

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA TAXA CONSTANTE DE NUCLEAÇÃO NUMA REDE POLIÉDRICA DE KELVIN *

Guilherme Dias da Fonseca¹
André Luiz Moreira Alves¹
Harison da Silva Ventura²
Mariana Sizenando Lyrio²
Paulo Vinícius Vieira Toledo³
Felipe da Silva Siqueira³
Júlia Mendes dos Santos³
Wesley Luiz da Silva Assis⁴
Paulo Rangel Rios⁴

Resumo

Uma das etapas mais importantes do processo de transformação de fases é a chamada nucleação. Esta pode ocorrer por saturação de sítios, onde todos os núcleos surgem no instante inicial da transformação, ou, por taxa de nucleação constante, onde uma determinada quantidade de núcleos surge por unidade de tempo. Neste trabalho estudou-se o efeito da taxa constante de nucleação nas interfaces de uma rede poliédrica de Kelvin. Rios e Villa, revisitaram o trabalho clássico de Cahn, e propuseram uma equação exata para nucleação em planos paralelos. Utilizou-se então essa abordagem para comparar as simulações computacionais realizadas com o modelo proposto. Comparou-se também essas simulações com o modelo de JMAK. Para pequenas taxas de nucleação, a simulação obteve boa concordância com JMAK, enquanto que, a partir de uma determinada taxa, esta concordância não pode ser observada, uma vez que este modelo contempla núcleos distribuídos aleatoriamente em uma matriz. Por outro lado, a simulação se mostrou correspondente ao modelo de Cahn. Obteve-se também as possíveis microestruturas para os casos estudados.

Palavras-chave: Transformação de Fase; Contorno de Grão; Planos Paralelos; Microestrutura.

COMPUTER SIMULATION OF CONSTANT NUCLEATION RATE ON A KELVIN POLYEDRAL NETWORK

Abstract

One of the most important steps of phase transformation process is called nucleation. The nucleation may occur by site saturation where all nuclei appear at start of transformation, or, by constant nucleation rate where a number of nuclei appears per unit of time. In this work, was studied the effect of a constant nucleation rate on a Kelvin polyhedral interfaces. Rios and Villa, revisited the Cahn's classical work and proposed one exact equation for nucleation on parallels plane. This approach was used to compare the computational simulations performed with the proposed model. We also compared these simulations with the JMAK model. For small nucleation rates, the simulation obtained good agreement with JMAK, whereas, from a certain rate, this agreement cannot be observed, since this model contemplates randomly nuclei distributed in a matrix. On the other hand, the simulation was shown to correspond to the Cahn model. The possible microstructures were also obtained for the studied cases.

Keywords: Phase Transformations; Grain Boundary; Parallels Planes; Microstructures.

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

As transformações de fase ocorrem nos materiais metálicos visando atingir o estado de maior equilíbrio termodinâmico. Do ponto de vista microestrutural, a nucleação consiste no surgimento dos núcleos a partir de uma matriz não transformada, seguida pelo crescimento destes núcleos, até que toda a matriz esteja completamente transformada.

O fenômeno da nucleação e crescimento é comumente abrangido por materiais policristalinos e frequentemente descrito pela cinética formal de Johnson e Mehl[1], Kolmogorov[2] e Avrami[3–5] (JMAK).

A nucleação pode ocorrer por saturação de sítios ou seguindo certa taxa de nucleação. O modelo da taxa de nucleação pressupõe que a cada instante de tempo irá surgir novos núcleos, sendo o modelo que mais se aproxima das transformações de fases em materiais sólidos[6]. Como exemplo de taxa constante de nucleação, têm-se a decomposição da austenita nos aços hipoeutetóides, onde, em resfriamento lento, ocorre a nucleação nos contornos de grãos austeníticos ao longo do tempo[7]. Naturalmente o modelamento da nucleação é um dos problemas fundamentais no estudo destas transformações.

Em um trabalho clássico, Cahn[6] a partir do modelo JMAK derivou expressões para a cinética das reações nucleadas nos contornos de grãos, obtendo resultados que são até hoje importantes para o estudo das transformações de fases por nucleação, realizando o estudo da nucleação nas interfaces (faces), nas junções triplas (arestas), e nas junções quádruplas (vértices), de um policristal. Em seu trabalho, foi proposto que as faces dos grãos pudessem ser tratadas como planos aleatórios, as arestas como retas aleatórias no espaço e os vértices como pontos uniformemente aleatórios no espaço, chegando ao um modelo analítico para este caso.

