

ESTUDO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES POR NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO NAS INTERFACES DOS POLIEDROS DE KELVIN, VORONOI E MONTE CARLO*

*Guilherme Dias da Fonseca¹
Felipe da Silva Siqueira²
André Luiz Moraes Alves³
Camila dos Santos Pinto⁴
Wesley Luiz da Silva Assis⁵
Paulo Rangel Rios⁶*

Resumo

Neste trabalho estudou-se o comportamento cinético das transformações de fases por nucleação e crescimento nas interfaces (faces, arestas e vértices), das matrizes poliedricas de Kelvin, Voronoi e de Monte Carlo, através da simulação computacional. Com o objetivo principal de comparar os resultados obtidos das simulações com os modelos analíticos de Johnson e Mehl, Kolmogorov e Avrami (JMAK), e de John W. Cahn. As matrizes foram geradas por modelos estocásticos e através do método de crescimento do Cone Causal. Em engenharia o entendimento do comportamento das transformações de fases por nucleação e crescimento são importantes para prever os possíveis locais de nucleação, assim como no entendimento do comportamento dos constituintes presentes do diagrama ferro carbono, na decomposição da austenita, no processo de recristalização, entre outros. Desta forma, o modelamento computacional foi utilizado para o estudo das transformações de fases por nucleação e crescimento, obtendo como resultados a fração volumétrica, o caminho microestrutural e a contiguidade, ambos resultados foram importantes para a caracterização microestrutural e para descrever a distribuição dos núcleos no espaço. Com os resultados obtidos observou-se que se os núcleos estão bem distribuídos nas interfaces o impingement será mais fraco, levando as simulações de Voronoi e de Kelvin a corroborarem com o modelo analítico de JMAK, já o Modelo de Monte Carlo, não apresentou o mesmo comportamento, ou seja, ficou evidenciado que nem sempre a aleatoriedade vai ser válida para todos os casos. Foi constatado também que se aumenta consideravelmente a quantidade de núcleos, a distribuição perde a característica de aleatoriedade e passa a se comportar como clusters, corroborando com o modelo analítico de Cahn.

Palavras-chave: Nucleação; Crescimento; contornos de grãos; Voronoi; Monte Carlo; Kelvin.

STUDY OF THE KINETIC BEHAVIOR OF THE PHASE TRANSFORMATIONS BY NUCLEATION AND GROWTH IN THE POLYHEDRA INTERFACES OF KELVIN, VORONOI AND MONTE CARLO

Abstract

In this work, the kinetic behavior of phase transformations by nucleation and growth in the polyhedra interfaces (faces, edges and vertices), of Kelvin, Voronoi and Monte Carlo matrices was studied through computational simulation. With the main objective to compare results of the simulations with the analytical models of theory of Johnson Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) and John W.Cahn, the matrices were generated by stochastic models and through the Casual Cone growth method. The understanding of engineering about the behavior of phase transformations by nucleation and growth are important to predict possible nucleations sites, as well as to understand the behavior of the constituents present in iron carbono diagram, decomposition of austenite, recrystallization process, among others. Thus, the computational modeling was used to study the phase transformations by nucleation and growth, getting results of volumetric fraction, the microstructural path and the contiguity. Both results were important for microstructural characterization and to describe the distribution of nuclei in space. Was observed from the results obtained, that if the nuclei are well distributed in the interfaces the impinge-me will be weak, leading to Voronoi and Kelvin simulations to corroborate with teh analytical modelo JMAK. On the other hand, the Monte Carlo model did not present the same behavior. It was evidenced that randomness will not be valid in all

cases. It was also verified that the amount of nuclei increases significantly, the distribution loses the characteristic of randomness and starts behaving like clusters, corroborating with the analytical model of Cahn.

Keywords: Nucleation; growth; interfaces; Voronoi; Monte Carlo; Kelvin.

