

EFEITO DA DENSIDADE DE NÚCLEOS NA MICROESTRUTURA E NA CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE COM ZONA DE EXCLUSÃO EM 2D*

*Harison da Silva Ventura¹
Aline Cristine Lemos Duarte¹
André Luiz Moraes Alves²
Guilherme Dias da Fonseca²
Gabriella Maria Silveira de Sá²
Felipe da Silva Siqueira³
Wesley Luiz da Silva Assis⁴
Paulo Rangel Rios⁴*

Resumo

Em certas circunstâncias, a probabilidade de existirem sítios de nucleação muito próximos é baixa. No presente trabalho foi estudado o efeito da densidade de núcleos em uma transformação de fase em que há uma zona de exclusão ao redor de cada núcleo via simulação computacional em 2-d. Para a simulação da posição inicial dos núcleos, utilizou-se o processo de Inibição Sequencial Simples (ISS) com saturação de sítios e uma zona de exclusão circular de raio igual a 0,05 mm. Para o crescimento da nova fase utilizou-se a metodologia Cone Causal. Os resultados obtidos demonstram que a presença de uma zona de exclusão acelera a cinética de transformação em comparação com o previsto pela teoria JMAK devido ao retardo do *impingement*. Além disso, com o aumento da densidade inicial de núcleos, o comportamento cinético de transformação se aproxima cada vez mais do esperado para uma distribuição periódica dos núcleos. Isto acontece visto que, ao se aumentar a quantidade de núcleos utilizando o processo ISS, ocorre uma maior ordenação das suas posições.

Palavras-chave: Simulação computacional; Processo de ponto; Inibição Sequencial Simples; Recristalização.

INFLUENCE OF NUCLEI DENSITY ON THE MICROSTRUCTURE AND TRANSFORMATION KINETICS WITH EXCLUSION ZONE IN 2D

Abstract

Depending on the physical circumstances, two nuclei might not form very close to one another. That is, there might be an exclusion zone around each nucleus. In this work, was studied the influence of nuclei density in this cases by computational simulation. For the simulation of the initial position of the nuclei, the Simple Sequential Inhibition (SSI) process with site saturation and a circular exclusion zone with a radius equal to 0.05 mm were used. For the growth of the new phase the Cone Causal methodology was used. The results obtained demonstrate that the presence of an exclusion zone accelerates the transformation kinetics in comparison with that predicted by the JMAK theory due to the impingement delay. In addition, with the increase of the initial density of nuclei, the kinetic transformation behavior approaches than expected for a periodic distribution of nuclei. This happens because, when increasing the number of nuclei using the SSI process, a greater ordering of their positions occurs.

Keywords: Computational Simulation; Point Process; Simple Sequential Inhibition; Recrystallization.

- ¹ Engenharia Metalúrgica, Mestrando, estudante, Universidade Federal Fluminense, Núcleo de Modelamento Microestrutural, UFF-EEIMVR, Sala C87, Volta Redonda, RJ, Brasil.
- ² Engenharia Metalúrgica, Doutorando, estudante, Universidade Federal Fluminense, Núcleo de Modelamento Microestrutural, UFF-EEIMVR, Sala C87, Volta Redonda, RJ, Brasil.
- ³ Engenharia Metalúrgica, Graduando, estudante, Universidade Federal Fluminense, Núcleo de Modelamento Microestrutural, UFF-EEIMVR, Sala C87, Volta Redonda, RJ, Brasil.
- ⁴ Engenharia Metalúrgica, Doutor, professor, Universidade Federal Fluminense, Núcleo de Modelamento Microestrutural, UFF-EEIMVR, Sala C87, Volta Redonda, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O estudo de transformações de fase por nucleação e crescimento tem sido amplamente estudada pela metodologia da cinética formal, iniciada com os trabalhos de Johnson-Mehl, Avrami e Kolmogorov (JMAK) [1–5]. A teoria original JMAK possuía certas limitações, entretanto, foi revisitada e generalizada por Rios e Villa [6,7] utilizando o conceito de processo de ponto de Poisson.

