

# ESTUDO DA INFLÊNCIA DO NÚMERO DE CLUSTERS NA CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE\*

*Nathan Fernandes Ignácio<sup>1</sup>  
Filipe da Silva Siqueira<sup>2</sup>  
Wesley Luiz da Silva Assis<sup>3</sup>  
Paulo Rangel Rios<sup>3</sup>*

## Resumo

As pesquisas em transformação de fase ganharam novos horizontes a partir dos recentes estudos de Rios & Villa. Eles desenvolveram inéditos modelos analiticamente exatos a partir da geometria estocástica. Estes modelos são exatos para resoluções de problemas de nucleação e crescimento não homogêneos. O presente trabalho visa o estudo da nucleação em clusters, cuja cinética de transformação de fase sólido-sólido diverge consideravelmente daquela prevista pelo modelo JMAK. Nesse tipo de nucleação, os núcleos não estão homoganeamente dispersos na matriz, mas concentrados em regiões preferenciais chamadas clusters. Um dos principais parâmetros dessa nucleação é o número de clusters na matriz. Nesse trabalho, utilizando um modelo estocástico baseado na teoria do Cone Causal, foram simuladas reações de nucleação e crescimento que ocorrem especificamente em forma de clusters esféricos. Foi possível analisar o efeito que a variação do número de clusters provoca na cinética de transformação de fase e comparar os resultados obtidos com o modelo de Rios & Villa. Por meio dessa comparação, é possível observar que o modelo analítico corroborara com os resultados numéricos. Como conclusões principais tem-se que quanto menor o número de clusters, mais lenta é a reação de transformação de fase e que a microestrutura gerada possui características próprias e os resultados podem ser interpretados de maneira errônea se a presença dos clusters não for propriamente detectada.

**Palavras-chave:** Microestrutura; Transformação de Fase; Recristalização; Simulação Numérica

## A STUDY ON THE EFFECT OF THE CLUSTERS' NUMBER AT THE PHASE TRANSFORMATION'S KINETICS

### Abstract

The study of phase transformation has acquired new horizons from Rios & Villa recent discoveries. They developed unprecedented analytical exact models from stochastic geometry. These models given an accurate solution for non-homogeneous nucleation and growth problems. This work aims to study cluster nucleation, whose solid-solid phase transformation's kinetics considerably deviates from that forecast by the KJMA model. In this nucleation scenario, the nuclei are not homogeneously distributed on the matrix, but are concentrated on preferred regions called clusters. One of the major parameters of this nucleation is the clusters' number on the matrix. In this work, a compatible numerical model, based on the causal cone theory, were used to model nucleation and growth reactions, which occurs specifically on the form of spherical clusters. It was possible to analyze the effect that the variation of the cluster's number induces on the phase transformation's kinetics and compare those results with the analytical model from Rios & Villa. From that comparison, it is possible to observe that Rios & Villa's equations corroborates the numerical results. As main conclusions, the lower the clusters' number, the slower the phase transformation reaction occurs. Also, the generated microstructure have their own characteristics and the results can be misinterpreted if the presence of the clusters is not properly detected.

**Keywords:** Microstructure; Phase Transformation; Recrystallization; Numerical Simulation

- <sup>1</sup> Engenharia Metalúrgica, mestrando, estudante, Universidade Federal Fluminense, Núcleo de Modelamento Microestrutural, UFF-EEIMVR, sala C87, Volta Redonda, Volta Redonda, RJ, Brasil.
- <sup>2</sup> Engenharia Metalúrgica, graduando, estudante, Universidade Federal Fluminense, Núcleo de Modelamento Microestrutural, UFF-EEIMVR, sala C87, Volta Redonda, Volta Redonda, RJ, Brasil.
- <sup>3</sup> Engenharia Metalúrgica, doutor, professor, Universidade Federal Fluminense, Núcleo de Modelamento Microestrutural, UFF-EEIMVR, sala C87, Volta Redonda, Volta Redonda, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Em meados do século XX, Kolmogorov [1], Johnson e Mehl [2] e Avrami [3–5], desenvolveram uma teoria, chamada JMAK, que, junto com suas posteriores extensões, possui numerosas aplicações. Essa teoria considera a transformação que uma fase,  $\alpha$ , em uma nova fase,  $\beta$ , por um processo conhecido como nucleação e crescimento. A partir dela, é possível obter um parâmetro cinético global para medir a fração volumétrica transformada em função do tempo,  $V_V(t)$ , [6]. A equação (1) traz a relação entre a fração volumétrica transformada,  $V_V(t)$ , e o volume estendido,  $V_E(t)$ , que é definido como a soma dos volumes dos grãos transformados, considerando que eles crescem sem impedimento, dividido pelo volume total da matriz [6].