No presente trabalho simulou-se a taxa constante de nucleação nas interfaces de uma rede poliédrica de Kelvin. Com o objetivo principal de aproximar-se das características fenomenológicas das transformações difusionais, que geralmente ocorrem em materiais metálicos no estado sólido em casos reais. A partir dos resultados das simulações realizaram-se análises comparativas por meio de gráficos discretos e contínuos (modelo computacional, contra analítico), entre as simulações e a teoria analítica de Cahn [6], e com o modelo analítico de JMAK.

1.1 JMAK

Johnson e Mehl[1], Kolmogorov[2] e Avrami[3–5] (JMAK), consideraram a transformação de uma fase α , a partir de uma matriz não transformada, para numa nova fase, β , por nucleação e crescimento, desta forma chegou-se na cinética global da fração volumétrica transformada, V_V , em função do tempo, t .

O método é baseado no conceito de volume estendido V_E , como sendo a soma do volume dos grãos transformados, considerando que eles crescem sem impacto (impingement), dividido pelo volume total, como se um grão crescesse para dentro do seu vizinho.

Desta forma chegou-se em uma relação entre a fração volumétrica transformada, V_V , e o volume estendido V_E , dada pela equação 1, para quando os núcleos estivessem distribuídos aleatoriamente no espaço.

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

Pode-se também adotar a equação de Avrami, muito próxima a anterior, ilustrada pela equação 2.

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

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

Aplicando a equação 2 para os casos de nucleação por saturação de sítios, formato dos núcleos esféricos e velocidade de crescimento constante, G , a equação toma a forma da equação 3.

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

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

1.2 CAHN

John Cahn [6] em um trabalho clássico de 1956 derivou expressões para a cinética das reações nucleadas nos contornos de grãos, obtendo resultados que são até hoje importantes para o estudo das transformações de fases por nucleação.

Ele utilizou como modelo para a nucleação, um policristal constituído de grãos equiaxiais, onde realizou a nucleação nas interfaces (faces), posteriormente nas junções triplas (arestas), e nas junções quádruplas (vértices), deste policristal.

Em seu trabalho foi proposto que as faces dos grãos pudessem ser tratadas como planos aleatórios, as arestas como retas aleatórias no espaço e os vértices como pontos uniformemente aleatórios no espaço.

A partir do trabalho clássico de Cahn, Rios e Villa [7] derivaram expressões para cinética de transformação para o caso de saturação de sítios em planos paralelos obtendo a equação 4.

$$V_V(t) = 1 - \exp\left(-2 S_V^{planos} G t \int_0^1 \left\{1 - e^{-\frac{2}{3}\pi l_s G^2 t^3 \left[z^3 - \frac{2}{3}z^2 + \frac{1}{2}\right]}\right\} dz\right) \quad (4)$$

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.

2 METODOLOGIA

Para a realização do trabalho, utiliza-se os seguintes recursos em hardware e software do Núcleo de Modelamento Microestrutural (NMM). O código computacional utilizado[8] emprega a linguagem Fortran 2003. O programa é compilado pelo Microsoft Visual Studio 2012[®], e para maior agilidade das simulações, emprega-se os recursos da paralelização em Open MP. Na parte gráfica do trabalho utiliza-se o Software Wolfram Mathematica 11.1[®]. E o Tecplot 360[®].

A matriz poliédrica em 3D[8] utilizada possui 304 células cúbicas, formando uma malha com formato geométrico de um conjunto de ortotetraedros. Esta malha representa uma rede de grãos reais no espaço e suas interfaces aproximam-se das características dos contornos de grãos. A matriz e suas interfaces podem ser observadas na figura 1.

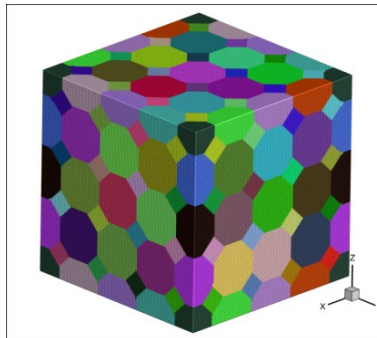


Figura 1 – Representação da matriz de ortotetraedraedro.

Após a formação da matriz, identificou-se as interfaces, como sítios preferenciais. Nestes locais, simulou-se à taxa constante de nucleação, variando o valor da taxa, com o intuito de obter uma quantidade de núcleos em que a distribuição seja bem aleatória, quanto concentrada.

Posteriormente a etapa de nucleação, ocorre o crescimento dos núcleos pelo método do cone causal[9] e com velocidade constante, até que toda a matriz esteja transformada.