Um caso especial é a nucleação por processo de ponto homogêneo de Poisson, quando os núcleos estão aleatória e uniformemente distribuídos em uma matriz. Neste caso, diz-se que os núcleos são estocasticamente independentes, ou seja, não possuem correlação entre si. Por outro lado, também pode ser de interesse o estudo no caso em que os núcleos estão dispostos na matriz com alguma correlação entre si [8–11].

No entanto, numa transformação de fase em um material real, espera-se que a probabilidade de dois ou mais núcleos de uma mesma fase surgirem próximos seja pequena. Um exemplo experimental deste fenômeno é dado por Sudbrack et. al em seu estudo sobre precipitação em uma superliga Ni-Al-Cr [12]. Esse efeito pode ser emulado pela presença de uma zona de exclusão ao redor dos núcleos, proibindo-os de estarem separados por uma distância determinada. De modo a simular situações como esta existem processos de ponto definidos de maneira matematicamente rigorosa, como, por exemplo, os processos Matérn I, Matérn II, Strauss e Inibição Sequencial Simples [13–15].

No presente trabalho, simulou-se computacionalmente a nucleação pelo processo de Inibição Sequencial Simples por saturação de sítios e o crescimento pelo método do Cone Causal [16] em uma matriz 2D quadrada. Neste processo, núcleos são gerados aleatória e sequencialmente. Cada núcleo possui uma zona de exclusão de raio r , na qual não podem haver outros núcleos. Os resultados obtidos foram comparados, utilizando os parâmetros fração volumétrica transformada, caminho microestrutural e contiguidade, com os modelos analíticos para nucleação com processo de ponto de Poisson e para nucleação periódica [16–19].

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Transformações de Fase por Nucleação e Crescimento

Uma variedade de transformações de fase no estado sólido ocorre por nucleação e crescimento. Nestas transformações, uma nova fase cresce sobre a anterior pela migração de uma interface interfásica. O crescimento, portanto, é resultado da difusão de átomos através da interface [20]. Um caso relativamente simples é quando os núcleos estão distribuídos aleatoriamente no espaço. Nessa situação, a teoria JMAK prevê que a fração volumétrica transformada de acordo com a Equação 1 [21] :

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

Onde A_A é a fração de área transformada, k e n são constantes ajustáveis experimentalmente. Considerando grãos esféricos, taxa de crescimento, G , constante e nucleação por saturação de sítios, a Equação 1 toma a seguinte forma [20]:

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

Onde N_A é a densidade de núcleos.

Outro parâmetro que pode ser analisado durante a transformação é a contiguidade, bastante útil na caracterização da aleatoriedade ou agrupamento dos núcleos, definida pela Equação 3 [22]

$$C_{\beta\beta} = \frac{2L_A^{\beta\beta}}{L_A^{\alpha\beta} + 2L_A^{\beta\beta}} \quad (3)$$

Onde $L_A^{\alpha\beta}$ e $L_A^{\beta\beta}$ são, respectivamente, a área interfacial interfásica e a área interfacial transformada por unidade de volume e α e β representam as fases envolvidas na transformação. Para o caso de distribuição aleatória e uniforme dos núcleos, $L_A^{\alpha\beta}$ e $L_A^{\beta\beta}$ seguem as Equações 4 e 5 [17]:

$$L_A^{\alpha\beta} = \frac{1}{4\sqrt{N_A G}} \frac{dA_A(t)}{dt} \quad (4)$$

$$L_A^{\beta\beta} = \frac{\gamma(3/2, N_A \pi (Gt)^2)}{\Gamma(3/2)} \quad (5)$$

Onde Γ representa a função gama e γ a função gama incompleta.

O terceiro parâmetro analisado neste trabalho é o caminho microestrutural, uma relação entre a área interfacial interfásica transformada por unidade de volume e a fração de volume transformado. A partir dessa medida, é possível obter mais informações sobre a nucleação e o *impingement*. Para o caso de saturação de sítios, o caminho microestrutural é descrito pela Equação 6 [22–24]:

$$L_A^{\alpha\beta} = 2\sqrt{\pi N_A} (1 - A_A) \left[\left(\ln \frac{1}{1 - A_A} \right) \right]^{1/2} \quad (6)$$

2.2 Processo de Inibição Sequencial Simples

O processo de ponto de Inibição Sequencial Simples [13,14] consiste na geração de núcleos sequencialmente. Cada novo núcleo é gerado independentemente dos núcleos pré-existentes e, no caso homogêneo, uniformemente na matriz. Se um novo núcleo é gerado dentro de um raio de inibição r de qualquer outro núcleo existente, então este é rejeitado e um novo núcleo aleatório é gerado. O processo termina quando n núcleos são dispostos na matriz ou quando é fisicamente impossível o surgimento de um novo núcleo. No presente trabalho, utilizou-se o *software R* para a simulação da posição inicial dos núcleos [14].

