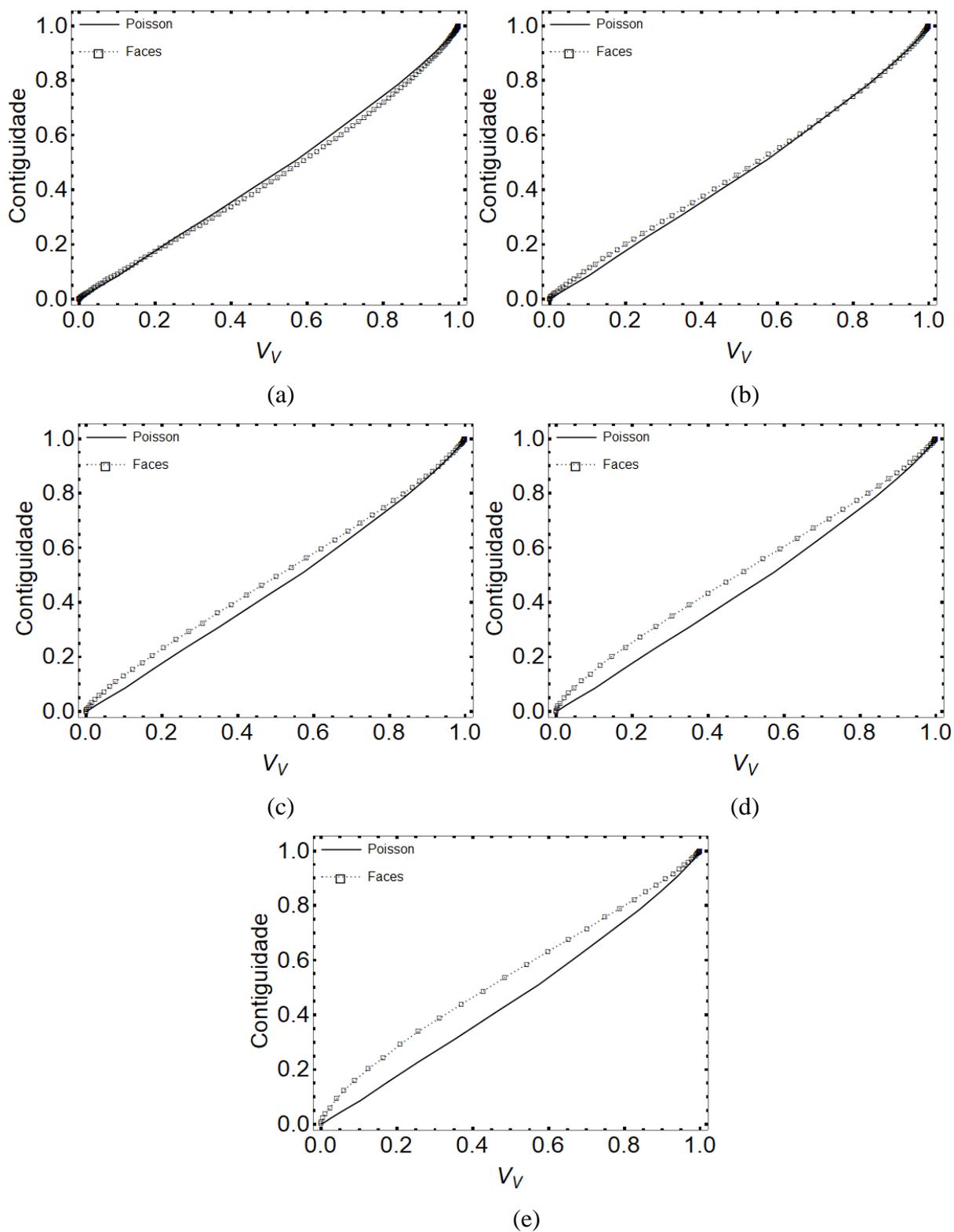


Figura 31 – Contiguidade versus  $V_V$  da matriz com crescimento esférico na interface de elipsoide 16:16:1 com (a) 100 núcleos (b) 500 núcleos (c) 1500 núcleos (d) 3000 núcleos (e) 6000 núcleos.

Fonte: Autora

## 5.2. EFEITO DA REDE ELIPSOIDAL PARA UM MESMO NÚMERO DE NÚCLEOS POR UNIDADE DE ÁREA NAS FACES

Nesta seção, as simulações também foram nucleadas nas interfaces de matrizes elipsoidais, no entanto, diferentemente da seção 5.1, foi mantido constante o valor de  $N_A$ , número de núcleos por unidade de área, para diferentes redes elipsoidais.

Não foi repetido aqui os resultados para o Poliedro de Voronoi, pois o mesmo pode ser encontrado na seção 5.1. Os valores de  $N_A$  utilizados nas simulações, são os correspondentes encontrados na simulação esférica (1:1:1), conforme os parâmetros apresentados nas tabelas da seção 4.1.5.

A finalidade aqui é confrontar a interferência da forma de cada elipsoide para entender suas características e diferenças.

Pode-se observar que independentemente da forma, as simulações para uma mesma quantidade de número de núcleos por unidade de área, tiveram o mesmo comportamento da curva simulada em relação ao modelo analítico.

### 5.2.1. Simulação Computacional para $N_A=0,000012$

A Figura 32 apresenta a fração volumétrica versus tempo para transformações da matriz com crescimento esférico nas interfaces dos elipsoides com diferentes razões de aspecto, para uma quantidade de número de núcleos por unidade de área igual a 0,000012.

Nota-se que as curvas simuladas apresentam uma boa concordância com a curva de JMAK e observa-se que as curvas analíticas estão próximas entre si, quase se sobrepondo, pois o limite da equação de Cahn é a mesma equação de JMAK.

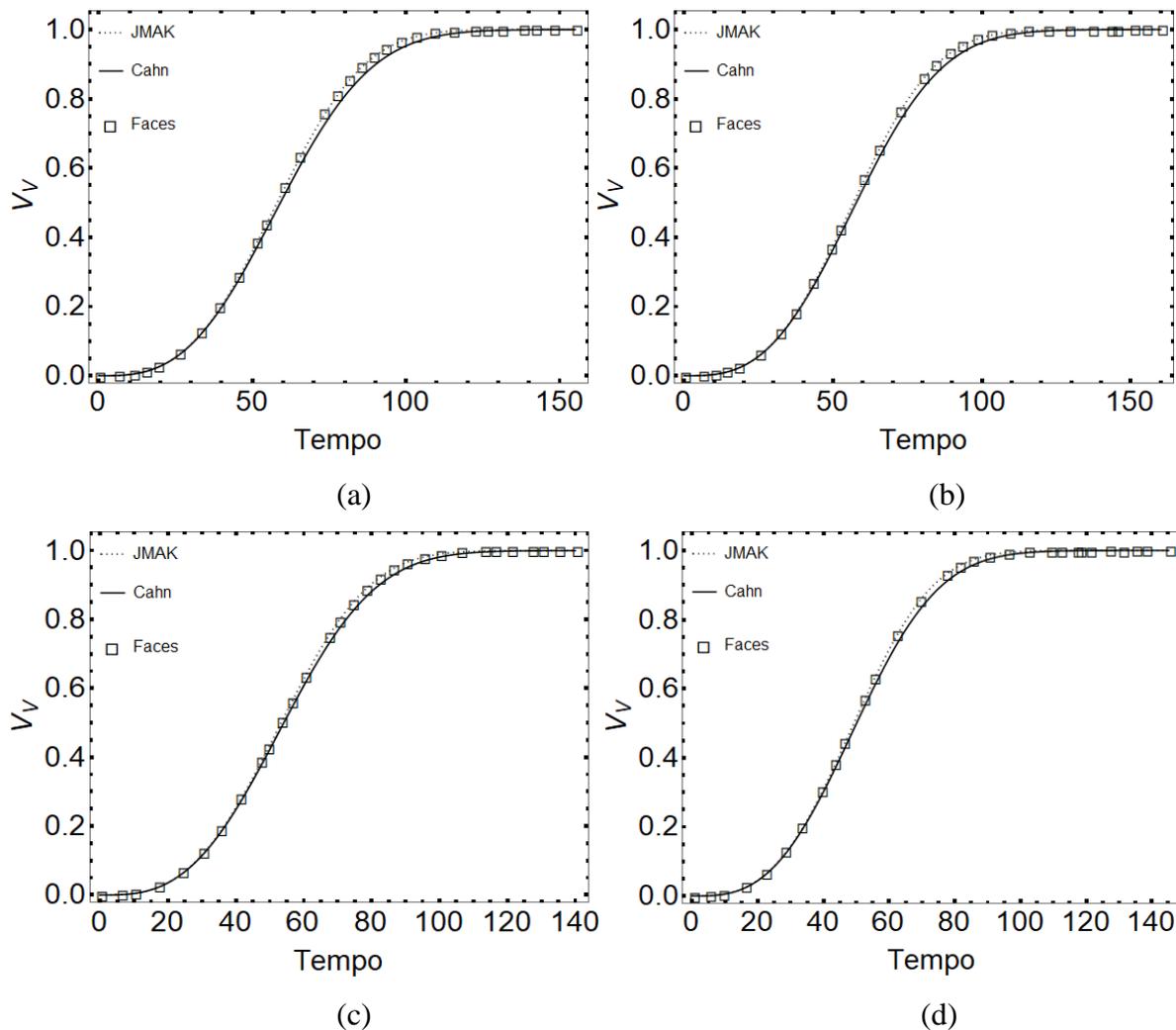


Figura 32 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 105 núcleos para 2:2:1 (b) 113 núcleos para 4:4:1 (c) 136 núcleos para 8:8:1 e (d) 174 núcleos para 16:16:1.

Fonte: Autora

Na Figura 33, temos o avanço da interface em relação ao tempo, para as diferentes razões de aspecto. Conforme esperado, a curva simulada concorda com JMAK.

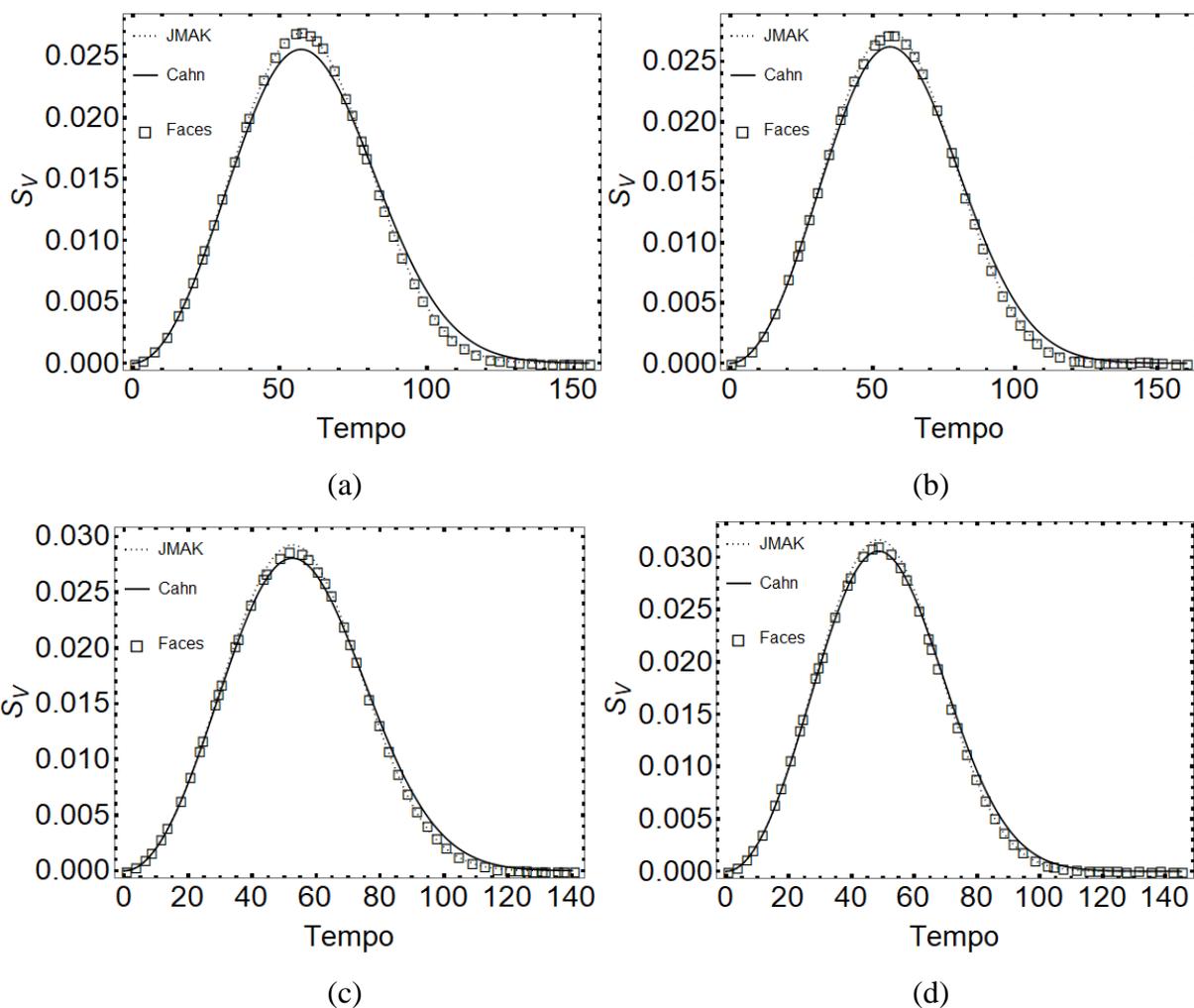
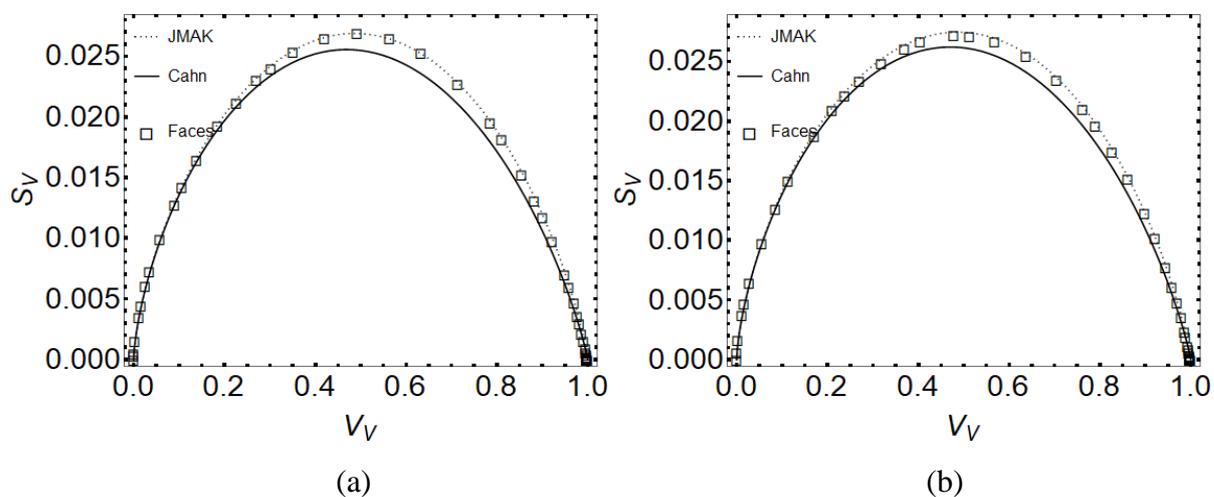


Figura 33 –  $S_V$  versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 105 núcleos para 2:2:1 (b) 113 núcleos para 4:4:1 (c) 136 núcleos para 8:8:1 e (d) 174 núcleos para 16:16:1.