- ¹ Engenharia Metalúrgica, Doutorando, 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.
- ² 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.
- ³ 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

Há mais de 80 anos, a cinética formal de Johnson e Mehl[1], Kolmogorov[2] e Avrami[3–5] (JMAK), tem sido utilizada para o estudo das transformações de fases por nucleação e crescimento tanto em materiais metálicos, como não metálicos. O modelo é fundamentado em algumas suposições importantes, como: o espaço amostral deve ser infinito, os núcleos devem possuir forma geométrica semelhante, distribuição aleatória no espaço e o crescimento deve ser isotrópico.

Em contrapartida ao modelo de JMAK, John W. Cahn em um trabalho clássico de 1956 [6], utilizou para o estudo das transformações de fases, um policristal constituído de grãos equiaxiais, onde realizou a nucleação nas intercafes (faces), posteriormente nas junções triplas (arestas), e nas junções quádruplas (vértices), deste policristal, obtendo importantes modelos analíticos para o estudo das transformações por nucleação e crescimento.

Normalmente os locais preferidos para a nucleação em materiais policristalinos são as regiões de maior nível de energia armazenada, que geralmente são as interfaces entre os grãos. No presente trabalho, simulou-se a nucleação e o crescimento em três matrizes distintas. Que são formadas pelos poliedros de Kelvin [7], de Monte Carlo [8] e Voronoi [9]. As interfaces destas matrizes representam as características fenomenológicas dos contornos de grãos e nelas simulou-se variando a quantidade de núcleos as transformações de nucleação, visando o estudo do comportamento cinético para cada caso. Obtendo-se como resultados o comportamento cinético da fração volumétrica, caminho microestrutural e contiguidade. Os resultados das simulações foram comparados com os modelos analíticos de JMAK e de Cahn.

2 MODELO ANALÍTICO DE JMAK

O modelo de JMAK é fundamentado em algumas suposições importantes[10], como: o espaço amostral deve ser 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*, o que pode causar divergência entre o modelo analítico e a simulação, pois nem todas as transformações de fases por nucleação apresentam estas características.

A partir de considerações matemáticas entre o volume estendido e o real, chegou-se a fração volumétrica real ou fração recristalizada V_V . Conforme as equações (1) e (2).

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

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

A equação (2) é conhecida como equação generalizada de JMAK, sendo V_V a fração volumétrica, t o tempo da transformação, k a constante de forma dos núcleos que crescem em função do tempo e n representa a constante de Avrami.

A equação (2) pode ser estendida da seguinte forma:

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

Sendo N_V o número de núcleos por unidade de volume e G a velocidade de crescimento.

3 MODELO ANALÍTICO DE CAHN

John W. Cahn em um trabalho clássico de 1956 [6], utilizou para o estudo das transformações de fases, um policristal constituído de grãos equiaxiais, onde realizou a nucleação nas intercafes (faces), posteriormente nas junções triplas (arestas), e nas junções quádruplas (vértices), deste policristal, obtendo importantes modelos analíticos para o estudo das transformações por nucleação e crescimento em seu trabalho original.

Rios e Villa revisitaram o trabalho de 1956 de Cahn e derivaram expressões para a cinética de transformação, generalizando os resultados originais para o caso de nucleação por saturação de sítios em planos paralelos, obtendo assim a equação 4.

$$V_V(t) = 1 - \exp\left(-2 S_V^{planos} G t \int_0^1 \left\{1 - e^{-\pi \lambda_s G^2 t^2 [1-z^2]}\right\} dz\right) \quad (4)$$

Onde S_V^{planos} é a área por unidade de volume dos planos aleatórios e λ_s é o número de núcleos por unidade de área dos planos.

4 METODOLOGIA

Utilizou-se no presente estudo programação computacional em linguagem *Fortran 2003*, compilado pelo *Microsoft Visual Studio 2012*®. Computador com dois processadores físicos *Intel Xeon E5-2650 v2*® 2.60 GHz 64 bits, memória *Ram 128 Gb* e *HD de 2 Tb* em sistema operacional *Windows Server 2008 R2*®, e computador com processador *Intel Core i7*® 3.40 GHz, memória *Ram 32 Gb* e *HD de 2 Tb* em sistema operacional *Windows 8.1 Pro*®. Visando maior agilidade das simulações, empregou-se os recursos da paralelização em *Open MP*.