2.3 Métodos Utilizados

Para a modelagem da nucleação e crescimento, utilizou-se o método do Cone Causal [16] em um programa em linguagem Fortran 2003. Foi utilizada, em todas as simulações, matriz quadrada de 500x500 unidades com condições de contorno periódicas. A matriz foi definida como tendo dimensão de 1mm x 1mm. A zona de exclusão foi definida como 5% do lado da matriz (0,05mm), valor para qual seu efeito é significativo. Em todos os casos, exceto na representação gráfica das microestruturas, os resultados obtidos representam a média de 50 realizações.

Avaliou-se a nucleação pelo processo de Inibição Sequencial Simples com três diferentes quantidades médias de núcleos: 50, 100 e 260, ou seja, densidades de núcleos de $N_A = 0,0002$ para o primeiro caso, $N_A = 0,0004$ para o segundo caso e $N_A = 0,0010$ para o terceiro caso. Neste último, explorou-se o caso extremo, onde há saturação da matriz, ou seja, adicionou-se novos núcleos até que fosse fisicamente impossível a adição de outro núcleo. Em todos os casos, o raio de inibição foi mantido constante e igual a 5% do comprimento da aresta da matriz.

2.4 Resultados e Discussão

2.4.1 Evolução Microestrutural

A seguir é representada graficamente a evolução microestrutural obtida nas simulações para os três casos analisados. Na Figura 1 observa-se a disposição inicial dos núcleos em uma das realizações. A zona de exclusão é representada pela região em cinza. A dimensão dos núcleos foi exagerada para melhor visualização. Com o aumento da densidade de núcleos, percebe-se visualmente um maior grau de ordenação na posição dos núcleos.

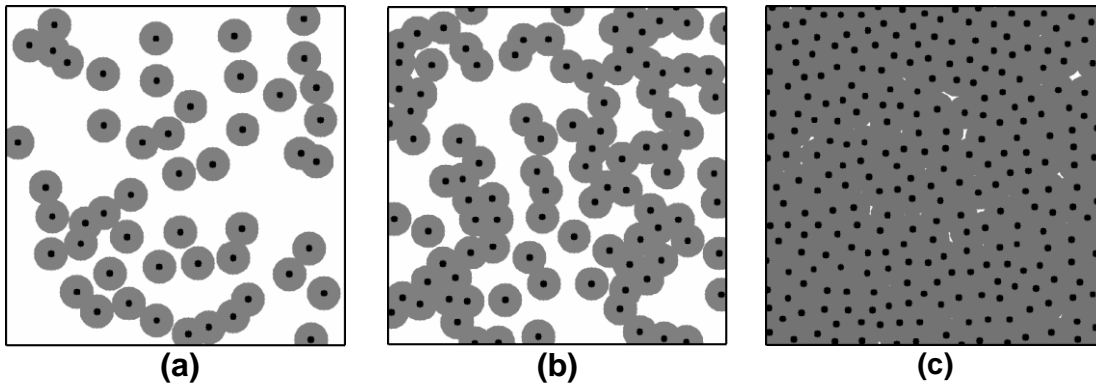


Figura 1 – Dispositão inicial dos núcleos para o (a) primeiro caso (b) segundo caso e (c) terceiro caso.

A figura 2 apresenta a microestrutura totalmente transformada para os três casos estudados. Obviamente, a visível diferença de tamanho dos grãos se deve à densidade de núcleos de cada caso.

