

# **SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO EM CONTORNOS DE GRÃOS DE UMA TESSELAÇÃO POISSON-VORONOI E UMA MATRIZ HEXAGONAL EM 2-D\***

*Aline Cristine Lemos Duarte<sup>1</sup>  
Mariana Sizenando Lyrio<sup>1</sup>  
Harison da Silva Ventura<sup>1</sup>  
Felipe da Silva Siqueira<sup>2</sup>  
André Luiz Moraes Alves<sup>3</sup>  
Wesley Luiz da Silva Assis<sup>4</sup>  
Paulo Rangel Rios<sup>4</sup>*

## **Resumo**

A nucleação nos contornos de grão é um fenômeno muito recorrente em materiais metálicos. Essa situação foi tratada por diversos autores como Cahn e Rios e Villa, usando a abordagem de nucleação em planos e linhas aleatórias. Neste trabalho estudou-se a nucleação nos contornos do polígono de Poisson-Voronoi e de uma matriz hexagonal em 2-d com métodos analíticos e simulação computacional. Utilizou-se uma equação baseada no método de Cahn para nucleação nos contornos de grão. Para nucleação nos contornos do polígono de Voronoi a equação não mostrou adequação total com os resultados simulados para dois tipos diferentes de casos, já para os contornos da matriz hexagonal, notou-se que quanto maior a quantidade de pontos sorteados na matriz, mais os resultados simulados concordaram com a equação proposta.

**Palavras-chave:** Matriz Hexagonal; Poisson-Vornoi; Contornos; Microestrutura.

## **COMPUTATIONAL SIMULATION OF NUCLEATION AND GROWTH ON THE GRAIN BOUNDARIES OF A POISSON-VORONOI TESSELTION AND A HEXAGONAL MATRIX IN 2-D**

### **Abstract**

The nucleation in the grain boundaries is a recurrent phenomenon in metallic materials. Several authors such as Cahn and Rios and Villa, using the nucleation approach in planes and random lines, treated this situation. In this work one studied nucleation in the boundaries of the Poisson-Voronoi polygon and a 2-d hexagonal matrix with analytical methods and computational simulation. An equation based on the Cahn method for nucleation in the grain boundaries was proposed. For nucleation in the boundaries of the Voronoi polygon the equation did not show total adequacy with the simulated results for two different types of cases. On the other hand, for the boundaries of the hexagonal matrix it was noticed that the greater number of points drawn in the matrix, the simulated results agreed with the equation proposed.

**Keywords:** Hexagonal Matrix; Poisson-Vornoi; Boundaries; Microstructure.

<sup>1</sup> Engenharia Metalúrgica, Mestrando, estudante, Universidade Federal Fluminense, Núcleo de Modelamento Microestrutural, UFF-EEIMVR, Sala C87, Av. dos Trabalhadores, 420, CEP 27255-125, Vila Santa Cecília, Volta Redonda, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Engenharia Metalúrgica, Graduando, estudante, Universidade Federal Fluminense, Núcleo de Modelamento Microestrutural, UFF-EEIMVR, Sala C87, Av. dos Trabalhadores, 420, CEP 27255-125, Vila Santa Cecília, Volta Redonda, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Engenharia Metalúrgica, Doutor, Universidade Federal Fluminense, Núcleo de Modelamento Microestrutural, UFF-EEIMVR, Sala C87, Av. dos Trabalhadores, 420, CEP 27255-125, Vila Santa Cecília, Volta Redonda, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Engenharia Metalúrgica, Doutor, professor, Universidade Federal Fluminense, Núcleo de Modelamento Microestrutural, UFF-EEIMVR, Sala C87, Av. dos Trabalhadores, 420, CEP 27255-125, Vila Santa Cecília, Volta Redonda, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

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

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

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

Nem sempre a distribuição dos núcleos no espaço é uniforme. Uma situação clássica é quando se tem um policristal e os núcleos podem se formar nos pontos quádruplos (vértices), junções triplas (arestas) ou interfaces (faces) dos grãos. Isto de fato ocorre porque como já foi amplamente demonstrado [7] estes locais são sítios preferenciais para a nucleação.