Fonte: Autora

A Figura 34 plota a relação entre a área interfacial das regiões transformadas e não transformadas, para as diferentes razões de aspecto.



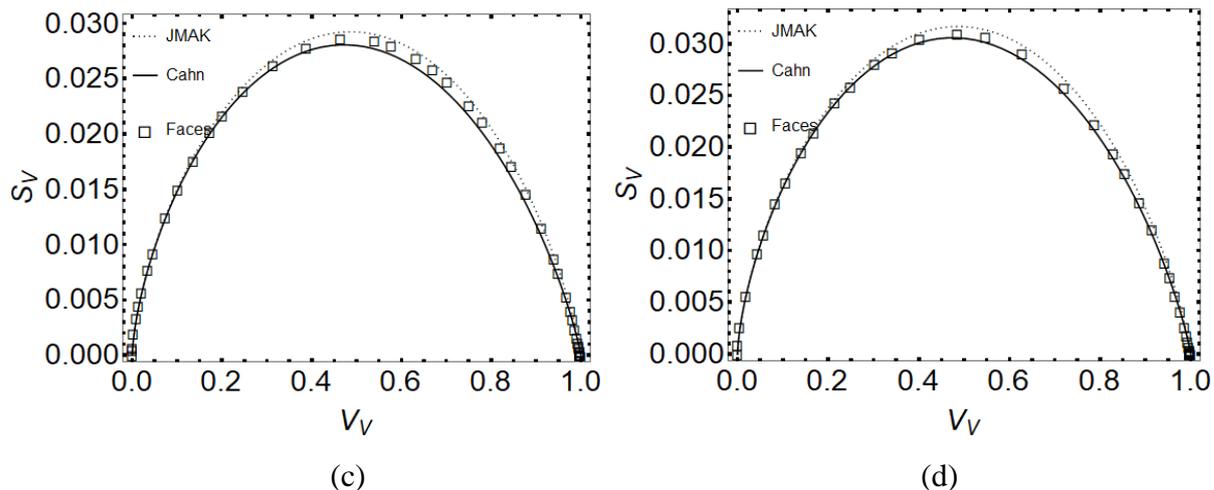
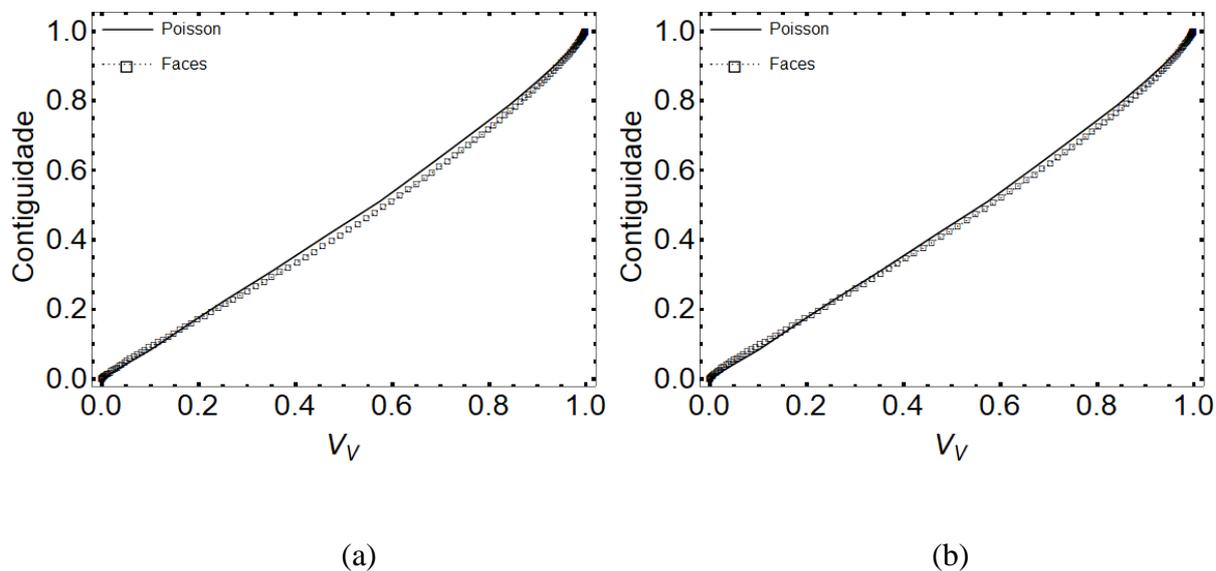


Figura 34 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico dos elipsóides com (a) 105 núcleos para 2:2:1 (b) 113 núcleos para 4:4:1 (c) 136 núcleos para 8:8:1 e (d) 174 núcleos para 16:16:1.

Fonte: Autora

A Figura 35 mostra a contiguidade em relação a fração volumétrica, para as diferentes razões de aspecto.

Como o esperado, a simulação ficou abaixo da linha de Poisson para todos os casos. Confirmando uma distribuição uniformemente aleatória dos núcleos.



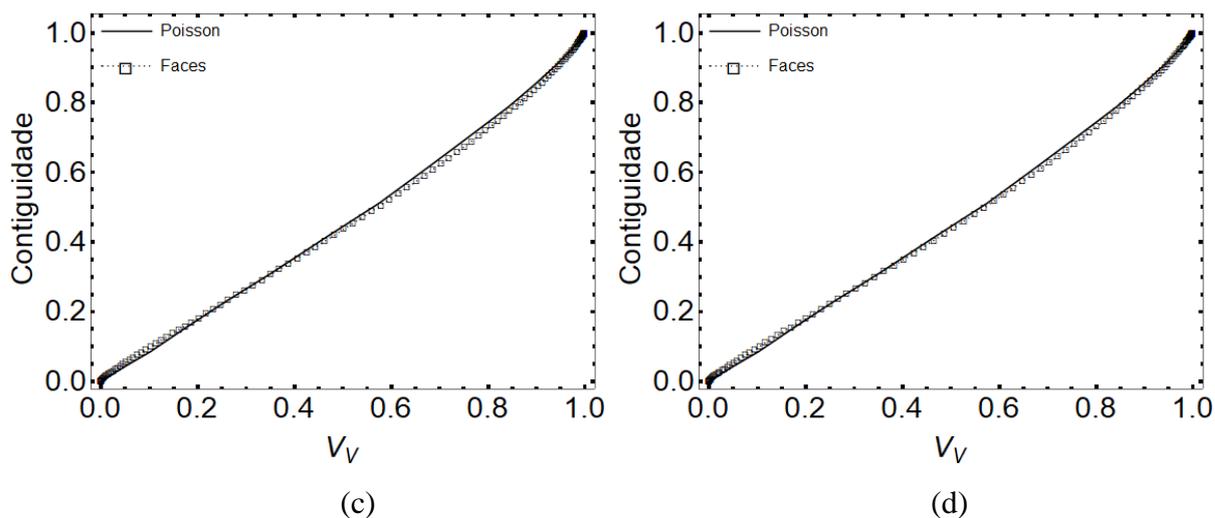


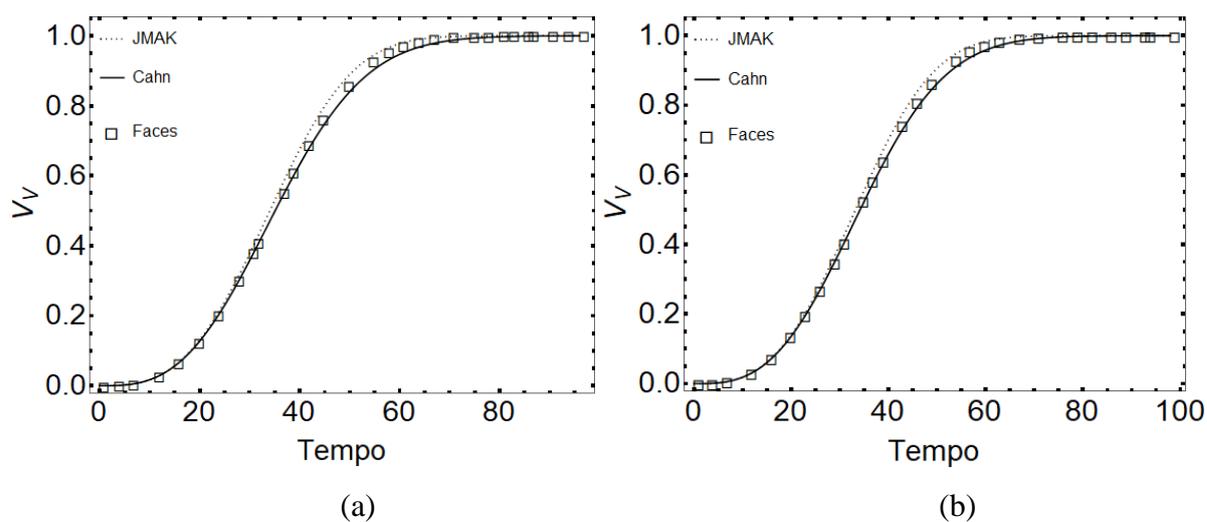
Figura 35 – Contiguidade versus  $V_V$  da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 105 núcleos para 2:2:1 (b) 113 núcleos para 4:4:1 (c) 136 núcleos para 8:8:1 e (d) 174 núcleos para 16:16:1.

Fonte: Autora

### 5.2.2. Simulação Computacional para $N_A=0,00006$

A Figura 36 apresenta a fração volumétrica versus tempo para transformações da matriz com crescimento esférico nas interfaces dos elipsoides com diferentes razões de aspecto, para uma mesma quantidade de número de núcleos por unidade de área.

Pode-se observar que as simulações para elipsoides 2:2:1 e 4:4:1 indicam uma transição de JMAK para Cahn e para 8:8:1 e 16:16:1, a curva já apresentou concordância com o modelo de Cahn.



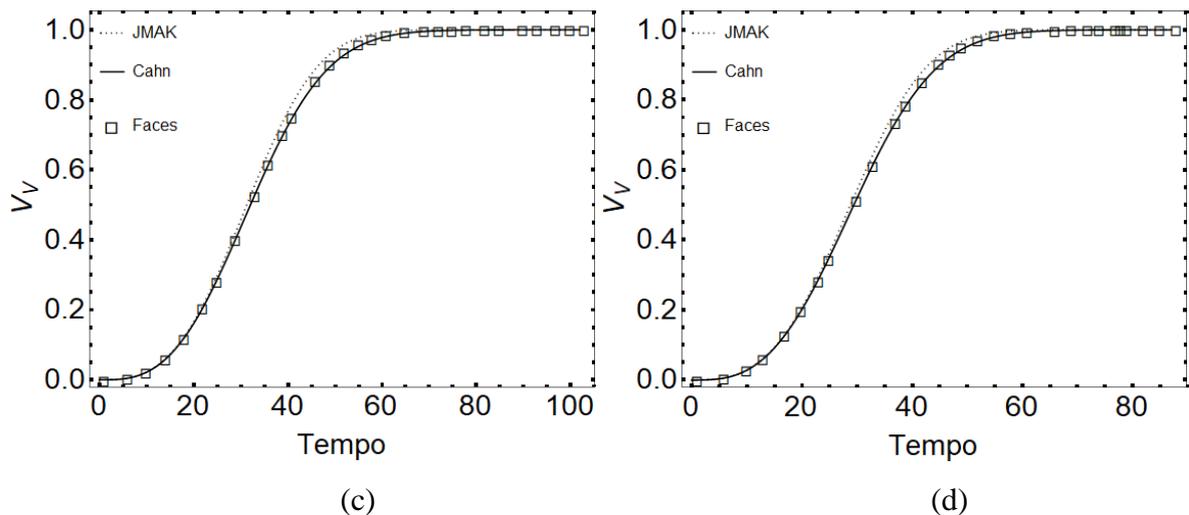
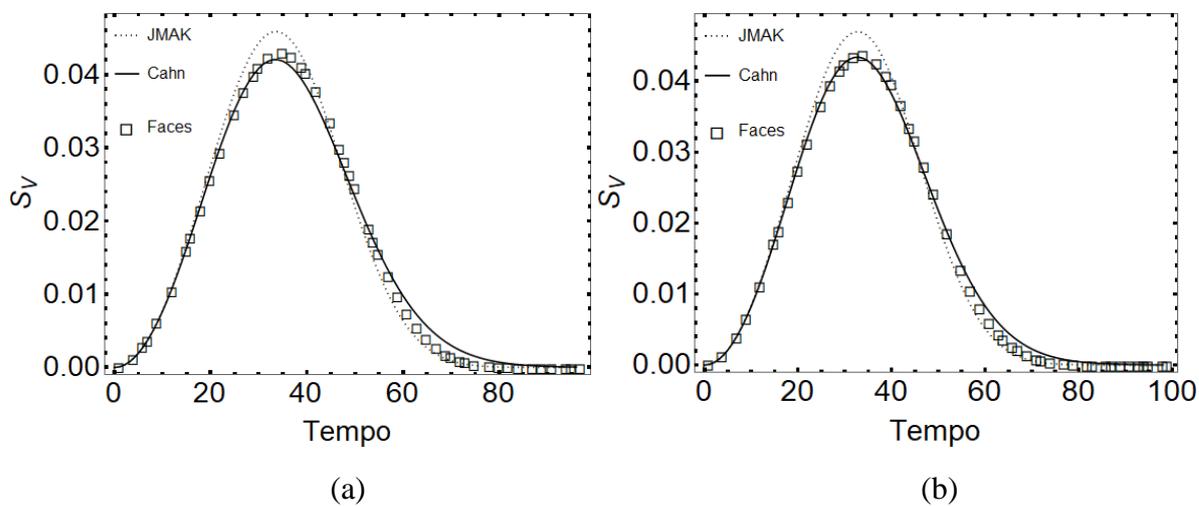


Figura 36 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 526 núcleos para 2:2:1 (b) 567 núcleos para 4:4:1 (c) 681 núcleos para 8:8:1 e (d) 870 núcleos para 16:16:1.