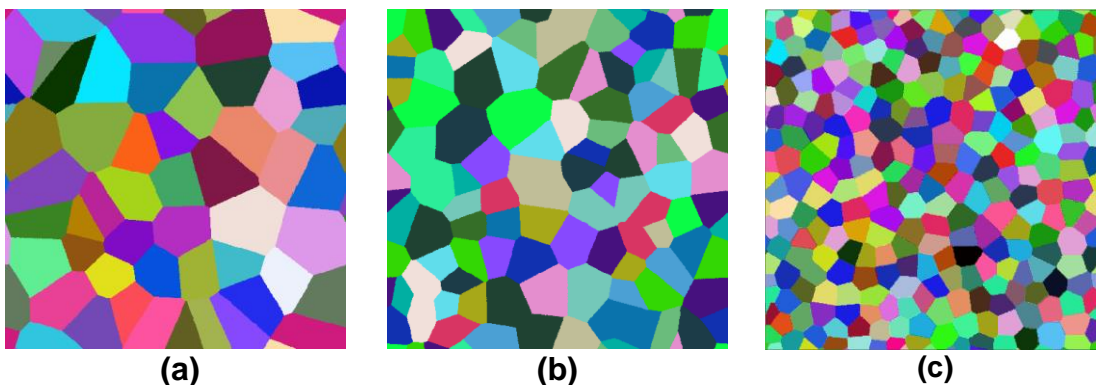


Figura 2 – Microestrutura totalmente transformada o (a) primeiro caso, (b) segundo caso e (c) terceiro caso.

2.4.2 Cinética de Transformação

A fração de área transformada está plotada em função do tempo normalizado na Figura 3. Como a existência da zona de exclusão permite um crescimento mais livre nos estágios iniciais de transformação, espera-se que o retardo do *impingement* acelere a cinética de transformação. Por outro lado, nota-se também uma grande influência da densidade de núcleos na posição das curvas. Com o aumento da densidade de núcleos do primeiro ao terceiro caso, os resultados simulados se distanciam cada vez mais do previsto pelo modelo JMAK e se aproximam do esperado para nucleação periódica devido ao progressivo aumento de ordenação das posições iniciais dos núcleos.

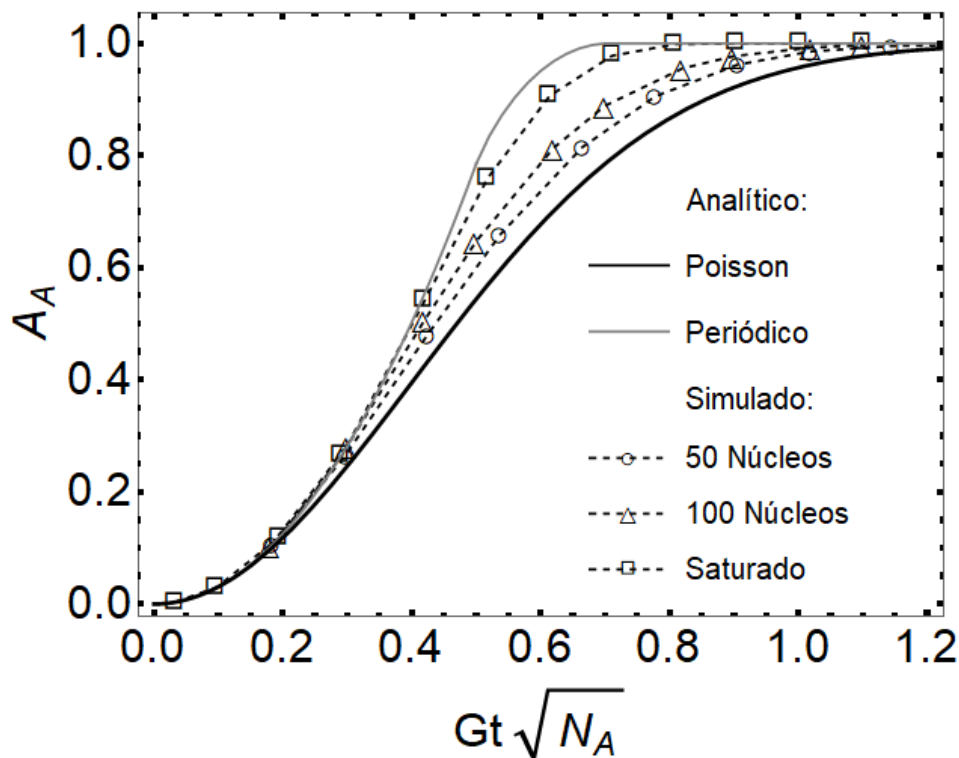


Figura 3 – Fração de área transformada em função do tempo normalizado para cada caso simulado.