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

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

No presente trabalho utilizou-se os resultados onde o tratamento de Cahn [9] foi aplicado ao problema 2-d a partir de uma nova expressão proposta para nucleação em retas aleatórias no plano para nucleação e crescimento de uma nova fase nos contornos de uma matriz hexagonal e em uma Tesselação de Poisson-Voronoi [12].

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Modelamento Analítico para a Nucleação em Contornos em 2-D

Supondo que os núcleos estejam distribuídos de forma aleatória no espaço, a teoria de JMAK prevê a fração transformada pela equação de Avrami (1)[3,4,13].

$$A_A(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

Onde  $A_A$  é a fração de área transformada,  $k$  e  $n$  são constantes. Considerando grãos esféricos, taxa de crescimento,  $G$ , constante e nucleação por saturação de sítios a Equação (1) toma a seguinte forma [13].

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

Onde  $N_A$  é a densidade de núcleos, ou seja a quantidade de núcleos por unidade de área.

Como mencionado anteriormente, quando a nucleação ocorre nos contornos de grão da matriz, adota-se o modelo de Cahn. Portanto, pode-se descrever o comportamento cinético para esse caso particular em 2-d através da Equação (3).

$$A_A(t) = 1 - \exp[-2L_A G t \left( \int_0^1 1 - \exp(-2N_L G t \sqrt{1-z^2}) dz \right)] \quad (3)$$

Onde  $L_A = 2\sqrt{N_A}$  [14] é o comprimento dos contornos por unidade de área e  $N_L$  é o número de núcleos por unidade de comprimento dos contornos.

## 2.2 Metodologia

Nesse trabalho, a nucleação se deu nos contornos de grão. Para simular uma matriz policristalina prévia em 2-d, e então delimitar as regiões de contornos, adotou-se dois casos distintos. O primeiro policristal adotado foi uma Tesselação Poisson-Voronoi, mostrada na Figura 1a. O segundo policristal adotado foi uma matriz hexagonal, mostrada na Figura 1b.

Para a matriz de Tesselação Poisson-Voronoi em 2-d adotou-se 1000 x 1000 células quadradas, por conveniência dimensionalizou-se essa matriz como 1mm x 1mm. Na sua construção fez-se uso do *software R* e utilizou-se processo de ponto de Poisson para o sorteio das posições iniciais dos núcleos. Para uma análise estatística, construiu-se 50 matrizes de Tesselação Poisson-Voronoi com média de Poisson igual a 200, ou seja, sorteou-se por processo de ponto de Poisson homogêneo 200 núcleos em 50 matrizes distintas. Os resultados exibidos a seguir se referem à média das 50 simulações nas 50 matrizes de Tesselação Poisson-Voronoi distintas. De posse das posições dos núcleos definidos por Poisson, empregou-se um código próprio em linguagem C++ e a biblioteca Voro++ [15]. Essa biblioteca é capaz de fornecer os vértices, arestas e faces dos grãos apenas se conhecendo a posição inicial dos pontos da Tesselação Poisson-Voronoi. Uma vez conhecida as regiões de contornos, realizou-se então a simulação da transformação da matriz policristalina recém-criada em outra fase, onde os novos núcleos surgiram nos contornos de grão. Em contrapartida, para a matriz hexagonal em 2-d adotou-se 1152 x 1162 células quadradas, e novamente dimensionalizou-se essa matriz como 1mm x 1mm. Para a construção dessa matriz hexagonal utilizou-se um código em linguagem Fortran 2003, onde considerou-se 120 hexágonos regulares. A diferença no tamanho da matriz foi decorrente da necessidade de uma malha com hexágonos regulares, assim esse foi o tamanho de matriz que melhor se aproximou à matriz de Tesselação Poisson-Voronoi.

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

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

Para o estudo do efeito da nucleação nos contornos de grão, para cada matriz policristalina simulou-se dois casos. Os parâmetros empregados em cada caso encontram-se nas Tabelas 1 e 2. Nos Casos 2 o parâmetro  $n_s$  está 5 vezes maior, essa proporção foi escolhida apenas para acentuar os efeitos e facilitar a comparação.