Fonte: Autora

Na Figura 37, tem-se o avanço da interface em relação ao tempo, para as diferentes razões de aspecto. Todas as curvas corroboram com o modelo de Cahn.



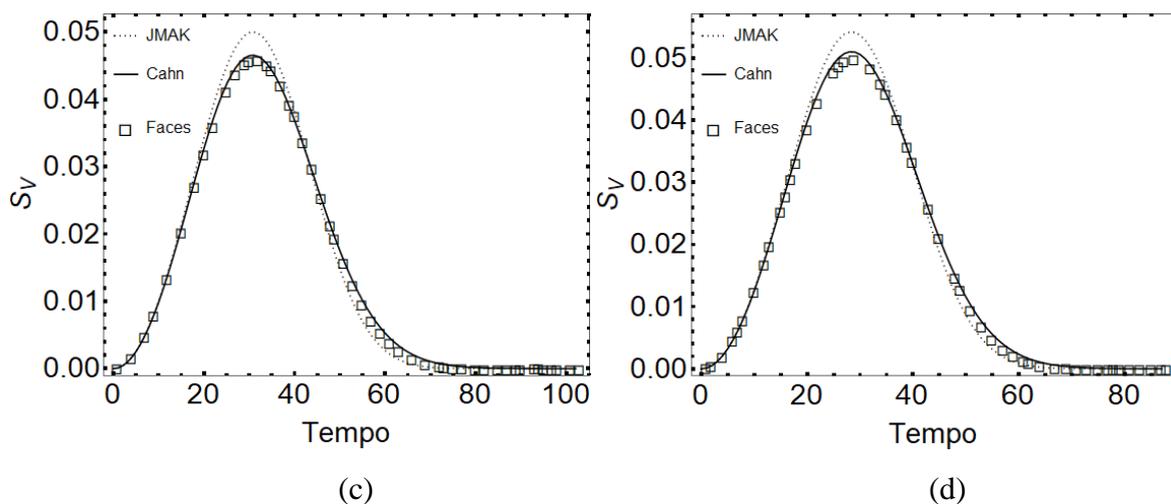
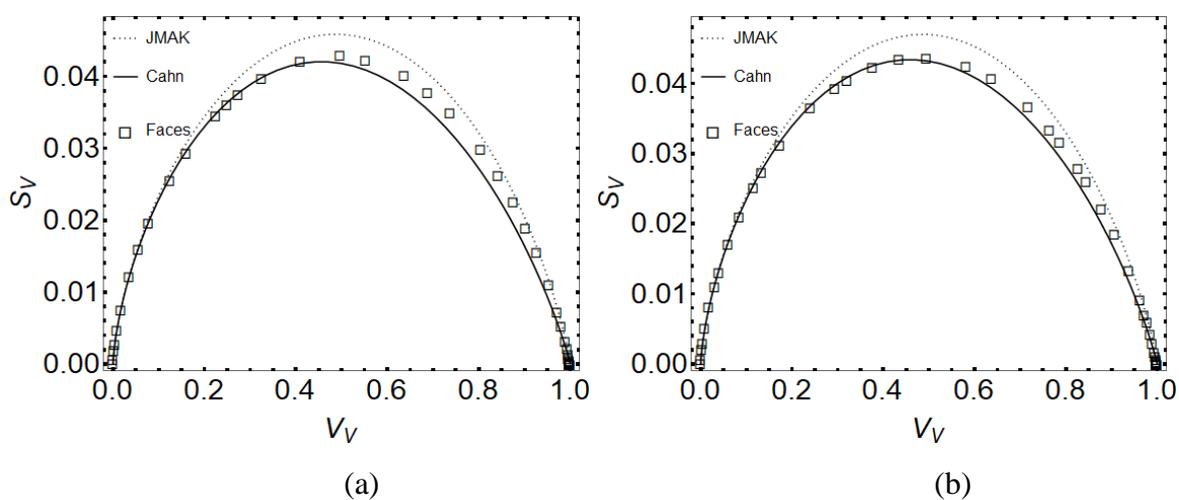


Figura 37–  $S_V$  versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides (a) 526 núcleos para 2:2:1 (b) 567 núcleos para 4:4:1 (c) 681 núcleos para 8:8:1 e (d) 870 núcleos para 16:16:1.

Fonte: Autora

A Figura 38 plota a relação entre a área interfacial das regiões transformadas e não transformadas, para as diferentes razões de aspecto.



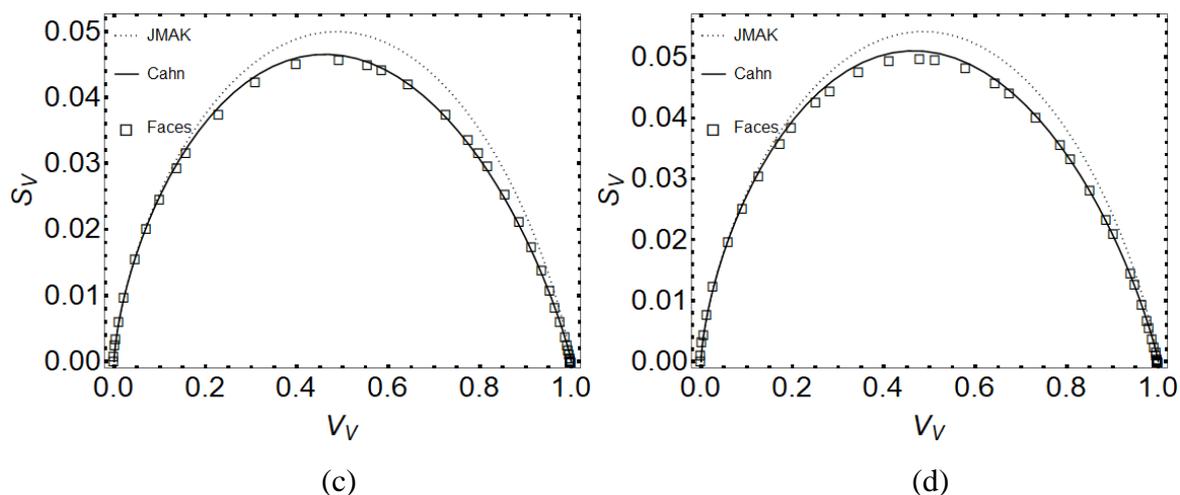
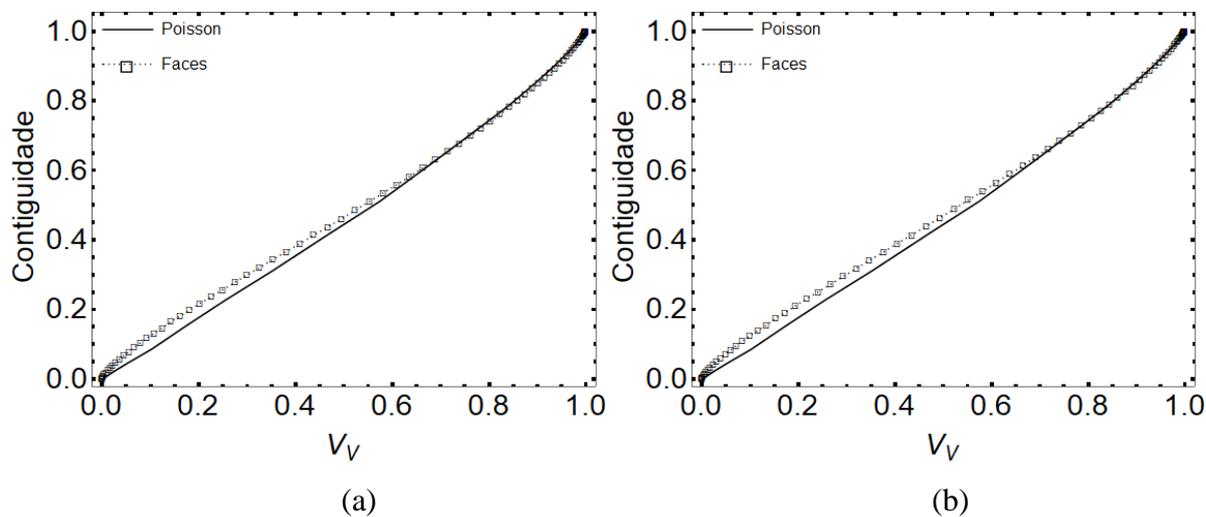


Figura 38 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico dos elipsóides (a) 526 núcleos para 2:2:1 (b) 567 núcleos para 4:4:1 (c) 681 núcleos para 8:8:1 e (d) 870 núcleos para 16:16:1.

Fonte: Autora

A Figura 39 mostra a contiguidade em relação a fração volumétrica, para as diferentes razões de aspecto.

Observa-se que a contiguidade para todos os casos ficou acima da curva de Poisson, indicando assim um arranjo agrupado dos núcleos.



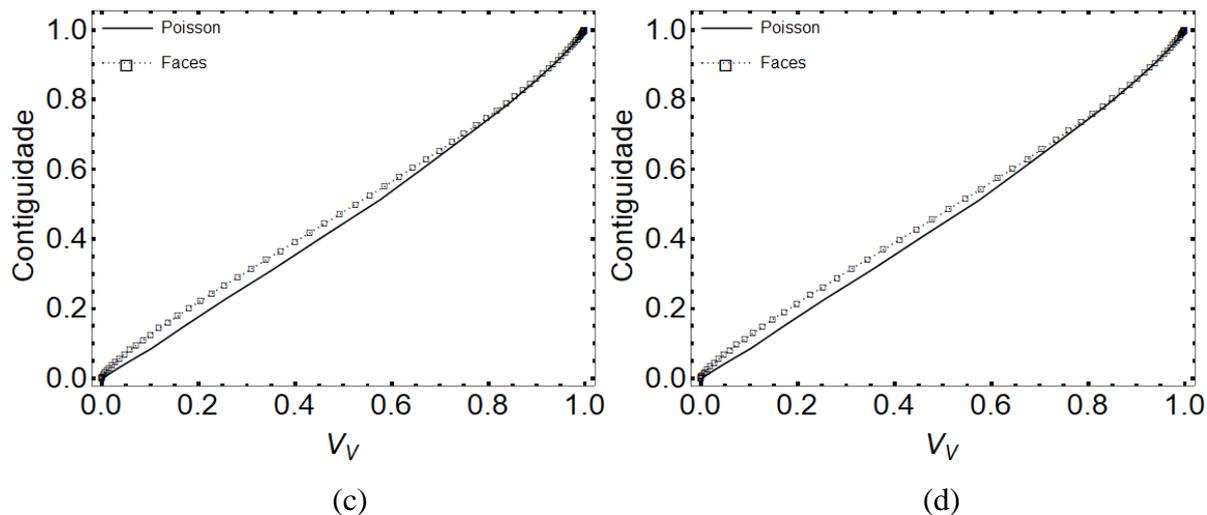


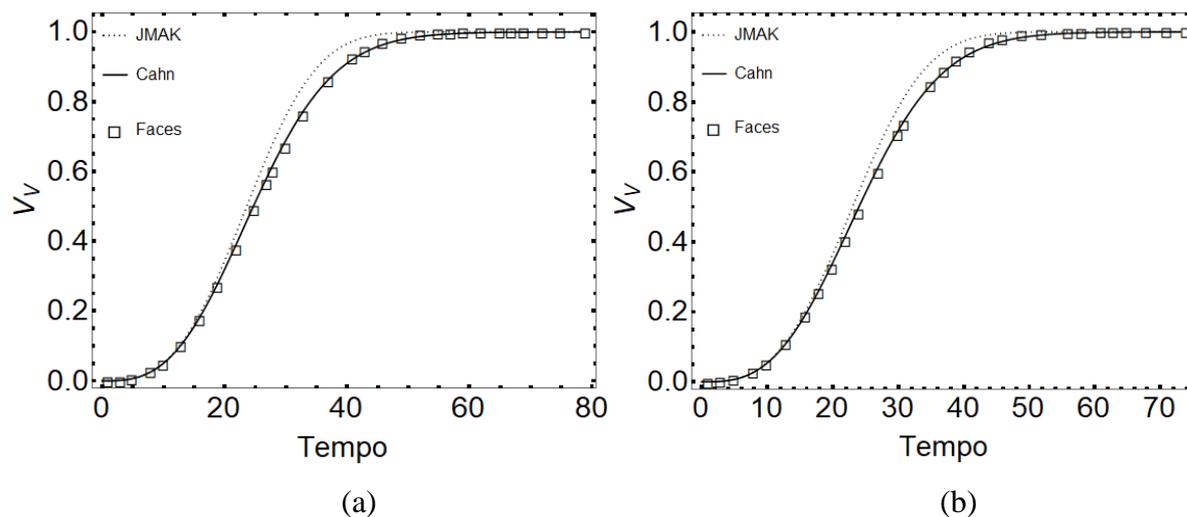
Figura 39 – Contiguidade versus  $V_V$  da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 526 núcleos para 2:2:1 (b) 567 núcleos para 4:4:1 (c) 681 núcleos para 8:8:1 e (d) 870 núcleos para 16:16:1.

Fonte: Autora

### 5.2.3. Simulação Computacional para $N_A=0,00018$

A Figura 40 apresenta a fração volumétrica versus tempo para transformações da matriz com crescimento esférico nas interfaces dos elipsoides com diferentes razões de aspecto, para uma mesma quantidade de número de núcleos por unidade de área.

Verificamos que independentemente da razão de aspecto, a simulação corrobora com o modelo de Cahn.