2.4.3 Contiguidade

A contiguidade é um parâmetro muito sensível ao processo de ponto utilizado, visto que fornece uma relação entre os perímetros entre as regiões transformadas e não-transformadas. No caso em que os núcleos estão igualmente dispersos, as interfaces de dois grãos crescendo demorarão mais para se encontrar do que no caso em que os núcleos estão aleatoriamente posicionados. Isto faz com que, para os casos estudados, as curvas de contiguidade fiquem abaixo do esperado para Poisson, conforme pode ser observado na Figura 4. Além disso, assim como a fração transformada, a contiguidade se distancia cada vez mais do esperado para Poisson com o aumento da densidade de núcleos. Exemplos de efeito contrário ao encontrado neste trabalho são os estudos de Vandermeer [22] e Rios et. al. [25] sobre *clusters*, neste caso as curvas ficam acima da curva para Poisson, já que o *impingement* ocorre mais cedo.

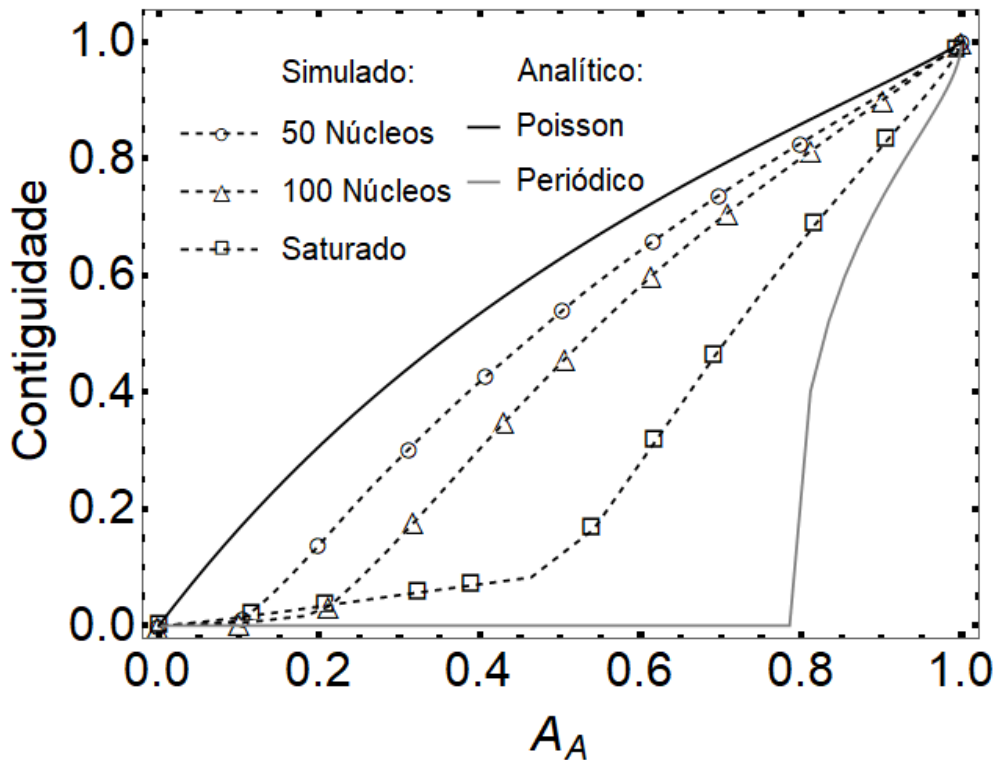


Figura 4 – Contiguidade para cada caso simulado.