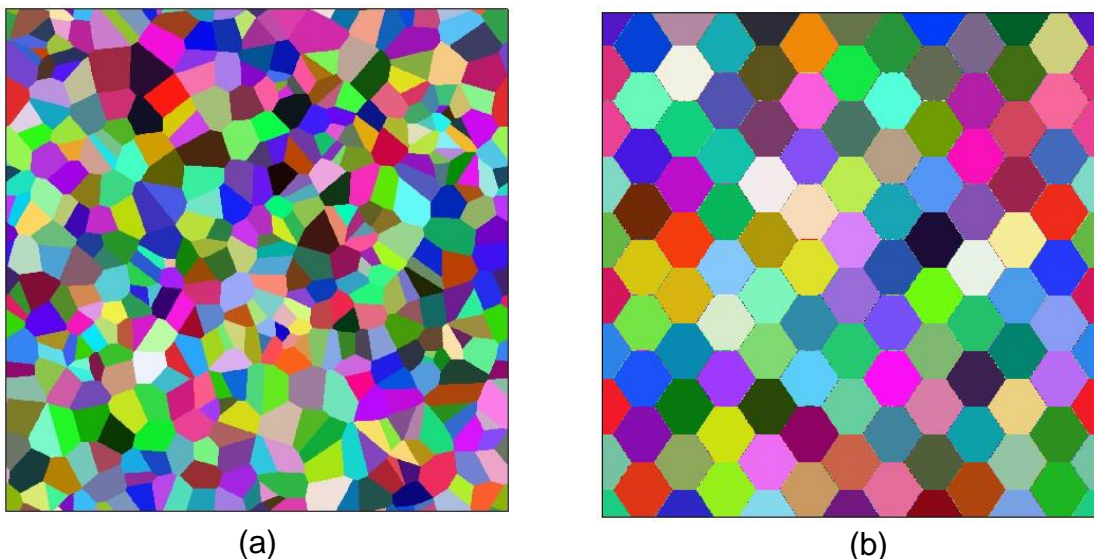
**Tabela 1.** Parâmetros da simulação para a matriz de Poisson-Voronoi.

	$n_i$	$L_A$	$n_s$	$N_L$
<b>Caso 1</b>	200	0.02828	397	0.014
<b>Caso 2</b>	200	0.02828	1985	0.070

**Tabela 2.** Parâmetros da simulação para a matriz hexagonal.

	$n_i$	$L_A$	$n_s$	$N_L$
<b>Caso 1</b>	120	0.01893	400	0.016
<b>Caso 2</b>	120	0.01893	2000	0.080

Onde  $n_i$  é a quantidade de grãos presentes na matriz policristalina prévia,  $L_A$  é o comprimento dos contornos de grão por unidade de área,  $n_s$  o número de núcleos sorteados nos contornos e  $N_L$  é o número de núcleos por comprimento dos contornos de grão.