4.1 Matrizes poliédricas

As matrizes poliédricas apresentadas na figura 1, são utilizadas para simular a nucleação em 3D, ambas possuem 304 células cúbicas, porém o formato geométrico de cada matriz é distinto uns dos outros. Elas foram utilizadas para representar uma rede de grãos reais no espaço. Suas interfaces foram geradas visando simular uma aproximação das características dos contornos de grãos [11]. Após a formação da matriz, identifica-se as interfaces e nestes locais simula-se a nucleação.

Figura 1 (a), apresenta a matriz poliédrica de kelvin, em (b) matriz de Voronoi e em (c) matriz de Monte Carlo. A método de crescimento utilizado foi o modelo do Cone Causal [12].

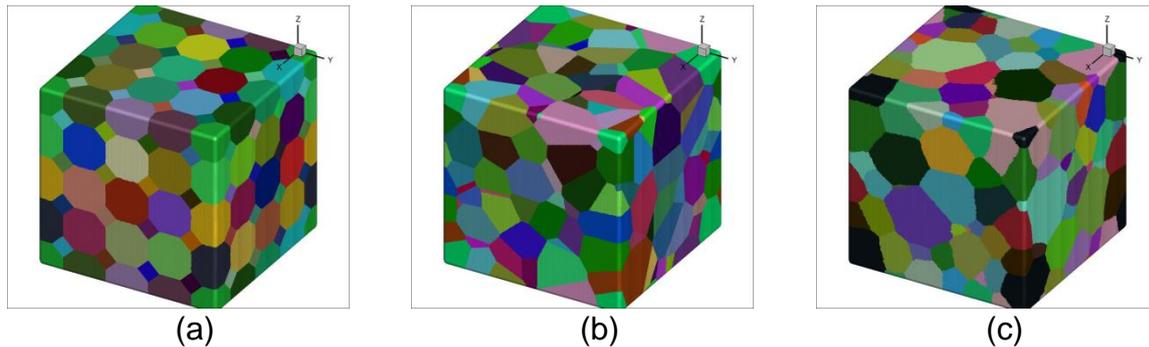


Figura 1. Representação da matriz policristalina em 3D; (a) matriz poliédrica de kelvin; (b) matriz poliédrica de Voronoi; (c) matriz poliédrica de Monte Carlo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir demonstra-se os resultados da cinética obtida pelas simulações computacionais entre as simulações nas interfaces das matrizes. Os resultados das simulações de nucleação nas interfaces destas matrizes são comparados com os modelos analíticos de JMAK e de Cahn. A nucleação foi distribuída aleatoriamente nas interfaces dos poliedros. As unidades de tempo e comprimento utilizadas no estudo são adimensionais e não foi utilizado nenhum tipo de ajuste nas curvas dos resultados que são apresentados a seguir.

5.1 Fração Volumétrica

Na figura 2, é apresentado a fração volumétrica V_V em relação ao tempo de transformação. Em figura 2 (a) para uma baixa quantidade de núcleos, 707 núcleos. Já em (b), utilizou-se um maior número de núcleos, foram 5195 núcleos.

No primeiro caso as simulações do poliedro de Kelvin e de Voronoi, corroboram com o modelo analítico de JMAK. Este comportamento fica mais evidenciado no gráfico a partir de 20% de transformação. Quanto mais aleatórios os núcleos nas simulações maior a tendência dos modelos corroborarem com JMAK, no entanto ficou evidenciado que nem sempre está aleatoriedade vai ser válida para todos os casos, pois na simulação representando o modelo de Monte Carlo, mesmo com poucos núcleos as curvas decorrente do modelo, apresentaram o comportamento mais favorável com o modelo de Cahn.

Em figura 2 (b), observa-se um comportamento esperado, decorrente da maior quantidade de núcleos. Os resultados corroboram com os obtidos em um trabalho anterior [7], mostrando um bom acordo entre as simulações dos poliedros de Kelvin e Voronoi, com o modelo analítico de Cahn. Já o método de Monte Carlo evidencia um comportamento típico de clusters.