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

Na equação (2), têm-se uma das mais conhecidas expressões analíticas exatas para nucleação em sítios-saturados, com  $N_V$  núcleos por unidade de volume e com a nova fase crescendo de forma esférica com velocidade constante igual a  $G$  [6].

$$V_V(t) = 1 - \text{Exp}\left(-\frac{4\pi N_V G^3 t^3}{3}\right) \quad (2)$$

Uma de suas principais premissas do modelo JMAK é que os núcleos a partir dos quais a nova fase  $\beta$  irá crescer estão distribuídos aleatoriamente dentro da fase  $\alpha$ , [6]. Porém, por diversas razões, em um material real, os núcleos podem surgir em posições não aleatórias, de modo que, nesses casos, os resultados previstos pelo modelo JMAK não seriam adequados para descrever a cinética de transformação de fase. Contudo, modelar de forma analítica casos nos quais ocorre a não aleatoriedade dos núcleos é muito difícil [7].

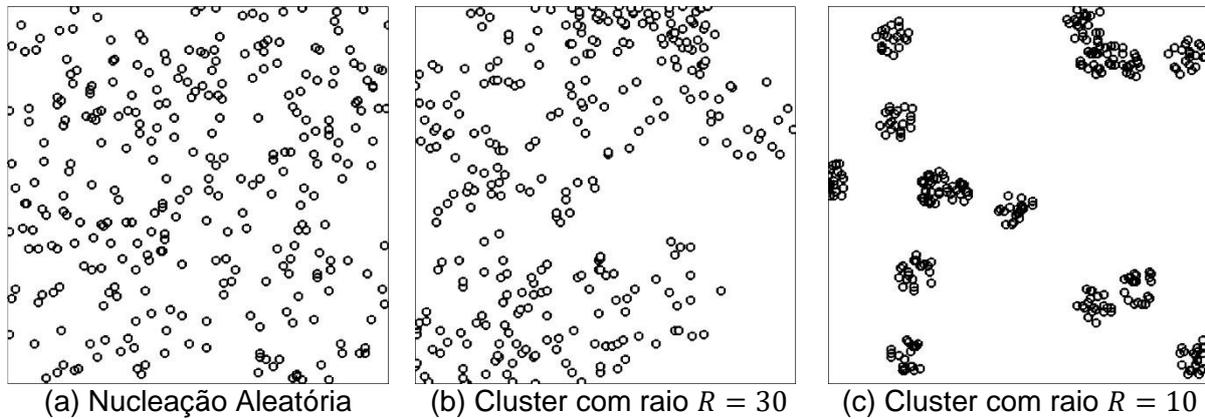
Ao estudar o efeito dessas nucleações não homogêneas, Vandermeer se deparou com o problema de como corretamente identifica-las e propôs, então, o uso da Contiguidade como parâmetro experimental para determinar a não-aleatoriedade dos núcleos. A contiguidade,  $C_\beta$ , pode ser calculada de acordo com a equação (3), na qual a área por unidade de volume entre duas superfícies transformadas adjacentes é denotada como  $S_{V\beta}$  [8]. Quando se tem uma nucleação aleatória, a contiguidade apresenta um comportamento linear, porém, quando a nucleação é em cluster, a contiguidade apresenta um grande desvio para cima [9].

$$C_\beta = \frac{2 S_{V\beta}}{S_V + S_{V\beta}} \quad (3)$$

Uma das formas nas quais os grãos podem nuclear de forma não aleatória é chamada de nucleação em cluster. Nesse tipo de nucleação, os núcleos não estão homogeneamente distribuídos na matriz, mas sim concentrados em regiões preferenciais do espaço chamadas clusters. [6].

A figura 1 traz uma exemplificação da nucleação em clusters em um domínio bidimensional. Três casos são apresentados, todos considerando uma matriz bidimensional de dimensões  $200 \times 200$  e com um número de núcleos total fixo,  $N_V =$

300. No primeiro caso, a nucleação é aleatória. No segundo caso e terceiro caso, a nucleação é em cluster circular, com número de cluster,  $N_c = 15$ , e com raio de cluster de  $R = 30$  e  $R = 10$ , respectivamente.



**Figura 1.** Matriz bidimensional 200x200 com 300 núcleos. Nos itens (b) e (c) o número de clusters é  $N_c = 15$ . Adaptado de [6].

