

Universidade Federal Fluminense

IZABELLE LUIZE SIQUEIRA PINHEIRO

Proposta de modelo analítico como indicador
de não aleatoriedade de núcleos na cinética de
nucleação de crescimento

VOLTA REDONDA

2022

IZABELLE LUIZE SIQUEIRA PINHEIRO

Proposta de modelo analítico como indicador de não aleatoriedade de núcleos na cinética de nucleação de crescimento

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional em Ciência e Tecnologia da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Modelagem Computacional em Ciência e Tecnologia. Área de Concentração: Métodos Matemáticos e Computacionais Aplicados à Engenharia e Ciência.

Orientador:

Wesley Luiz da Silva Assis

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

VOLTA REDONDA

2022

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

P654p Pinheiro, Izabelle Luíze Siqueira
Proposta de modelo analítico como indicador de não aleatoriedade de núcleos na cinética de nucleação de crescimento / Izabelle Luíze Siqueira Pinheiro ; Wesley Luiz da Silva Assis, orientador. Volta Redonda, 2022.
108 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2022.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPG-MCCT.2022.m.12075761744>

1. Nucleação e Crescimento. 2. Simulação Computacional. 3. Nucleações não Homogêneas. 4. Cone Causal. 5. Produção intelectual. I. Assis, Wesley Luiz da Silva, orientador. II. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. III. Título.

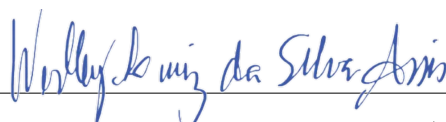
CDD -

Proposta de modelo analítico como indicador de não aleatoriedade de núcleos na cinética de nucleação de crescimento

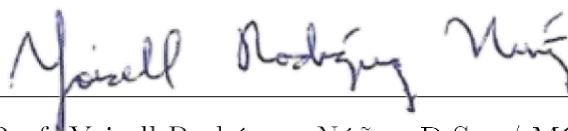
Izabelle Luize Siqueira Pinheiro

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional em Ciência e Tecnologia da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Modelagem Computacional em Ciência e Tecnologia. Área de Concentração: Métodos Matemáticos e Computacionais Aplicados à Engenharia e Ciência.

Aprovada por:



Prof. Wesley Luiz da Silva Assis, D.Sc. / MCCT-UFF
(Orientador)



Prof. Yoissell Rodríguez Núñez, D.Sc. / MCCT-UFF



Prof.^a Gabriella Maria Silveira de Sá, D.Sc. / FIRJAN

Volta Redonda, 25 de março de 2022.

*"A mente que se abre
a uma nova ideia
jamais voltará
ao seu tamanho original"*
(Albert Einstein)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

A minha mãe Rosimei de Jesus Siqueira e ao meu pai Derli Pinheiro pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Ao Professor Wesley Luiz da Silva Assis, por ser meu orientador. Pela preocupação com a qualidade do nosso trabalho, por ouvir as minhas dificuldades e opiniões. Por ter me incentivado, me dado apoio, confiança e se dedicado à nossa proposta.

Ao Professor Paulo Rangel Rios por ter me convidado para fazer parte desse estudo e me dar a oportunidade de trabalhar no Núcleo de Modelamento Microestrutural.

À UFF, aos professores, alunos e funcionários da Pós-Graduação em Modelagem Computacional em Ciência e Tecnologia - MCCT, em especial a Camila pelo companheirismo;

A CAPES pela concessão da bolsa de Mestrado.

E a todos que diretamente e indiretamente fizeram parte da construção desse trabalho.

Meu muito obrigada.

Resumo

A cinética da transformação de fases tem sido estudada regularmente visando entender a maneira com que acontece a nucleação e o crescimento dos grãos de um determinado material e como ela interfere nas propriedades do mesmo. Muitas vezes esses estudos utilizam como base a teoria de Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov, que levam em consideração que a nucleação ocorre em sítios uniformemente aleatórios, que a velocidade é constante e uniforme, e, que os núcleos possuem formatos esféricos. Entretanto, na prática, podem ocorrer situações em que essas premissas não são verdadeiras. E, embora já exista uma forma de se analisar a não aleatoriedade dos núcleos, que é através da contiguidade, existem casos onde a sua quantificação se torna impraticável devido a dificuldade experimental em realizar as medidas com precisão. Em vista disso, este trabalho foi concebido como uma forma de se estudar a não aleatoriedade dos núcleos na cinética da recristalização, por meio da análise dos gráficos originados das derivadas da área superficial por unidade de volume, da fração volumétrica e do caminho microestrutural, obtidos através da simulação computacional. Para isso, inicialmente serão abordados outros métodos de se compreender as transformações de fases, como: o Caminho Microestrutural, o Processo de Ponto de Poisson e o modelo de nucleação de John Cahn. Para simular os tipos de nucleações, foi utilizado o programa baseado no método do Cone Causal que foi desenvolvido pelo Núcleo de Modelamento Microestrutural (NMM) da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR). Através dele, foi possível reproduzir as nucleações: Homogênea, Contorno de Grão, Planos, Cluster e Gradiente de Nucleação. Os resultados das simulações foram comparados com as teorias desenvolvidas por Villa, Rios e o modelo JMAK. Os gráficos gerados, bem como suas derivadas, foram analisados separadamente e em conjunto, afim de, propor um modelo analítico composto de 3 métodos de se detectar a não aleatoriedade dos núcleos através dos pontos de interseção entre as derivadas das nucleações e o eixo horizontal do gráfico. Ao final, pôde-se concluir que o método aqui proposto tem aplicação simplificada em relação ao método da contiguidade e que os pontos forneceram faixas de valores que indicavam se a nucleação havia ocorrido de forma aleatória ou não.

Abstract

The phases transformation kinetics has been regularly studied in order to understand how nucleation and grain growth happen in materials and how it interferes with their properties. Many of these studies are based on the theory of Johnson, Mehl, Avrami and Kolmogorov, which considers that nucleation occurs in uniformly random sites, that the velocity is constant and uniform, and that nuclei have spherical shapes. However, in practice, there are situations where these assumptions are not true. And, although there is already a way to analyze the non-randomness of the nuclei, which is through contiguity, there are cases where its quantification becomes impractical due to the experimental difficulty in performing the measurements with precision. In view of this, this work was conceived as a way to study the non-randomness of nuclei in the kinetics of recrystallization, through the analysis of graphs originating from the derivatives of the surface area per unit volume, volumetric fraction and the microstructural path, obtained through the computer simulation. For this, other methods of understanding phase transformations will be discussed initially, such as: the Microstructural Path, the Poisson Point Process and the John Cahn nucleation model. To simulate the types of nucleation, a program based on the Causal Cone method developed by the Microstructural Modeling Nucleus (NMM) of the Volta Redonda Industrial Metallurgical Engineering School (EEIMVR) was used. Through it, it was possible to reproduce the nucleations: Homogeneous, Grain Contour, Planes, Cluster and Nucleation Gradient. The simulation results were compared with the theories developed by Villa, Rios and the JMAK model. The generated graphs, as well as their derivatives, were analyzed separately and together, in order to propose an analytical model composed of 3 methods to detect the non-randomness of the nuclei using the range of values of the the points that are obtained through the intersection between the derivatives of nucleations and the horizontal axis of the graph. In the end, it was possible to conclude that the method proposed here has a simplified application in relation to the contiguity method and that the points provided ranges of values that indicated whether the nucleation had occurred randomly or not.

Palavras-chave

1. Nucleação e Crescimento
2. Transformação de Fases
3. Simulação Computacional
4. Nucleações não Homogêneas
5. Cone Causal

Lista de Símbolos, Siglas e Abreviaturas

CAPES	: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
EEIMVR	: Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda
MCCT	: Modelagem Computacional em Ciência e Tecnologia
NMM	: Núcleo de Modelamento Microestrutural
UFF	: Universidade Federal Fluminense
FAPERJ	: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro
JMAK	: Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov
P_L	: Número de intersecções por unidade de linha-teste
S_V	: Área superficial por unidade de volume
S_{VE}	: Área interfacial estendida entre material recristalizado e não recristalizado
L_A	: Comprimento dos interceptos lineares por unidade de área-teste
V_V	: Fração Volumétrica
V_{VE}	: Fração volumétrica estendida
A_A	: Fração de área
L_L	: Fração linear
P_P	: Fração de pontos
C_β	: Contiguidade
t	: Tempo
k	: Constante da equação de Avrami
n	: Expoente de Avrami
m	: Dimensão do sistema evolutivo
C	: Constante referente ao fator geométrico de crescimento
G	: Velocidade de avanço da interface
N_V	: Número de núcleos por unidade de volume
AC	: Autômato Celular

Lista de Figuras

2.1	Forma provável dos grãos de material policristalino: a) ortotetracaidecaédro (24 vértices, 36 arestas e 14 faces); b) arranjo tridimensional (sem vazios) destes poliedros; c) Microestrutura monofásica policristalina.	21
2.2	Princípio de determinação do tamanho de grão.	21
2.3	Relações básicas da metalografia quantitativa.	23
2.4	Determinação da fração volumétrica por meio de P_P	24
2.5	Esquema de representação do desaparecimento de duas áreas de interfaces recristalizadas com não recristalizadas.	25
2.6	Caminho Microestrutural.	28
2.7	Conjunto Número de pontos que pertence à A em um conjunto aleatório $N(A)=6$	30
2.8	(a) Processo de ponto de Poisson homogêneo para $\lambda = 1$; (b) Processo de ponto de Poisson não homogêneo para $\lambda(x, y) = \frac{30}{1+x^2+y^2}$	32
2.9	Representação do poliedro de Kelvin – (a) apenas um ortotetracaidecaedro, (b) arranjo cúbico de corpo centrado com 9 ortotetracaidecaedros, (c) arranjo cúbico composta por 15 ortotetracaidecaedros.	35
2.10	Representação da evolução microestrutural em 3D da simulação computacional formando os poliedros de Kelvin.	35
2.11	Representação da microestrutura simulada de nucleação homogêneas com 150 núcleos com velocidades de crescimento iguais.	38
2.12	Representações da microestrutura simulada das transformações nas interfaces de um ortotetracaidecaedro com tamanho de grão estimado em 20 μm , para $N_V = 3511$ com velocidades de crescimento iguais (a) Nucleação. (b) 10% de Transformação. (c) 30% de Transformação. (d) 50% de Transformação. (e) 70% de Transformação. (f) 100% de Transformação . .	41

2.13	Representação da nucleação das transformações nas interfaces de um ortotetracaidecaedro com tamanho de grão estimado em $15,2 \mu\text{m}$, para $N_V = 8000$, (a) nucleação aleatória nas interfaces (b) vista lateral da distribuição dos núcleos.	42
2.14	Nucleação em planos aleatórios, com 10 planos e 100 núcleos em cada plano.	42
2.15	Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em cluster com raio $R = 15$	44
2.16	Nucleações não homogêneas com 300 núcleos e com velocidades de crescimento iguais.	46
2.17	Representação gráfica do espaço discreto (malha) aonde ocorrem as evoluções durante a simulação da recristalização em três dimensões.	50
2.18	Representação gráfica da geometria de uma célula isolada antes da ocorrência da primeira evolução (menor unidade de volume discreto).	50
2.19	Representação gráfica da geometria da célula inicial com os seu seis vizinhos após ocorrer a primeira evolução para vizinhança de von Neumann.	51
2.20	Condição de contorno periódica representada com células coloridas (a continuidade da malha é sempre o seu lado oposto).	51
2.21	Crescimento via Cone Causal.	53
2.22	Representação em três dimensões do cone causal.	53
2.23	Exemplo de crescimento via método do cone causal dos núcleos 1 e 2	54
2.24	Representação esquemática das condições de contorno.	55
4.1	Fluxograma esquemático do código computacional	69
4.2	Microestrutura 3D da Nucleação Homogênea	70
4.3	Microestruturas 3D	71
4.4	Gráfico da simulação da V_V da Nucleação Homogênea	73
4.5	Gráficos da Fração Volumétrica	75
4.6	Gráficos da Área superficial por unidade de volume	76
4.7	Gráficos do Caminho Microestrutural	77
4.8	Gráficos da Contiguidade	79

4.9	Domínio Discreto	80
4.10	Representação visual do conceito de derivada	81
4.11	Gráficos das Derivadas da Fração Volumétrica	85
4.12	Gráficos das Derivadas da Área superficial por unidade de volume	86
4.13	Gráficos das Derivadas do Caminho Microestrutural	88
4.14	Comparativo dos gráficos da Fração Volumétrica	89
4.15	Comparativo dos gráficos da área superficial por unidade de volume	89
4.16	Gráficos da Fração Volumétrica com o tempo normalizado	91
4.17	Gráficos da área superficial por unidade de volume com o tempo normalizado	93
5.1	Comparação entre os gráficos da contiguidade e a reta $f(x) = x$	95
5.2	Comparação dos gráficos da segunda derivada da Fração Volumétrica	97
5.3	Comparação dos gráficos da primeira derivada da Área superficial por unidade de volume	100
5.4	Comparação dos gráficos da primeira derivada do Caminho Microestrutural	101

Lista de Tabelas

2.1	Valores da constante n variando de acordo com a dimensão do sistema e com o tipo de nucleação	27
4.1	Valores obtidos no arquivo da V_V da simulação da Nucleação Homogênea .	72
4.2	Pontos da segunda derivada da Fração Volumétrica	85
4.3	Pontos da primeira derivada da Área superficial por unidade de volume . .	87
4.4	Pontos da primeira derivada do Caminho Microestrutural	87
4.5	Normalização de um tempo de 15 min	90
4.6	Pontos da segunda derivada da Fração Volumétrica com o tempo normalizado	92
4.7	Pontos da primeira derivada da área superficial por unidade de volume com o tempo normalizado	92
5.1	Comparação dos pontos da segunda derivada da Fração Volumétrica	98
5.2	Comparação dos pontos da primeira derivada da área superficial por unidade de volume	99
5.3	Comparação dos pontos da primeira derivada do Caminho Microestrutural	102

Sumário

1	Introdução	16
1.1	Objetivos	19
1.1.1	Objetivo Geral	19
1.1.2	Objetivos Específicos	19
2	Fundamentação Teórica	20
2.1	Estereologia Quantitativa	20
2.1.1	Tamanho do Grão	20
2.1.2	Área superficial por unidade de volume	22
2.1.3	Fração Volumétrica	22
2.1.4	Contiguidade	24
2.2	Cinética da Transformação de Fase	26
2.2.1	Modelo JMAK	26
2.2.2	Caminho Microestrutural	28
2.2.3	Processo de Ponto	30
2.2.4	Processo de Ponto de Poisson	31
2.2.4.1	Ponto de Poisson para nucleação homogênea	32
2.2.4.2	Ponto de Poisson para nucleação não homogênea	33
2.2.4.3	Nucleação por saturação de sítios	33
2.2.4.4	Taxa de nucleação constante	34
2.2.5	Modelo de Nucleação de John Cahn	34
2.3	Tipos de nucleação	38

2.3.1	Nucleação Homogênea	38
2.3.2	Nucleação em Contorno de Grão	39
2.3.3	Nucleação em Planos	42
2.3.4	Nucleação em Cluster	43
2.3.5	Gradiente de Nucleação	46
2.4	Simulação	47
2.4.1	Autômato Celular	47
2.4.2	Método de Cone Causal	52
3	Revisão Bibliográfica	56
3.1	Estado da Arte	56
4	Metodologia	68
4.1	Modelo Computacional	69
4.2	Microestruturas 3D	70
4.3	Gráficos das Simulações	72
4.3.1	Fração Volumétrica	74
4.3.2	Área superficial por unidade de volume	76
4.3.3	Caminho Microestrutural	77
4.3.4	Contiguidade	78
4.4	Derivadas	80
4.4.1	Derivada Discreta	80
4.4.1.1	Diferenças Finitas - Aproximação para Frente (Foward) . .	80
4.4.2	Derivada Analítica	82
4.4.2.1	Derivada Analítica da Fração Volumétrica	82
4.4.2.2	Derivada Analítica da Área superficial por unidade de volume	83
4.4.2.3	Derivada Analítica do Caminho Microestrutural	83

4.4.3	Gráficos das Derivadas	84
4.4.3.1	Derivadas da Fração Volumétrica	84
4.4.3.2	Derivadas da Área superficial por unidade de volume . . .	86
4.4.3.3	Derivadas do Caminho Microestrutural	87
4.5	Normalização do tempo	89
4.5.1	Gráficos da Fração Volumétrica com o tempo normalizado	91
4.5.2	Gráficos da área superficial por unidade de volume com o tempo normalizado	92
5	Resultados e Discussão	94
5.1	Contiguidade	94
5.2	Modelo Analítico	96
5.2.1	1º Método - Segunda derivada da Fração Volumétrica	96
5.2.2	2º Método - Primeira derivada da Área superficial por unidade de volume	99
5.2.3	3º Método - Primeira derivada do Caminho Microestrutural	101
6	Conclusões e Trabalhos Futuros	103
6.1	Conclusões	103
6.2	Trabalhos Futuros	105
	Referências	106

Capítulo 1

Introdução

Os materiais estão atrelados à nossa cultura mais do que a maioria das pessoas se dão conta. De acordo com o Conceito de Material [1], eles podem ser definidos como uma substância que possui uma propriedade útil, podendo ser mecânica, elétrica, ótica, térmica ou magnética. Suas aplicabilidades e pesquisas se estendem por diversas áreas, como, por exemplo: Na área de eletrônica, gerando projetos como o de células solares, detectores de infravermelho e nano partículas magnéticas; Na área metalúrgica, onde é estudada a microestrutura dos metais e sua relação com as propriedades mecânicas, podendo ser aplicado em áreas da construção civil, em utensílios de cozinha, na indústria automobilística e nas embalagens de alimentos; E, na área dos materiais poliméricos, onde estuda-se as propriedades físico-químicas e mecânicas dos polímeros, para desenvolver projetos como o do aproveitamento de rejeitos industriais, contenção de resíduos tóxicos e radioativos e blindagens balísticas.