2.4.4 Caminho Microestrutural

A Figura 5 apresenta o caminho microestrutural normalizado das transformações simuladas. Assim como os outros parâmetros, os resultados obtidos para o primeiro caso são os mais próximos ao previsto pelo modelo analítico de Poisson, mas se distanciam cada vez mais com o aumento da densidade de núcleos. Em todos os casos, a fração de área interfacial interfásica é consideravelmente maior que o esperado devido à zona de exclusão. No entanto, a separação mais ordenada dos núcleos por conta da maior densidade de núcleos no terceiro caso faz com que os resultados sejam os mais próximos do esperado para nucleação periódica.

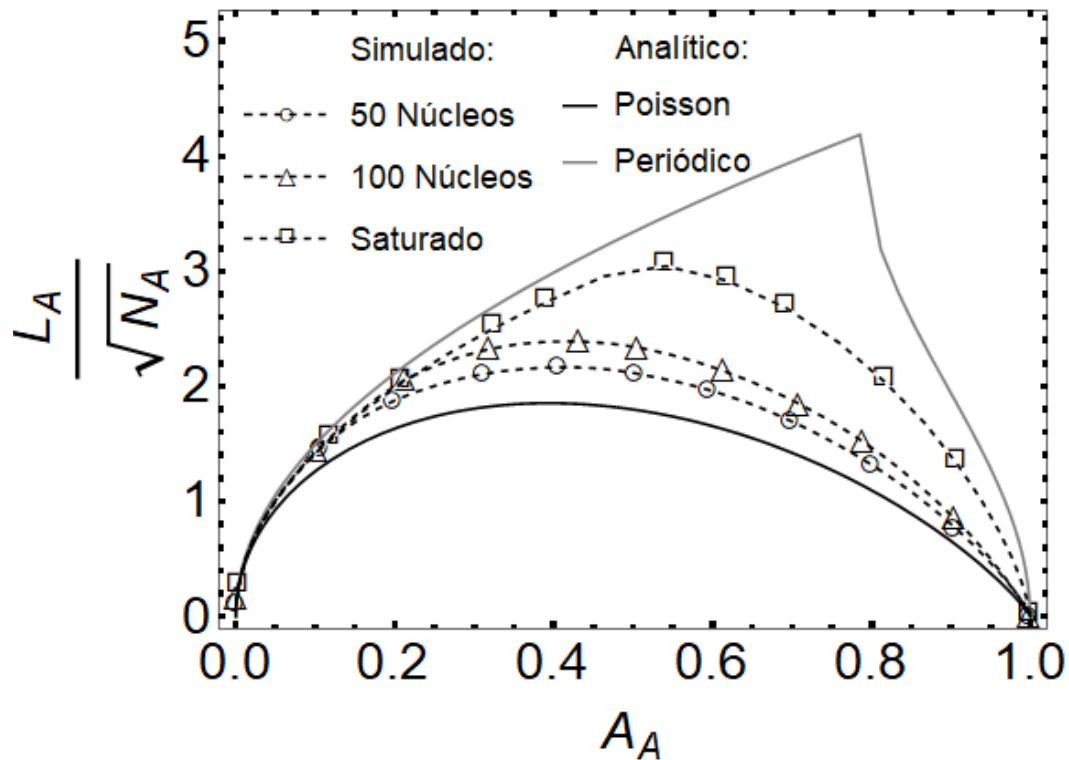


Figura 5 – Caminho microestrutural normalizado.

3 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitem identificar as diferenças entre as nucleações por processo de ponto de Poisson, por nucleação Periódica e pelo processo de Inibição Sequencial Simples. O aumento da densidade de núcleos neste último resulta em uma certa ordenação da posição dos núcleos, conforme destacado na seção 2. A inclusão de uma zona de inibição ao redor dos núcleos provocou um retardamento do *impingement*, efeito acentuado com o aumento da densidade de núcleos. O comportamento das curvas de fração volumétrica transformada, contiguidade e caminho microestrutural se aproximou cada vez mais do esperado para nucleação periódica com o aumento da densidade de núcleos, se distanciando do esperado para Poisson. Os desvios encontrados entre os resultados obtidos e aos previstos pelos modelos analíticos se devem ao fato da quebra da independência estocástica do processo de Inibição Sequencial Simples.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal Fluminense (UFF), CNPq, CAPES e FAPERJ.