Em 2009, Rios & Villa publicaram um trabalho no qual, valendo-se de novas descobertas no campo da geometria estocástica, desenvolveram um modelo analiticamente exato para o problema de nucleação e crescimento em clusters esféricos. Nesse modelo, a fração volumétrica,  $V_V(t)$ , é dada pela equação (4), quando  $t \geq R/G$ , e pela equação (5), quando  $t < R/G$  [6].

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

$$V_V(t) = 1 - \text{Exp} \left\{ -\lambda_p \frac{4}{3} \pi (R - Gt)^3 \left( 1 - e^{-\lambda_c \frac{4}{3} \pi G^3 t^3} \right) - 4\lambda_p \pi \int_{R-Gt}^{R+Gt} (1 - e^{-\lambda_c g(a)}) a^2 da \right\} \quad (5)$$

Onde  $\lambda_p$  é a densidade de clusters na matriz,  $G$  é velocidade de crescimento dos grãos,  $R$  é o raio do cluster,  $\lambda_c$  é a densidade de núcleos por cluster e  $g(a)$  é uma função auxiliar dada pela equação (6):

$$g(a) = \frac{\pi R^2 G^2 t^2}{2a} - \frac{\pi R^4}{4a} - \frac{\pi R^2 a}{2} + \frac{2\pi R^3}{3} - \frac{\pi G^4 t^4}{4a} - \frac{\pi G^2 t^2 a}{2} + \frac{\pi a^3}{12} + \frac{2\pi G^3 t^3}{3} \quad (6)$$

Já a área superficial é calculada de acordo com a equação (7), quando  $t \geq R/G$ , e pela equação (8), quando  $t < R/G$ :

$$S_V(t) = (1 - V_V(t)) 4\pi^2 \lambda_p \int_{Gt-R}^{Gt+R} \lambda_c e^{-\lambda_c g(a)} h(a) da \quad (7)$$

$$S_V(t) = (1 - V_V(t)) 4\pi^2 \lambda_p \left[ \frac{4}{3} \lambda_c G^2 t^2 (R - Gt)^3 e^{-\lambda_c \frac{4}{3} \pi G^3 t^3} + \int_{R-Gt}^{R+Gt} \lambda_c e^{-\lambda_c g(a)} h(a) da \right] \quad (8)$$

Onde  $h(a)$  é uma função auxiliar dada pela equação (9):

$$h(a) = aR^2 Gt - aG^3 t^3 - a^3 Gt + 2a^2 G^2 t^2 \quad (9)$$

É importante frisar que, num processo de nucleação e crescimento em cluster, em um primeiro momento ocorre um intra-cluster impingement, quando grãos do mesmo cluster se encontram e se impedem mutuamente de continuarem crescendo. Em um segundo momento, ocorre o inter-cluster impingement, quando grãos de diferentes clusters se encontrem e se impedem mutuamente de continuarem crescendo [6].

Também é importante mencionar o problema da superposição de clusters, pois esse fenômeno pode acarretar uma cinética de transformação de fase diversa daquela inicialmente prevista no modelo analítico. Rios & Villa abordaram esse problema lembrando que é usual os clusters terem um pequeno volume e propondo o uso de seu modelo até o limite de  $V_V^c \approx 0,2$ , onde  $V_V^c$  é a fração volumétrica dos clusters e é dada pela equação (10). Dessa forma, pode-se considerar que não ocorre superposição de clusters [6].

$$V_V^c = 1 - \text{Exp} \left( -\frac{4\pi\lambda_p R^3}{3} \right) \quad (10)$$

Outra análise que pode ser feita a partir da fração volumétrica dos clusters é que, quanto maior for o seu valor, mais a cinética de transformação de fase se aproximará daquela obtida pelo modelo de JMAK para o mesmo número de núcleos. E por outro lado, quanto menor for o seu valor, mais a cinética de transformação de fase se assemelhará daquela obtida pelo modelo de JMAK considerando o número de núcleos igual ao número de clusters [6].

## 2 DESENVOLVIMENTO

Utilizando um modelo estocástico baseado na teoria do Cone Causal, desenvolvido em código fonte aberto e linguagem *Fortran 2013*, foram simuladas reações de nucleação e crescimento que ocorrem especificamente em forma de clusters esféricos. Esse modelo fornece diversas informações sobre a cinética do processo evolutivo, tais como fração volumétrica em função do tempo, área superficial em função do tempo e contiguidade em função do tempo. Os gráficos do processo evolutivo foram plotados utilizando o software *Mathematica* e as micrografias foram criadas com o uso do software *TecPlot*.