Eles têm sido fundamentais para o desenvolvimento da sociedade desde os primórdios das civilizações. Nota-se essa importância, devido aos estágios do progresso humano receberem nomes como: "Idade da Pedra", "Idade do Bronze" e "Idade do Ferro". Os primeiros seres humanos tinham acesso a uma quantidade limitada de insumos, visto que utilizavam apenas aqueles que encontravam naturalmente, como: pedra, madeira, argila, peles, entre outros. Segundo Caram Jr. [12], com o tempo, foi descoberto que as propriedades de um material podiam ser alteradas através de tratamentos térmicos e pela adição de outras substâncias. E, foi através desse conhecimento, que foram obtidas condições para a elaboração de novos materiais, que atendessem às exigências da sociedade e aos contínuos desafios do mercado. Fazendo com que exista uma busca constante por novas alternativas que possam garantir, por exemplo, uma boa relação entre manufatura, propriedades mecânicas e peso dos componentes projetados.

Em vista disso, se faz necessário estudar os diversos aspectos envolvidos na obtenção e no processamento dos materiais, porque a sua microestrutura, a disposição dos núcleos e como ocorre o seu tratamento durante a transformação de fases, irão interferir diretamente no material, afetando a sua estrutura, resistência e aplicação.

O método que tem sido mais utilizado para estudar a transformação de fase, é o da cinética formal, cuja a base é constituída pelos trabalhos de Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov, também conhecida como teoria JMAK. Ela se baseia nas suposições de que os formatos dos núcleos são esféricos, a velocidade de crescimento é constante e uniforme, e, os núcleos estão localizados aleatoriamente dentro da matriz. Porém, existem situações nas quais estas suposições não são verdadeiras, podendo gerar erros na análise do processo experimental. Como é o caso de se supor que ocorre a nucleação aleatória em materiais que contêm precipitados, maclas ou bandas de deformação, uma vez que se sabe que locais energeticamente favorecidos são mais propícios ao surgimento de novos núcleos recristalizados em uma matriz deformada. Outro exemplo é o do crescimento em forma de elipsoides, onde a correção para o espaço estendido de Johnson e Mehl não funciona bem, pois, as extremidades dos elipsoides têm velocidade maior que as do centro. Além do fato de que o modelo JMAK descarta a existência de um gradiente de energia armazenada, que é o gradiente de força motriz para o crescimento, conforme afirma Assis [7].

Uma das formas de se analisar a não aleatoriedade dos núcleos é através da contiguidade, visto que ela é sensível aos desvios de aleatoriedade na localização deles. Porém existem casos onde ela não pode ser calculada porque não existem equações exatas para descrevê-la, fazendo com que ela possa ser obtida apenas de forma experimental ou através da simulação. Logo, esse trabalho foi pensado como uma forma de se estudar a não aleatoriedade dos núcleos por meio dos gráficos das derivadas da área superficial por unidade de volume, da fração volumétrica e do caminho microestrutural, que foram obtidos a partir da simulação computacional, a fim de, propor um modelo analítico composto de 3 métodos de se detectar a não aleatoriedade de núcleos em uma matriz no R^3 . Para isso, a presente dissertação foi estruturada da seguinte forma:

Capítulo 2, Fundamentação Teórica, apresenta os conceitos básicos que foram estudados para a elaboração deste trabalho. Compreendendo o tópico de Estereologia Quantitativa, onde foram descritas as principais grandezas que são medidas para acompanhar a evolução das transformações de fases; A Cinética de Transformação de fases, que aborda as teorias que estudam o processo de recristalização como o modelo JMAK, o caminho microestrutural, o processo de ponto e o modelo de Jhon Cahn; O

primeiro programa que foi criado pelo NMM utilizando o método do Autômato Celular para simular os efeitos da recristalização e sua implementação na metalurgia e que depois foi atualizado para o método do Cone Causal; E, os tipos de nucleações que puderam ser simulados através dele.

Capítulo 3, Revisão Bibliográfica, onde é feito um apanhado de quais assuntos estão sendo abordados no Brasil e no mundo em relação aos tópicos: nucleação, crescimento, microestrutura e simulação computacional. Utilizando como ferramenta de pesquisa o Google Acadêmico, para encontrar artigos, dissertações, teses e publicações em revistas conceituadas.

Capítulo 4, Metodologia, discorre sobre como a simulação foi realizada, quais dados foram inseridos inicialmente, com quais modelos analíticos as simulações foram comparadas e quais gráficos foram gerados utilizando o GeoGebra como meio de interface gráfica. Também foi abordado o método das diferenças finitas, que foi utilizado para calcular a derivada discreta; Foram feitas as derivadas analíticas do modelo analiticamente exato de Rios, Villa e da teoria JMAK; E, foi explicado como foi feita a normalização do tempo nos casos da área superficial por unidade de volume e da fração volumétrica, visto que elas estavam em escalas diferentes.

Capítulo 5, Resultados e Discussão, apresenta as análises feitas a respeito da contiguidade como forma de determinar a não aleatoriedade dos núcleos e como pode ser utilizado o modelo proposto nesta dissertação com base nos 3 métodos de estudo das derivadas dos gráficos. Bem como uma comparação entre os dois métodos.

O capítulo 6, Conclusões e Trabalhos Futuros, apresenta as conclusões sobre: a eficiência do método do Cone Causal, a consistência entre os modelos analíticos e a simulação, a contiguidade e a posição dos pontos de interseção das derivadas com o eixo horizontal do gráfico. E, ao final, são sugeridas algumas propostas de trabalhos que podem ser feitas a partir dos dados aqui obtidos.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Propor um modelo analítico capaz de detectar a não aleatoriedade dos núcleos em uma matriz no R^3 .

1.1.2 Objetivos Específicos

- Abordar outras formas de se estudar as transformações de fases além da teoria JMAK;
- Apresentar alguns dos diferentes tipos de nucleações que podem ocorrer durante o processo de transformação de fases, e, a disposição dos núcleos no espaço em cada uma delas;
- Simular via modelo computacional as nucleações: Homogênea, Contorno de Grão, Planos, Cluster e Gradiente de Nucleação;
- Representar graficamente as simulações das nucleações para provar a não aleatoriedade dos núcleos iniciais;
- Analisar as derivadas discretas das simulações e as derivadas analíticas das equações, a fim de, desenvolver o modelo analítico;
- Comparar o modelo aqui proposto com o método da contiguidade.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Estereologia Quantitativa

De acordo com Silva [38], a estereologia pode ser definida como um conjunto de procedimentos baseados em geometria e probabilidade que, a partir de medições ou contagem de elementos estereológicos de uma imagem plana de uma estrutura tridimensional, nos dá informações sobre as características da estrutura original.

Esta seção, apresenta alguns dos aspectos estruturais que podem ser determinados pela estereologia para acompanhar a evolução das transformações de fases, que são: o tamanho do grão, as áreas de elementos superficiais planos ou não, os volumes de certos elementos estruturais e o nível de vizinhança entre fases presentes em uma estrutura (contiguidade).

2.1.1 Tamanho do Grão

Segundo Rios [32], a maioria dos materiais cristalinos utilizados em engenharia é policristalina . Ou seja, eles são formados pela união de pequenos cristais, com dimensões de poucas dezenas de micrômetros, que possuem o formato de poliedros e são denominados de grãos.

Esses grãos, se organizam preenchendo todo o espaço (sem deixar lacunas), satisfazendo o equilíbrio das tensões superficiais e o teorema de Euler, que relaciona o número de vértices (v), arestas (a) e faces (f): $a + 2 = v + f$.

O poliedro que mais se aproxima destas exigências é o ortotetracaidecaédro, apresentado na Figura 2.1.

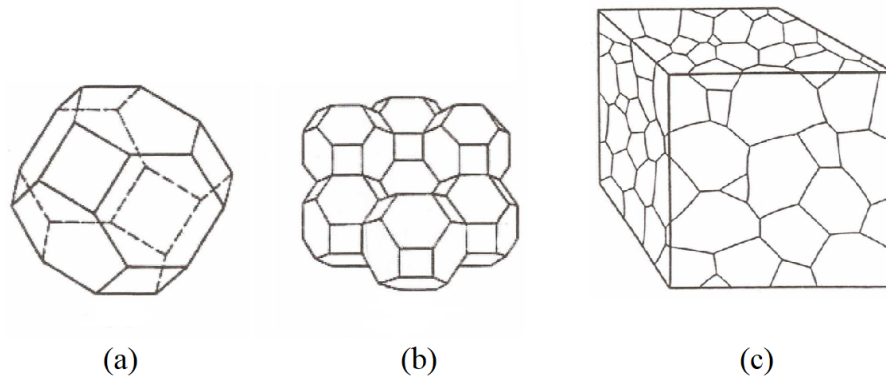


Figura 2.1: Forma provável dos grãos de material policristalino: a) ortetetracaidecaédro (24 vértices, 36 arestas e 14 faces); b) arranjo tridimensional (sem vazios) destes poliedros; c) Microestrutura monofásica policristalina.

Fonte: Adaptado de RIOS e PADILHA [32].

Para determinar as medidas do tamanho de grão, primeiramente se faz necessário conhecer o seu diâmetro médio (d). Ele pode ser obtido ao contar o número de interseções dos contornos do grão (que são as fronteiras bidimensionais que separam cristais de diferentes orientações em um agregado policristalino) com a linha-teste (que pode ser um segmento de reta ou uma circunferência), em uma micrografia ou corpo de prova metalográfico, conforme pode ser visto na Figura 2.2.

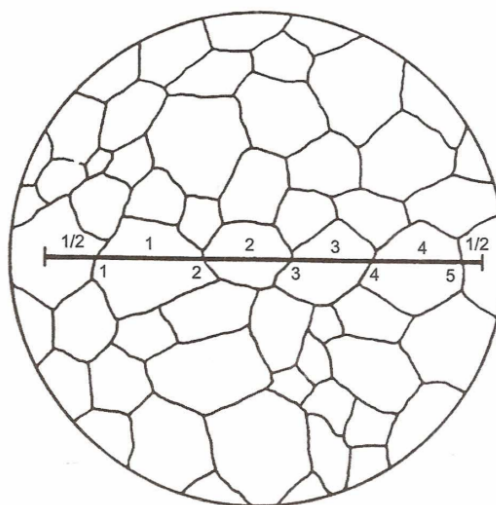


Figura 2.2: Princípio de determinação do tamanho de grão.

Fonte: RIOS e PADILHA [32].

No caso de um material policristalino monofásico valem as seguintes relações:

- $P_L = N_L$, onde P_L e N_L são o número de intersecções por unidade de linha-teste. Tendo como unidade m^{-1} .
- $d = \frac{1}{P_L}$

2.1.2 Área superficial por unidade de volume

A área superficial por unidade de volume, S_V , de uma determinada interface, é a razão entre a soma das áreas de todas as interfaces do objeto de estudo, dividido pelo volume do mesmo. Esse parâmetro é utilizado para indicar quão fina, ou grosseira, a fase/constituente da microestrutura está dispersa no volume microestrutural 3D. Mas, como o S_V não é um parâmetro adimensional, é necessário usar o microscópio ou micrografias para fazer sua estimativa.

Utilizando o método descrito anteriormente, para medir o tamanho do grão, pode-se relacionar o número de intersecções de uma linha-teste com os contornos de grão (P_L), com o S_V , por meio da seguinte equação estereológica:

$$S_V = 2P_L, \text{ tendo como unidade } m^2/m^3.$$

Outra relação estereológica para fazer a estimativa do S_V , é através de medições realizadas usando análise automática de imagem digital. Neste método, são realizadas medições do comprimento total dos interceptos lineares por unidade de área-teste observados no plano metalográfico, L_A , que tem como unidade de medida m/m^2 .

$$S_V = \frac{4}{\pi} L_A$$

Fazendo com que dessa forma, seja mais fácil programar um analisador de imagem para medir o comprimento das linhas de contorno (perímetro) por unidade de área em comparação com a contagem do número de intersecções das linhas de teste.

2.1.3 Fração Volumétrica

Para dar prosseguimento ao estudo, primeiro faz-se necessário definir o que vem a ser uma fase. De acordo com Rios e Padilha [32], a definição de fase preferida pelos metalurgistas é a seguinte:

Um conjunto de átomos ou moléculas que atingiu o equilíbrio sob dadas condições externas consiste em uma ou mais regiões homogêneas e fisicamente distintas denominadas fases. Duas fases são distinguíveis se elas representam diferentes estados de agregação, diferentes arranjos estruturais no sólido ou têm diferentes composições. (RIOS e PADILHA, 2007, p. 90)

A quantidade de fases presentes em uma microestrutura, pode ser obtida através de sua fração volumétrica, V_V , sendo possível determiná-la por meio das três maneiras que são apresentadas na Figura 2.3:

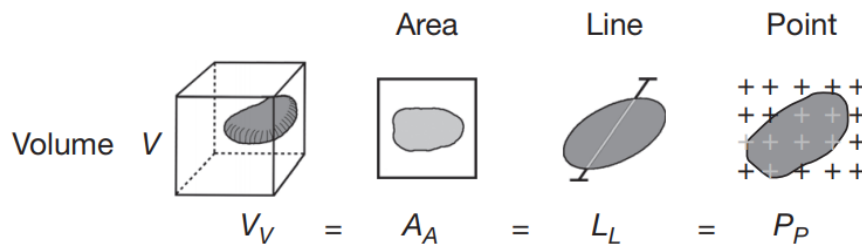


Figura 2.3: Relações básicas da metalografia quantitativa.

Fonte: WEST [43].

onde,

- V_V é o volume dos objetos por unidade de volume-teste (Fração volumétrica). Tendo como unidade m^3/m^3 .
- A_A é a área dos objetos interceptados por unidade de área-teste (Fração de área). Tendo como unidade m^2/m^2 .
- L_L é o comprimento dos interceptos lineares por unidade de comprimento de linha-teste (Fração linear). Tendo como unidade m/m .
- P_P é o número de pontos incidentes no objeto de interesse pelo número total de pontos da grade (Fração de pontos).

A forma mais simples de se obter a fração volumétrica, é através do método de contagem de pontos incidente em cada fase. Esse método, consiste em pôr uma rede sobre a imagem da microestrutura diretamente no microscópio ou na microfotografia, como pode ser visto na Figura 2.4.

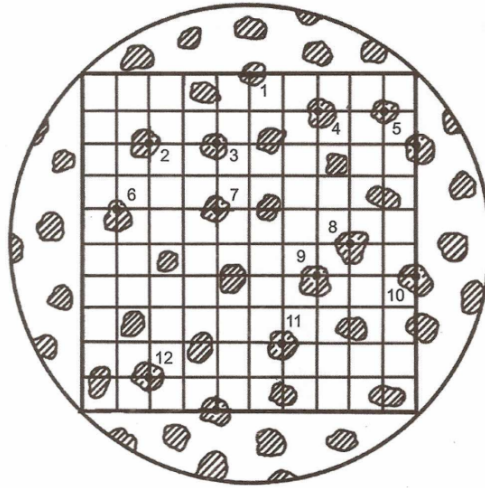


Figura 2.4: Determinação da fração volumétrica por meio de P_P .

Fonte: RIOS e PADILHA [32].

A fração de pontos, P_P , poderá ser obtida através da razão entre o número de pontos incidentes sobre as áreas de interesse e o número total de pontos na grade. Mas, para que a medida seja estatisticamente representativa, esse processo deve ser repetido em diferentes regiões da amostra.

As outras duas maneiras para se determinar a fração volumétrica são: através determinação da fração linear, L_L , onde é feita a razão entre os comprimentos individuais interceptados pelas áreas de interesse (fases, poros, etc.) e o comprimento total da linha-teste. E, através da fração de área, A_A , onde é feita a razão entre as áreas relativas das diversas regiões de interesse e a área total da região medida.

2.1.4 Contiguidade

A contiguidade é um parâmetro estereológico que relaciona a interação entre grãos de uma mesma fase. Ela é fornecida através da razão entre a área superficial de duas superfícies transformadas adjacentes e a área da superfície total do material.

A contiguidade, C_β , pode ser calculada de acordo com a equação (2.1). Onde S_V é o valor da área superficial entre a nova fase β e a matriz α , e o $S_{V\beta}$ é a área entre duas superfícies transformadas adjacentes.

$$C_\beta = \frac{2S_{V\beta}}{S_V + 2S_{V\beta}} \quad (2.1)$$

Ela é muito eficaz para detectar e determinar a não-aleatoriedade dos núcleos, visto que, ela é sensível aos desvios de aleatoriedade na localização deles, como foi demonstrado por Vandermeer e Juul Jensen [42] em seu trabalho.

Ela leva em consideração a evolução de superfícies (por unidade de volume) de regiões recristalizadas em contato com outras também já recristalizadas, bem como, de regiões não recristalizadas em contato com outras que já estão recristalizadas. Na Figura 2.5, pode ser visto o esquema do desaparecimento de duas áreas de interfaces recristalizadas com não recristalizadas e o surgimento de duas recristalizadas com recristalizadas, sendo que a região em azul escuro da primeira imagem representa as regiões não recristalizadas.