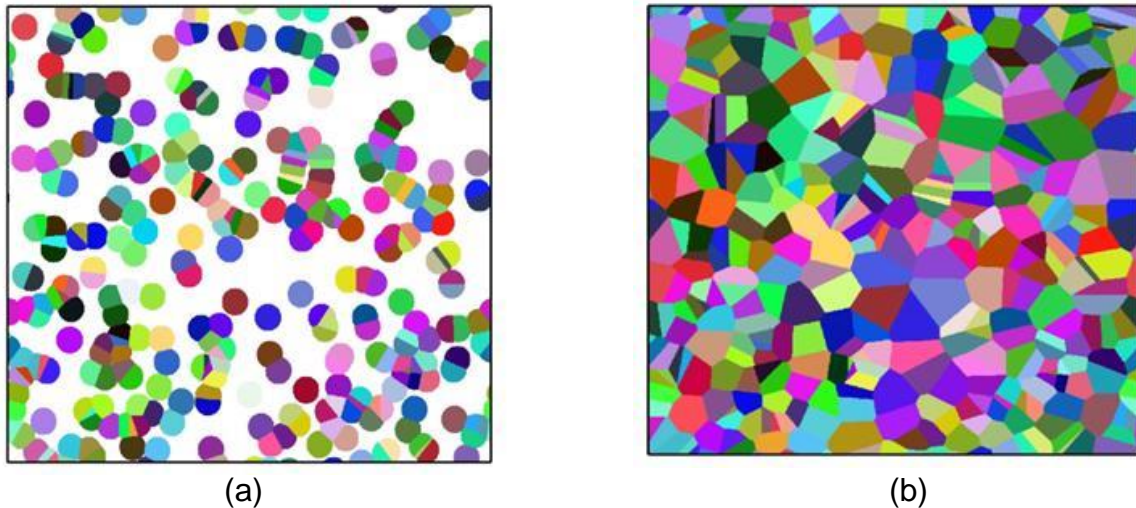


**Figura 1.** Matriz policristalina prévia em 2-d. (a) Tesselação de Poisson-Voronoi. (b) Matriz hexagonal.

## 2.3 Resultados e Discussões

### 2.3.1 Nucleação nos Contornos do Polígono de Voronoi Caso 1:

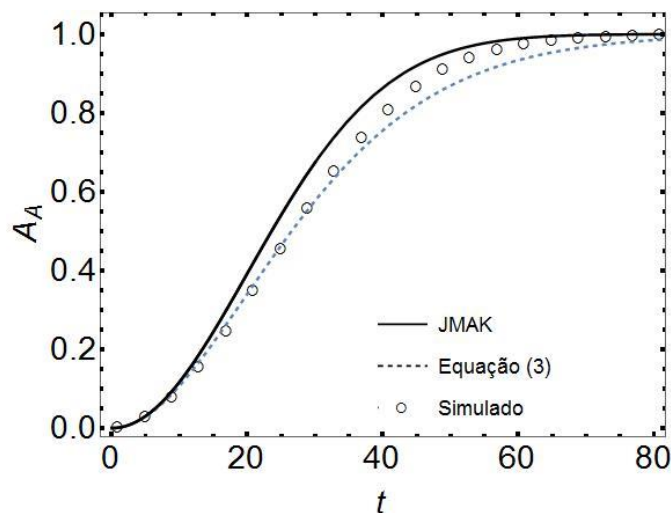
A evolução microestrutural da nucleação nos contornos com 50% e 100% de área transformada está apresentada nas microestruturas da Figura 2a e Figura 2b, respectivamente, para  $N_L=0.014$ .



**Figura 2.** Microestrutura simulada para  $N_L=0.014$  na Tesselação de Poisson-Voronoi. (a) 50% de transformação. (b) 100% de transformação.

Como pode ser observado na Figura 2b, a nova microestrutura é bastante semelhante à microestrutura da matriz da Tesselação de Poisson-Voronoi (Figura 1a). Alguns grãos apresentam-se menores que outros devido a posição de origem dos núcleos, como pode ser visto na Figura 2a. Grãos maiores apresentam vizinhos mais distantes.

A Figura 3 apresenta a fração de área transformada *versus* tempo para a Tesselação de Poisson-Voronoi para o Caso 1.