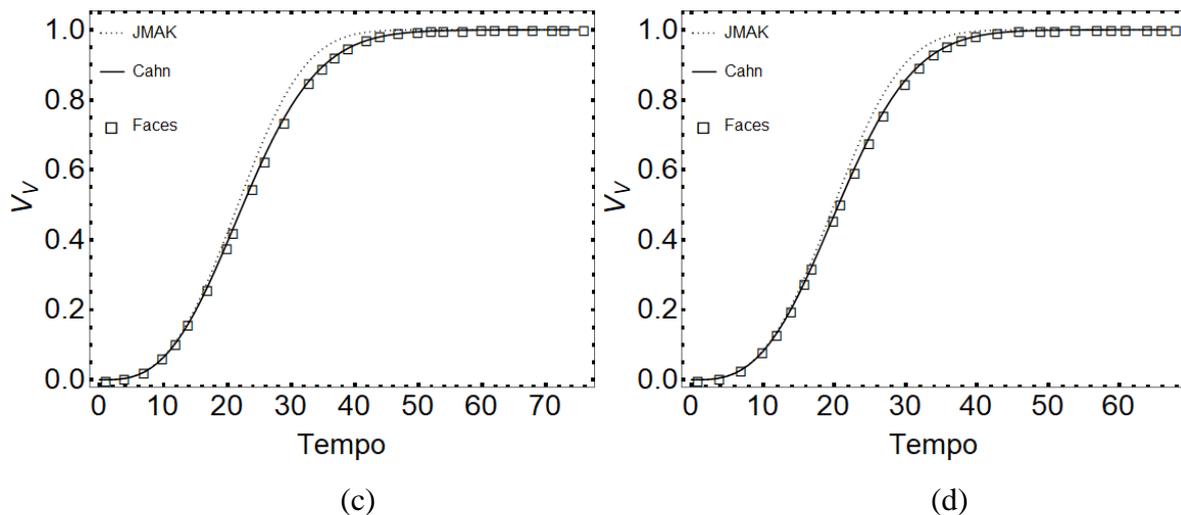
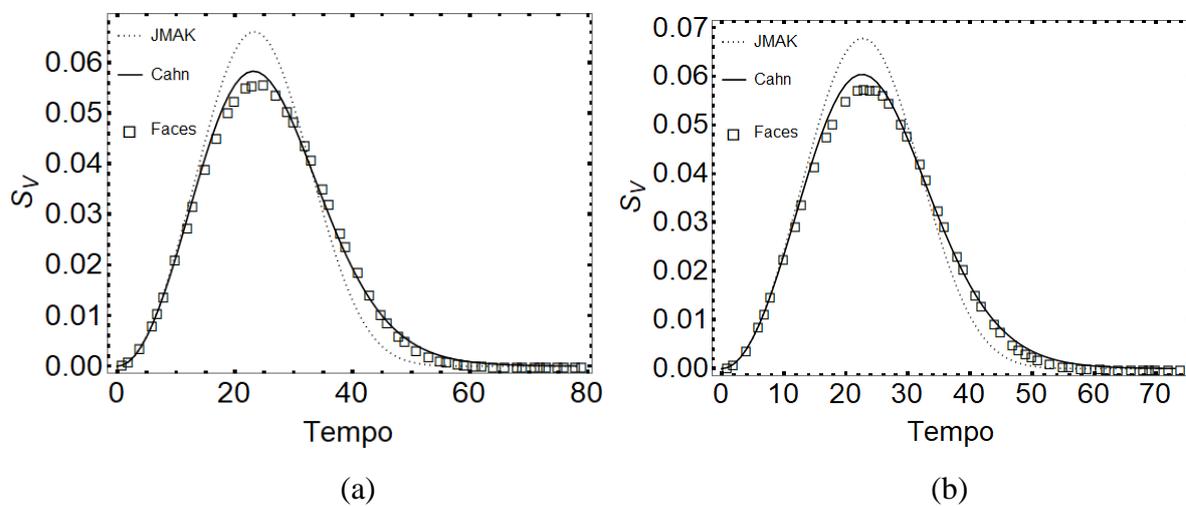


Figura 40 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 1579 núcleos para 2:2:1 (b) 1701 núcleos para 4:4:1 (c) 2043 núcleos para 8:8:1 e (d) 2610 núcleos para 16:16:1.  
Fonte: Autora

Na Figura 41, tem-se o avanço da interface em relação ao tempo, para as diferentes razões de aspecto.



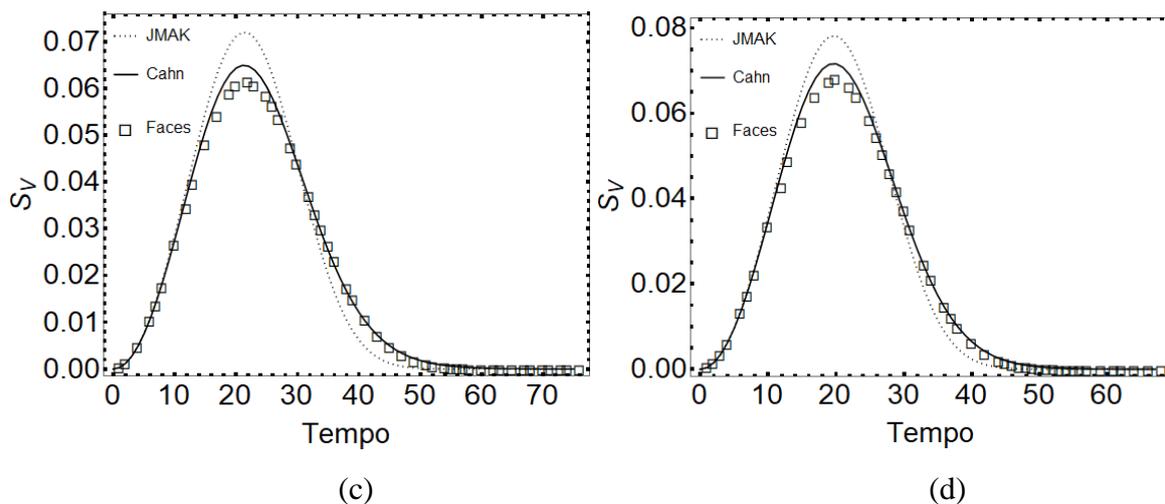
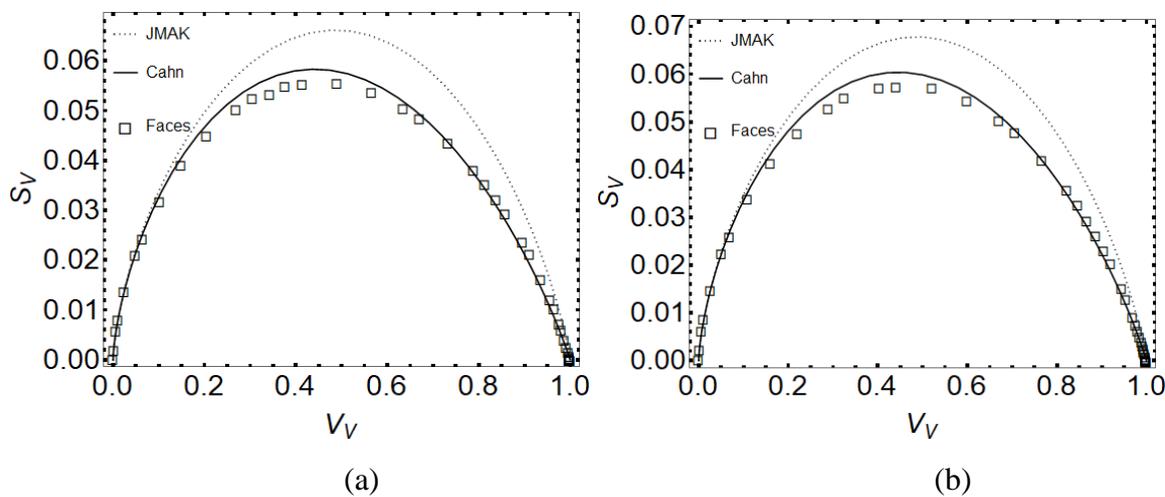


Figura 41 –  $S_V$  versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides (a) 1579 núcleos para 2:2:1 (b) 1701 núcleos para 4:4:1 (c) 2043 núcleos para 8:8:1 e (d) 2610 núcleos para 16:16:1.

Fonte: Autora

A Figura 42 plota a relação entre a área interfacial das regiões transformadas e não transformadas, para as diferentes razões de aspecto.



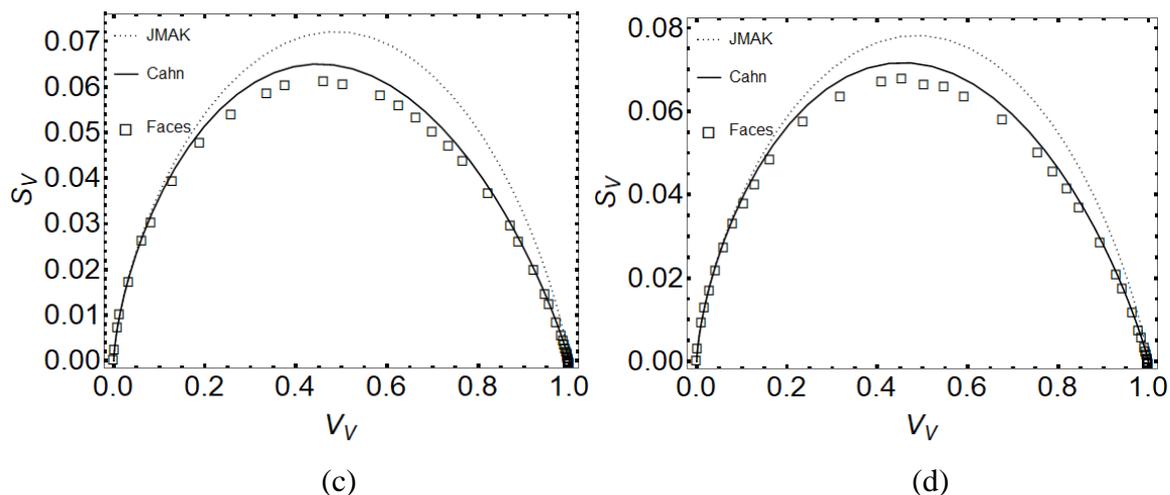
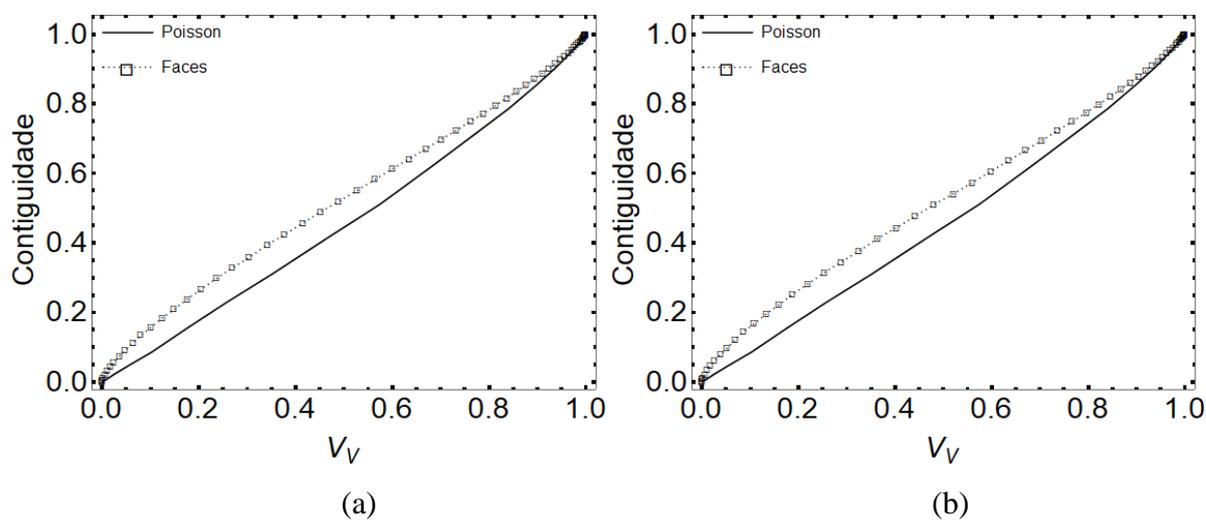


Figura 42 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico dos elipsóides (a) 1579 núcleos para 2:2:1 (b) 1701 núcleos para 4:4:1 (c) 2043 núcleos para 8:8:1 e (d) 2610 núcleos para 16:16:1.

Fonte: Autora

A Figura 43 mostra a contiguidade em relação a fração volumétrica, para as diferentes razões de aspecto.

Assim como no item 5.2.2, a curva também se encontra acima de Poisson, no entanto, com mais afastamento de Poisson.



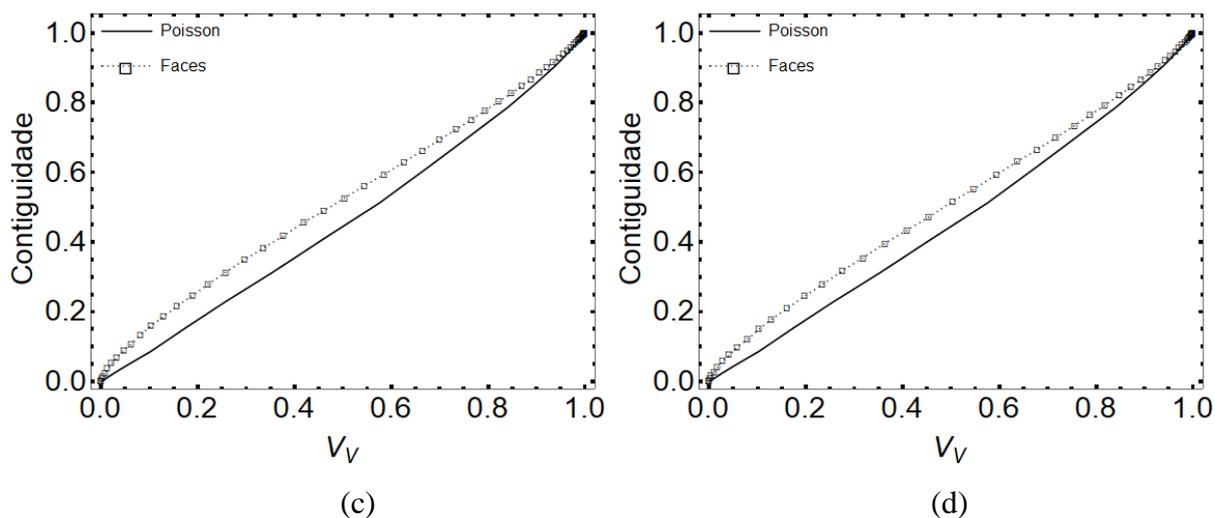


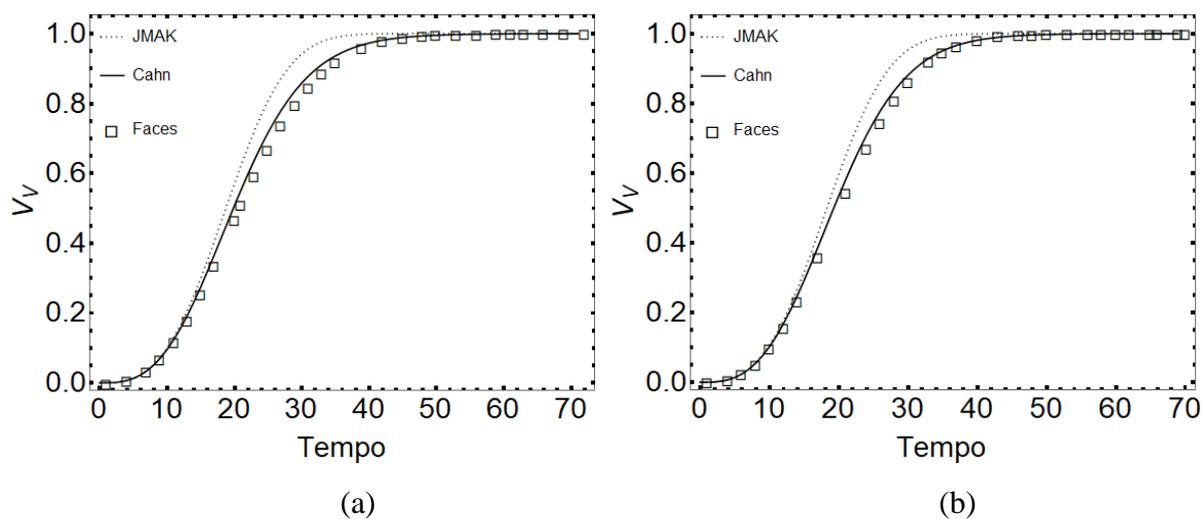
Figura 43 – Contiguidade versus  $V_V$  da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 1579 núcleos para 2:2:1 (b) 1701 núcleos para 4:4:1 (c) 2043 núcleos para 8:8:1 e (d) 2610 núcleos para 16:16:1.