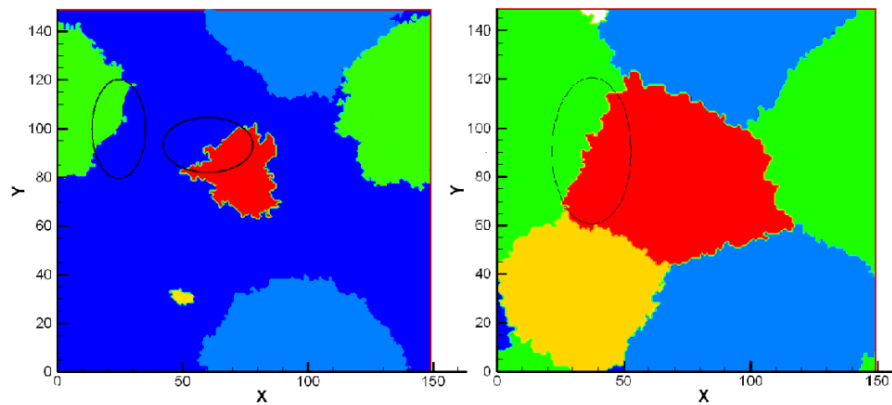


Figura 2.5: Esquema de representação do desaparecimento de duas áreas de interfaces recristalizadas com não recristalizadas.

Fonte: ASSIS [6]

Porém, de acordo com Assis [6], ela não é capaz de mostrar os desvios de aleatoriedade nos casos onde ocorrem nucleações periódicas e em grupos, e, segundo Ignácio [24], ela não possui uma equação analiticamente exata através da qual o valor de $S_{V\beta}$ possa ser conhecido.

Em vista disso, esse trabalho foi pensado como uma forma de se estudar a não aleatoriedade na cinética da transformação de fases através dos gráficos das derivadas da V_V , do S_V e do caminho microestrutural, que são grandezas que já possuem modelos analiticamente exatos estabelecidos.

2.2 Cinética da Transformação de Fase

O estudo das transformações de fase é um campo de grande interesse na metalurgia e na ciência dos materiais, pois a aplicação de um determinado material depende de suas propriedades, que, por sua vez, dependem de sua organização microestrutural, ou seja, de suas fases.

Essas transformações acontecem visando diminuir a energia interna do material em busca de se atingir um melhor equilíbrio termodinâmico. Podendo ocorrer através de uma mudança de estado, por meio de uma mudança de fase dentro de um dos estados, ou, até mesmo, durante um rearranjo microestrutural dentro de uma fase.

Segundo Ribeiro [30], o processo de transformação pode ser dividido em dois estágios distintos:

- Nucleação: que é quando ocorre o surgimento dos núcleos da nova fase dentro de uma matriz e cada um deles gera um grão que cresce de acordo com alguma lei determinada. Sendo que esse processo pode acontecer ao longo de toda a reação ou apenas no início dela.
- Crescimento: que é quando os núcleos aumentam de tamanho, resultando no desaparecimento parcial (ou total) da fase original. Podendo se dizer que a reação chegou ao fim, quando todos os grãos impedem uns aos outros de continuarem crescendo (impingement).

A cinética da recristalização é frequentemente estudada com auxílio da teoria de Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov (JMAK), porém, esse modelo analítico, utiliza algumas hipóteses que na prática podem não ser verdadeiras. Em vista disso, esta seção apresenta outras pesquisas foram desenvolvidas a fim de se estudar o fenômeno da transformação de fases, além do modelo JMAK.

2.2.1 Modelo JMAK

O modelo de Johnson e Mehl [25], Avrami [8] [9] [10] e Kolmogorov [26], mais conhecido por modelo JMAK, foi pioneiro na tentativa de descrever matematicamente a cinética da transformação na recristalização dos materiais. Baseando-se em modelos matematicamente exatos, que utilizam parâmetros microestruturais em função do tempo

de transformação, ou seja, não são considerados os mecanismos físicos dos fenômenos de nucleação e crescimento, mas sim, a taxa de nucleação e localização espacial dos núcleos.

De acordo com Assis [7], primeiramente, adota-se como suposição que durante o crescimento de uma única fase ou grão não ocorre nenhuma interferência de seus vizinhos. A evolução acontece como se os grãos crescessem uns para dentro dos outros infinitamente, fazendo com que o volume total recristalizado obtido neste caminho seja maior do que o volume real recristalizado. Essa grandeza é denominada de volume estendido, V_E , e seu valor é geralmente dividido pelo volume total da matriz na qual ocorreu o crescimento dos grãos. O resultado dessa divisão é a fração volumétrica estendida, V_{VE} .

A fração volumétrica estendida, V_{VE} , pode ser relacionada com a fração volumétrica real, V_V , através das equações (2.2) e (2.3):

$$V_V(t) = 1 - \exp(-V_{VE}(t)) \quad (2.2)$$

$$V_V(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.3)$$

Onde, a equação (2.3) é frequentemente denominada de equação generalizada de JMAK, k é a constante de forma das partículas que crescem em função do tempo t , e a grandeza n representa o expoente de Avrami, que varia de acordo com a dimensão do sistema e com o tipo de nucleação, como pode ser visto na Tabela 2.1.

Dimensão	Saturação de sítios	Nucleação com taxa constante
3D	$n = 3$	$n = 4$
2D	$n = 2$	$n = 3$
1D	$n = 1$	$n = 2$

Tabela 2.1: Valores da constante n variando de acordo com a dimensão do sistema e com o tipo de nucleação

Segundo Costa [16], embora a teoria JMAK seja bastante empregada como forma de representar o perfil da cinética de recristalização, ela possui algumas suposições que devem ser cumpridas, como:

- Os formatos dos núcleos devem ser esféricos;
- Os núcleos devem estar distribuídos de forma uniformemente aleatória no espaço;
- A velocidade de crescimento deve ser constante e uniforme;

- O crescimento deve ser isotrópico.

Porém, Assis [7] afirma que existem algumas situações em que estas suposições não são verdadeiras, podendo gerar erros na análise do processo experimental. Como por exemplo, supor que ocorre a nucleação aleatória em materiais que contêm precipitados, maclas ou bandas de deformação, visto que, locais que possuem mais energia são os mais propícios ao surgimento de novos núcleos recristalizados em uma matriz deformada.

Outro problema, é o crescimento em forma de elipsoides, onde a correção para o espaço estendido de Johnson e Mehl não funciona bem, uma vez que as extremidades dos elipsoides têm velocidade maior que as do centro.

E, outro fator importante que é descartado pelo modelo JMAK, é a existência de gradiente de energia armazenada, já que na recristalização, tanto gradiente de deformação, quanto a alta energia do defeito de empilhamento (EDE), são fatores que podem acarretar no decréscimo da velocidade média das interfaces recristalizadas.

2.2.2 Caminho Microestrutural

Para DeHoff [18], toda transformação percorria um caminho único no espaço S_V vs. V_V , como pode ser visto na Figura 2.6, fazendo com que ele denominasse essa trajetória de caminho microestrutural. Ou seja, para ele, o caminho microestrutural era uma sequência de estados microestruturais em que o sistema passava durante o processo de transformação. Sendo este, na prática, representado por um conjunto de valores da variável utilizada versus a geometria escolhida para mostrar a extensão total do processo.

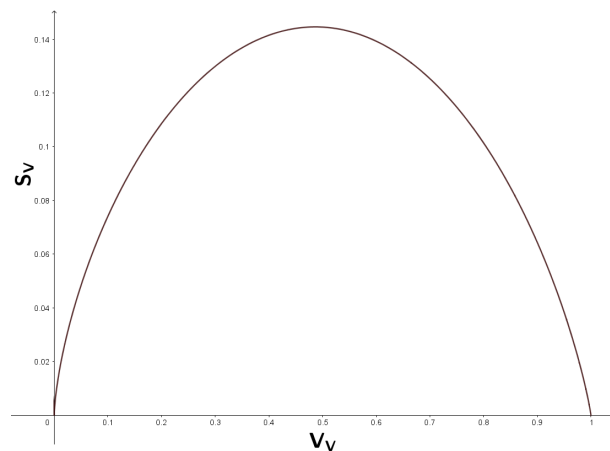


Figura 2.6: Caminho Microestrutural.

Fonte: Própria Autora

O caminho é frequentemente representado pela relação entre a área interfacial da região transformada, β , e a região não transformada, α , por unidade de volume, S_V , e a fração volumétrica da região transformada, V_V . Para determinar a S_V , deve-se relacioná-la com a grandeza S_{VE} , que pode ser calculada através da equação (2.4):

$$S_{VE} = Bt^m \quad (2.4)$$

Onde S_{VE} é a quantidade de área interfacial estendida entre material recristalizado e não recristalizado por unidade de volume, B é a constante de forma da superfície, e m é a constante que indica a dimensão do sistema evolutivo, sendo o valor 1 para 2D e o valor 2 para 3D. Conforme DeHoff [18], essa equação pode ser representada de acordo com a equação (2.5):

$$S_{VE} = \frac{S_V}{1 - V_V} \quad (2.5)$$

Ou, de acordo com a equação (2.6):

$$S_V = (1 - V_V)S_{VE} \quad (2.6)$$

Uma observação a ser feita é que essa relação só é válida para grãos recristalizados distribuídos aleatoriamente, assim como no modelo de JMAK.

Então, manipulando-se as equações (2.2), (2.4) e (2.5) obtêm-se a equação (2.7).

$$S_V = -\exp(-V_{VE})S_{VE} \quad (2.7)$$

Fazendo com que a microestrutura possa ser caracterizada assim, pela evolução da área interfacial por unidade de volume de regiões transformadas em contato com regiões não-transformadas (SVNR) em função do tempo de recozimento, t , podendo ser descrita pela equação (2.8) sugerida por DeHoff [18].

$$S_V = (1 - \exp(-kt^n))Bt^m \quad (2.8)$$

Através da equação (2.7), Vandermeer [41], propôs um novo método para relacionar a fração volumétrica real com a fração de superfícies por unidade de volume, conhecido como modelo do caminho microestrutural, que pode ser determinado a partir da equação (2.9).

$$S_{VE} = C(V_{VE})^q \quad (2.9)$$

Onde, q é uma constante utilizada para descrever o tipo de nucleação, sendo $2/3$ para saturação de sítios e $4/3$ para nucleação constante, e C uma constante referente ao fator geométrico de crescimento.

De acordo com Assis [7], por meio do caminho microestrutural, pode-se compreender a partir de qual fração recristalizada começa a ocorrer o impingement médio entre as partículas em crescimento. Além de se obter a informação sobre a forma de evolução de cada grão ou fase, visto que se a curva da área superficial for simétrica em relação a fração volumétrica, quer dizer que existe regularidade no crescimento das fases em desenvolvimento, ou seja, os grãos ou fases crescem mantendo as suas formas durante a evolução microestrutural.

2.2.3 Processo de Ponto

Um processo de ponto em R^d , é uma sequência de pontos $\{X_i\}_i$ aleatoriamente distribuídos em R^d de acordo com determinada lei de probabilidade. Podendo ser descrito pelo processo de contagem, N , da seguinte forma:

$$N(A) := \text{número de } X_{is} \text{ que pertencem à } A, \forall A \in B_{R^d}$$

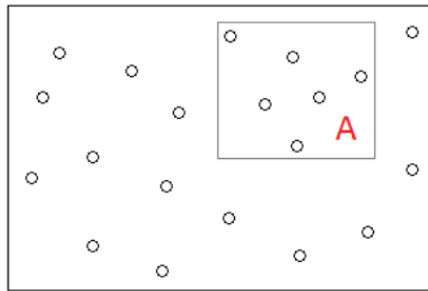


Figura 2.7: Conjunto Número de pontos que pertence à A em um conjunto aleatório $N(A)=6$.

Fonte: LYRIO [27]

Para qualquer A fixo, $N(A)$ é uma variável aleatória e $E[N(A)]$ representa o número médio de pontos X_i em A :

$$\Lambda(A) := E[N(A)], \forall A \in B_{R^d}$$

Onde a medida Λ em R^d é definida como a medida de intensidade de N .

2.2.4 Processo de Ponto de Poisson

No caso onde os núcleos surgem desvinculados uns dos outros, o melhor modelo a ser utilizado é o de processo de ponto de Poisson. Pois através dele, o número extraído do modelo, é apenas uma realização dentre todas as possíveis ocorrências, e, cada realização é independente da outra.

Em um processo de ponto de Poisson N , com medida de intensidade Λ , a probabilidade P de que exatamente k núcleos nasçam em qualquer subconjunto A de R^d é:

$$P(N(A) = k) = e^{-\Lambda(A)} \frac{\Lambda(A)^k}{k!}$$

De acordo com Rios e Villa [33], sempre que Λ possuir densidade, Λ passa a ser denominado de λ , que é uma função não negativa em R^d , e N é considerado como um processo de ponto de Poisson com intensidade λ .

Se λ for constante, tem-se:

- λ é igual ao número de núcleos por unidade de volume;
- N é chamado de processo de ponto de Poisson homogêneo.

Se λ não for constante, tem-se:

- $\lambda(x)dx$ é igual ao número de núcleos em uma região espacial infinitesimal dx ;
- N é chamado de processo de ponto de Poisson não homogêneo.

A diferença das posições dos núcleos para os processos de Poisson homogêneo e não homogêneo pode ser vista na Figura 2.8.

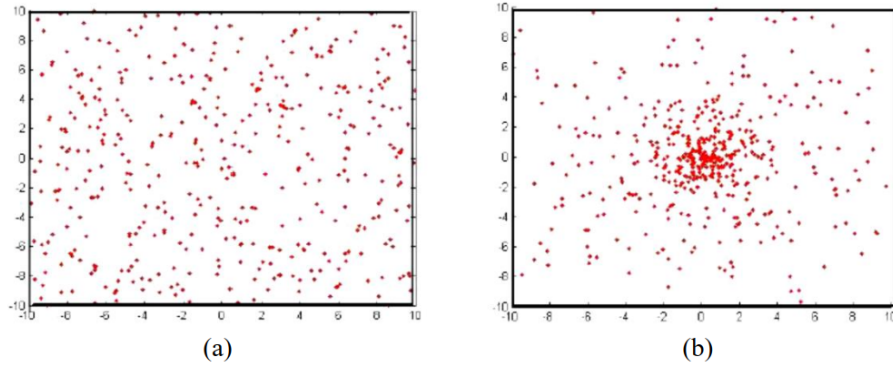


Figura 2.8: (a) Processo de ponto de Poisson homogêneo para $\lambda = 1$; (b) Processo de ponto de Poisson não homogêneo para $\lambda(x, y) = \frac{30}{1+x^2+y^2}$.

Fonte: COSTA [16] .

Na Figura 2.8, a imagem (a) mostra o processo de ponto de Poisson homogêneo com λ constante e a localização dos pontos independentes dos demais, não havendo interação entre eles. E, na figura (b), mostra o processo de ponto de Poisson não homogêneo com intensidade λ variando em função da formula $\lambda(x, y) = \frac{30}{1+x^2+y^2}$, no qual os núcleos estão concentrados na região central da matriz .

2.2.4.1 Ponto de Poisson para nucleação homogênea

Segundo Rios e Villa [33], os processos de ponto poisson homogêneos, modelam processos nos quais a nucleação ocorre uniformemente no tempo e no espaço.

Quando a nucleação for homogênea apenas no espaço, então a função de intensidade λ será independente de x . Enquanto que, quando a nucleação for homogênea no tempo, mas não homogênea no espaço, então λ será uma função da variável espacial x apenas.

Percebe-se que nesse tipo de nucleação, as equações são muito parecidas com a equação de JMAK. Isso acontece porque as suposições são as mesmas: que a nucleação ocorre com núcleos homogêneos distribuídos aleatoriamente, com velocidade de crescimento constante, que os grãos têm formato esférico e que a matriz é deformada com homogeneidade energética. Diferenciando-se apenas pela introdução da grandeza estocástica da intensidade λ .

A cinética desse processo de nucleação para, fração volumétrica transformada, área superficial por unidade de volume e caminho microestrutural são descritas pelas equações (2.10), (2.11) e (2.12) respectivamente.

$$V_V(t, x) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi\lambda(x)G^3t^3}{3}\right) \quad (2.10)$$

$$S_V(t, x) = 4\pi\lambda(x)G^2t^2\exp\left(-\frac{4\pi\lambda(x)G^3t^3}{3}\right) \quad (2.11)$$

$$S_V(t, x) = (36\pi\lambda(x))^{\frac{1}{3}} \left(\ln\left(\frac{1}{1 - V_V(t, x)}\right) \right)^{\frac{2}{3}} (1 - V_V(t, x)) \quad (2.12)$$

2.2.4.2 Ponto de Poisson para nucleação não homogênea

O processo de Poisson não homogêneo fornece resultados analíticos para o caso em que a intensidade λ varia ao longo de uma única direção espacial preferencial, X_1 . Neste caso X_1 é uma coordenada sem dimensão que aceita valores de $X_1 = 0$ a $X_1 = 1$. E a velocidade de crescimento, G , deve permanecer constante durante a transformação.

Sendo assim, dois casos são considerados por Rios e Villa [33]: saturação de sítios, quando todos os núcleos começam a crescer em $t = 0$ e nucleação dependente do tempo com uma taxa de nucleação constante.