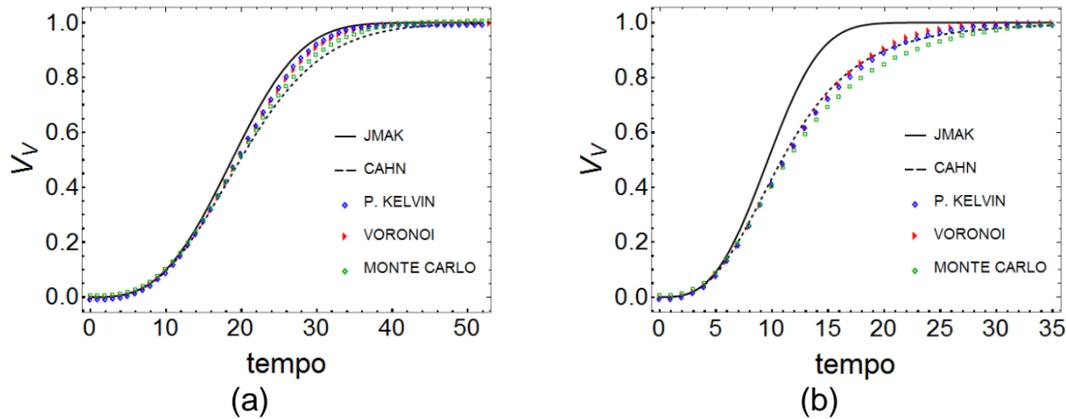


Figura 2. Resultados da Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo; (a) V_V , 707 núcleos; (b) V_V , 5195 núcleos.

5.2 Caminho Microestrutural

O caminho microestrutural é representado por uma relação entre a área interfacial das regiões transformadas e não transformadas, S_V , por unidade de volume, e a fração volumétrica da região transformada v_V . Em figura 3 (a) para uma baixa quantidade de núcleos, 707 núcleos. Já em figura 3 (b), utilizou-se um maior número de núcleos, foram 5195 núcleos.

Interessante salientar que uma vez que a taxa de nucleação e a velocidade, aparecem na equação de JMAK como produto, separar a taxa de nucleação da velocidade com apenas a equação cinética é muito difícil. Desta forma o caminho microestrutural aparece como uma boa opção para a visualização do percurso das microestruturas.

Observa-se na figura 3 (a), o resultado do caminho microestrutural para 707 núcleos. Em $t = 0$, ocorre a nucleação, ambas as curvas percorrem o mesmo caminho, na qual aproximadamente na fração de 0.25, começa a ocorrer um pequeno desvio dos modelos simulados.

A curva de Cahn, por ter um *impingement* mais forte, ela apresenta um desvio para baixo do gráfico, já JMAK, a curva percorre um caminho mais longo, pois seu *impigement* é mais sensível. Neste caso os modelos de Kelvin e de Voronoi, percorrem um caminho mais longo. O modelo de Monte Carlo apresenta um *impigement* entre as curvas de JMAK e de Cahn, no entanto depois de 0.8 de transformação, as curvas das simulações terminam corroborando com o modelo de Cahn.

Na figura 3 (b), apresenta-se as curvas dos resultados com 5195 núcleos. Identifica-se uma significativa diferença com o resultado anterior. Quanto maior a quantidade de núcleos, maiores as chances de *impingement* e maior é o deslocamento da curva para a esquerda e para baixo do gráfico.