Os dados gerados pelas simulações computacionais são plotados e comparados com o modelo analítico de JMAK e de Cahn.

No presente trabalho simulou-se 3 diferentes tipos de taxa constante de nucleação, conforme a tabela 1. Para todos os casos, acompanhou-se o crescimento de 5 grãos nucleados em diferentes tempos, mas com mesmo intervalo entre si.

Tabela 1 – Condições de transformação simuladas.

Condição	Taxa de nucleação	Quantidade de núcleos finais
1	$I = 27$	$N = 707$
2	$I = 81$	$N = 1507$
3	$I = 500$	$N = 5195$

2.1 Resultados e Discussão

Para os resultados apresentados a seguir as unidades de tempo e comprimento utilizadas são adimensionais e não foi utilizado nenhum tipo de ajuste nas curvas cinéticas.

O tamanho de grão final é dependente da quantidade de núcleos na matriz. Quanto mais refinada, maior a quantidade de núcleos. As interfaces dos grãos são curvas devido a diferença de volume entre os grãos, efeito causado pela taxa constante de nucleação. Isto pode ser observado na figura 2, cuja morfologia apresenta características mais semelhantes às microestruturas geradas pela nucleação nas faces do que em nucleação nos vértices e nas arestas.

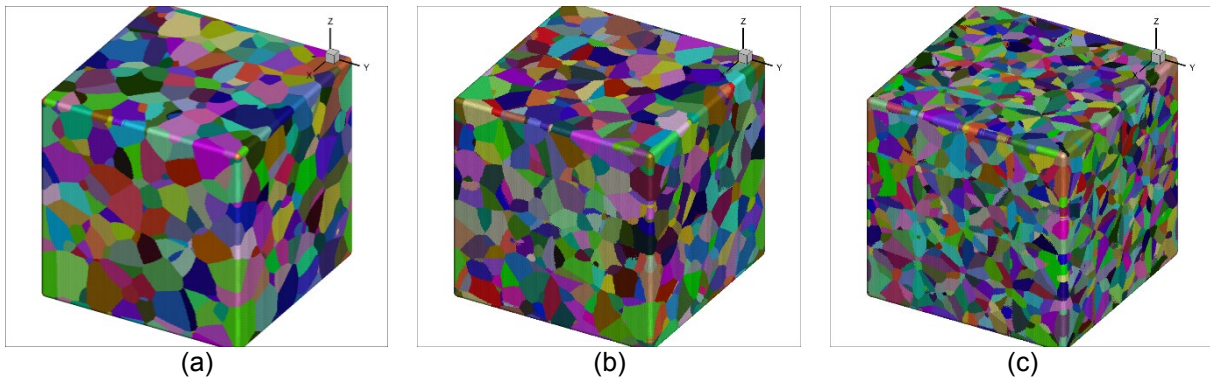


Figura 2 – Representação da microestrutura final em 3D, simulada a partir da taxa constante de nucleação e crescimento constante. (a) condição 1, (b) condição 2, (c) condição 3.

A nucleação foi distribuída aleatoriamente nas interfaces dos poliedros, o que leva o modelo contribuir com a equação de JMAK em certa parte. Se os núcleos estão bem distribuídos nas interfaces, o impingement será mais fraco do que descrito pela equação 3 e a reação terminará mais rapidamente do que o previsto pelo modelo. Conforme pode observar na figura 3, para a condição 1, os resultados das simulações da fração volumétrica e caminho microestrutural corroboram com o modelo de JMAK, pois os núcleos estão bem distribuídos.