2.2.4.3 Nucleação por saturação de sítios

A nucleação por saturação de sítios, ocorre com uma direção preferencial e os núcleos surgem em $t = 0$, consumindo todos os sítios disponíveis. A intensidade é obtida a partir da equação: $\lambda(x) = mx + n$, onde os valores m e n são determinados a partir da hipótese que λ é positivo na região do espaço considerado.

Assim, tem-se para a fração volumétrica, área superficial por unidade de volume e caminho microestrutural as equações (2.13), (2.14) e (2.15), respectivamente:

$$V_V(t, x) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi\lambda(x)G^3t^3}{3}\right) \quad (2.13)$$

$$S_V(t, x) = 4\pi\lambda(x)G^2t^2\exp\left(-\frac{4\pi\lambda(x)G^3t^3}{3}\right) \quad (2.14)$$

$$S_V(t, x) = (36\pi\lambda(x))^{\frac{1}{3}} \left(\ln\left(\frac{1}{1 - V_V(t, x)}\right) \right)^{\frac{2}{3}} (1 - V_V(t, x)) \quad (2.15)$$

As equações são muito semelhantes as obtidas para os processos de Poisson homogêneos. Portanto, elas serão válidas quando $\lambda(x)$ for uma função harmônica 3D independente do tempo.

2.2.4.4 Taxa de nucleação constante

É quando os núcleos não surgem no instante inicial, neste caso eles surgem durante o processo de reação, sendo dependentes do espaço e do tempo.

$$\lambda(z) = az + b$$

Os valores de a e b são determinados a partir da hipótese que λ é positiva na região do espaço considerado. Assim, tem-se para a fração volumétrica, área superficial por unidade de volume e o caminho microestrutural, as equações (2.16), (2.17) e (2.18), respectivamente:

$$V_V(t, z) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi\lambda(z)G^3t^4}{3}\right) \quad (2.16)$$

$$S_V(t, z) = \frac{4\pi\lambda(z)G^3t^3}{3} \exp\left(-\frac{\pi\lambda(z)G^3t^4}{3}\right) \quad (2.17)$$

$$S_V(t, z) = \left(\frac{256\pi}{3}\lambda(z)G^3\right)^{\frac{1}{4}} \left(\ln\left(\frac{1}{1 - V_V(t, z)}\right)\right)^{\frac{3}{4}} (1 - V_V(t, z)) \quad (2.18)$$

2.2.5 Modelo de Nucleação de John Cahn

John Cahn [11] desenvolveu um modelo de equação, baseado em princípios similares aos da teoria da cinética formal, porém, para sistemas onde a nucleação ocorre em planos, linhas e pontos aleatórios, ao invés de localizações aleatórias no espaço. Para isso, ele utilizou como modelo o poliedro de Kelvin para representar as redes policristalinas reais, proporcionando um melhor arranjo de preenchimento de espaço entre as células com o mesmo volume e com uma área interfacial mínima.

A estrutura do poliedro de Kelvin ou ortotetracaidecaedro é representada pela Figura 2.9. Ela é composta por 24 vértices, 36 arestas e 14 faces, sendo 8 faces hexagonais e 6 faces quadradas.

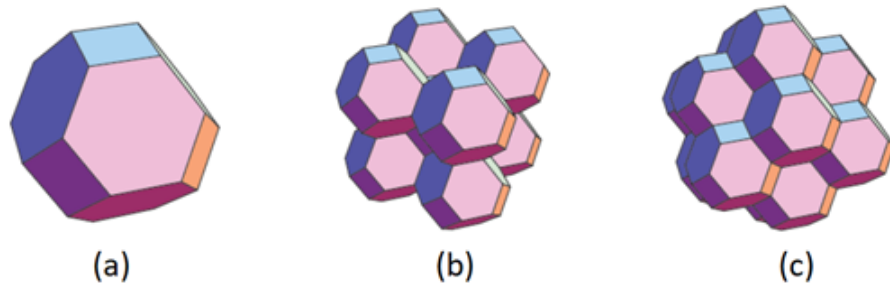


Figura 2.9: Representação do poliedro de Kelvin – (a) apenas um ortotetracaidecaedro, (b) arranjo cúbico de corpo centrado com 9 ortotetracaidecaedros, (c) arranjo cúbico composta por 15 ortotetracaidecaedros.

Fonte: FONSECA [20] .

A evolução microestrutural de uma matriz $304 \times 304 \times 304$ contendo 128 núcleos formando ortotetracaidecaedros pode ser vista na Figura 2.10.

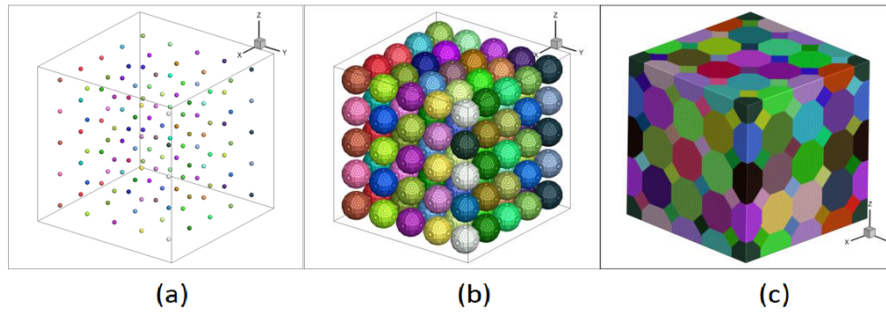


Figura 2.10: Representação da evolução microestrutural em 3D da simulação computacional formando os poliedros de Kelvin.

Fonte: FONSECA [20] .

De acordo com Villa e Rios [36], Cahn propôs que as faces dos grãos pudessem ser tratadas como planos aleatórios, as arestas como linhas aleatórias e os vértices como pontos uniformemente aleatórios no espaço. Combinando a área por unidade de volume dos planos e do comprimento das linhas retas por unidade de volume com a área das faces por unidade de volume e o comprimento das arestas por unidade de volume, respectivamente e que a nova fase crescesse com velocidade radial constante.

Neste modelo de nucleação, tem-se que:

$$N_V = I_V$$

$$N_S = I_S S$$

$$N_E = I_E L$$

$$N_C = I_C C$$

Onde,

- I_V representa a nucleação homogênea por unidade de volume;
- I_S é a taxa de nucleação por unidade de área;
- I_E é a taxa de nucleação por unidade de comprimento das faces dos grãos;
- I_C , é a taxa de nucleação por arestas;
- S é a área do contorno;
- L é o comprimento da borda do grão;
- C é o número de cantos dos grãos.

Cada sítio, N_V , N_S , N_E e N_C são respectivamente o volume, a área dos contornos, arestas e os vértices dos grãos, todos por unidade de volume. E, a taxa total de nucleação por unidade de volume pode ser obtida através da soma deles:

$$N = N_V + N_S + N_E + N_C$$

Considerando a nucleação por saturação de sítio, pode-se escrever as seguintes equações:

$$V_S = 1 - \exp \left\{ -2SGt \left[1 - \int_0^1 \exp(-\pi\lambda G^2 t^2 (1-x^2)) dx \right] \right\}$$

$$V_E = 1 - \exp \left\{ -2LG^2 t^2 \left[1 - 2 \int_0^1 y \exp(-2Gt (1-y^2)^{\frac{1}{2}}) dy \right] \right\}$$

$$V_C = 1 - \exp \left\{ \frac{4\pi}{3} CG^3 t^3 \left[1 - \int_0^1 \exp(-\pi G^2 t^2 (1-x^2)) dx \right] \right\}$$

Nos casos em que as taxas de nucleação são elevadas e os tempos são muito longos, as equações anteriores podem ser reduzidas a:

$$V_S = 1 - \exp[-2SGt]$$

$$V_E = 1 - \exp[-\pi LG^2 t^2]$$

$$V_C = 1 - \exp\left[-\frac{4\pi}{3}CG^3 t^3\right]$$

As áreas das regiões transformadas e não transformadas por unidade de volume, S_V , e o caminho microestrutural, podem ser calculados, respectivamente, pelas seguintes equações:

$$S_V = \frac{1}{G} \left(\frac{dV_V}{dt} \right)$$

$$S_V = (1 - V_V)S_{VE}$$

2.3 Tipos de nucleação

A classificação do tipo de nucleação se dá conforme a localização dos núcleos dentro da matriz. Neste trabalho, são abordadas 5 maneiras distintas de nucleação: homogênea, contorno de grão, nucleação planos, cluster e gradiente de nucleação.

2.3.1 Nucleação Homogênea

Na nucleação homogênea, os núcleos estão dispostos de forma aleatória, como pode ser visto na Figura 2.11.

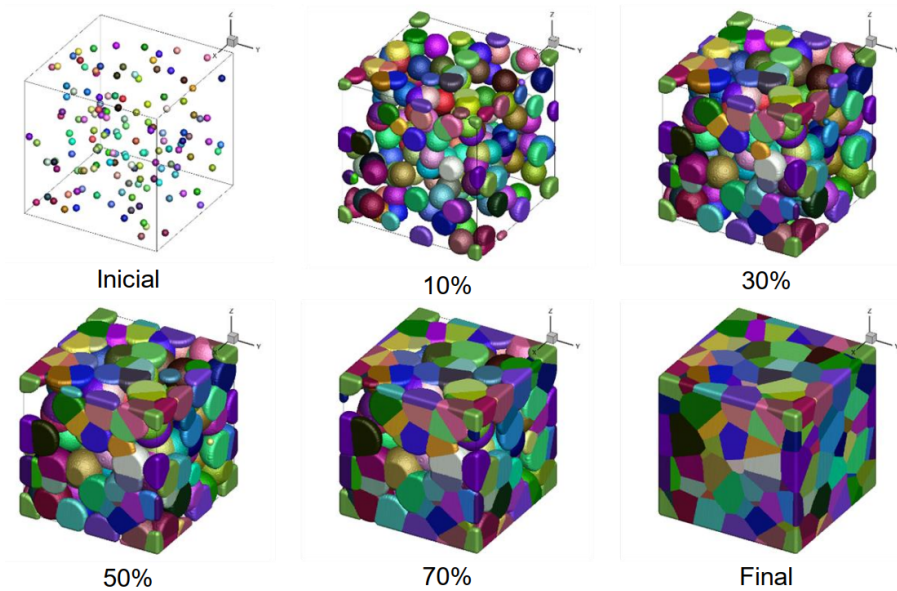


Figura 2.11: Representação da microestrutura simulada de nucleação homogêneas com 150 núcleos com velocidades de crescimento iguais.

Fonte: CLEMENTE et al. [13].

Devido a esse fato, os resultados desta simulação, podem ser comparadas com os resultados encontrados nas fórmulas analíticas do modelo JMAK.

$$V_V(t) = 1 - \exp(-V_{VE}(t)) \quad (2.19)$$

A equação (2.19) pode ser reescrita para o caso onde ocorre a nucleação por saturação de sítios, com N_V núcleos por unidade de volume e com a nova fase crescendo de forma esférica com velocidade constante igual a G . Desse modo, obtém-se a equação (2.21).

$$V_{VE}(t) = \frac{4\pi G^3 N_V t^3}{3} \quad (2.20)$$

$$V_V(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi N_V G^3 t^3}{3}\right) \quad (2.21)$$

Onde $V_V(t)$ é a fração volumétrica transformada em função do tempo, $V_{VE}(t)$ é a fração volumétrica estendida em função do tempo (fração volumétrica sem a influência do impingement), N_V é o número de núcleos por unidade de volume e G é a velocidade da transformação.

A equação que mostra a área interfacial geral (2.24), pode ser obtida através das equações (2.22) e (2.23).

$$S_V(t) = (1 - V_V(t))S_{VE}(t) \quad (2.22)$$

$$S_{VE}(t) = 4\pi N_V G^2 t^2 \quad (2.23)$$

$$S_V(t) = 4\pi N_V G^2 t^2 \exp\left(-\frac{4\pi N_V G^3 t^3}{3}\right) \quad (2.24)$$

Onde $S_V(t)$ é área interfacial em função do tempo, $S_{VE}(t)$ é a área interfacial entendida em função do tempo (área interfacial de um núcleo crescendo sem a influência do impingement), N_V é o número de núcleos por unidade de volume e G é a velocidade de transformação.

A equação (2.25) descreve o caminho estrutural

$$S_V(t, x) = (36\pi N_V)^{\frac{1}{3}} \left(\ln \left(\frac{1}{1 - V_V(t, x)} \right) \right)^{\frac{2}{3}} (1 - V_V(t, x)) \quad (2.25)$$

2.3.2 Nucleação em Contorno de Grão

Segundo Sá et al. [39], a nucleação em contornos de grão é uma das mais importantes na maioria dos metais utilizados em engenharia. Uma vez que, existem três locais favoráveis a nucleação, que são: os planos, as linhas e os pontos aleatórios no espaço, que corresponderem respectivamente às faces dos grãos, as arestas e os vértices dos policristais.

Os contornos dos grãos, são os que possuem uma maior barreira energética, ou seja, o número de sítios neles são muito maiores do que no número de vértices. Fazendo com que essa região, seja um dos locais preferidos para a nucleação em materiais policristalinos, pois são regiões que possuem um maior nível de energia armazenada.

Baseado-se nos resultados analíticos de Cahn [11] para planos, Rios et. all [31] obtiveram a expressão (2.26) para a nucleação com saturação de sítios:

$$V_V(t) = 1 - \exp \left(-2S_V^{\text{planes}} Gt \int_0^1 \left\{ 1 - e^{-\pi\lambda_S G^2 t^2 [1-z^2]} \right\} dz \right) \quad (2.26)$$

Onde $V_V(t)$ é a fração de volume em função do tempo, S_V^{planes} é a área por unidade de volume dos planos aleatórios e λ_S é o número de núcleos por unidade de área nos planos aleatórios.

A densidade de área interfacial média, S_V , pode ser calculada de acordo com a equação (2.27):

$$S_V(t) = \frac{1}{G} \frac{dV_V(t)}{dt} \quad (2.27)$$

Rios et. all [31], também obtiveram outro resultado importante, ao provar que a equação de Cahn também é válida para planos paralelos desde que o espaçamento entre eles siga uma distribuição de Poisson.

Um exemplo desse tipo de nucleação, pode ser visto na Figura 2.12.

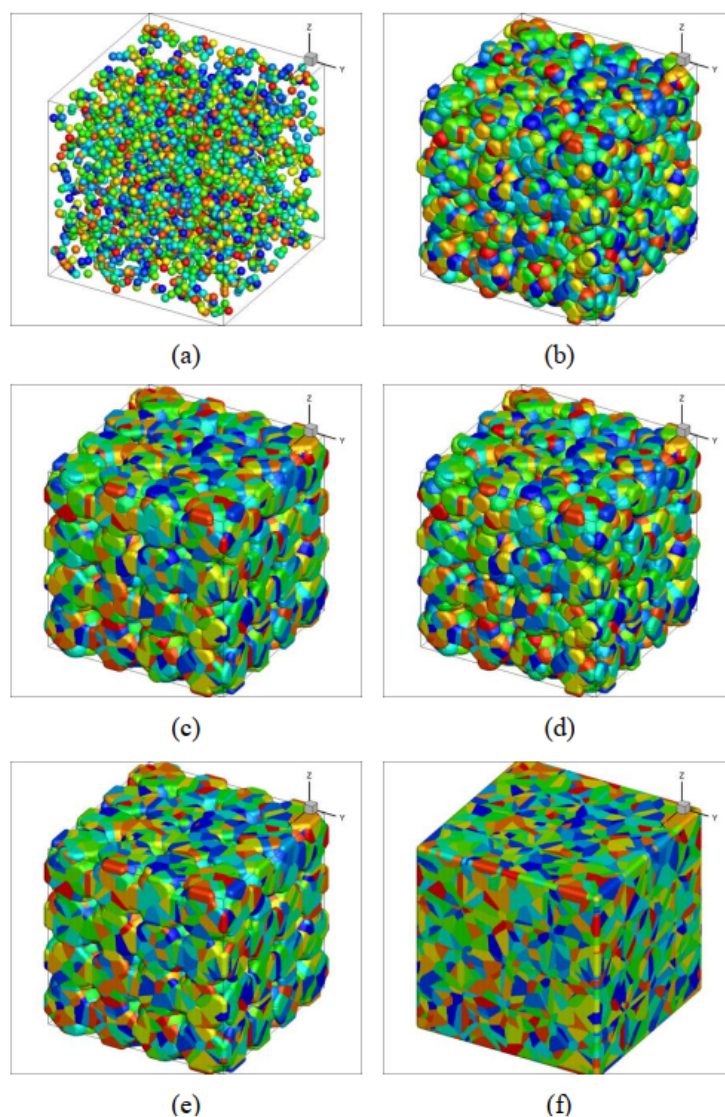


Figura 2.12: Representações da microestrutura simulada das transformações nas interfaces de um ortotetracaidecaedro com tamanho de grão estimado em $20 \mu\text{m}$, para $N_V = 3511$ com velocidades de crescimento iguais (a) Nucleação. (b) 10% de Transformação. (c) 30% de Transformação. (d) 50% de Transformação. (e) 70% de Transformação. (f) 100% de Transformação

Fonte: FONSECA [20]

De acordo com Fonseca [20], a nucleação nos contornos não altera o perfil sigmoidal da curva de cinética, visto que, quando se tem uma menor quantidade de núcleos iniciais, ela tende a se tornar aleatória, aproximando-se da teoria de JMAK, como pode ser observado na Figura 2.12. Entretanto, quando o número de núcleos iniciais é elevado, ela diverge da teoria JMAK.