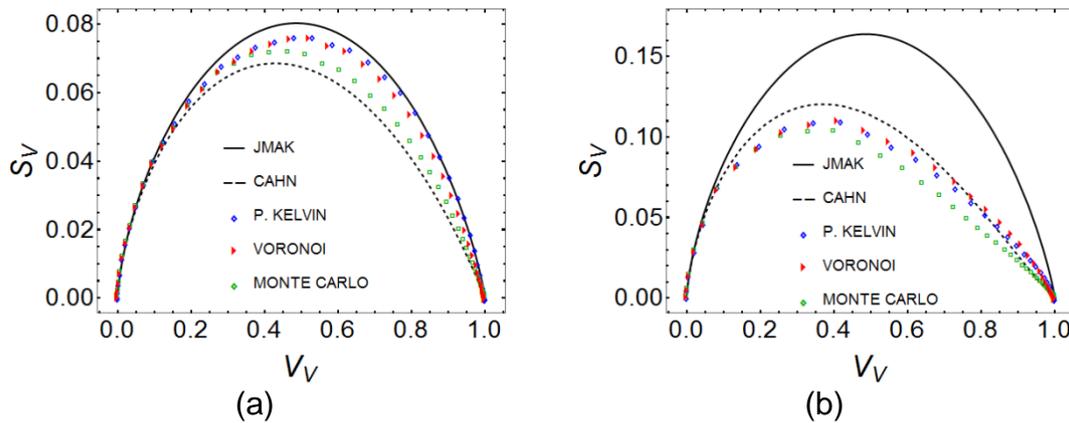


Figura 3. Resultados do caminho microestrutural; (a) 707 núcleos; (b) 5195 núcleos.

5.3 Contiguidade

Calculou-se a contiguidade, curva $C_{\beta\beta}$ versus V_V , para os casos estudados. A contiguidade varia de zero em nenhuma transformação de nucleação até sua transformação completa. Observa-se na figura (4) resultados bem distintos. Na figura 4 (a) tem-se os resultados da nucleação com 707 núcleos, nota-se que os resultados das simulações estão próximos da linha cheia, representando o modelo aleatório de JMAK. Estes resultados apresentados é uma corroboração com o modelo aleatório, mostrando que quanto menos núcleos, mais aleatórios os núcleos vão estar dispostos nas matrizes.

Já na figura 4 (b), apresenta-se os resultados da contiguidade para a quantidade de 5195 núcleos. Nota-se uma discrepância entre o modelo aleatório e as simulações no gráfico. A linha cheia define o modelo aleatório e divide o gráfico aproximadamente ao meio. Já as simulações, apresentam um desvio significativo na parte superior do gráfico. Os resultados evidenciam a formação de clusters, quando a nucleação nas interfaces ultrapassa o limite de quantidade de núcleos aleatórios, conforme pode-se comparado com o trabalho anterior de Fonseca [7].

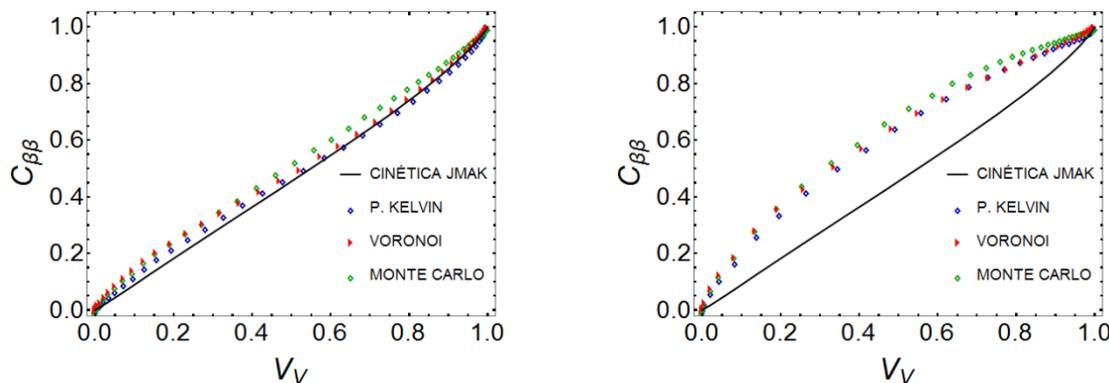


Figura 4 – Contiguidade, $C_{\beta\beta}$ versus V_V ; (a) $C_{\beta\beta}$ versus V_V para 707 núcleos; (b) $C_{\beta\beta}$ versus V_V para 5195 núcleos.