Para estudar a influência do número de clusters na cinética de transformação de fase, foram escolhidos três casos para serem simulados, nos quais todos os parâmetros de entrada foram mantidos inalterados, exceto pelo número de clusters, que foram definidos como sendo  $N_C = 5$ ,  $N_C = 15$  e  $N_C = 30$  em cada um dos diferentes cenários simulados. Vale notar que variar apenas o número de clusters na matriz mantendo todos os demais parâmetros equivale à alterar a densidade de núcleos por cluster,  $\lambda_C$ .

Os demais parâmetros de entrada foram definidos como sendo: número de núcleos  $N_V = 300$ , raio de cluster  $R = 30$  e velocidade de crescimento de grãos  $G = 1$ . O tamanho da matriz computacional foi definido como sendo de  $300 \times 300 \times 300$ , devido aos bons resultados obtidos em trabalhos anteriores do núcleo de modelamento microestrutural [10-11]. Para minimizar os efeitos da variação estatística intrínseca aos modelos estocásticos, cada cenário foi simulado 50 vezes e os resultados apresentados nesse trabalho consistem na média dessas 50 simulações para cada caso.

Os valores da densidade de núcleos por cluster e da fração volumétrica dos clusters para cada número de clusters foram calculados e são apresentados na tabela 1,

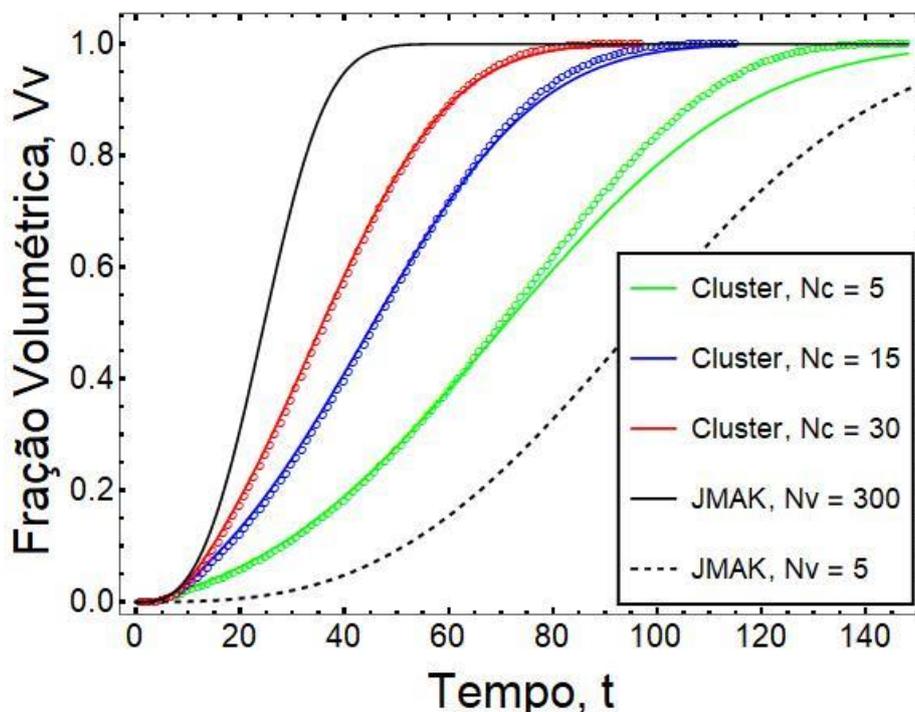
abaixo. Foi possível constatar que os valores para fração volumétrica dos clusters encontram-se abaixo do limite de  $V_V^C \approx 0,2$  proposto por Rios & Villa para evitar a superposição de clusters e que os valores para densidade de núcleos por cluster diminuem com o aumento do número de clusters.

**Tabela 1.** Densidade de núcleos por cluster e fração volumétrica dos clusters (valores aproximados)

Número de clusters, $N_C$	Densidade de núcleos por cluster, $\lambda_C$	Fração volumétrica dos clusters, $V_V^C$
$N_C = 5$	$\lambda_C = 0,00053$	$V_V^C = 0,0207$
$N_C = 15$	$\lambda_C = 0,00018$	$V_V^C = 0,0609$
$N_C = 30$	$\lambda_C = 0,00009$	$V_V^C = 0,1181$

A figura 2 traz os resultados para fração volumétrica em função do tempo dos três cenários simulados. Além dos resultados numéricos, as curvas obtidas pelo modelo analiticamente exato de Rios & Villa para nucleação em cluster com os mesmos parâmetros e as curvas do modelo JMAK considerando  $N_V = 300$  e  $N_V = 5$  também são apresentadas pela figura 2.