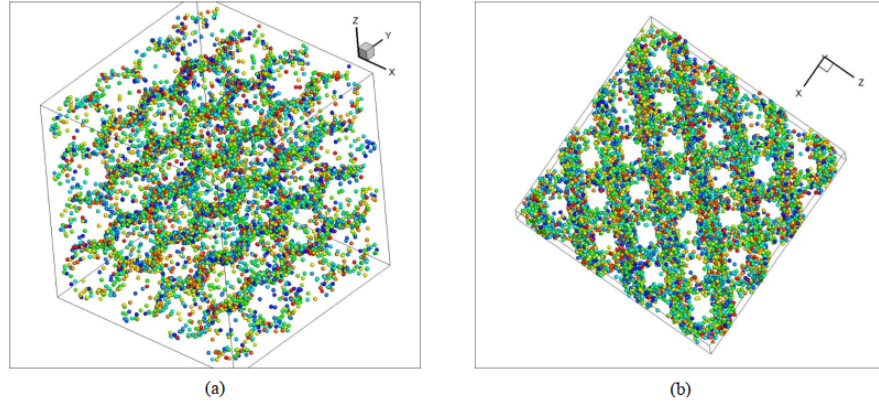


Figura 2.13: Representação da nucleação das transformações nas interfaces de um ortotetracaidecaedro com tamanho de grão estimado em $15,2 \mu\text{m}$, para $N_V = 8000$, (a) nucleação aleatória nas interfaces (b) vista lateral da distribuição dos núcleos.

Fonte: FONSECA [20]

Na Figura 2.13, pode-se notar que ao alterar a quantidade inicial de núcleos para 8000, as características da nucleação aleatória foram perdidas.

2.3.3 Nucleação em Planos

A nucleação em planos ocorre quando uma matriz é dividida em planos paralelos e esses possuem uma certa quantidade de núcleos distribuídos em cada um, como pode ser visto na Figura 2.14.

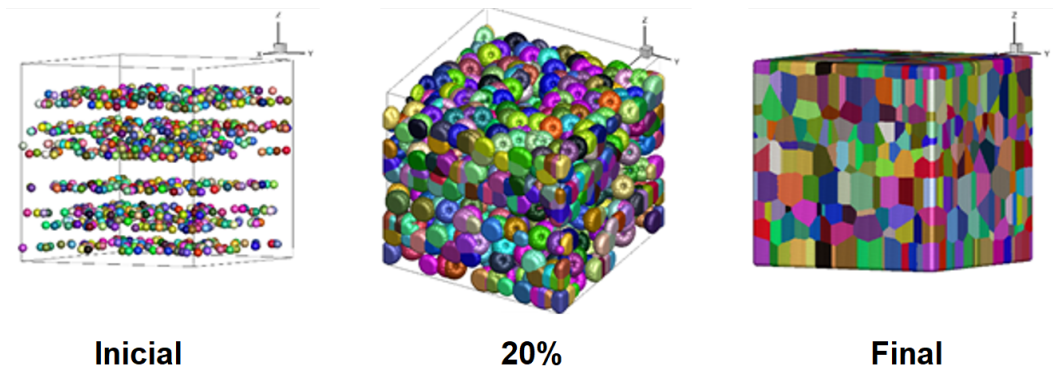


Figura 2.14: Nucleação em planos aleatórios, com 10 planos e 100 núcleos em cada plano.

Fonte: CONDE [14].

Para estudar esse tipo de nucleação, é interessante interpretar a derivação de Cahn [11], onde ele considera que os núcleos estão localizados aleatoriamente em um plano B,

que, por conveniência, é considerado o plano $x_3 = 0$. A partir disso, ele calcula o volume médio da região transformada, Θ^t , em uma região espacial $A := [0, 1] \times [0, 1] \times [-\infty, +\infty]$, em função da nucleação dependente do tempo no plano B.

$$\begin{aligned}
 \mathbb{E} [v^3 (\Theta^t \cap A)] &= \int_0^1 \int_0^1 \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \left(1 - e^{-I_s \pi \left(\frac{2|x_3|^3}{3G} - |x_3|^2 t + \frac{G^2 t^3}{3} \right)} \right) \mathbf{1}_{|x_3| < Gt} dx_3 \right) dx_1 dx_2 \\
 &= 2 \int_0^{Gt} \left(1 - e^{-I_s \pi \left(\frac{2x_3^3}{3G} - x_3^2 t + \frac{G^2 t^3}{3} \right)} \right) dx_3 \\
 &= 2Gt \int_0^1 \left(1 - e^{-\frac{2}{3}\pi I_s G^2 t^3 \left(z^3 - \frac{3}{2}z^2 + \frac{1}{2} \right)} \right) dz
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

Onde $\mathbb{E} [v^3 (\Theta^t \cap A)]$ é o valor esperado da medida de Lebesgue, v^3 , da região transformada Θ^t contida em A , ou seja, $\Theta^t \cap A$. A última igualdade da equação (2.28) é obtida definindo $z = \frac{x_3}{Gt}$, e é exatamente a fórmula dada por Cahn.

A outra etapa na derivação de Cahn, foi ir da contribuição da transformação da nucleação em uma unidade de área, para a contribuição da área combinada por unidade de volume de todos os planos, S_V^{planes} . Para isso, ele supôs que os planos fossem localizados aleatoriamente no espaço para que ele pudesse justificar a valor computado na equação (2.28).

$$V_V(t) = 1 - \exp \left(-S_V^{\text{planes}} \mathbb{E} [v^3 (\Theta^t \cap A)] \right) \tag{2.29}$$

E, substituindo o resultado final da equação (2.28) na equação (2.29), ele obteve sua expressão final que coincide com o do trabalho de Rios et. all [31] para nucleação com taxa de nucleação constante, a equação (2.30).

$$V_V(t) = 1 - \exp \left(-2S_V^{\text{planes}} Gt \int_0^1 \left\{ 1 - e^{-\frac{2}{3}\pi I_s G^2 t^3 \left[z^3 - \frac{3}{2}z^2 + \frac{1}{2} \right]} \right\} dz \right) \tag{2.30}$$

2.3.4 Nucleação em Cluster

Na nucleação em cluster, os núcleos não estão homogeneamente distribuídos na matriz, mas sim agrupados, uns próximos aos outros, como pode ser visto na Figura 2.15.

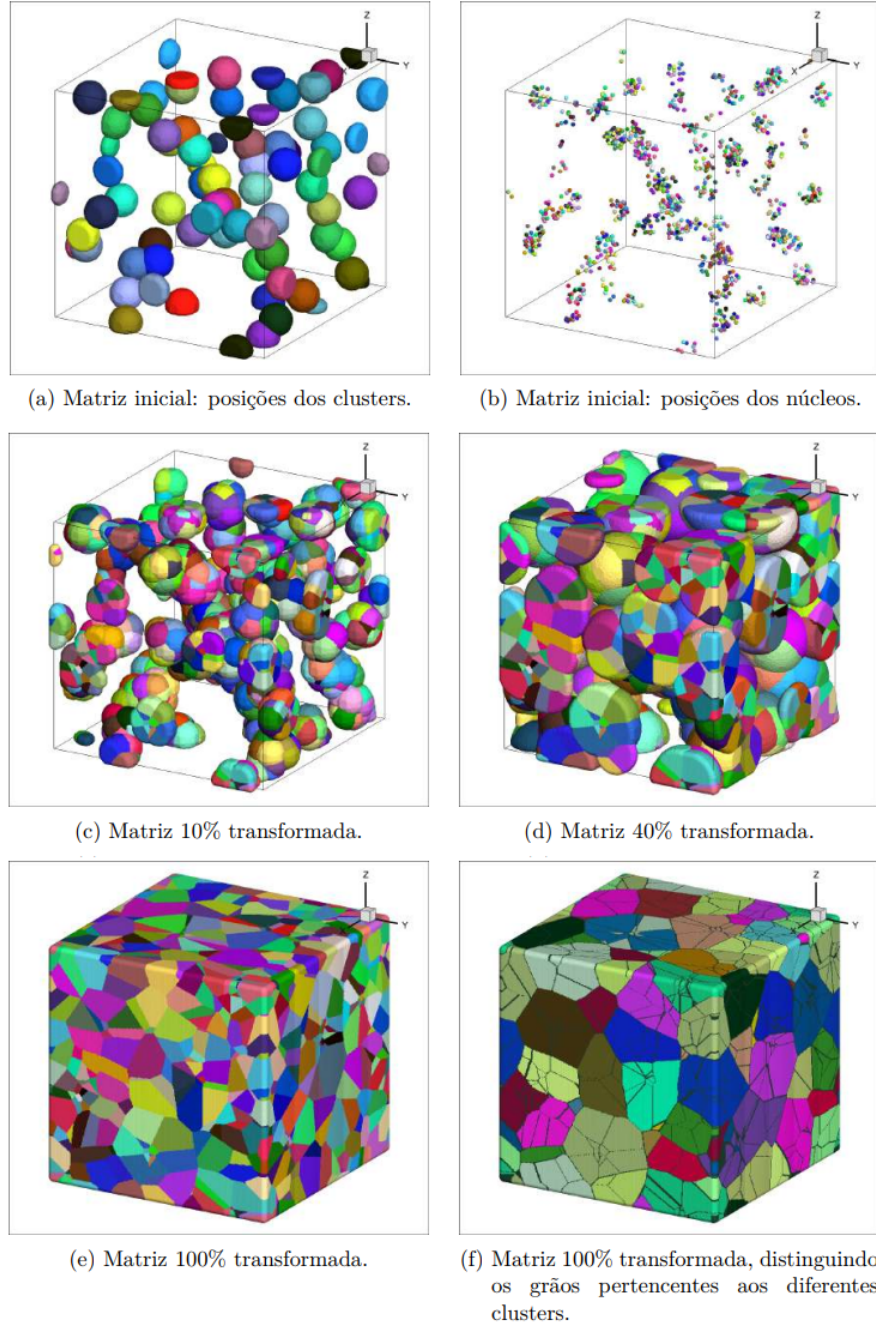


Figura 2.15: Representação computacional da evolução microestrutural da reação de transformação de fase com nucleação em cluster com raio $R = 15$.

Fonte: IGNÁCIO [24]

Rios e Villa [34], utilizando 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 (2.31) quando $t \geq \frac{R}{G}$, e pela equação (2.32), quando $t < \frac{R}{G}$.

$$V_V(t) = 1 - \text{Exp} \left\{ -\lambda_P \frac{4}{3} \pi (Gt - R)^3 \left(1 - e^{-\lambda_P \frac{4}{3} \pi R^3} \right) - 4\lambda_P \pi \int_{Gt-R}^{Gt+R} (1 - e^{-\lambda_C g(a)}) a^2 da \right\} \quad (2.31)$$

$$V_V(t) = 1 - \text{Exp} \left\{ -\lambda_P \frac{4}{3} \pi (R - Gt)^3 \left(1 - e^{-\lambda_C \frac{4}{3} \pi G^3 t^3} \right) - 4\lambda_P \pi \int_{R-Gt}^{R+Gt} (1 - e^{-\lambda_C g(a)}) a^2 da \right\} \quad (2.32)$$

Onde λ_P é a densidade de clusters na matriz, G é velocidade de crescimento dos grãos, R é o raio do cluster, λ_C é a densidade de núcleos por cluster e $g(a)$ é uma função auxiliar dada pela equação (2.33):

$$g(a) = \frac{\pi R^2 G^2 t^2}{2a} - \frac{\pi R^4}{4a} - \frac{\pi R^2 a}{2} + \frac{2\pi R^3}{3} - \frac{\pi G^4 t^4}{4a} - \frac{\pi G^2 t^2 a}{2} + \frac{\pi a^3}{12} + \frac{2\pi G^3 t^3}{3} \quad (2.33)$$

Já a área superficial é calculada de acordo com a equação (2.34), quando $t \geq \frac{R}{G}$, e pela equação (2.35), quando $t < \frac{R}{G}$:

$$S_V(t) = (1 - V_V(t)) 4\pi^2 \lambda_P \int_{Gt-R}^{Gt+R} \lambda_C e^{-\lambda_C g(a)} h(a) da \quad (2.34)$$

$$S_V(t) = (1 - V_V(t)) 4\pi^2 \lambda_P \left[\frac{4}{3} \lambda_C G^2 t^2 (R - Gt)^3 e^{-\lambda_C \frac{4}{3} \pi G^3 t^3} + \int_{R-Gt}^{R+Gt} \lambda_C e^{-\lambda_C g(a)} h(a) da \right] \quad (2.35)$$

Onde $h(a)$ é uma função auxiliar dada pela equação (2.36):

$$h(a) = aR^2 Gt - aG^3 t^3 - a^3 Gt + 2a^2 G^2 t^2 \quad (2.36)$$

Durante o processo de nucleação e crescimento, primeiramente ocorre o processo intra-cluster impingement, que é quando os grãos de um mesmo cluster se agrupam e se impedem mutuamente de continuarem crescendo. E, em um segundo momento, ocorre o inter-cluster impingement, que é quando grãos de diferentes clusters se agrupam e impedem uns aos outros de continuarem crescendo. De acordo com Assis [7], este fenômeno gera um erro ao utilizar o modelo JMAK, pois, o número de núcleos por unidade de volume, passa a ser o número de cluster por unidade de volume. E, cada cluster, passa a ter o

comportamento de um grão, gerando uma alteração na curva do S_V .

Enquanto está ocorrendo a nucleação, também pode ocorrer o problema da superposição de clusters, que pode acarretar em uma cinética de transformação de fase diferente da que foi inicialmente prevista no modelo analítico. Nesse caso, Rios e Villa [34], citam que é usual os clusters terem um volume pequeno e propõem o uso de seu modelo até o limite de $V_V^C \approx 0,2$, onde V_V^C é fração volumétrica dos clusters e é dada pela equação (2.37).

$$V_V^C = 1 - \text{Exp} \left(-\frac{4\pi\lambda_p R^3}{3} \right) \quad (2.37)$$

Podendo assim, considerar que não ocorre superposição de clusters.

2.3.5 Gradiente de Nucleação

De acordo com Costa [15], é comum achar estudos sobre nucleações e crescimento que ocorrem de forma uniforme ou homogênea no espaço. Entretanto, há situações nas quais essa nucleação pode não ser uniforme, como é o caso que ocorre na nucleação da recristalização de uma chapa deformada. Se ela possuir um gradiente de deformação entre a superfície superior e inferior, a nucleação será mais abundante na região mais deformada e menos abundante na região menos deformada, como pode ser observado na Figura 2.16.

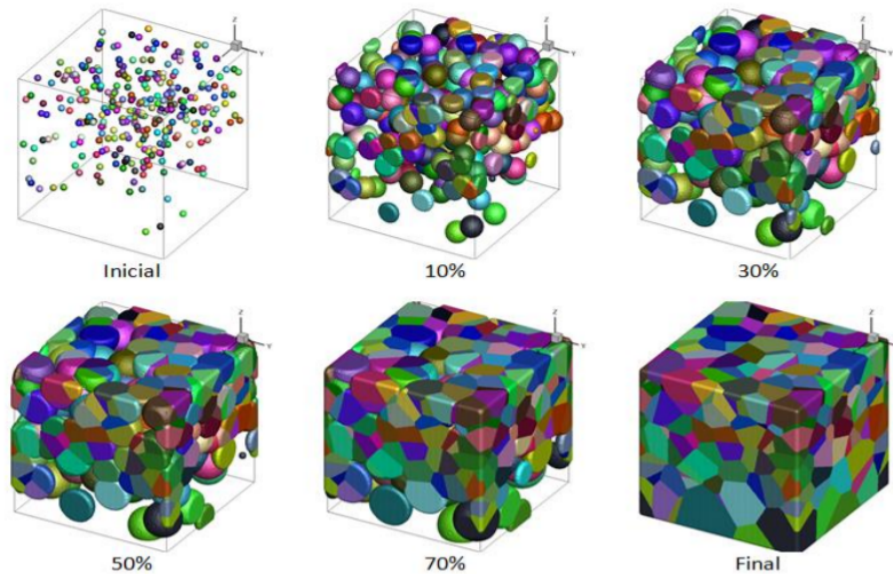


Figura 2.16: Nucleações não homogêneas com 300 núcleos e com velocidades de crescimento iguais.

Fonte: COSTA [15].

Rios e Villa [35], desenvolveram um método analítico utilizando conceitos de geometria estocástica, que descrevem casos nos quais existe um gradiente de nucleação unidirecional. Para nucleação por saturação de sítios, tem-se as seguintes equações:

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

$$S_V(t, x) = 4\pi\lambda(x)G^2t^2 \exp\left(-\frac{4\pi\lambda(x)G^3t^3}{3}\right)$$

Para o caminho microestrutural tem-se:

$$S_V(t, x) = (36\pi\lambda(x))^{1/3} \left(\ln\left(\frac{1}{1 - V_V(t, x)}\right) \right)^{2/3} (1 - V_V(t, x))$$

Onde V_V é a fração volumétrica, S_V é a fração da região não transformada, λ é a intensidade dos núcleos e G a velocidade de crescimento.

2.4 Simulação

Neste trabalho, foi utilizado o programa desenvolvido pelo Núcleo de Modelamento Microestrutural, NMM, para simular a nucleação e o crescimento dos núcleos. No primeiro código feito por eles, o crescimento era regido pelo método do Autômato Celular. Porém, com o passar das pesquisas, ele foi reescrito, atualizado e o método do Cone Causal foi implementado como método de crescimento.