Fonte: Autora

#### 5.2.4. Simulação Computacional para $N_A=0,00036$

A Figura 44 apresenta a fração volumétrica versus tempo para transformações da matriz com crescimento esférico nas interfaces dos elipsoides com diferentes razões de aspecto, para uma mesma quantidade de número de núcleos por unidade de área.

Constatamos que para todas as formas, a simulação teve um pequeno desvio do modelo de Cahn.



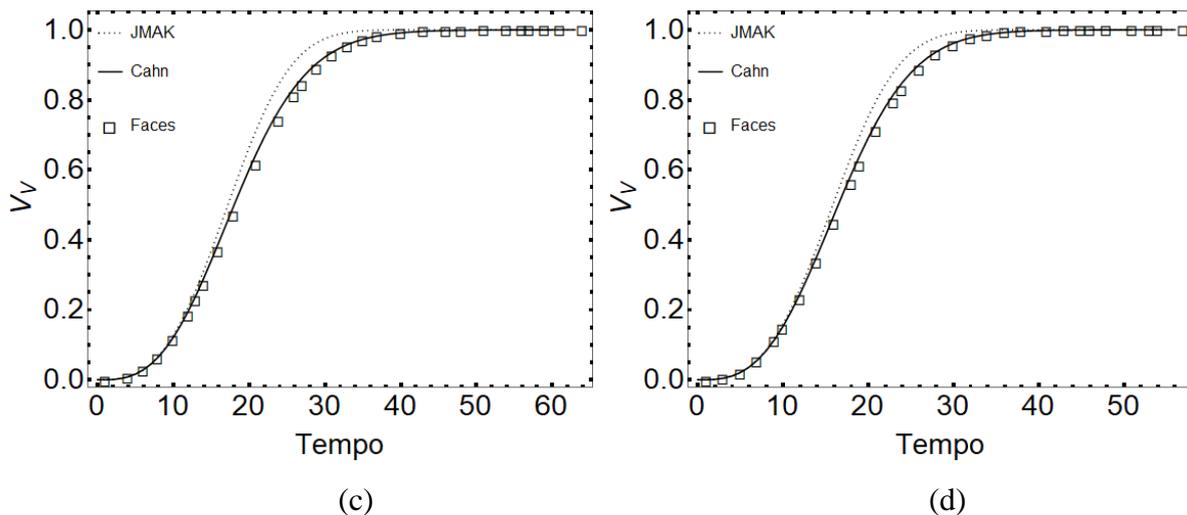
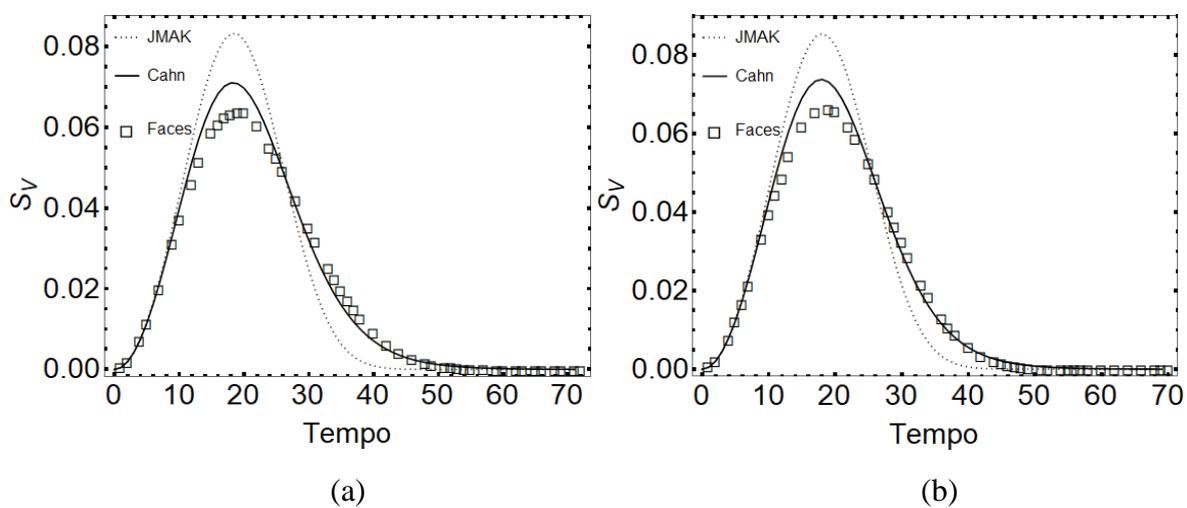


Figura 44 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 3159 núcleos para 2:2:1 (b) 3402 núcleos para 4:4:1 (c) 4086 núcleos para 8:8:1 e (d) 5220 núcleos para 16:16:1.

Fonte: Autora

Na Figura 45, tem-se o avanço da interface em relação ao tempo, para as diferentes razões de aspecto.



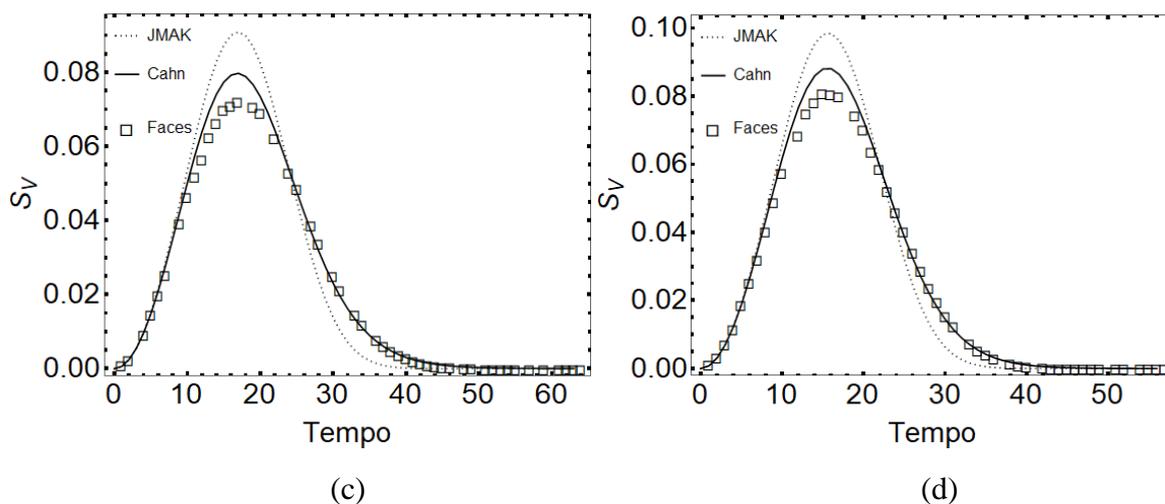
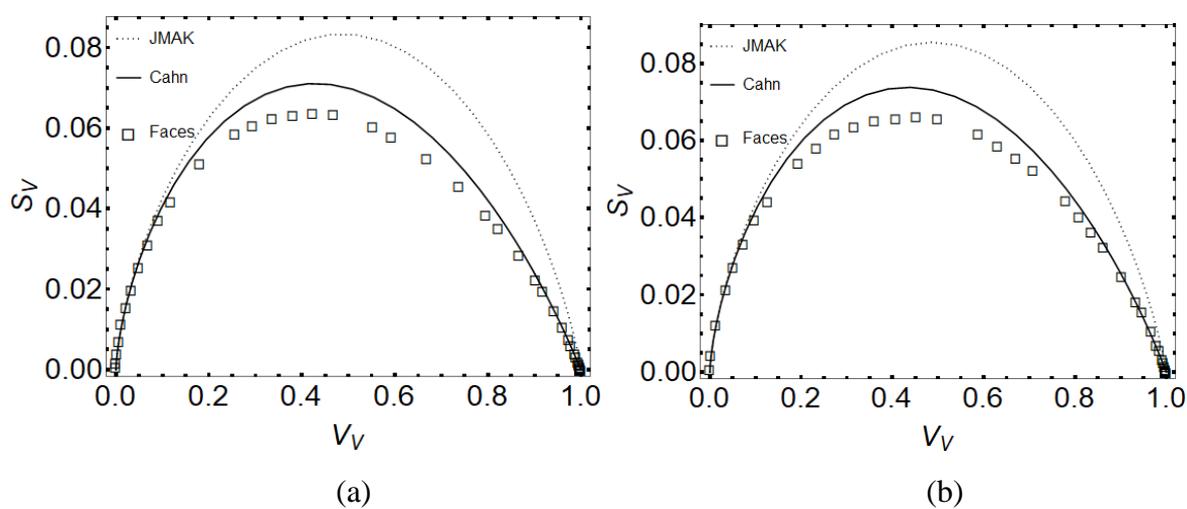


Figura 45 –  $S_V$  versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 3159 núcleos para 2:2:1 (b) 3402 núcleos para 4:4:1 (c) 4086 núcleos para 8:8:1 e (d) 5220 núcleos para 16:16:1.

Fonte: Autora

A Figura 46 plota a relação entre a área interfacial das regiões transformadas e não transformadas, para as diferentes razões de aspecto.



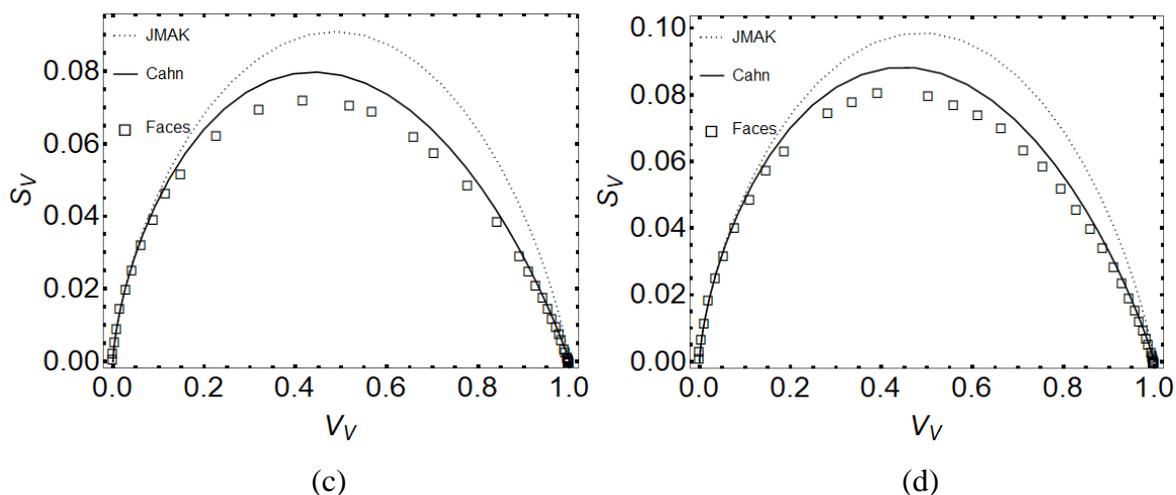
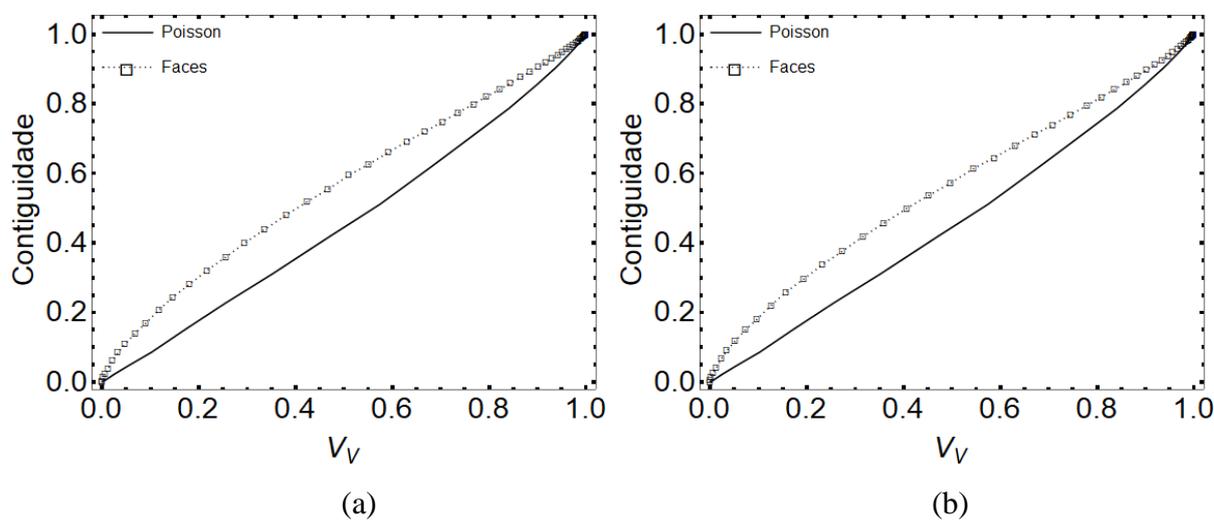


Figura 46 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico dos elipsóides com (a) 3159 núcleos para 2:2:1 (b) 3402 núcleos para 4:4:1 (c) 4086 núcleos para 8:8:1 e (d) 5220 núcleos para 16:16:1.

Fonte: Autora

A Figura 47 mostra a contiguidade em relação a fração volumétrica, para as diferentes razões de aspecto.

A curva simulada também está posicionada mais acima da curva de Poisson, demonstrando a formação de “clusters”.