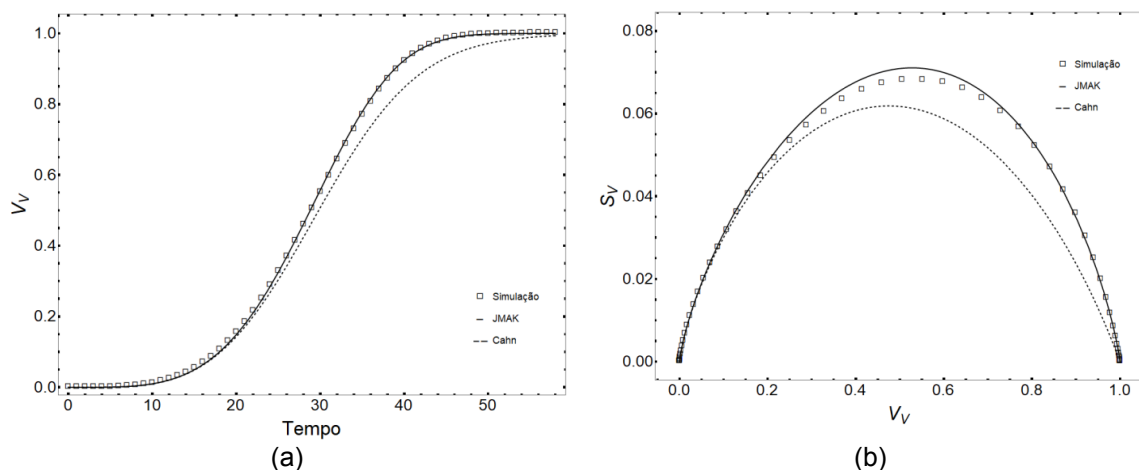


Figura 3 – (a) - Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação $I=27$, $N= 707$. (b) resultados do caminho microestrutural da taxa constante de nucleação $I= 27$, $N= 707$.

À medida em que aumenta a taxa de nucleação nas interfaces do poliedro, conseqüentemente, aumenta-se a quantidade final de núcleos.

A cinética das simulações tende a se afastar do modelo analítico de JMAK, pois os núcleos perdem as características de aleatoriedade. Uma vez que a probabilidade de encontrar dois núcleos próximos (nos contornos) é maior quando tem uma quantidade considerada de núcleos, tem-se um impingement mais “forte” do que o descrito pela equação de JMAK, e a transformação levará mais tempo para terminar. Observa-se no gráfico, para a condição 2, que os resultados da simulação tendem a se afastar do modelo de JMAK, no entanto, os resultados podem confundir pois como é visto na fração volumétrica as curvas da simulação ainda estão bem próximas de JMAK, porém, no caminho microestrutural é visível uma certa

discrepância entre as curvas. O que pode ser explicado pois o caminho microestrutural é mais sensível do que a cinética da fração volumétrica.

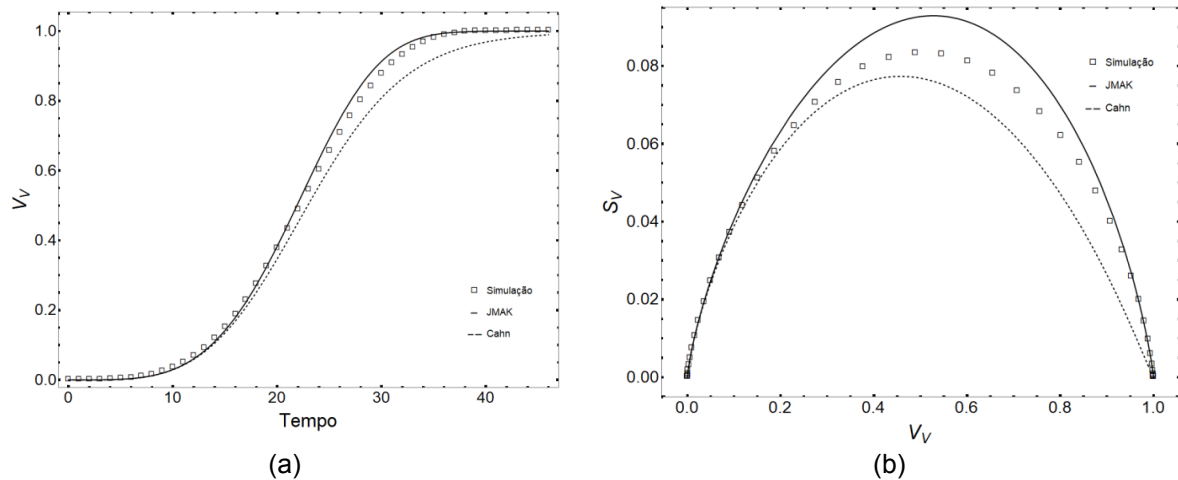


Figura 4 – (a) - Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação $I=81$, $N= 1507$. (b) - resultados do caminho microestrutural da taxa constante de nucleação $I= 81$, $N= 1507$.

O caso 3 simulado, apresenta uma condição em que os núcleos estão bem próximos uns dos outros mesmo que a condição de nucleação é aleatória. Desta forma o modelo de Cahn descreve melhor a cinética das transformações de fase para estes casos, como é visto na figura 5. Desta forma, o modelo de Cahn descreve melhor a cinética simulada.

Em trabalho anterior[8], verificou-se a quantidade de núcleos adotada nas simulações de nucleação é importante para estes casos, pois pode levar a afirmações errôneas em relação ao comportamento cinético e a distribuição dos núcleos no espaço.