2.4.1 Autômato Celular

Um autômato celular, AC, é um modelo matemático discreto que tenta simular comportamentos complexos a partir de regras simples. Nos ACs, o tempo, o espaço e as variáveis, são discretizadas em uma grade regular de células, onde a topologia de cada célula deve satisfazer geometricamente os limites de um polígono regular, e cada célula é um autômato, que pode assumir um número finito de estados.

Um dos primeiros estudos com modelos de ACs, foi realizado por John Von Neuman nos anos 50, onde ele propôs um modelo matemático abstrato que simulava as rotinas de um robô, que podia se replicar a partir de um conjunto de peças separadas. Esse modelo ficou conhecido como *universal copier and constructor*.

Na década de 70, o matemático Joh Horton Conway popularizou os autômatos celulares com o Jogo da Vida, *Game of Life*. Que simulava alterações em populações de seres vivos.

Nos anos 80 e 90, Stephen Wolfram, estudou os autômatos celulares unidimensionais utilizando mecanismos determinísticos simples. Em 2002, ele publicou o livro *A New Kind of Science*, onde descreveu suas pesquisas, experimentos e conclusões, em relação ao uso de ACs.

Na metalurgia, os ACs, podem ser utilizados para simular fenômenos microestruturais que evoluem em função do tempo, visto que, segundo Assis [7], a representação de um material cristalino pode ser simplificada ou aproximada, por sua rede cristalina e suas regiões internas como: grão, fases ou outros tipos de limites.

Os primeiros a utilizarem a metodologia do AC para simular fenômenos ocorridos em materiais no estado sólido, foram Hesselbarth e Gobel [23], fato que os tornou referências no estudo de evoluções microestruturais via simulação computacional. Em seu trabalho, eles estudaram a recristalização levando em consideração apenas as características geométricas, e, a partir deste princípio, simularam a evolução microestrutural, com base apenas no processo de nucleação e crescimento.

No decorrer dos anos surgiram novas pesquisas, como por exemplo: o trabalho de Davis e Hong [17], onde apresentaram um modelo de AC para simular a recristalização estática em ligas de alumínio. Geiger et al. [22], utilizaram a modelagem de autômatos celulares para o processo de crescimento de grão. Ding e Guo [19] foram os primeiros a publicar sobre o uso dos ACs para simular recristalização dinâmica.

Em 2003, o Núcleo de Modelamento Microestrutural foi criado na UFF de Volta Redonda através de um financiamento da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), tendo como coordenador do projeto o Prof. Paulo Rangel Rios e como uma das principais finalidades, a utilização do método do Autômato Celular para simular evoluções microestruturais.

O código que foi criado pelo NMM visou estudar a evolução da microestrutura durante a recristalização, tornando possível modelar as evoluções microestruturais que ocorrem em diversas situações da metalurgia, como por exemplo, durante o crescimento do grão, nas reações no estado sólido, na solidificação, entre outras.

Em 2004 a técnica foi implementada e validada para estudar a cinética de recristalização em duas dimensões. Daí em diante iniciou-se uma série de trabalhos

utilizando-se o método do A.C.

O primeiro trabalho foi a dissertação de mestrado escrita por Janaina de Torres Oliveira [28], em 2004 com o código para duas dimensões, e, em 2005, Valmir Torres de Oliveira estendeu o código computacional para três dimensões [29].

Tanto o código em duas como em três dimensões apresentam grande confiabilidade nos resultados, pois, foram validados utilizando-se a clássica teoria de cinética formal de JMAK, segundo Assis [6].

A programação foi escrita em linguagem FORTRAN 90/95 no ambiente Compaq Visual Fortran® para Windows®, sendo utilizada a paralelização em Open MP. Ele foi feito de forma estruturada e foi dividido nas seguintes rotinas:

- **Módulo:** contém a definição de todas variáveis globais utilizadas pelo código.
- **Principal:** essa sub-rotina foi dividida em três sub-rotinas: pré-processamento, processamento e pós-processamento.
 - **Pré-processamento:** nessa sub-rotina as condições iniciais são inseridas no sistema. E, a partir da leitura desses dados, a malha é gerada e são definidos todos os vizinhos de cada célula.
 - **Processamento:** é a sub-rotina responsável pela nucleação e o crescimento da recristalização, ou pela evolução microestrutural, na qual todos os dados são gerados.

As três sub-rotinas abaixo fazem parte do processamento:

- * **Volume de Grão:** conta o volume de cada grão individualmente desde o início até o final da reação.
- * **Nucleação Constante à Taxa Constante:** simula o efeito da nucleação contínua durante o crescimento dos grãos até se completar 100% de fração recristalizada.
- * **Velocidade Variada:** simula a redução de velocidade de crescimento das interfaces em função do tempo de reação.
- * **Energia:** aloca níveis de energia para cada região da matriz e simula o efeito de evolução em seus diferentes níveis.

- **Pós-processamento:** a partir dos dados gerados no processamento, todos os arquivos gráficos de saída de dados são gerados.

O método computacional A.C. utiliza os seguintes critérios como função da regra de transição: malha em três dimensões, células cúbicas, vizinhança de von Neumann e condições de contorno periódicas.

- **Malha em três dimensões:** As matrizes (grid ou malha) utilizadas são orientadas em três dimensões, ou seja, nos eixos x , y , e z .

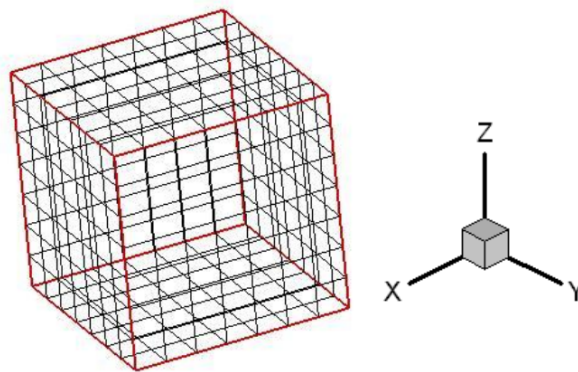


Figura 2.17: Representação gráfica do espaço discreto (malha) aonde ocorrem as evoluções durante a simulação da recristalização em três dimensões.

Fonte: ASSIS [6]

- **Células cúbicas:** A menor unidade da malha é a célula, e tem sua forma geométrica igual a de um cubo quando representada graficamente. Cada cubo representa uma unidade de volume para a simulação. Todos os cubos juntos e devidamente ordenados formam a matriz com espaços discretos.



Figura 2.18: Representação gráfica da geometria de uma célula isolada antes da ocorrência da primeira evolução (menor unidade de volume discreto).

Fonte: ASSIS [6]

- **Vizinhança de von Neumann:** Von Neumann foi utilizado como critério de vizinhança nas três dimensões. Os seis vizinhos de cada face representam a evolução

aproximada de um grão em função do tempo. A definição da vizinhança e da regra de transição são consideradas como variáveis adaptáveis, de acordo com o fenômeno estudado, pois elas são usadas para a adequação do modelo em diferentes tipos de comportamentos da recristalização ou em outras transformações por nucleação e crescimento. Fazendo com que a forma dos grãos dependam apenas do tipo de vizinhança adotado.

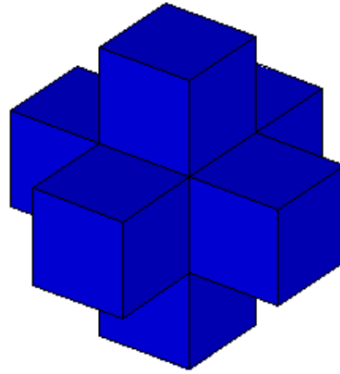


Figura 2.19: Representação gráfica da geometria da célula inicial com os seus seis vizinhos após ocorrer a primeira evolução para vizinhança de von Neumann.

Fonte: ASSIS [6]

- **Condições de contorno periódicas:** A face não é limite de crescimento dos grãos, eles podem continuar crescendo na face oposta até encontrarem outro grão, como pode ser visto na figura 2.20.

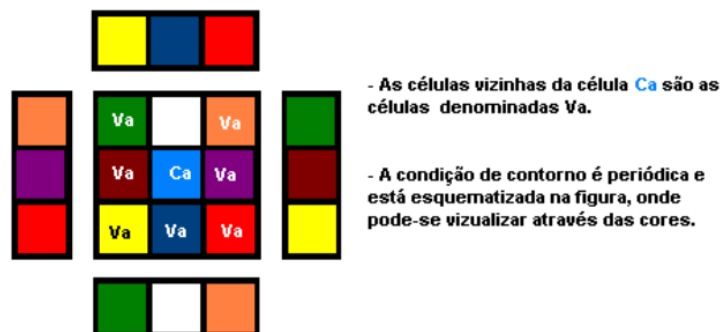


Figura 2.20: Condição de contorno periódica representada com células coloridas (a continuidade da malha é sempre o seu lado oposto).

Fonte: ASSIS [6]

2.4.2 Método de Cone Causal

O código computacional utilizado nesta dissertação foi desenvolvido a partir do algoritmo anteriormente utilizado no NMM que utilizava os autômatos celulares. Ele foi reescrito, otimizado, novas rotinas foram adicionadas e o crescimento dos núcleos passou a ser regido pelo método do Cone Causal.

De acordo com Kolmogorov [26], o método do cone casual desempenha dois papéis importantes: 1º na medida da evolução da fração volumétrica da região transformada em um determinado tempo Θ^t , e 2º ao auxiliar no estudo da densidade média de volume de um ponto x num tempo t , $C(t, x)$.

O método pode ser definido como a região no espaço amostral no qual pelo menos um evento de nucleação deve acontecer, a fim de, cobrir o ponto x no tempo t , isto é, ele é um subconjunto de $R^d \times R_+$.

$$C(t, x) := \{y \in R^d : x \in B_{R(t)}(y)\} = B_{R(t)}(x) \quad (2.38)$$

$$V_V(t, x) = P(N(C(t, x)) > 0) \quad (2.39)$$

Sempre que a taxa de crescimento G é uma função apenas do tempo, então pode-se dizer que $x \in \Theta_s^t(y)$ é equivalente a $y \in \Theta_s^t(x)$.

$$C(t, x) := \{(s, y) \in [0, t] \times \{R^d : y \in B_{R(s,t)}(x)\}\} \quad (2.40)$$

Onde $B_{R(s,t)}(x)$ é a esfera com centro em x e raio $R(s, t) = \int_0^t G(\tau) d\tau$. E, a seção no tempo $s \in [0, t]$ do $C(t, x)$ é a região espacial coberta por um grão que nasce em ponto x em um tempo s que cresce até o tempo t .

No caso de nucleação por saturação de sítios, $C(t, x)$ é um subconjunto de R^d e, $G = G(t)$, é o cone causal representado pela equação (2.41):

$$C(t, x) := \{y \in R^d : y \in B_{R(t)}(x)\} \quad (2.41)$$

Isto significa que, considerando que essa região seja uma esfera de raio R com centro em um ponto x qualquer da matriz, o ponto x será transformado apenas se houver um núcleo dentro dela. A cada incremento de tempo, como a esfera é dependente do tempo,

o raio da mesma aumenta, elevando também a probabilidade de que haja algum núcleo dentro dela.

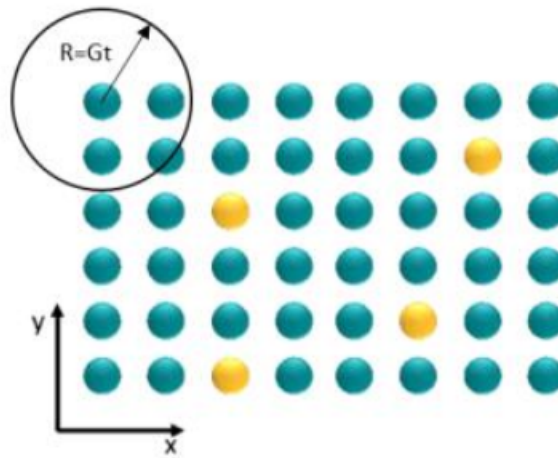


Figura 2.21: Crescimento via Cone Causal.

Fonte: SANTOS [37]

Na Figura 2.21, os pontos amarelos representam os núcleos da nova fase e os pontos azuis são as partículas não transformadas. E na Figura 2.22, é apresentada uma representação esquemática em três dimensões do método.

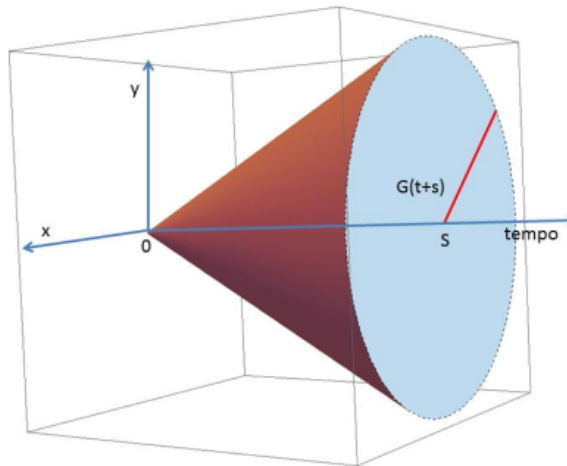


Figura 2.22: Representação em três dimensões do cone causal.

Fonte: COSTA [16]

Para que o método seja utilizado computacionalmente, as simulações avaliam, a cada iteração de tempo, todos os pontos da matriz, a fim de verificar quais deles serão transformados. Isso é possível devido ao cálculo da distância da esfera em relação aos

núcleos dispersos na matriz, onde a verificação da existência de núcleo dentro da esfera é realizada calculando as distâncias da esfera em relação aos núcleos, se a distância for menor que zero, significa que o núcleo está dentro dela. Esse cálculo é realizado para todos os pontos da matriz e ocorre até que toda matriz tenha se transformado.

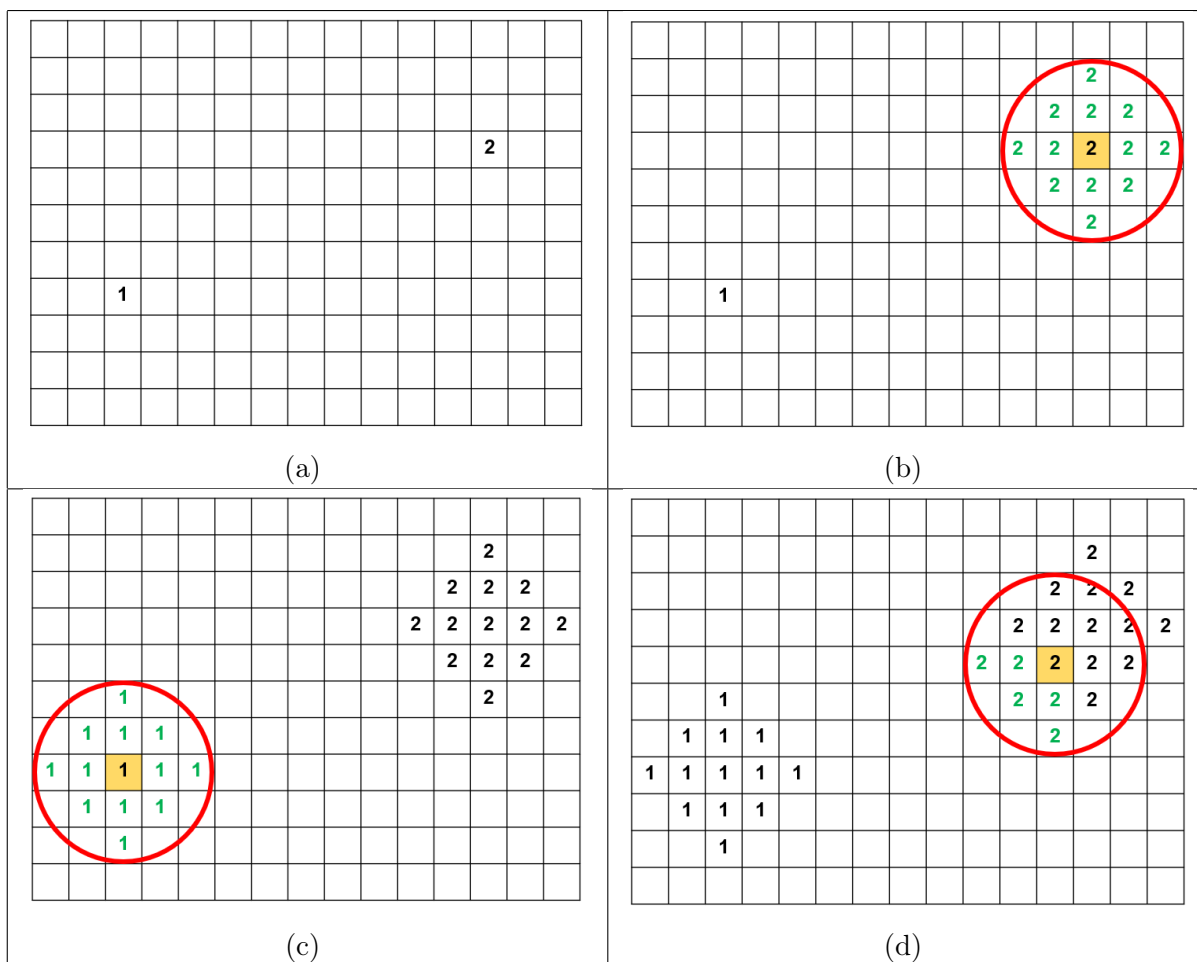


Figura 2.23: Exemplo de crescimento via método do cone causal dos núcleos 1 e 2

Fonte: Própria Autora

Se houver mais de um núcleo dentro da esfera, o programa possui 3 critérios de desempate, o primeiro é baseado na distancia (qual deles está mais perto), o segundo é a velocidade e o terceiro é um sorteio aleatório.