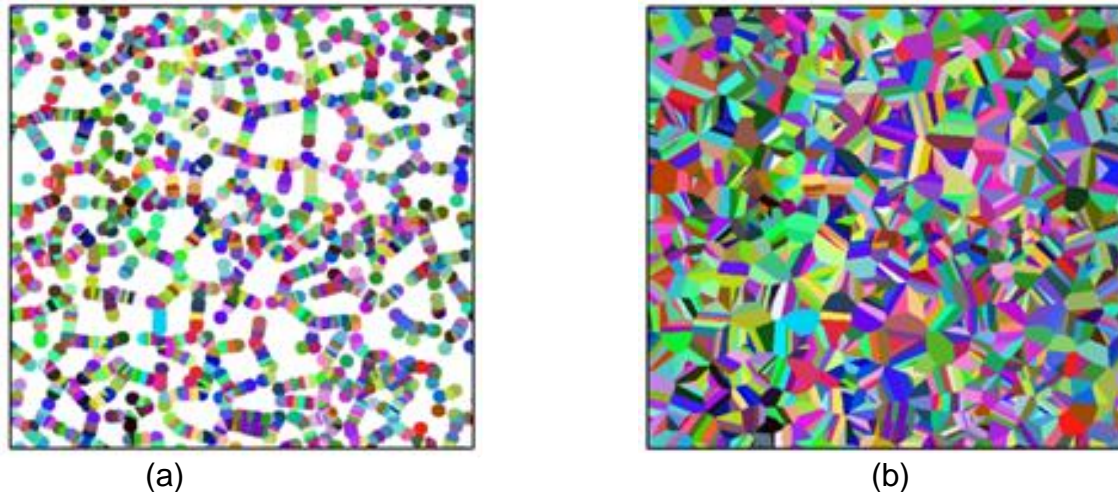


**Figura 3.** Fração de área transformada *versus* tempo para a Tesselação Poisson-Voronoi Caso 1.

Como pode ser observado, os resultados das simulações de nucleação e crescimento em contornos da Tesselação de Poisson-Voronoi apresenta uma concordância razoável até aproximadamente 70% de área transformada. Acredita-se que esse tipo de transformação apresente esse comportamento pois as posições desses núcleos não foram aleatórias, isso justifica porque os resultados simulados se afastam da curva de JMAK e se aproximam da Equação (3).

### 2.3.2 Nucleação nos Contornos do Polígono de Voronoi Caso 2

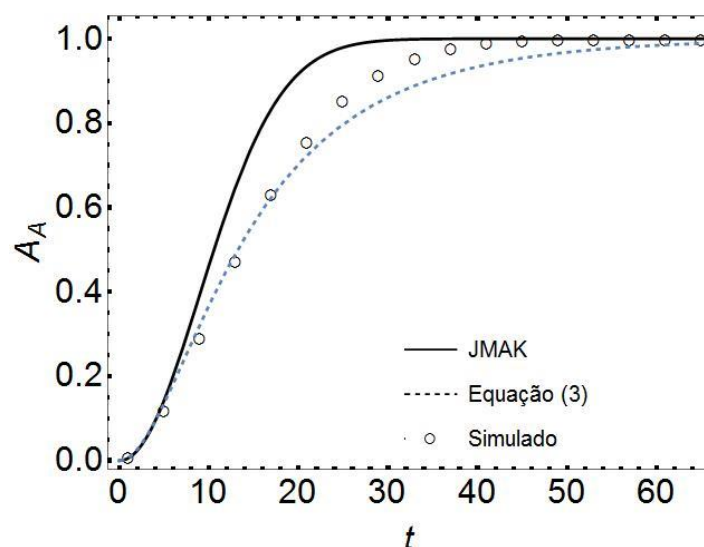
A evolução microestrutural da nucleação nos contornos com 50% e 100% de área transformada está apresentada nas microestruturas da Figura 4a e Figura 4b, respectivamente, para  $N_L=0.070$ .



**Figura 4.** Microestrutura simulada para  $N_L=0.070$  na Tesselação de Poisson-Voronoi. (a) 50% de transformação. (b) 100% de transformação.

Como nesse caso a quantidade inicial de núcleos aumentou em cinco vezes, é possível observar, na Figura 4a, a rede de núcleos formados nos contornos na Tesselação de Poisson-Voronoi. Já na Figura 4b, nota-se que o tamanho de grão está menor, isso se deve ao fato da maior quantidade de núcleos, ou seja, quanto maior a quantidade de grãos crescendo, mais rápido seus contornos se encontraram de maneira que um acaba inibindo o crescimento do outro (*“impingement”*) fazendo com que a microestrutura apresente grãos mais refinados.

A Figura 5 apresenta a fração de área transformada *versus* tempo para a transformação nos contornos da Tesselação Poisson-Voronoi para o Caso 2.