6 CONCLUSÃO

O modelamento computacional foi utilizado para o estudo do comportamento cinético das transformações de fases por nucleação e crescimento nas interfaces dos poliedros de Kelvin, Voronoi e Monte Carlo. Nesse estudo a nucleação de ambas as matrizes ocorreu nas interfaces das matrizes, de forma aleatória e por saturação de sítios. A partir dos resultados obtidos conclui-se que:

- Se os núcleos estão bem distribuídos nas interfaces o *impingement* será mais fraco levando as simulações de Voronoi e de Kelvin a corroborarem com o modelo analítico de JMAK, no entanto o Modelo de Monte Carlo, não apresentou o mesmo comportamento das demais simulações. Foi observado que se aumenta consideravelmente a quantidade de núcleos, a distribuição perde a característica de aleatória e passa a se comportar como clusters, corroborando com o modelo analítico de Cahn.
- Nos resultados do caminho microestrutural observou-se que a probabilidade de encontrar dois núcleos próximos (nos contornos) é maior quando- se tem uma quantidade considerada de núcleos. Desta forma ocorre um *impingement* mais “forte” do que o descrito pela equação de JMAK, e a transformação levará mais tempo para terminar.
- Os descritores microestruturais mais usuais como fração volumétrica, caminho microestrutural, não são suficientes para caracterizar as microestruturas e sua distribuição no espaço, por tanto utilizou-se descritores menos usuais como a contiguidade. Com ela foi possível concluir que o modelo de Cahn não descreve corretamente a cinética simulada, subestimando a fração transformada. Assim, o impacto no modelo de Cahn é mais forte que na realidade.
- Das matrizes utilizadas para a nucleação, a matriz de poliedros de Kelvin e de Voronoi, apresentaram comportamento cinético semelhantes ao longo dos resultados. Já a matriz formada por poliedros de Monte Carlo não apresentou o mesmo comportamento aleatório com poucos núcleos, onde-se conclui que, nem sempre os resultados das simulações aleatórias vão corroborar com o modelo de JMAK. Foi constatado também que se aumentar consideravelmente a quantidade de núcleos a curva do caminho microestrutural tende a ter um *impingement* forte, desviando sua geometria para baixo do gráfico.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Johnson WA, Mehl RF. Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth, Trans. Metall. Soc. A.I.M.E. 135 (1939) 416–441.
- 2 Kolmogorov AN. On the Statistical Theory of Metal Crystallization. Izvestia Acad. Nauk. SSSR-Seriia Mat. 1 (1937) 335–359.
- 3 Avrami M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103. doi:10.1063/1.1750380.
- 4 Avrami M. Kinetics of Phase Change II. Transformation – Time Relations for Random Distribution of Nuclei. J. Chem. Phys. 8 (1940) 212–224.
- 5 Avrami M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. J. Chem. Phys. 9 (1941) 177. doi:10.1063/1.1750872.
- 6 Cahn JW. The kinetics of grain boundary nucleated reactions. Acta Metall. 4 (1956) 449–459.
- 7 G.D. Da Fonseca, F. Da Silva Siqueira, A.L.M. Alves, W.L. Da Silva Assis, P.R. Rios, Microstructural descriptors to characterize computer simulated microstructures generated by nucleation on a Kelvin polyhedra network, J. Mater. Res. Technol. 7 (2018) 337–341.
- 8 Lesar, R. Introduction to Computational Materials Science: Fundamentals to Applications, 1 ed. Materials Research Society, 2013.
- 9 ASSIS, W. L. S. Modelamento Numérico de Nucleação e Crescimento via Autômato Celular. Universidade Federal Fluminense, Tese de doutorado, 2010.
- 10 Villa, e.; Rios, P. R. Transformation kinetics for nucleation on random planes and lines. Image Anal Stereol, 30:153-165,2011.
- 11 Fonseca, G. D. Comparação do modelo analítico com a simulação computacional da nucleação nos contornos de grão. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, 2016.
- 12 Alves ALM, Assis WLS, Rios PR. Computer simulation of sequential transformations. Acta Mater 2017;126:451–68. doi:10.1016/j.actamat.2016.12.068.
- 13
- 14