Nessa figura é possível observar que os resultados para a nucleação em cluster estão distribuídos entre as duas curvas do modelo de JMAK analisadas e que quanto menor o número de clusters, mais lenta é a reação de transformação de fase. Ainda, nesse gráfico, é possível constatar que os formatos das curvas para fração volumétrica são bem parecidas entre os dois modelos, tornando difícil perceber a ocorrência de nucleação em clusters com alto número de clusters na matriz apenas pela análise da fração volumétrica.

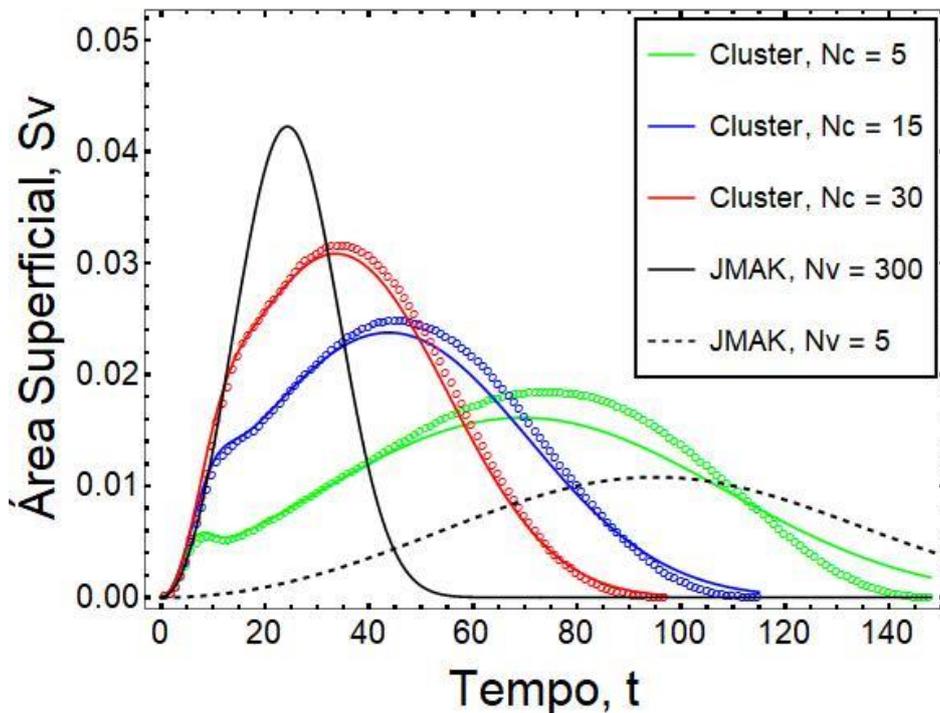


**Figura 2.** Comparação da fração volumétrica em função do tempo entre os resultados obtidos pelo modelo numérico, indicados pelas marcações "o", e pelo modelo de Rios & Villa, representados pelas linhas cheias.

A figura 3 apresenta os resultados para área superficial em função do tempo. Também aqui, as curvas obtidas pelo modelo analiticamente exato de Rios & Villa para nucleação em cluster com os mesmos parâmetros dos cenários simulados e as

curvas do modelo JMAK considerando  $N_V = 300$  e  $N_V = 5$  são apresentadas para possibilitar a comparação.

É possível observar que os resultados para área superficial em função do tempo dos clusters possuem uma característica própria, bastante distinta daquela prevista pelo modelo de JMAK. Além disso, é possível notar que, para pequenos números de cluster, aparece um segundo pico na curva da área superficial logo no início da reação de transformação de fase. Esse pico se deve à alta densidade de núcleos por cluster que ocasiona o intra-cluster impingement logo no início da reação, diminuindo consideravelmente a área superficial naquele momento.