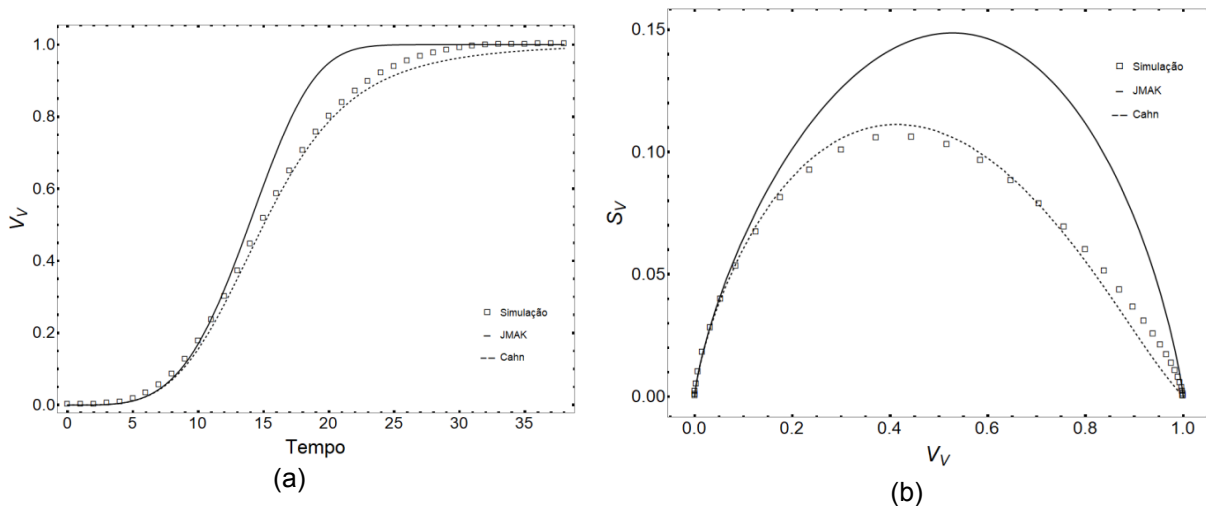


Figura 5 – (a) - Fração volumétrica V_V , em relação ao tempo, da taxa constante de nucleação $I=500$, $N= 5195$. (b) - resultados do caminho microestrutural da taxa constante de nucleação $I= 500$, $N= 5195$.

3 CONCLUSÃO

As morfologias simuladas apresentam características mais semelhantes às microestruturas geradas pela nucleação nas faces do que em relação a nucleação nos vértices e nas arestas. Suas interfaces são curvas, devido a diferença de volume dos núcleos gerados a cada intervalo de tempo.

As simulações corroboraram com o modelo analítico de JMAK, até aproximadamente 1507 núcleos. A partir destes valores as simulações começam a aproximar do modelo para nucleação em planos paralelos, devido o formato dos ortotetraicaedros, modelado pela equação de Cahn.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- [1] JOHNSON, W. A.; MEHL, R. F. Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth. Transactions Metallurgical Society, A.I.M.E, v. 135, p. 416–441, 1939.
- [2] KOLMOGOROV, A. N. On the Statistical Theory of Metal Crystallization. Isvetiia Akademii Nauk, SSSR-Seriia Matematicheskaja, v. 1, p. 335–359, 1937.
- [3] AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. The Journal of Chemical Physics, v. 7, n. 12, p. 1103, 1939.
- [4] AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change II. Transformation – Time Relations for Random Distribution of Nuclei. Journal of Chemical Physics, v. 8, p. 212–224, 1940.
- [5] AVRAMI, M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. The Journal of Chemical Physics, v. 9, n. 2, p. 177, 1941.
- [6] CAHN, J. W. The kinetics of grain boundary nucleated reactions. Acta Metallurgica, v. 4, n. 5, p. 449–459, 1956.
- [7] RIOS, P.R., E. VILLA, W. L. S. Assis, T. C. S. Ribeiro. Kinetics of transformations nucleated on random parallel planes: analytical modelling and computer simulation. Modelling Simulation Mater. Sci. Eng. 20, 2012.
- [8] FONSECA, G. D. Comparação do modelo analítico com a simulação computacional da nucleação nos contornos de grão. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, 2016.
- [9] RIBEIRO, T.C.S. Simulação computacional da microestrutura das transformações por nucleação e crescimento. Tese de doutorado, Universidade Federal Fluminense, 2011.