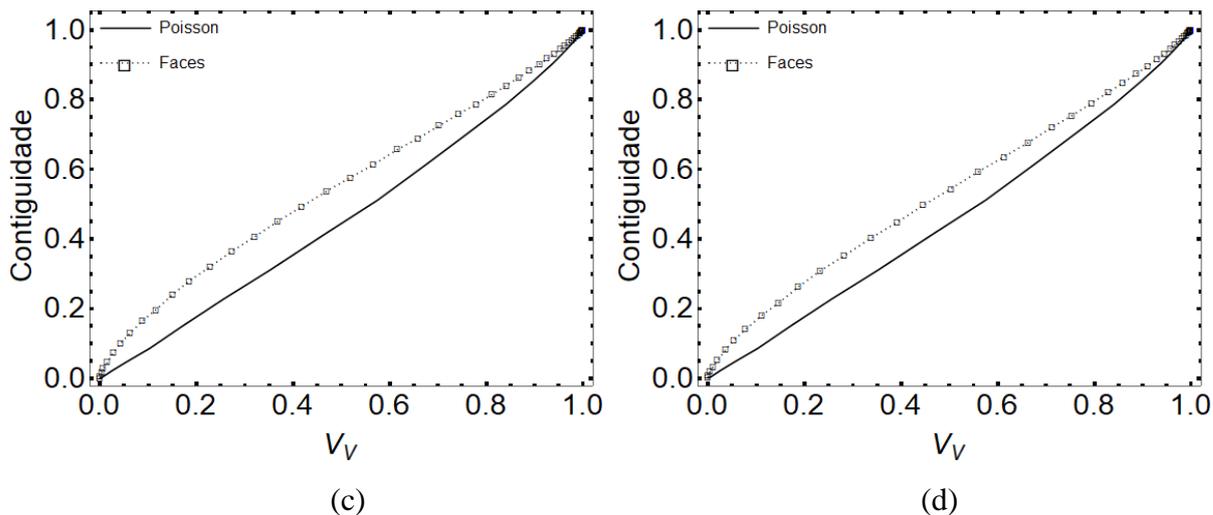


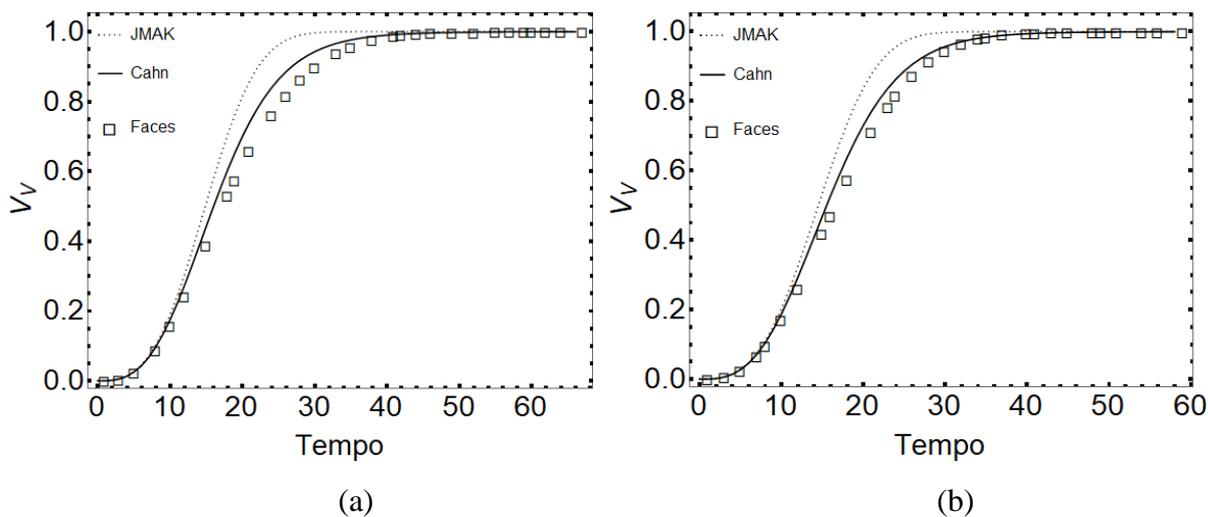
Figura 47– Contiguidade versus  $V_V$  da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 3159 núcleos para 2:2:1 (b) 3402 núcleos para 4:4:1 (c) 4086 núcleos para 8:8:1 e (d) 5220 núcleos para 16:16:1.

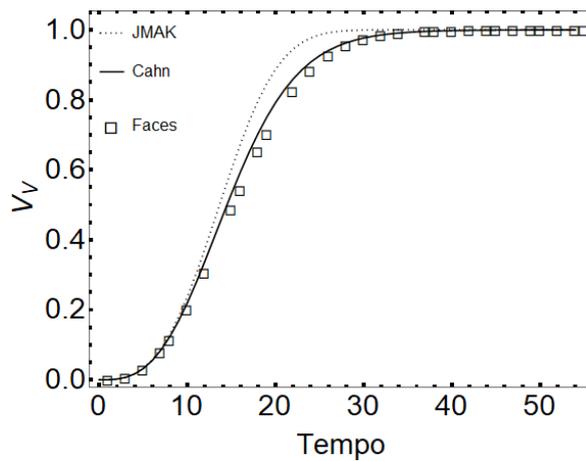
Fonte: Autora

### 5.2.5. Simulação Computacional para $N_A=0,00072$

A Figura 48 apresenta a fração volumétrica versus tempo para transformações da matriz com crescimento esférico nas interfaces dos elipsoides com diferentes razões de aspecto, para uma mesma quantidade de número de núcleos por unidade de área.

Como observado no item anterior, a simulação manteve a tendência de desviar da linha de Cahn, para todos os casos.



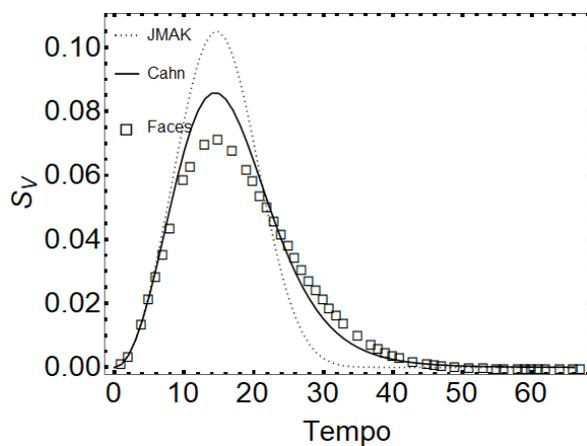


(c)

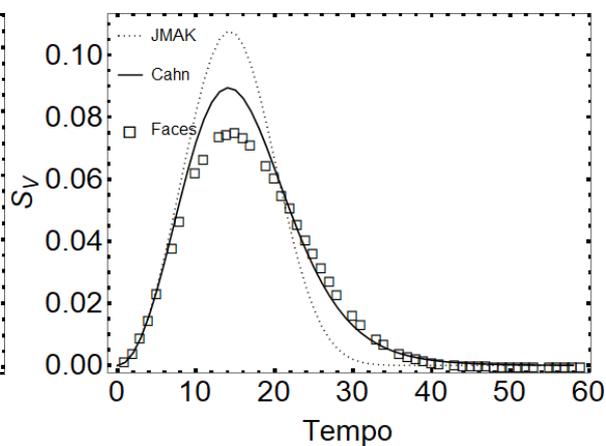
Figura 48 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 6318 núcleos para 2:2:1 (b) 6804 núcleos para 4:4:1 e (c) 8172 núcleos para 8:8:1.

Fonte: Autora

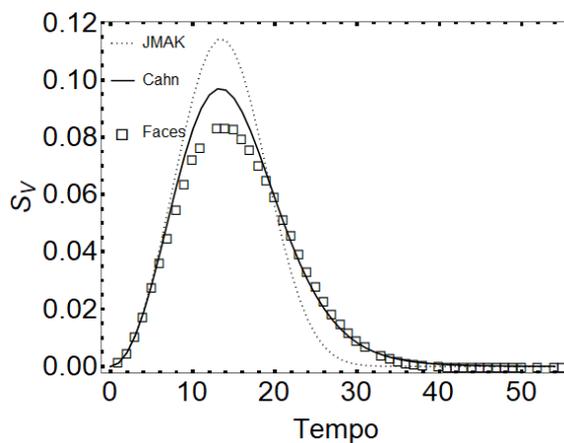
Na Figura 49, tem-se o avanço da interface em relação ao tempo, para as diferentes razões de aspecto.



(a)



(b)

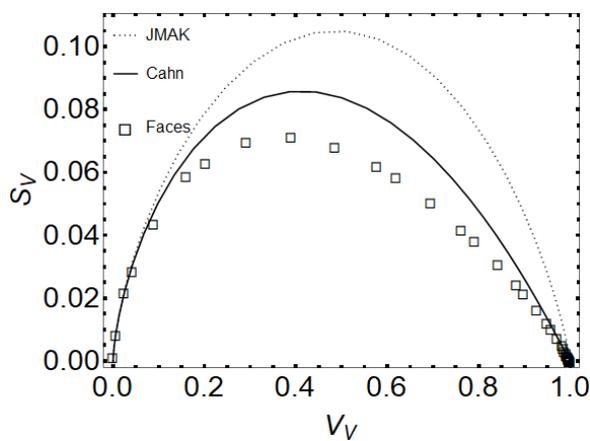


(c)

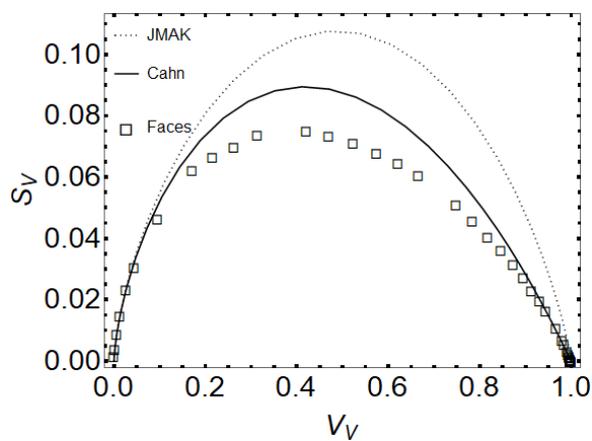
Figura 49 –  $S_V$  versus tempo da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 6318 núcleos para 2:2:1 (b) 6804 núcleos para 4:4:1 e (c) 8172 núcleos para 8:8:1.

Fonte: Autora

A Figura 50 plota a relação entre a área interfacial das regiões transformadas e não transformadas, para as diferentes razões de aspecto.



(a)



(b)

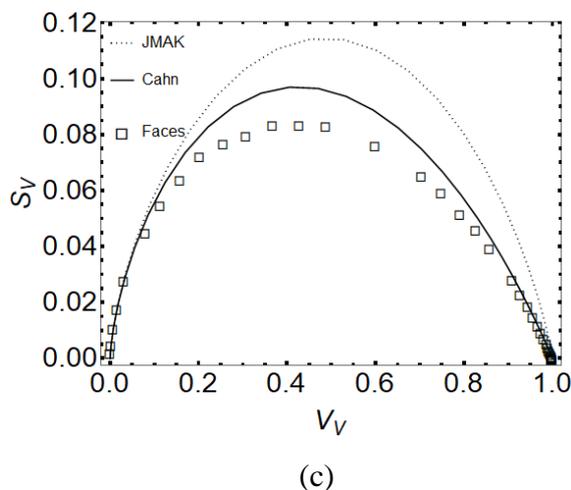
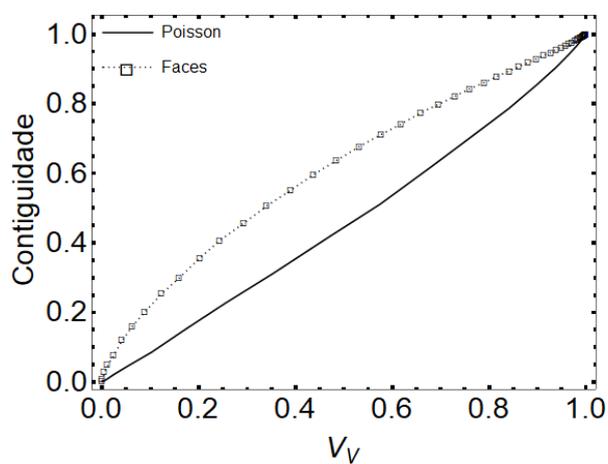


Figura 50 – Caminho microestrutural da matriz com crescimento esférico dos elipsóides com (a) 6318 núcleos para 2:2:1 (b) 6804 núcleos para 4:4:1 e (c) 8172 núcleos para 8:8:1.

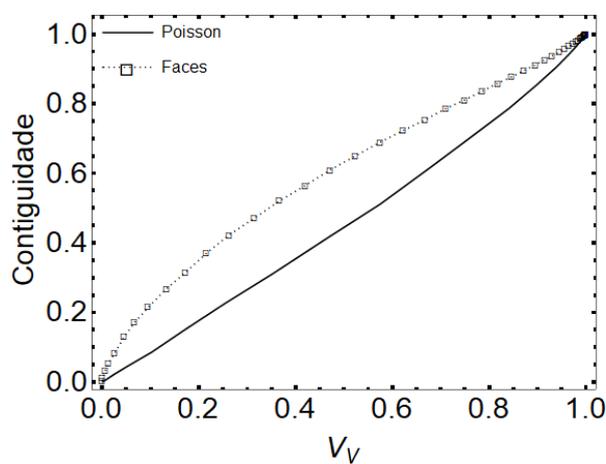
Fonte: Autora

A Figura 51 mostra a contiguidade em relação a fração volumétrica, para as diferentes razões de aspecto.

Observamos uma maior tendência de agrupamento dos núcleos para todas as formas, pois a simulação se encontra bem acima da curva de Poisson.



(a)



(b)

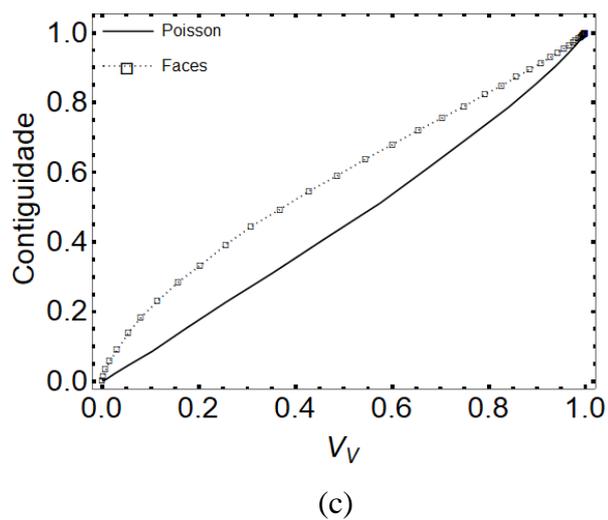


Figura 51 – Contiguidade versus  $V_V$  da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com (a) 6318 núcleos para 2:2:1 (b) 6804 núcleos para 4:4:1 e (c) 8172 núcleos para 8:8:1.