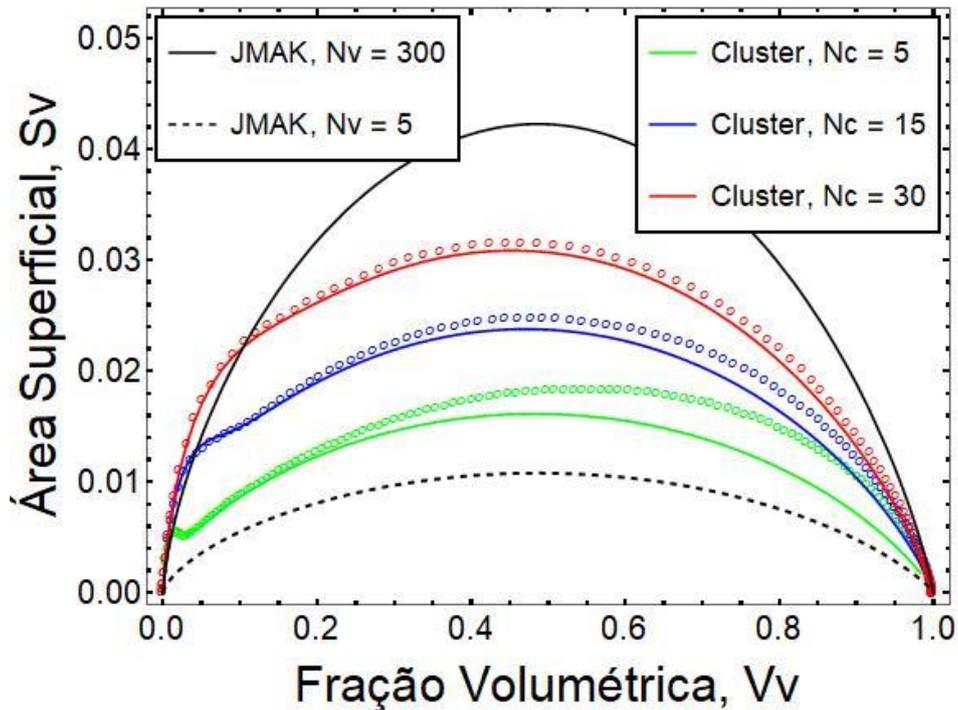
**Figura 3.** Comparação da área superficial em função do tempo entre os resultados obtidos pelo modelo numérico, indicados pelas marcações "o", e pelo modelo de Rios & Villa, representados pelas linhas cheias.

Na figura (4) se encontram os resultados para o caminho microestrutural, ou seja, para a área superficial em função da fração volumétrica. Mais uma vez, para possibilitar a comparação, as curvas obtidas pelo modelo analiticamente exato de Rios & Villa para nucleação em cluster com os mesmos parâmetros dos cenários simulados e as curvas do modelo JMAK considerando  $N_V = 300$  e  $N_V = 5$  são apresentadas.

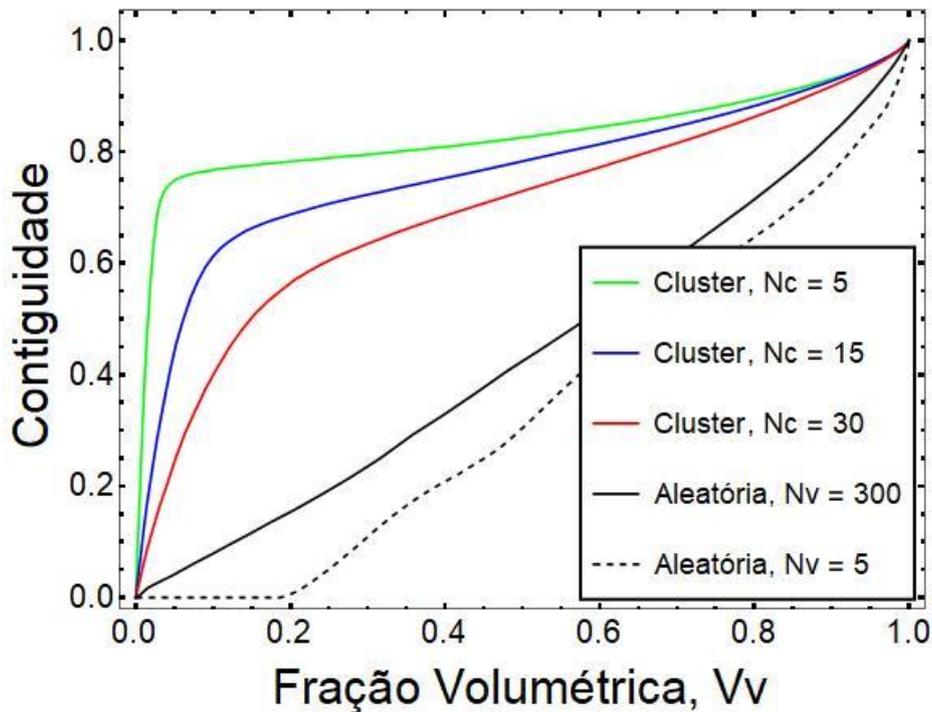
Nota-se aqui que quando maior o número de clusters na matriz, mais elevado é o pico atingido pela curva do caminho microestrutural. Também é notável que as curvas para os clusters estão inclinadas para a esquerda e a presença de um segundo pico na curva do caminho microestrutural logo no início da reação para pequenos números de clusters, efeito este que se relaciona com o observado no gráfico para área superficial.