Como o tamanho da matriz é limitado, foi necessário implementar condições de contornos periódicas, com o objetivo de solucionar esta limitação computacional. Como pode ser observado na Figura 2.24

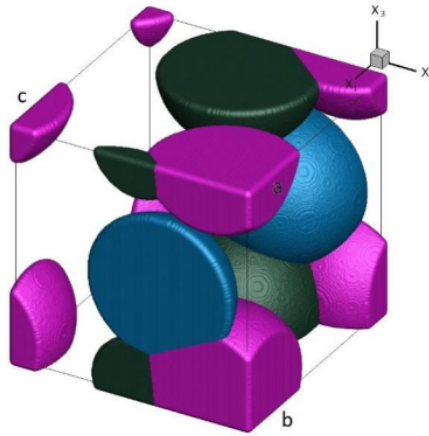


Figura 2.24: Representação esquemática das condições de contorno.

Fonte: LYRIO [27]

Quando um núcleo atingir uma das faces, ele continuará crescendo na face contrária, assim como, quando o núcleo atingir uma aresta, por exemplo, a aresta “a”, ele continuará crescendo nas arestas “b” e “c”.

Por sua vez, quando um núcleo atingir um vértice, o seu crescimento, continuará em todos os outros vértices à medida que ocorre a evolução do tempo.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

A finalidade deste capítulo é apresentar uma visão geral de quais temas estão sendo abordados nos estudos em relação a nucleação e crescimento das microestruturas por meio de simulações computacionais. Para isso, foram realizadas duas pesquisas no Google Acadêmico, uma em português outra em inglês e foram escolhidas as 25 primeiras publicações que estivessem na mesma linha da pesquisa proposta por este trabalho em cada um dos casos para serem analisados.

3.1 Estado da Arte

Ao pesquisar pelos termos: nucleação crescimento microestrutura simulação computacional, desta forma, no Google Acadêmico, ele retornou 1.600 resultados, dos quais incluíam pesquisas a respeito de macroestrutura, meio ambiente, localização de escolas públicas e neurodinâmica. A seguir, serão citados as 25 primeiras publicações que estão na mesma linha da pesquisa proposta por este trabalho.

Ano	Tema	Autores
2004	Simulação do efeito da distribuição dos núcleos na cinética e no caminho microestrutural da recristalização pelo método do autômato celular Método: Autômato Celular	Janaina Da Costa Pereira Torres De Oliveira

2005	Desenvolvimento do código computacional para a simulação da recristalização em 3d pelo método do autômato celular. Método: Autômato Celular	Valmir Torres de Oliveira
2006	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. Método: Autômato Celular	Wesley Luiz Da Silva Assis
2006	Desenvolvimento de um código em 3d para simular a recristalização pelo método do autômato celular. Método: Autômato Celular	Valmir Torres Oliveira; Luciana Pereira de Oliveira; Paulo Rangel Rios; José Adilson de Castro.
2007	Comparação da simulação da recristalização em 3D, pelo método do Autômato Celular, com resultados experimentais. Método: Autômato Celular	Tatiana Caneda Salazar Ribeiro
2007	Acoplamento indireto dos elementos finitos ao autômato celular para o estudo do efeito do gradiente de deformação na recristalização. Método: Autômato Celular	Wesley Luiz da Silva Assis Luciana de Oliveira Pereira Paulo Foster Perdigão Paulo Rangel Rios
2008	Estudo da evolução de grãos pelo método dos Autômatos Celulares. Método: Autômato Celular	Tatiana Caneda Salazar Ribeiro; Wesley Luiz Da Silva Assis; Paulo Rangel Rios
2010	Modelamento numérico de nucleação e crescimento via autômato celular. Método: Autômato Celular	Wesley Luiz Da Silva Assis

2011	<p>Transições de fase e processos de nucleação no espaço de regras de autômatos celulares.</p> <p>Método: Autômato Celular</p>	Sandro Martinelli Reia
2012	<p>Simulação computacional da microestrutura das transformações por nucleação e crescimento.</p> <p>Método: Autômato Celular</p>	Tatiana Caneda Salazar Ribeiro
2012	<p>Análise topológica da microestrutura gerada por autômato celular.</p> <p>Método: Autômato Celular</p>	<p>Daniel Souto de Souza</p> <p>Wesley Luiz da Silva Assis</p> <p>Gláucio Soares da Fonseca</p>
2012	<p>Simulação de nucleação e crescimento simultâneo de fases distintas pelo método do autômato celular: reações simultâneas via autômato celular.</p> <p>Método: Autômato Celular</p>	<p>Wesley Luiz da Silva Assis</p> <p>André Luiz Moraes Alves</p> <p>Simone Carreiro de Oliveira</p> <p>Celso Luiz Moraes Alves</p> <p>Tatiana Caneda Salazar</p> <p>Paulo Rangel Rios</p>
2014	<p>Simulação de reações com nucleação e crescimento de fases sequenciais pelo método do cone causal.</p> <p>Método: Cone Causal</p>	<p>André Luiz Moraes Alves</p> <p>Wesley Luiz da Silva Assis</p> <p>Simone Carreiro de Oliveira</p> <p>Paulo Rangel Rios</p>
2016	<p>Estudo do efeito da nucleação não homogênea na recristalização.</p> <p>Método: Cone Causal</p>	<p>Marcos Felipe Braga da Costa;</p> <p>Gláucio Soares da Fonseca;</p> <p>Wesley Luiz da Silva Assis;</p> <p>André Luiz Moraes Alves;</p> <p>Paulo Rangel Rios.</p>
2017	<p>Simulação orientada a objetos da nucleação e crescimento via autômato celular.</p> <p>Método: Autômato Celular</p>	<p>Jonathas Luis G. Ferreira;</p> <p>Wesley Luiz S. Assis;</p> <p>Tiago A. Neves;</p> <p>Guilherme C. de Oliveira.</p>

2017	<p>Simulação computacional de nucleação e crescimento de grãos.</p> <p>Método: Cone Causal</p>	<p>Beatriz Lemos Clemente; Marcos Felipe Braga da Costa; Guilherme Dias da Fonseca; André Luiz Moraes Alves; Felipe da Silva Siqueira; Wesley Luiz da Silva Assis; Paulo Rangel Rios.</p>
2017	<p>Simulação computacional de transformação de fases a partir micrografias reais.</p> <p>Método: Cone Causal</p>	<p>Eneias Pacheco Moreira Junior Júlia Mendes dos Santos Felipe Da Silva Siqueira Vanessa Aparecida de Toledo Santos Yuri Duarte Schwan Marcos Felipe Braga Da Costa Guilherme Dias da Fonseca Wesley Luiz da Silva Assis</p>
2018	<p>Modelamento Computacional de Transformações de Fase em Metais com uso de Orientação a Objetos.</p> <p>Método: Autômato Celular</p>	<p>Jonathas Luis Groetares Ferreira, Wesley Luiz da Silva Assis, Tiago Araújo Neves</p>
2019	<p>Visão computacional aplicada ao modelamento de nucleação, crescimento e predição de propriedades mecânicas via método do cone causal</p> <p>Método: Cone Causal</p>	<p>Fernanda Nascimento Moreira</p>
2020	<p>Simulação computacional de transformações com nucleação e velocidade não homogêneas.</p> <p>Método: Cone Causal</p>	<p>Mariana Sizenando Lyrio</p>

2020	Estudo de Transformações de Fase com Nucleação em Clusters Esféricos via Método do Cone Causal. Método: Cone Causal	Nathan Fernandes Ignácio
2020	Estudo da nucleação em poliedros via simulação computacional. Método: Cone Causal	Guilherme Dias da Fonseca
2020	Efeito de uma zona de exclusão ao redor dos núcleos na transformação de fase. Método: Cone Causal	Harison da Silva Ventura
2020	Simulação computacional de recristalização de grãos. Método: Monte Carlo	Maurilio Pereira Gomes Luis Augusto Mendes dos Reis Evandro Giuseppe Betini
2021	Modelamento de domínio computacional e nucleação e crescimento da fase sigma em aços inoxidáveis duplex em 3D via método do cone causal. Método: Cone Causal	Ana Gabriella Conceição Dos Santos

Dentre os 25 trabalhos, 23 foram desenvolvidos pelo NMM e apenas 2 não fazem parte dos estudos, que são: Transições de fase e processos de nucleação no espaço de regras de autômatos celulares do Sandro Martinelli Reia de 2011, e, Simulação computacional de recristalização de grãos do Maurilio Pereira Gomes Luis et al. de 2020. Podendo-se concluir que a EEIMVR é a grande geradora de pesquisas em relação ao estudo da cinética da transformação de fases utilizando simulação computacional no Brasil.

Um fato interessante de ser mencionado é que dos 25 trabalhos 14 possuem como método de simulação o Autômato Celular, 10 o Cone Causal e 1 o Monte Carlo. Sendo que, entre os 23 trabalhos do NMM, pode-se notar que de 2004 até 2012 a metodologia utilizada era apenas a dos Autômatos, de 2014 até 2018 a metodologia predominante foi a

do Cone Causal, possuindo apenas 2 trabalhos com o Autômato, e, de 2019 em diante a metodologia utilizada foi apenas a do Cone Causal.

Alterando a pesquisa para: nucleation growth microstructure computer simulation, foram obtidos 58.400. A seguir, serão citados as 25 primeiras publicações que estão de acordo com a proposta deste trabalho.

Ano	Tema	Autor
1976	Computer simulation of homogeneous nucleation and growth processes. Método: Árvore Binária	Kim Walker Mahin
1986	Computer simulation of recrystallization - I. Homogeneous nucleation and growth. Método: Monte Carlo	D. J. Srolovitz; G. S. Grest; M. P. Anderson.
1988	Computer simulation of recrystallization - II. Heterogeneous nucleation and growth. Método: Monte Carlo	D. J. Srolovitz; G.S. Grest; M. P. Anderson; A. D. Rollett.
1989	Computer simulation of recrystallization in non-uniformly deformed metals. Método: Monte Carlo	A. D. Rollett; D. J. Srolovitz; R. D. Doherty; M. P. Anderson.
1991	Simulation of recrystallization by cellular automata. Método: Autômato Celular	H. W. Hesselbarth; I. R. Göbel.
1997	Growth of nuclei in a cellular automaton simulation of recrystallization. Método: Autômato Celular	Chris Davies

1998	Static recrystallization kinetics with homogeneous and heterogeneous nucleation using a cellular automata model. Método: Autômato Celular	R. L. Goetz; V. Seetharaman.
1999	The cellular automaton simulation of static recrystallization in cold rolled aa1050. Método: Autômato Celular	L. Hong; Chris Davies.
2001	Simulation of grain coarsening in two dimensions by Cellular-Automaton. Método: Autômato Celular	J. Geiger; András Roósz; Péter Barkóczy.
2001	Coupled quantitative simulation of microstructural evolution and plastic flow during dynamic recrystallization. Método: Autômato Celular	R. Ding; Z. X Guo.
2002	A Three Dimensional Modified Cellular Automaton Model for the Prediction of Solidification Microstructures. Método: Autômato Celular	M. F. Zhu; C. P. Hong.
2003	Random grid, three-dimensional, space-time coupled cellular automata for the simulation of recrystallization and grain growth. Método: Autômato Celular	Koenraad G F Janssens
2004	Cellular Automata Simulation of the Effect of Nuclei Distribution on the Recrystallization Kinetics. Método: Autômato Celular	Paulo Rangel Rios; J.J.S. Carvalho; T.C. Salazar; F.V.L. Paula; José Adilson de Castro.

2004	Cellular automata simulation of microstructural evolution during dynamic recrystallization of an HY-100 steel. Método: Autômato Celular	M. Qian; Z. X. Guo.
2005	Particle stimulated nucleation during dynamic recrystallization using a cellular automata model. Método: Autômato Celular	R. L. Goetz
2006	Microstructural descriptors and cellular automata simulation of the effects of non-random nuclei location on recrystallization in two dimensions. Método: Autômato Celular	Paulo Rangel Rios; Janaina da C. P. T. de Oliveira; Valmir Torres de Oliveira; José Adilson de Castro.
2007	Analysis of transformations nucleated on non-random sites simulated by cellular automata in three dimensions. Método: Autômato Celular	Paulo Rangel Rios; Luciana de Oliveira Pereira; Flávio Faria de Oliveira; Wesley Luiz da Silva Assis; Valmir Torres de Oliveira.
2008	Microstructural modeling of dynamic recrystallization using irregular cellular automata. Método: Autômato Celular	N. Yazdipour; C. H. J. Davies; P. D. Hodgsona.
2009	Inhomogeneous Poisson Point Process Nucleation: Comparison of Analytical Solution with Cellular Automata Simulation. Método: Autômato Celular	Paulo Rangel Rios; Douglas Jardim; Wesley Luiz da Silva Assis; Tatiana Caneda Salazar; Elena Villa.
2010	An introductory review of cellular automata modeling of moving grain boundaries in polycrystalline materials. Método: Autômato Celular	K.G.F.Janssens

2011	Review on cellular automata simulations of microstructure evolution during metal forming process: Grain coarsening, recrystallization and phase transformation. Método: Autômato Celular	He Yang; Chuan Wu; HongWei Li; XiaoGuang Fan.
2015	A 3D cellular automata model of the abnormal grain growth in austenite. Método: Autômato Celular	Ye. Vertyagina; M. Mahfouf.
2018	3D microstructural evolution of primary recrystallization and grain growth in cold rolled single-phase aluminum alloys. Método: Monte Carlo	Khaled Adam; Dana Zöllner; David P Field.
2020	Implementation of nucleation in cellular automaton simulation of microstructural evolution during additive manufacturing of Al alloys. Método: Autômato Celular	Mohammad Sadegh M.; VasilyPloshikhin.
2021	Phase-field modeling of grain evolutions in additive manufacturing from nucleation, growth, to coarsening. Método: Autômato Celular	Min Yang;; Lu Wang; Wentao Yan.

Dentre os 25 trabalhos, apenas 1 possui como método de simulação a Árvore Binária, 4 o método de Monte Carlo e os outros 20 o Autômato Celular. A primeira tentativa de simulação feita internacionalmente data de 1976 no trabalho de Kim Walker Mahin intitulado de *Computer simulation of homogeneous nucleation and growth processes*, onde ele utilizou uma árvore binária e uma matriz de armazenamento binário para realizar a simulação. Já os 3 trabalhos seguintes que foram realizados nos anos de 1986, 1988 e 1989, as simulação foram baseadas no método de Monte Carlo e a primeira a utilizar o

método do automato celular foi a de 1991. E, como pode ser visto, as pesquisas do NMM também estão inseridas entre os estudos mais citados mundialmente.

Porém devido a quantidade de resultados, entre os primeiros citados não foi encontrada nenhuma pesquisa que utilizá-se o Cone Causal como metodologia. Então, procurando entender como está esse método em escala mundial, foi realizada uma terceira pesquisa, com os termos: nucleation growth microstructure simulation causal cone method. Foram retornados 825 resultados, dentre estes foram selecionados os 15 que estavam de acordo com os temas abordados neste trabalho.

Ano	Tema	Autor
2017	Transformation kinetics for nucleation on second-phase particles: analytical solution and computer simulation.	André L. M. Alves; Elena Villa; Paulo R. Rios.
2017	Computer simulation of sequential transformations	André L. M. Alves; Wesley L. S. Assis; Paulo R. Rios.
2018	Modeling and Simulation of Nucleation and Growth Transformations with Nucleation on Interfaces of Kelvin Polihedra Network	Guilherme D. Fonseca; André L. M. Alves; Marcos F. B. Costa; Mariana S. Lyrio; Wesley L. S. Assis; Paulo R. Rios.
2018	Microstructural descriptors to characterize computer simulated microstructures generated by nucleation on a Kelvin polyhedra network	Guilherme D. Fonseca; Felipe S. Siqueira; André L. M. Alves; Wesley L. S. Assis; Paulo R. Rios.
2018	Evolution of Individual Grains in 3D Microstructure Generated by Computational Simulation of Transformations Involving Two Phases	André L. M. Alves; Guilherme D. Fonseca; Marcos F. B. Costa; Wesley L. S. Assis; Paulo R. Rios.

2018	Influence of an exclusion radius around each nucleus on the microstructure and transformation kinetics	Harison S. Ventura; André L. M. Alves; Wesley L. S. Assis; Elena Villa; Paulo R. Rios.
2019	Computer simulation of site saturation and constant nucleation rate transformations on a network of Kelvin polyhedra	Guilherme D. Fonseca; Felipe S. Siqueira; André L. M. Alves; Wesley L. S. Assis; Paulo R. Rios.
2019	Comparison of transformations with inhomogeneous nucleation and transformations with inhomogeneous growth velocity	Mariana S. Lyrio; André L. M. Alves; Gabriella M. S. Sá; Harison S. Ventura; Wesley L. S. Assis; Paulo R. Rios.
2019	Generalizing Ellipsoidal Growth	Gabriella M. S. Sá; Mariana S. Lyrio; André L. M. Alves; Harison S. Ventura; Wesley L. S. Assis; Elena Villa; Paulo R. Rios.
2019	Microstructural Evolution of a Transformation in Which There Is an Exclusion Zone Around Each Nucleus	Paulo R. Rios; Harrison S. Ventura; André L. M. Alves; Wesley L. S. Assis; Elena Villa.
2020	Transformations with inhomogeneous nucleation and growth velocity	Mariana S. Lyrio; Gabriella M. S. Sá; Harison S. Ventura; Wesley L. S. Assis; Elena Villa; Paulo R. Rios.