Fonte: Autora

## 6. DISCUSSÃO

Os resultados mais importantes desta investigação são a comparação das simulações com a Equação de Cahn [19]. Esta discussão foca especialmente na comparação da curva cinética,  $V_V(t)$ , com a equação de Cahn. Três pontos são importantes:

- a) A nucleação se dá com saturação de sítios.
- b) A matriz é gerada pelo crescimento de elipsoides oblatos de diferentes razões de aspecto. O “policristal” gerado desta forma é composto de grãos oblatos. Os elipsoides são paralelos e os centros destes “elipsoides geradores” são “aleatórios” (processo de ponto de Poisson). Note que quando o elipsoide se reduz a uma esfera tem-se uma tesselação de Poisson-Voronoi.
- c) A nucleação ocorre nas interfaces entre os grãos desta matriz geradora.

O foco desta discussão na curva cinética se justifica, pois, o caminho microestrutural e a área por unidade de volume seguem as mesmas tendências que a curva cinética no que tange à comparação com a equação de Cahn. Isto pode ser comprovado na seção de resultados.

Os resultados apresentados na seção 5.0 foram agrupados em dois blocos:

- 1) Para uma matriz com uma dada razão de aspecto do elipsoide gerados varia-se o número de núcleos. (Vide seção 5.1.)
- 2) Para um dado número de núcleos por unidade de área da interface varia-se a razão de aspecto dos elipsoides geradores da matriz. (Vide seção 5.2.)

Foi escolhida a razão de aspecto 8:8:1 como forma de representação das demais razões de aspecto. Na Figura 52 temos a curva da fração volumétrica obtida por simulação (representada pelos símbolos geométricos) para uma menor quantidade de núcleos e para uma

maior quantidade: 100 e 6000, respectivamente. A curva pontilhada corresponde à equação de JMAK para saturação de sítios. A curva contínua corresponde à equação de Cahn.

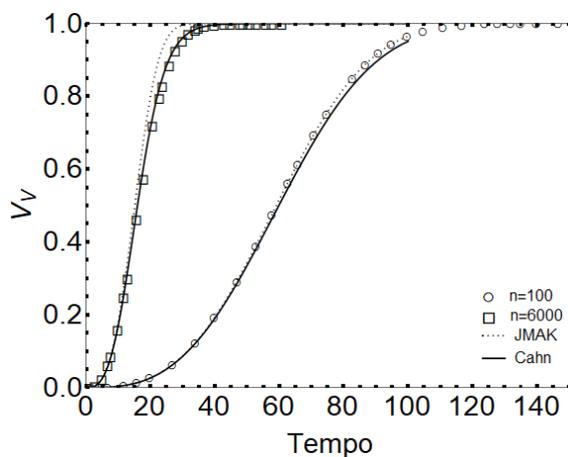


Figura 52 - Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com razão de aspecto 8:8:1, para  $n=100$  e  $n=6000$ .

Fonte: Autora

Nota-se que para o caso com 100 núcleos, a curva simulada se aproxima de JMAK. Esse fenômeno que pode ser explicado pela baixa quantidade de núcleos utilizada, se aproximando da distribuição uniformemente aleatória no espaço, característica base do modelo de JMAK.

Observa-se também que com o aumento da quantidade de núcleos tem-se uma diminuição do tempo para transformação, pois obteve-se menos espaço para o crescimento dos grãos, desta forma ocorre um encontro mais rápido entre eles.

À medida que se aumenta o número de núcleos, a simulação concorda com o modelo de Cahn. Este acordo é esperado, pois menor é a aleatoriedade dos grãos, devido a diminuição da área interfacial decorrente do maior número de núcleos.

As tendências das simulações discutidas acima são encontradas para todos os casos da seção 5.1.

Quando o número de núcleos decresce, tende a zero, os resultados da simulação se aproximam da equação de JMAK. Os núcleos são posicionados nas faces aleatoriamente, isto é, de acordo com um processo de ponto de Poisson 2D. Contudo quando o número de núcleos é pequeno a distribuição no espaço tende a um processo de ponto de Poisson 3D, ou seja, os pontos simulados tendem a ficar sobre a curva JMAK. Este resultado já havia sido observado anteriormente por Fonseca et al. [30][43] e Daniel [13]. Fonseca et al. observaram este efeito embora o policristal adotado por eles consistisse numa rede de poliedros de Kelvin do mesmo tamanho.

Note que neste limite a equação de Cahn coincide com a JMAK. Esta tendência também foi observada por Fonseca et al. De fato, como apontado por Daniel [13] o limite da equação de Cahn quando o número de núcleos tende a zero é exatamente JMAK. Daniel detalhou a demonstração deste resultado. Repetimos abaixo para conveniência do leitor:

$$V_V(t) = 1 - \exp\left(-2S_V^{planos} Gt \int_0^1 [1 - \exp(-\pi\lambda_S G^2 t^2 (1 - z^2))] dz\right) \quad (12)$$

Ao considerarmos uma baixa quantidade de núcleos por unidade de área, temos:  $\lambda_S \rightarrow 0$ . Tomando  $x \rightarrow 0$ , podemos considerar  $1 - \exp(-x) \approx x$ . Aplicando tais considerações, obtém-se:

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

$$V_V(t) = 1 - \exp\left(-2S_V^{planos} \pi\lambda_S G^3 t^3 \int_0^1 (1 - z^2) dz\right)$$

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

Notemos que  $S_V^{planos} \lambda_S$  equivale a  $N_V$ , ou seja, o número de núcleos por unidade de volume. Logo, podemos escrever a Equação (13):

$$V_V(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3} \pi N_V G^3 t^3\right) \quad (13)$$

Assim sendo, com uma menor quantidade de núcleo nas interfaces do policristal, constata-se que a cinética da simulação pode ser descrita pelo modelo de JMAK, visto que a Equação (13) é igual a Equação (3).

É interessante corroborar a afirmação que quando o número de núcleos é pequeno a localização dos núcleos tende a um processo de ponto de Poisson. Isto fica claro quando se considera os gráficos da contiguidade dos resultados acima. Além da contiguidade, o caminho microestrutural (vide Figuras 14, 18, 22, 26 e 30) e a curva da área por unidade de volume em função do tempo (vide Figuras 13, 17, 21, 25 e 29) também corroboram esta tendência.

Rios et al. [42] afirmam que é necessária uma análise adicional, utilizando também a contiguidade, para afirmar sobre a não-aleatoriedade de um processo. Desta forma, temos a Figura 53 que mostra claramente a contiguidade da transformação nucleada na interface da razão de aspecto 8:8:1 para 100 e 6000 núcleos, respectivamente. A contiguidade para poucos

núcleos está representada por círculo e para muitos núcleos, por quadrado. A linha contínua representa a nucleação conforme um processo de ponto de Poisson homogêneo.

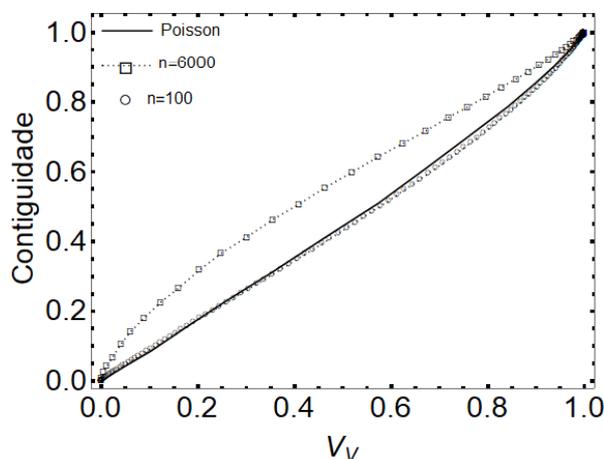


Figura 53 - Contiguidade em função da fração volumétrica transformada com nucleação na interface de matriz gerada por elipsoides 8:8:1 com  $n=100$  núcleos e  $n=6000$  núcleos.

Fonte: Autora

Pode-se notar nitidamente, que quando o número de núcleos é pequeno (100 núcleos) a contiguidade coincide com uma transformação cujos núcleos estão localizados na matriz de acordo com um processo de ponto de Poisson.

Já para uma maior quantidade de núcleos (6000 núcleos) a contiguidade se afasta da contiguidade de uma transformação cujos núcleos estão localizados na matriz de acordo com um processo de ponto de Poisson. A curva da contiguidade da simulação está “acima” da curva de contiguidade obtida no caso de Poisson.

Segundo Vandermeer [29] esta tendência é típica de quando os núcleos estão agrupados (“cluster”). O agrupamento se dá pela localização dos núcleos nas interfaces. Portanto, as curvas de contiguidade simuladas apresentaram o comportamento esperado.

Fonseca na sua tese [11] e em trabalhos publicados Fonseca et al. [30][43] estudou a nucleação nas faces de uma rede de poliedros de Kelvin. Como já mencionado acima, Fonseca observou que para um pequeno número de núcleos a curva de transformação da simulação se aproximava de JMAK. À medida que o número de núcleos aumentava a simulação se afastava de JMAK e se aproximava da equação de Cahn. A contiguidade, a exemplo do que foi descrito anteriormente, para um pequeno número de pontos coincidiu com a contiguidade de uma transformação cujos núcleos estão localizados na matriz de acordo com um processo de ponto de Poisson. À proporção que o número de núcleos aumentou, a curva da contiguidade ficava

cada vez mais “acima” da contiguidade de Poisson da mesma forma que na Figura 53. Um resultado importante obtido por Fonseca foi que os resultados dele mostraram que o comportamento das curvas de transformação não dependeu da nucleação ser por saturação de sítios ou a uma taxa de nucleação por unidade de volume por unidade de tempo constante. A tendência de se aproximar de JMAK para número de núcleos pequeno e de se aproximar de Cahn para maior número de núcleos permaneceu inalterada. Baseado nisto é razoável supor que os resultados obtidos aqui para saturação de sítios não seriam fundamentalmente alterados se fosse utilizada taxa de nucleação constante.

Tratando-se das discussões do segundo bloco, para um dado número de núcleos por unidade de área da interface varia-se a razão de aspecto dos elipsoides geradores da matriz, o resultado mais importante é a boa aproximação da Equação de Cahn com as simulações para quase todas as razões de aspecto dos grãos da matriz.

Quando se tem uma tesselação de Poisson Voronoi, que corresponde ao “elipsoide” gerador 1:1:1 a boa concordância já havia sido observada por Daniel[13]. Entretanto a boa concordância para as razões de aspecto dos elipsoides oblatos geradores entre 1:1:1 e 16:16:1 é uma novidade desta investigação.

Este resultado é mais claramente observado mantendo-se o número de núcleos por unidade de área da interface,  $N_A$ , constante e variando-se a razão de aspecto do elipsoide gerador. Para as curvas de fração transformada em função do tempo consulte-se as Figuras 32, 37, 40, 44 e 48. As demais Figuras referentes ao caminho microestrutural, curva área interfacial produto-matriz e contiguidade se comportam de forma similar (vide Figuras 35, 39, 43, 47 e 51).

As Figuras 12(d) e 44(c), foram repetidas para conveniência do leitor e agrupadas na Figura 54. Os dois gráficos nos quais tem-se o mesmo  $N_A = 0,00036$  para elipsoides geradores 1:1:1, Figura 54(a), e 8:8:1 Figura 54(b). A matriz da Figura 54(a) é o resultado do elipsoide gerador 1:1:1, que é conhecido como poliedros de “Poisson-Voronoi” como já foi dito anteriormente.

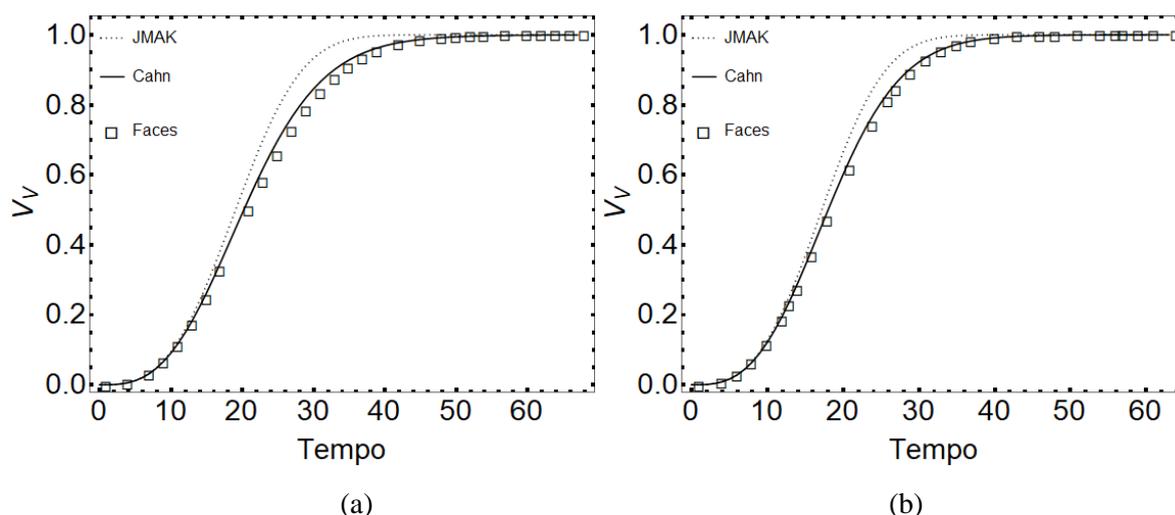


Figura 54 – Cinética de transformação da matriz com crescimento esférico na interface dos elipsóides com  $N_A = 0,00036$  (a) 1:1:1 (b) 8:8:1.

Fonte: Autora

As Figuras 54(a) e 54(b) são muito semelhantes. Como pode ser visto na seção de resultados (vide 5.2) esta similaridade ocorre para valores de  $N_A$  variando entre  $N_A = 0,000012$  até  $N_A = 0,00072$ . E razões de aspecto entre 1:1:1 e 16:16:1.

Trabalhos anteriores [8][22][30] compararam a equação de Cahn com diferentes geometrias dos grãos. Em Jagle [22] a nucleação ocorreu nos contornos de grãos obtidos por simulação de MC. Rios e Villa a nucleação ocorreu em planos paralelos. E em Guilherme da Fonseca [30] nas faces de poliedros de Kelvin.

Em Jagle et al.[22] a nucleação ocorreu nos contornos de três microestruturas descritas detalhadamente no trabalho em questão. A curva de transformação não foi bem descrita pela Equação de Cahn para nenhuma das três microestruturas. Uma crítica que pode ser feita ao excelente trabalho de Jagle et al. é que o número de núcleos não foi variado sistematicamente.