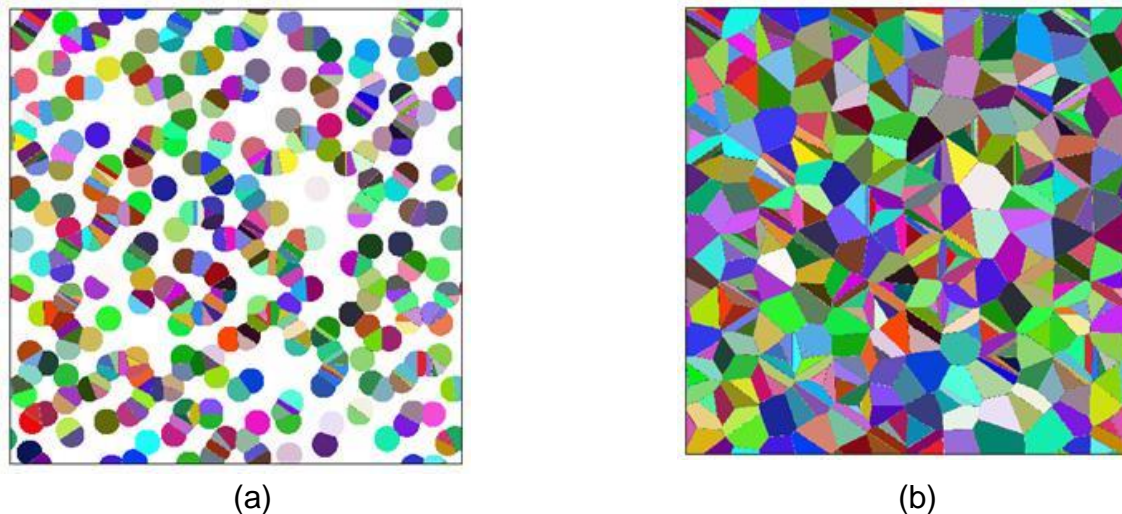


**Figura 5.** Fração de área transformada *versus* tempo para a Tesselação Poisson-Voronoi Caso 2.

Como pode ser observado, tanto os resultados das simulações do Caso 1 quanto do Caso 2 só apresentaram concordância com a Equação (3) até cerca de 70% de transformação, aproximadamente. Desta forma, entende-se que a Equação (3) pode não ser o modelo mais adequado para descrever a transformação onde a nucleação ocorra nos contornos do polígono de Voronoi.

### 2.3.3 Nucleação nos Contornos da Matriz Hexagonal Caso 1

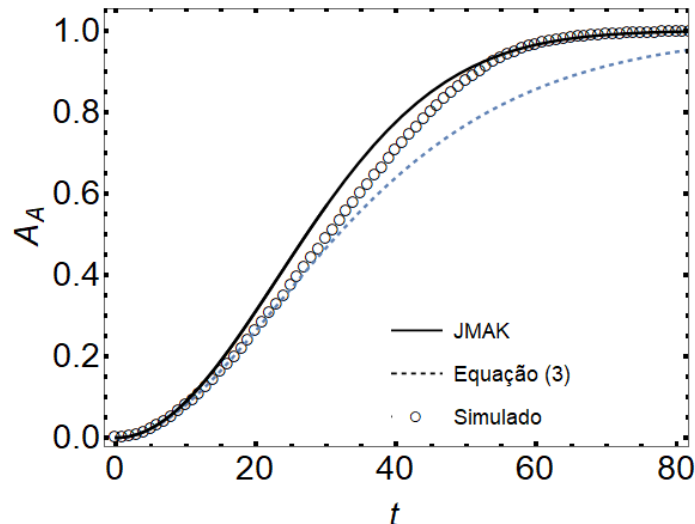
A evolução microestrutural da nucleação nos contornos com 50% e 100% de área transformada está apresentada nas microestruturas da Figura 6a e Figura 6b, respectivamente, para  $N_L=0.016$ .



**Figura 6.** Microestrutura simulada para  $N_L=0.016$  na matriz hexagonal. (a) 50% de transformação. (b) 100% de transformação.

A microestrutura da Figura 6b apresenta, aparentemente, um padrão um pouco mais regular se comparado à Figura 2b. Essa característica se deve ao fato da matriz hexagonal apresentar um comportamento periódico. Nota-se também que os grãos maiores possuem menos vizinhos próximos, logo, eles sofrem menos com o “*impingement*”, o que possibilita que cresçam mais.

A Figura 7 apresenta a fração de área transformada *versus* tempo para transformação nos contornos da matriz hexagonal para o Caso 1.