REFERÊNCIAS

- 1 W.A. Johnson, R.F. Mehl, Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth, *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E.* 135 (1939) 416–441.
- 2 M. Avrami, Kinetics of Phase Change. I General Theory, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103. doi:10.1063/1.1750380.
- 3 M. Avrami, Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212. doi:10.1063/1.1750631.
- 4 M. Avrami, Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 177. doi:10.1063/1.1750872.
- 5 A.N. Kolmogorov, On the Statistical Theory of Metal Crystallization, *Isvetiia Acad. Nauk. SSSR-Seriia Mat.* 1 (1937) 335–359.
- 6 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.
- 7 P.R. Rios, E. Villa, On the Generalisation of JMAK's Theory, *Mater. Sci. Forum.* 753 (2013) 137–142. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.753.137.
- 8 J.M. Rickman, K. Barmak, Kinetics of first-order phase transitions with correlated nuclei, *Phys. Rev. E.* 95 (2017) 1–5. doi:10.1103/PhysRevE.95.022121.
- 9 M. Tomellini, M. Fanfoni, M. Volpe, Phase transition kinetics in the case of nonrandom nucleation, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 65 (2002) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.65.140301.
- 10 W.S. Tong, J.M. Rickman, K. Barmak, Impact of short-range repulsive interactions between nuclei on the evolution of a phase transformation, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 915–922. doi:10.1063/1.1331568.
- 11 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.
- 12 C.K. Sudbrack, T.D. Ziebell, R.D. Noebe, D.N. Seidman, Effects of a tungsten addition on the morphological evolution, spatial correlations and temporal evolution of a model Ni-Al-Cr superalloy, *Acta Mater.* 56 (2008) 448–463. doi:10.1016/j.actamat.2007.09.042.
- 13 S.N. Chiu, D. Stoyan, W.S. Kendall, J. Mecke, *Stochastic Geometry and Its Applications*, 3rd ed., Wiley, Chichester - United Kingdom, 2013.
- 14 A. Baddeley, E. Rubak, R. Turner, *Spatial point patterns: methodology and applications with R*, 2016. doi:10.18637/jss.v075.b02.
- 15 O. Schabenberger, C.A. Gotway, *Statistical Methods for Spatial Data Analysis*, Taylor & Francis, 2004.
- 16 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.
- 17 W.S. Tong, J.M. Rickman, K. Barmak, Evolution of perimeter fraction during a phase transformation, *Acta Mater.* 48 (2000) 1181–1186. doi:10.1016/S1359-6454(99)00376-6.
- 18 P.R. Rios, W.L.S. Assis, T.C. Salazar, E. Villa, Analytical Expressions for Formal Kinetics, *Mater. Sci. Forum.* 715–716 (2012) 971–976. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.715-716.971.
- 19 P.R. Rios, E. Villa, Transformation kinetics for inhomogeneous nucleation, *Acta Mater.* 57 (2009) 1199–1208. doi:10.1016/j.actamat.2008.11.003.

- 20 P.R. Rios, A.F. Padilha, Transformações De Fase, 1st ed., Artliber, 2007.
- 21 K. Barmak, A Commentary on: “Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth”*, Metall. Mater. Trans. A. 41 (2010) 2711–2775. doi:10.1007/s11661-010-0421-1.
- 22 R.A. Vandermeer, Microstructural descriptors and the effects of nuclei clustering on recrystallization path kinetics, Acta Mater. 53 (2005) 1449–1457. doi:10.1016/j.actamat.2004.10.054.
- 23 A.M. Gokhale, R.T. Dehoff, Estimation of nucleation rate and growth rate from time dependence of global microstructural properties during phase transformations, Metall. Trans. A. 16 (1985) 559–564. doi:10.1007/BF02814229.
- 24 R.T. Dehoff, Annealing Processes-Recovery, Recrystallization and Grain Growth: Proceedings of the 7th Risø International Symposium on Metallurgy and Materials Science, 8-12 September 1986, in: B.R. N. Hansen, D. J. Jensen, T. Leffers (Ed.), Risø, 1986.
- 25 P.R. Rios, L.O. Pereira, F.F. Oliveira, W.L.S. Assis, J.A. Castro, Impingement function for nucleation on non-random sites, Acta Mater. 55 (2007) 4339–4348. doi:10.1016/j.actamat.2007.04.003.