A figura (5) apresenta os resultados numéricos para a contiguidade, pois, como a contiguidade foi proposta como um parâmetro experimental, não existe uma equação analítica exata que permita a obtenção de  $S_{V\beta}$ , portanto, não é possível calcular a contiguidade de forma analítica. Assim, só é possível analisar os resultados numéricos e observar o comportamento da contiguidade.

Assim, é possível notar que ambos os modelos JMAK, tanto para  $N_V = 300$  quanto para  $N_V = 5$ , apresentam um comportamento quase linear com apenas um leve embarrigamento para baixo no meio do gráfico, embora para o caso no qual  $N_V = 5$  o baixo número de núcleos na matriz force a curva a apresentar um atraso em relação ao caso no qual  $N_V = 300$ . Por outro lado, os resultados considerando a nucleação em cluster divergem radicalmente desse comportamento quase-linear. De fato, essa fuga do comportamento quase-linear é esperada pela teoria e significa que a nucleação é heterogênea. Assim, quanto menor o número de clusters na matriz, mais pronunciada é a heterogeneidade do sistema.

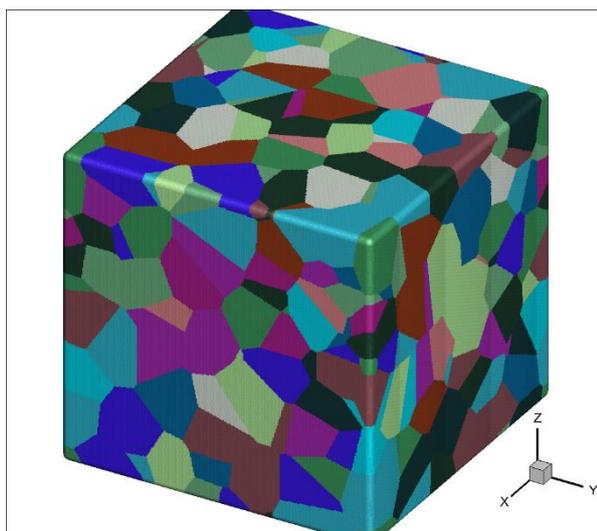


**Figura 4.** Comparação do caminho microestrutural entre os resultados obtidos pelo modelo numérico, indicados pelas marcações "o", e pelo modelo de Rios & Villa, representados pelas linhas cheias.

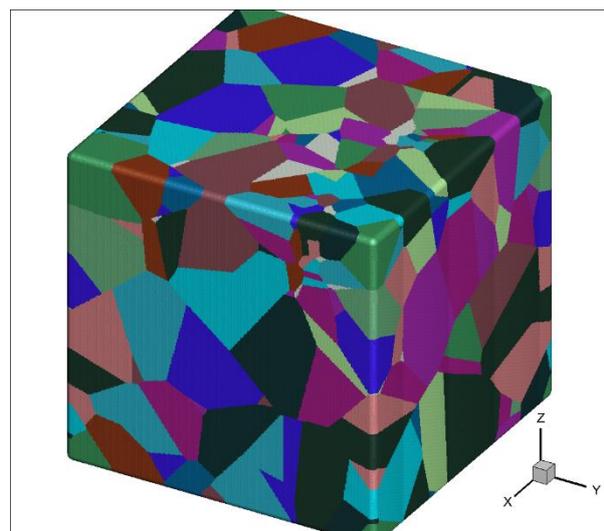


**Figura 5.** Comparação da contiguidade para os diferentes resultados obtidos pelo modelo numérico, representados pelas linhas cheias.