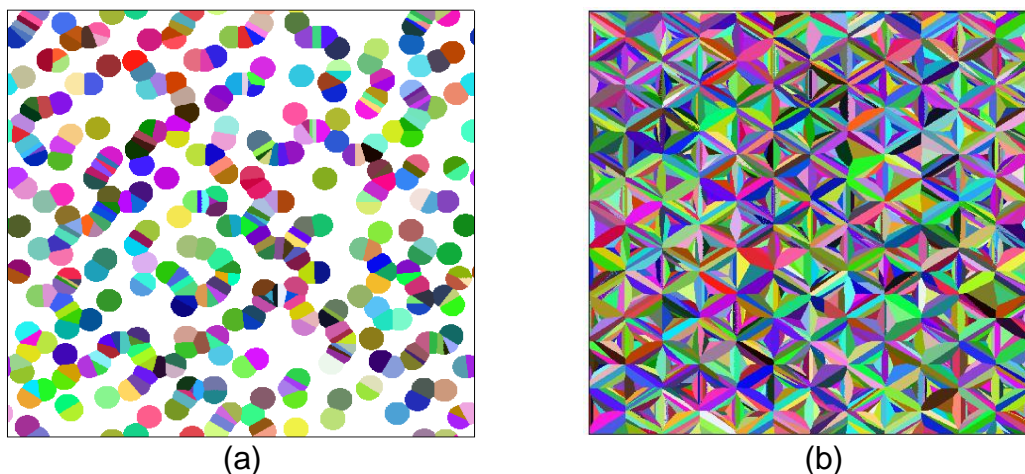


**Figura 7.** Fração de área transformada *versus* tempo para a Matriz Hexagonal do Caso 1.

Para as simulações de nucleação e crescimento na matriz hexagonal, pela Figura 7, nota-se que os resultados de simulação concordam com a Equação (3) até aproximadamente 50% de área transformada. Esses resultados têm uma sutil tendência para a curva de JMAK, ou seja, devido a baixa quantidade de núcleos sorteados para a matriz hexagonal (400 núcleos), pode-se considerar que os núcleos foram distribuídos no espaço de forma aleatória.

### 2.3.4 Nucleação nos Contornos da Matriz Hexagonal Caso 2

A evolução microestrutural da nucleação nos contornos com 50% e 100% de área transformada está apresentada nas microestruturas da Figura 8a e Figura 8b, respectivamente, para  $N_L=0.080$ .

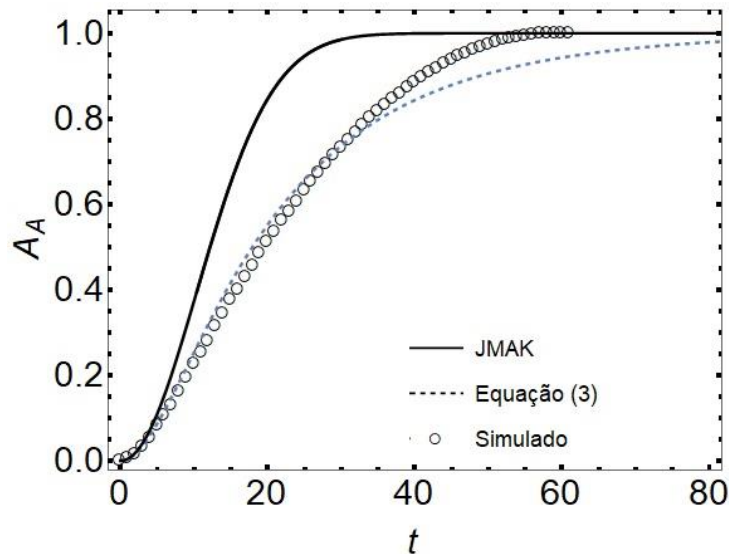


**Figura 8.** Microestrutura simulada para  $N_L=0.080$  na matriz hexagonal. (a) 50% de transformação. (b) 100% de transformação.

Na Figura 8a é possível observar claramente que a nucleação ocorreu nos contornos dos hexágonos. Assim, na Figura 8b, nota-se um padrão bastante regular e periódico dos grãos. Novamente como a quantidade de grãos aumentou em cinco



vezes, observa-se uma microestrutura com grãos mais refinados. O padrão da microestrutura da nova fase assemelha-se ao padrão da matriz hexagonal. A Figura 9 apresenta a fração de área transformada *versus* tempo para transformação nos contornos da matriz hexagonal para o Caso 2.



**Figura 9.** Fração de área transformada *versus* tempo para a Matriz Hexagonal do Caso 2.

Como pode ser observado na Figura 9, os resultados das simulações do Caso 2 apresentam maior concordância com o previsto pela Equação (3) até cerca de 80% de transformação, aproximadamente. Desta forma, entende-se que para essas condições a Equação (3) pode não ser o modelo mais adequado para o modelamento das transformações em que a nucleação ocorre nos contornos da matriz hexagonal. Acredita-se que com um aumento da quantidade de núcleos sorteados, os resultados das simulações corroborem melhor com a Equação (3).