Rios e Villa [8][9] simularam a nucleação em planos paralelos. Estes planos não eram equidistantes. Foram distribuídos ao longo da normal comum aleatoriamente. A concordância da simulação com a equação de Cahn foi perfeita. Isto já era esperado uma vez que Rios e Villa [8][9] demonstraram que a equação de Cahn vale para planos paralelos com distância aleatória.

No trabalho original de Cahn [7], na dedução da equação supôs que os planos estivessem dispostos de forma “aleatória” no espaço. Esta é uma condição matematicamente imprecisa. De fato, é necessário estabelecer as premissas matemáticas que tornam a equação de Cahn válida.

A equação de Cahn é matematicamente correta, embora uma caracterização matemática mais precisa da “distribuição aleatória de planos” suposta por Cahn, seja necessária.

A validade da equação de Cahn para planos paralelos pode ser rigorosamente descrita. Para planos paralelos tais que: a) a distribuição ao longo da normal é uniforme; b) O número de planos contidos dentro de um dado volume arbitrário segue a distribuição de Poisson. Estas condições estabelecem condições matemáticas rigorosas.

Em trabalho recente ainda em preparação Rios e Villa (não publicado – comunicação particular), deduziram matematicamente quais as condições para a validade de Cahn. Trecho do trabalho de Rios e Villa pode ser encontrado no Anexo A.

Resumindo a transcrição presente no Anexo A, as condições que tornaram a equação de Cahn válida para planos paralelos podem ser generalizadas considerando um ponto qualquer do espaço como sendo a origem: a) a distribuição da distância dos planos da origem tem que ser uniforme; b) o número de planos contidos dentro de um dado volume arbitrário segue a distribuição de Poisson. Note que estas são as mesmas condições impostas aos planos paralelos com uma diferença importante: a orientação dos planos é aleatória. Na verdade, a demonstração de Rios e Villa é mais geral: basta que a distribuição da distância dos planos da origem seja aleatória e não necessariamente uniforme. Um outro ponto é que todos os pontos do espaço são equivalentes e, portanto, qualquer ponto pode ser a origem. Dito de outra forma o cálculo de  $V_V(t)$  pela equação de Cahn é independente da orientação dos planos.

Infelizmente não é viável provar rigorosamente que a tesselação de Poisson-Voronoi atende aos requisitos acima. No entanto, como dito acima por Rios e Villa a equação de Cahn é válida para três conjuntos de planos paralelos ortogonais entre si. Isto segue do fato já mencionado que a equação de Cahn é válida independente da orientação dos planos (desde que satisfaçam Poisson). É bem conhecido da estereologia que quando se tem grãos alongados é preciso medir  $S_V$  em três planos ortogonais paralelos aos eixos dos grãos. Portanto, é razoável supor que a equação de Cahn seja uma boa aproximação para nucleação em grãos elipsoidais. Nota-se mais claramente essa tendência, para razões de aspecto maiores, onde os elipsóides se aproximam dos planos paralelos. Embora não se possa provar, a natureza “uniforme” das tesselações sugere que a distribuição dos planos seja pelo menos aproximadamente uniforme.

É interessante destacar que a equação de Cahn é válida também para os planos das faces do poliedro de Kelvin. Isto explica a concordância aceitável obtida por Fonseca entre a simulação nas faces do poliedro de Kelvin e a equação de Cahn embora a distribuição dos planos não seja aleatória.

## 7. CONCLUSÕES

Nesta investigação, foram realizadas simulações computacionais e comparações com os modelos analíticos, objetivando a análise do efeito da nucleação nos contornos de grãos da matriz geradora elipsoidal. As principais conclusões são:

- A cinética da transformação tanto para uma matriz esférica (Poisson-Voronoi) quanto para uma matriz elipsoidal, quando variado a quantidade de núcleos nas interfaces apresentou um bom acordo com a curva de JMAK para poucos núcleos, ao passo que quando aumentada a quantidade de núcleos, a simulação corroborou com Cahn e também está de acordo com os resultados obtidos nos trabalhos anteriores [10][11][12][13].
- A cinética da transformação quando mantido o número de núcleos por área constante apresentou uma boa aproximação com a equação de Cahn para quase todos os casos, mesmo variando a razão de aspecto dos elipsoides. Deduzindo assim, que o modelo de Cahn, não depende do formato do poliedro, mas sim do número de núcleos por unidade de área.
- As curvas de contiguidade para as simulações em que mantivemos o número de núcleos por unidade área constante, se apresentaram acima da curva de contiguidade para nucleação de acordo com um processo de ponto de Poisson homogêneo. Este comportamento indica que a nucleação nas interfaces da matriz introduziu um efeito de agrupamento dos núcleos.

## **8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Aprofundar o estudo da nucleação nas interfaces de elipsoides, variando a forma dos elipsoides (prolatos), aumentando a razão de aspecto e utilizando maiores matrizes.
- No presente trabalho, as simulações de transformações foram nucleadas por saturação de sítios. Sugere-se que sejam realizadas simulações com taxa de nucleação constante, buscando comparar-se qual modelo apresenta maior concordância com os modelos analíticos.
- Investigar a nucleação simultânea e sequencial nos contornos e no interior dos grãos elipsoidais.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. A. Johnson e R. F. Mehl, “Reaction Kinetics in processes of nucleation and growth, Transactions of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers”, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, vol. 135, p. 414–458, 1939.
- [2] M. Avrami, “Kinetics of phase change. I: General theory”, *J Chem Phys*, vol. 7, no 12, p. 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, n° 2, p. 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, n° 2, p. 177–184, 1941, doi: 10.1063/1.1750872.
- [5] A. N. Kolmogorov, “On the statistical theory of the crystallization of metals”, *Bull. Acad. Sci. USSR, Math. Ser*, 1937.
- [6] J.M. Rickman, W.S. Tong, K. Barmak, “Impact of heterogeneous boundary nucleation on transformation kinetics and microstructure”. *Acta materialia*, v. 45, n. 3, p. 1153-1166, 1997.
- [7] J. W. Cahn, “The Kinetics of Grain Boundary Nucleated Reactions”, *Acta Metallurgica*,

vol. 4, p. 449–459, 1956.

- [8] P. R. Rios, E. Villa, W. L. S. Assis, e T. C. S. Ribeiro, “Kinetics of transformations nucleated on random parallel planes: analytical modelling and computer simulation”, *Model Simul Mat Sci Eng*, vol. 20, n° 3, p. 035017, abr. 2012, doi: 10.1088/0965-0393/20/3/035017.
- [9] P. R. Rios, E. Villa, “Transformation kinetics for nucleation on random planes and lines”, *Image Anal. Stereol*, p. 153–165, 2011.
- [10] A.C.L. Duarte, “Simulação de transformações nucleadas em uma tesselação de Poisson-voronoi e matriz hexagonal”, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2020.
- [11] G.D. da Fonseca, “Estudo da nucleação em poliedros via simulação computacional”, Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2020.
- [12] G.M.S. de Sá, “Simulação das transformações nucleadas em contornos anisotrópicos”, Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2021.
- [13] D. G. S dos Santos, “Simulação Computacional de Transformações Simultâneas nos vértices e nas faces dos grãos de uma tesselação de Poisson-Voronoi”, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2023.
- [14] M.P. Shepilov, D.S. Baik, “Computer simulation of crystallization kinetics for the model with simultaneous nucleation of randomly-oriented ellipsoidal crystals”, *J. Non. Cryst. Solids*. p. 141–156, 1994
- [15] M.C. Weinberg, D.P. Birnie, “Transformation kinetics for randomly oriented anisotropic particles”, *J. Non. Cryst. Solids*. p. 161–166, 1995.
- [16] R.B. Godiksen, et al., “Three-dimensional geometric simulations of random anisotropic growth during transformation phenomena”, *Scr. Mater.* v.58, p. 279–282, 2008.

- [17] R.A. Vandermeer, R.A. Masumura, B. B. Rath, “Microstructural paths of shape-preserved nucleation and growth transformations”, *Acta Metall. Mater.* v.39, p. 383–389, 1991.
- [18] S. N. Chiu, D. Stoyan, W. S. Kendall, e J. Mecke, “Stochastic Geometry and its Applications”, 2013. doi: 10.1002/9781118658222.
- [19] P. R. Rios e E. Villa, “Transformation kinetics for inhomogeneous nucleation”, *Acta Mater*, vol. 57, nº 4, p. 1199–1208, fev. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2008.11.003.
- [20] P.J. Clemm, J.C. Fisher, “The influence of grain boundaries on the nucleation of secondary phases”, *Acta Met.*, vol. 3, p. 70-73, 1955.
- [21] P.R. Rios. “Nucleação nos contornos de grão segundo J. W. Cahn - Parte I”, *YouTube*, 29 de mai. de 2018.
- [22] E. A. Jäggle e E. J. Mittemeijer, “The kinetics of grain-boundary nucleated phase transformations: Simulations and modelling”, *Acta Mater*, vol. 59, nº 14, p. 5775–5786, 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2011.05.054.
- [23] A. Baddeley, E. Rubak, R. Turner, *Spatial point patterns: methodology and applications with R*. [s.l: s.n.]
- [24] T. C. S. Ribeiro, “Simulação computacional da microestrutura das transformações por nucleação e crescimento”, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense - Volta Redonda, 2011.
- [25] W.L.S. Assis, “Modelamento Numérico de Nucleação e Crescimento via Autômato Celular”, Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2010
- [26] ALVES, A. L. M. Simulação Computacional de Reações com Nucleação e Crescimento de Fases Simultâneas e Sequenciais pelo Método do Cone Causal. 2015. 148f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2015.

- [27] J. W. Cahn, “The Time Cone Method for Nucleation and Growth Kinetics on a Finite Domain”, *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, v. 398, p. 425–437, 1995.
- [28] G. D. da Fonseca, “Comparação do Modelo Analítico com a Simulação Computacional da Nucleação nos Contornos de Grão”, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2016.
- [29] R. A. Vandermeer, “Microstructural descriptors and the effects of nuclei clustering on recrystallization path kinetics”, *Acta Mater*, vol. 53, nº 5, p. 1449–1457, mar. 2005, doi: 10.1016/j.actamat.2004.10.054.
- [30] G. D. da Fonseca, F. da S. Siqueira, A. Luiz Moraes Alves, W. L. da S. Assis, e P. R. Rios, “Computer simulation of site saturation and constant nucleation rate transformations on a network of Kelvin polyhedra”, *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, nº 5, p. 4534–4539, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.07.066.
- [31] G.M.S. de Sá, et al. “Generalizing ellipsoidal growth”, *Mater. Res.* v.22, 2019.
- [32] P. R. Rios e A. F. Padilha, *Transformações de Fase*. São Paulo: Artliber, 2007.
- [33] F.J. Humphreys, M. Hatherly, “The Structure and Energy of Grain Boundaries”, *Recryst. Relat. Annealing Phenom.* p. 91–119, 2004
- [34] J. Ohser e F. Mücklich, *Statistical Analysis of Microstructures in Materials Science*. 2000.
- [35] A. Okabe, B. Boots, K. Sugihara, S. N. Chiu e D. G. Kendall, *Spatial Tessellations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams*, Second Edition. 2000. doi: 10.1002/9780470317013.

- [36] T. Tanaka, “Controlled rolling of steel plate and strip”, *Int. Met. Rev.* v. 26, 1981.
- [37] P. R. Rios e J. R. C. Guimarães, “Microstructural path analysis of athermal martensite”, vol. 57, p. 1105–1108, 2007, doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.08.019.
- [38] S.J. Jones, H. K. D. H Bhadeshia, “Kinetics of the simultaneous decomposition of austenite into several transformation products”, *Acta Materialia*, v. 45, n. 7, p. 2911–2920, 1997.
- [39] F. J. Humphreys, “The nucleation of recrystallization at second phase particles in deformed aluminium”, *Acta Metallurgica*, v. 25, n. 11, p. 1323–1344, 1977.
- [40] A. M. Gokhale e R. T. Dehoff, “Estimation of Nucleation Rate and Growth Rate from Time Dependence of Global Microstructural Properties during Phase Transformations”, 1985.
- [41] A. L. M. Alves, “Transformações de Fase Sequenciais”, Volta Redonda, 2019.
- [42] P. R. Rios, L. O. Pereira, F. F. Oliveira, W. L. S. Assis, e J. A. Castro, “Impingement function for nucleation on non-random sites”, *Acta Mater*, vol. 55, nº 13, p. 4339–4348, ago. 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2007.04.003.
- [43] G.D. da Fonseca, A.L.M. Alves, M.F.B. da Costa, M.S. Lyrio, W.L.S Assis, P.R. Rios. “Modeling and simulation of nucleation and growth transformations with nucleation on interfaces of Kelvin polyhedra network”, *Mater Sci Forum*, 930:299–304, 2018.

## ANEXO A – TRECHO DO TRABALHO AINDA NÃO PUBLICADO DE RIOS E

### VILLA

“Cahn's equation (4) gives the mean volume density of the transformed region at time  $t$  evaluated in the center of an infinite specimen, due to a homogeneous nucleation and growth process on random parallel planes such that the mean area of the planes per unit of volume is equal to  $S_V$ planes. We showed that, actually, the same formula for  $V_V(t, 0)$  applies also to the more general case of nucleation (still homogeneous Poissonian) on randomly oriented planes. More precisely, still assuming uniform distance of the planes from the origin, the probability distribution of the orientation of the planes does not affect the value of  $V_V$  in the center of the specimen. It is also clear that, being the transformation homogeneous in the whole space, any point might be considered the center of the specimen, and so  $V_V$  is dependent only on  $t$ .

As a consequence, we point out that Eq. (4Cahn) maybe applied to the case of nucleation on orthogonal planes.

Such kind of nucleation might be taken as an approximated model for the nucleation on the surface of ellipsoidal grains. It is intuitive that a better approximation is expected for higher aspect ratios of the ellipsoides. The same argument applies also in modeling a homogeneous nucleation on the interfaces of a tessellation, provided that it is known that in the mean area per unit of volume of the faces of the tessellations  $S_V$ planes. Indeed, among all the random unions of planes with uniform distance from the origin and mean area density  $S_V$ planes, one might consider the random union of planes that better approximates the faces of the tessellation. Even

if the random distribution of the orientation of such better union of planes is not known; this is not a problem in the evaluation of  $V_V(t, 0)$  because its value is independent of the orientation of the planes. This explains why the theoretical Cahn's equation (4) for nucleation on random planes provides a good approximation of the simulated  $V_V$  owing to the same nucleation on the faces of a

tessellation. Intuitively, one might expect that such approximation should improve as the faces of the tessellations are aligned. As the planes approach random parallel planes. As a matter of fact, such agreement improves when the cells of the tessellation are generated by oblate ellipsoids with higher aspect ratio.”