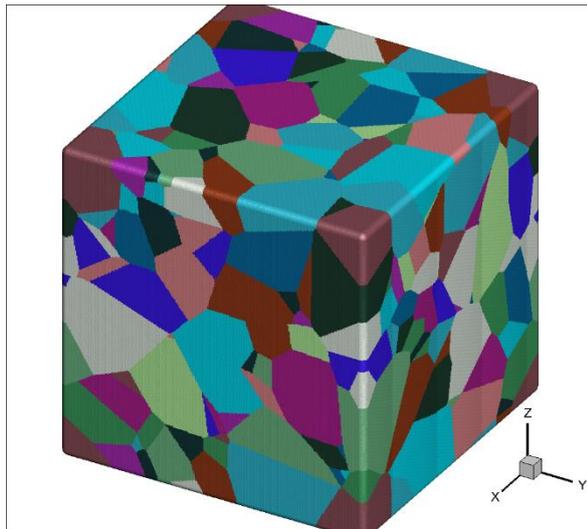
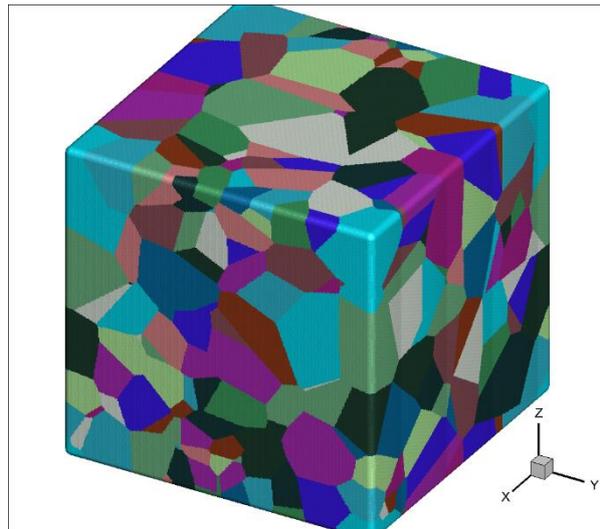
Por fim, a figura (6) traz as microestruturas resultantes das nucleações em clusters e da nucleação aleatória com  $N_V = 300$ . Aqui, é possível perceber que a presença dos clusters afeta a microestrutura gerada pela reação de nucleação e crescimento, com uma maior variação nos tamanhos dos grãos. Percebe-se também que essa variação no tamanho dos grãos dentro da matriz não é aleatória, pois os grãos menores estão concentrados naquelas regiões que eram mais próximas ao centro do cluster no qual nuclearam, enquanto os grãos maiores, em geral, nuclearam em uma região do cluster mais afastada de seu centro.



(a) Nucleação Aleatória



(b) Nucleação em Cluster,  $N_c=5$

(c) Nucleação em Cluster,  $N_c=15$ (d) Nucleação em Cluster,  $N_c=30$ **Figura 6.** Microestruturas geradas em cada caso simulado.

### 3 CONCLUSÃO

Uma das principais conclusões que se pode tirar dos resultados observados é que quanto menor o número de clusters, mais lenta é a reação de transformação de fase. Esse fenômeno ocorre, pois, um menor número de clusters implica em uma maior concentração de núcleos em uma região menor da matriz..

Outra importante conclusão a ser tirada dos resultados diz respeito a microestrutura gerada em cada caso analisado, pois a presença de clusters afeta de modo significativo a morfologia da microestrutura final. Assim sendo, não detectar a presença de clusters na microestrutura na hora de escolher um modelo analítico para as devidas comparações levará a resultados completamente inadequados.

### Agradecimentos

Os autores agradecem e reconhecem o importante apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro, FAPERJ.

### REFERÊNCIAS

- 1 KOLMOGOROV, A. N. On the statistical theory of the crystallization of metals. Bull. Acad. Sci. USSR, Math. Ser. 1937;1(3):355–359.
- 2 Johnson, W.; MEHL, R. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. Trans. Metall. Soc. AIME. 1939;135:416–442.
- 3 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I general theory. The Journal of chemical physics, AIP. 1939;7(12);1103–1112.
- 4 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei. The Journal of chemical physics, AIP. 1940;8(2);212–224.
- 5 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. III Granulation, phase change and microstructure. Journal of chemical physics. 1941;9;177–184.
- 6 VILLA, E.; RIOS, P. R. Transformation kinetics for nucleus clusters. Acta materialia, Elsevier. 2009;57(13);3714–3724.

- 7 RIOS, P.; VILLA, E. Transformation kinetics for inhomogeneous nucleation. Acta Materialia, Elsevier. 2009;57(4);1199–1208.
- 8 VANDERMEER, R.; JENSEN, D. J. Effects of nuclei clustering on recrystallization kinetics. In: TRANS TECH PUBL. Materials Science Forum. 2004;467;193–196.
- 9 RIOS, P et al. Cellular Automata Simulation of Site-saturated and Constant Nucleation Rate Transformations in Three Dimensions. Materials Research. 2006;9(2);223-230.
- 10 ASSIS, W. L. S. Investigação do efeito da nucleação, da velocidade de crescimento e da distribuição da energia armazenada na recristalização pelo método do autômato celular em três dimensões. Dissertação de mestrado, UFF – Volta Redonda, 2006.
- 11 RIBEIRO, T.C.S. Simulação computacional da microestrutura das transformações por nucleação e crescimento. Tese de doutorado, UFF – Volta Redonda, 2011.