### 3 CONCLUSÃO

O tratamento de Cahn [9] foi aplicado ao problema 2-d, onde propôs-se uma nova expressão, Equação 3, para a nucleação nos contornos de grão. Considerou-se 2 tipos de matriz policristalina prévia, a matriz hexagonal e uma Tesselação de Poisson-Voronoi. A nucleação da nova fase produto ocorreu exclusivamente nos contornos dessas matrizes policristalinas. Baseando-se nos resultados conclui-se que:

- A nucleação nos contornos do polígono de Voronoi não apresenta boa concordância com a Equação (3) para fração transformada acima de cerca de 70% para ambos casos abordados.
- A nucleação nos contornos da matriz hexagonal apresenta uma boa concordância com a Equação de JMAK para  $N_L=0.016$ . Já para  $N_L=0.080$ , não apresenta uma boa concordância com a Equação (3) para fração transformada acima de cerca de 80%.
- Para a nucleação nos contornos da matriz hexagonal, acredita-se que aumentando-se o  $N_L$ , os resultados corroborem melhor com a Equação (3) e

afastem-se da curva de JMAK. Uma vez que aumentando-se o número de núcleos, diminui-se a aleatoriedade dos mesmos.

## Agradecimentos

Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPQ e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro, FAPERJ, pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 1 J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Elsevier Science, 2002. <https://books.google.com.br/books?id=kiWjakQeUSAC>.
- 2 W.A. Johnson, R.F. Mehl, *Reaction kinetics in processes of nucleation and growth*, *Tranz AIME*. 135 (1939) 416. doi:10.1007/s11663-010-9421-1.
- 3 M. Avrami, *Kinetics of phase change. I: General theory*, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103–1112. doi:10.1063/1.1750380.
- 4 M. Avrami, *Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei*, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212–224. doi:10.1063/1.1750631.
- 5 A.N. Kolmogorov, *On the statistical theory of metal crystallization*, *Isvetiia Acad. Nauk. SSSR-Seriia Mat.* 1 (1937) 335–359.
- 6 J.W. Cahn, *The Time Cone Method for Nucleation and Growth Kinetics on a Finite Domain*, *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.* 398 (1996) 425–437. doi:10.1557/PROC-398-425.
- 7 J.M. Rickman, W.S. Tong, K. Barmak, *Impact of heterogeneous boundary nucleation on transformation kinetics and microstructure*, *Acta Mater.* 45 (1997) 1153–1166. doi:10.1016/S1359-6454(96)00245-5.
- 8 J.W. Cahn, *The kinetics of grain boundary nucleated reactions*, *Acta Metall.* 4 (1956) 449–459. doi:10.1016/0001-6160(56)90041-4.
- 9 P.R. Rios, E. Villa, W.L.S. Assis, T.C.S. Ribeiro, *Kinetics of transformations nucleated on random parallel planes: Analytical modelling and computer simulation*, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 20 (2012). doi:10.1088/0965-0393/20/3/035017.
- 10 E. Villa, P.R. Rios, *Transformation kinetics for nucleation on random planes and lines*, *Image Anal. Stereol.* 30 (2011) 153–165. doi:10.5566/ias.v30.p153-165.
- 11 J.M. Sung Nok Chiu, Dietrich Stoyan, Wilfrid S. Kendall, *Stochastic Geometry and Its Applications*, 3rd ed, Wiley, Chichester-United Kingdom, 2013.
- 12 S.N.C. Atsuyuki Okabe, Barry Boots, Kokichi Sugihara, *Spatial Tessellations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams*, 2nd ed, Wiley, Chichester-United Kingdom, 2000.
- 13 K. Barmak, *A Commentary of "Reaction kinetics in processes of nucleation and growth," Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 42 (2010) 3241. doi:10.1007/s11661-011-0780-2.
- 14 J.O. and F. Mücklich, *Statistical Analysis of Microstructures in Materials Science*, 1st ed, Wiley, New York, 2000.
- 15 C.H. Rycroft, *VORO++: A three-dimensional Voronoi cell library in C++*, *Chaos.* 19 (2009). doi:10.1063/1.3215722.