2020	Computer simulation in 3D of a phase transformation nucleated by simple sequential inhibition process	Harison S. Ventura; Gabriella M. S. Sá; Aline C. L. Duarte; Wesley L. S. Assis; Paulo R. Rios.
2020	Analytical Modeling and Computer Simulation of the Transformation of Ellipsoids Nucleated on Random Parallel Planes	Gabriella M. S. Sá; Harison S. Ventura; Wesley L. S. Assis; Elena Villa; Paulo R. Rios.
2021	Computational modeling of a 3D matrix of duplex stainless steel and its ultimate strength in function of the sigma phase evolution	Ana G. C. Santos; Nathan F. Ignácio; Maise S. Fernandes; Diego M. Baía; Fernanda N. Moreira; Wesley L. S. Assis; Paulo R. Rios.
2021	A study on the effect of the number of clusters at the phase transformation kinetics	Nathan F. Ignácio; Maise S. Fernandes; Diego M. Baía; Ana G. C. Santos; Felipe S. Siqueira; Wesley L. S. Assis; Paulo R. Rios.

Como pode ser visto, todos os trabalhos que foram citados foram publicados pelo NMM. Podendo-se concluir que a EEIMVR é a grande geradora de pesquisas em relação ao uso do método do cone causal na simulação da cinética de transformação de fases mundialmente.

Capítulo 4

Metodologia

Para desenvolver o modelo analítico proposto nesta dissertação, foram necessários 3 momentos. No primeiro, utilizou-se o modelo computacional desenvolvido pelo NMM na linguagem de programação Fortran, sendo este compilado pelo Microsoft Visual Studio 2019® [3], para simular as seguintes nucleações: homogênea, contorno de grão, planos, cluster e gradiente de nucleação. Sendo que, as imagens das microestruturas em 3D foram geradas através do programa ParaView® [4].

Para a realizar as simulações foram utilizados os seguintes recursos: computador com Windows® 10, CPU AMD Ryzen® 7 3750H, GPU NVIDIA GeForce® GTX 1650, 16GB de memória RAM, SSD de 128GB e disco rígido de 1TB.

No segundo momento, foi utilizado o software de matemática dinâmica gratuito GeoGebra® [2], que combina geometria, álgebra e tabelas, para construir os gráficos das nucleações através dos pontos que foram gerados relativos a S_V , V_V , Caminho Microestrutural e Contiguidade, a fim de, compará-los e validá-los com os modelos analíticos propostos na cinética formal.

E, no terceiro momento, foram calculadas as derivadas analíticas e discretas das nucleações, visando compreender a relação entre o ponto onde as derivadas cortam o eixo horizontal e a disposição dos núcleos na cinética de nucleação de crescimento. Sendo que ao final deste processo foi feita a normalização do tempo dos gráficos da S_V e da V_V para que assim como no caso do caminho microestrutural, eles ficassem na escala entre [0,1].

4.1 Modelo Computacional

O código desenvolvido foi feito em programação estruturada, sendo dividido em 5 etapas. A Figura 4.1 representa o fluxograma esquemático.

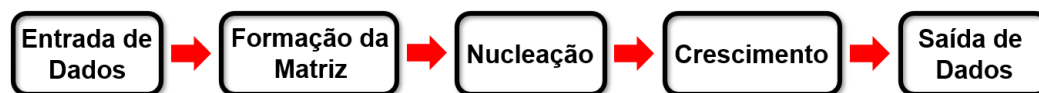


Figura 4.1: Fluxograma esquemático do código computacional

Fonte: Própria Autora

A primeira etapa do código consiste na entrada de dados, onde são definidas as condições iniciais da simulação, como: tamanho da matriz, quantidade de núcleos, tipo de nucleação, velocidade de crescimento, entre outros.

Para esse trabalho foram inseridos os seguintes dados:

- Matriz em três dimensões de 304^3 ;
- Quantidade inicial de núcleos igual a 4096, exceto para a nucleação em planos, onde foram utilizados 4100 núcleos, pois a matriz foi dividida em 10 planos, cada um contendo 410 núcleos;
- Velocidade de crescimento igual a 1.

O programa foi executado 5 vezes, sendo que em cada execução foi selecionado um tipo de nucleação (homogênea, contorno de grão, planos, cluster ou gradiente de nucleação).

A segunda etapa consiste na formação do domínio computacional, ou seja, a matriz inicial na qual ocorre a transformação de fases é formada, e, são distribuídos os pontos onde serão alocados os núcleos iniciais.

A terceira etapa é onde ocorre o processo de nucleação. Como a nucleação se deu por saturação de sítios, os núcleos surgiram no mesmo instante de tempo do início da reação.

Na quarta etapa, após o surgimento dos núcleos, inicia-se o crescimento pelo método do cone causal, que foi apresentado na seção 2.4.2.

Na quinta e última etapa, o programa gera na saída de dados, arquivos no formato .dat que contém informações a respeito do tempo de reação, da fração volumétrica

transformada, da área interfacial por unidade de volume, da velocidade de crescimento de cada fase, da contiguidade, do caminho microestrutural, além de outros dados que são utilizados para a visualização 3D das microestruturas e sua evolução.

4.2 Microestruturas 3D

Devido a pandemia de Covid 19 que estava ocorrendo na época da realização deste trabalho e ao fato dos mestrandos estarem realizando os estudos em seus computadores de uso pessoal, a autora deste trabalho junto com a aluna Laís Longo de Moraes Teixeira, rodaram as simulações em conjunto, a fim de, não sobrecarregar os computadores de ambas, pois as simulações demandavam uma grande quantidade de processamento e horas. Dito isto, as figuras tridimensionais foram feitas e cedidas por ela, uma vez que ambas possuíam os mesmos dados.

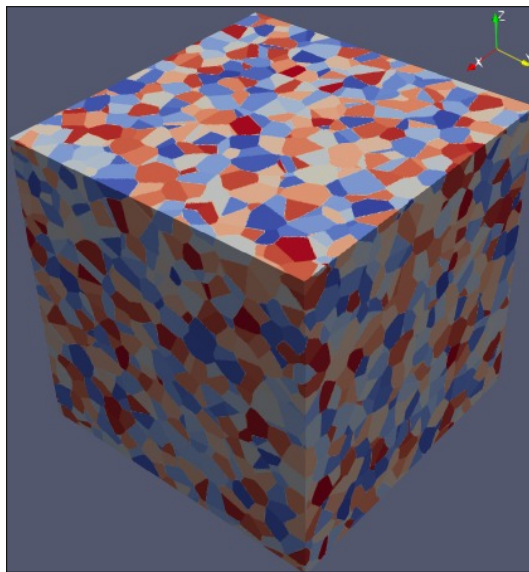


Figura 4.2: Microestrutura 3D da Nucleação Homogênea

Fonte: TEIXEIRA [40]

As imagens foram geradas através do programa ParaView®[®], e como pode ser visto nas Figuras 4.2 e 4.3, elas estão de acordo com a teoria apresentada na subseção 2.3. Sendo possível ver com clareza qual tipo de nucleação está correndo nas Figuras 4.3a, 4.3c e 4.3d.

Uma exceção são as características semelhantes entre as microestruturas da nucleação aleatória (Figura 4.2) e da nucleação nos contornos dos grãos (Figura 4.3b), mas, como

foi explicado na subseção 2.3.2, devido ao fato delas possuírem os mesmos parâmetros de nucleação e crescimento e a quantidade de núcleos iniciais não ser tão elevada, a nucleação nos contornos dos grãos tende a apresentar as mesmas características fenomenológicas do modelo JMAK.

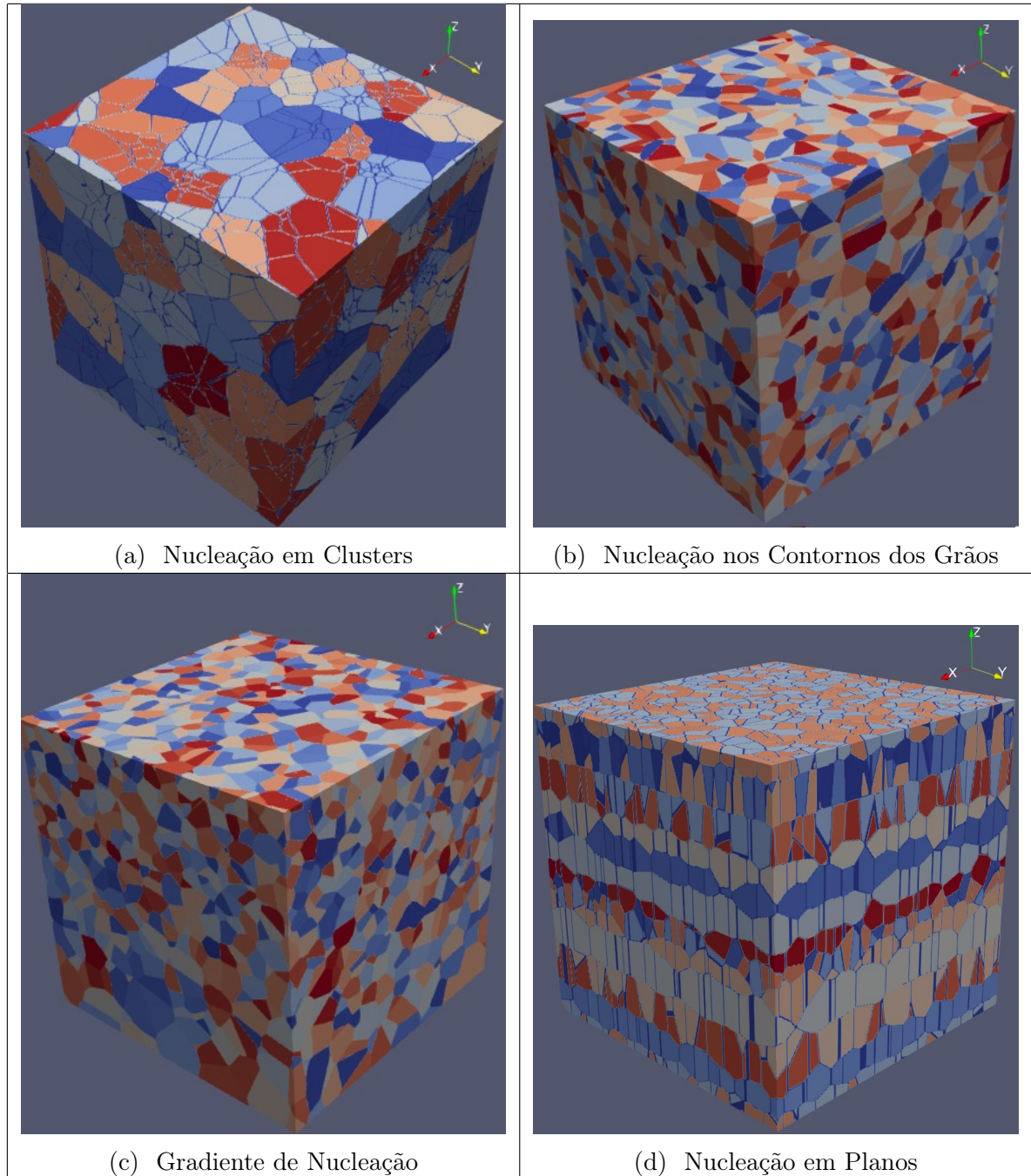


Figura 4.3: Microestruturas 3D

Fonte: TEIXEIRA [40]

4.3 Gráficos das Simulações

Os arquivos gerados ao final da simulação foram abertos através do bloco de notas do computador. Os dados dentro deles estavam dispostos da forma que pode ser vista na Tabela 4.1.

Tempo	$V_V(t)$	Tempo	$V_V(t)$
1	1.0199874E-03	16	0.9175469
2	4.7988100E-03	17	0.9501438
3	1.7773537E-02	18	0.9720343
4	3.6775999E-02	19	0.9850169
5	7.2328627E-02	20	0.9924933
6	0.1260858	21	0.9966396
7	0.1866626	22	0.9984971
8	0.2643009	23	0.9994044
9	0.3602657	24	0.9997708
10	0.4546188	25	0.9999133
11	0.5555483	26	0.9999734
12	0.6469513	27	0.9999940
13	0.7371236	28	0.9999996
14	0.8133214	29	1.000000
15	0.8730237		

Tabela 4.1: Valores obtidos no arquivo da V_V da simulação da Nucleação Homogênea

Para construir o gráfico no GeoGebra, primeiramente clicou-se no menu Exibir e depois em Planilha. Os dados oriundos dos arquivos obtidos do final da simulação, como por exemplo, os da Tabela 4.1, foram copiados e colados na planilha. Depois, eles foram selecionados, foi escolhida a opção Lista na barra de ferramentas, e em seguida Lista de Pontos. O exemplo de um dos gráficos que foram gerados ao final desses passos pode ser visto na Figura 4.4.

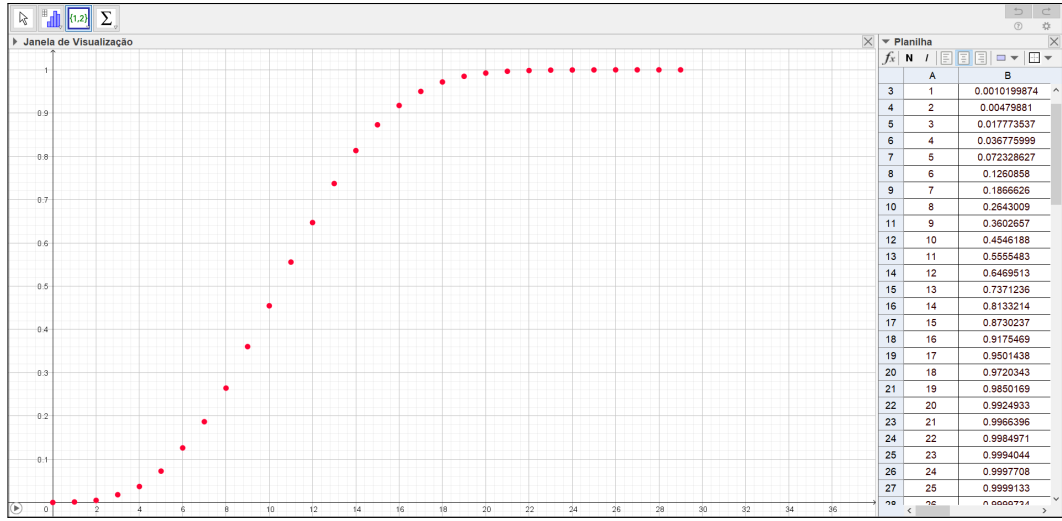


Figura 4.4: Gráfico da simulação da V_V da Nucleação Homogênea

Fonte: Própria Autora

Pelo fato da contiguidade não possuir um modelo matematicamente exato, serão mostradas apenas as formas que foram obtidas através da simulação.

Os gráficos gerados a partir dos dados das simulações da V_V , do S_V e do Caminho Microestrutural, em cada tipo de nucleação, foram comparados com os gráficos das equações: (4.1), (4.2) e (4.3) respectivamente.

$$V_V(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi N_V G^3 t^3}{3}\right) \quad (4.1)$$

$$S_V(t) = 4\pi N_V G^2 t^2 \exp\left(-\frac{4\pi N_V G^3 t^3}{3}\right) \quad (4.2)$$

$$S_V(t, x) = (36\pi N_V)^{\frac{1}{3}} \left(\ln\left(\frac{1}{1 - V_V(t, x)}\right) \right)^{\frac{2}{3}} (1 - V_V(t, x)) \quad (4.3)$$

Uma observação a ser feita, é que embora o volume de uma forma geométrica simulada através do método do cone causal possa ser aproximado ao volume da mesma forma geométrica descrita analiticamente, o mesmo não pode ser feito com a área interfacial.

De acordo com Alves [5], como a matriz da simulação é constituída por um conjunto de células cúbicas, esse fato faz com que a forma geométrica simulada seja uma superfície irregular, fazendo com que ela apresente uma área superficial maior que a área superficial de uma forma geométrica analítica.

Então, para compensar a diferença entre as áreas interfaciais simuladas e as analíticas, deve-se considerar o fator de correção $C = 1.5$. Ou seja, tanto a equação da área superficial, equação (4.2), quanto a do caminho microestrutural, equação (4.3), devem ser multiplicadas por 1.5.

O valor do N_V foi obtido através da divisão entre o número de núcleos, pelo tamanho da malha $\left(\frac{4096}{304^3}\right)$ (no caso da nucleação em planos deve ser considerado $N_V = \left(\frac{4100}{304^3}\right)$) e a velocidade de transformação, G , é de 1.

4.3.1 Fração Volumétrica

Na nucleação homogênea, Figura 4.5a, os pontos da simulação e o gráfico da equação (4.1) possuem uma ótima concordância, visto que, todos os pontos ficaram exatamente sobre a linha.

Na nucleação nos contornos dos grãos, Figura 4.5c, no gradiente de nucleação, Figura 4.5d, e na nucleação em planos, Figura 4.5e, os pontos ficaram próximos ao do gráfico da equação (4.1), porém cada um possui uma curvatura diferente. Já a nucleação em clusters, Figura 4.5b, foi a única que apresentou a curva bem mais distante da do gráfico da equação analítica.

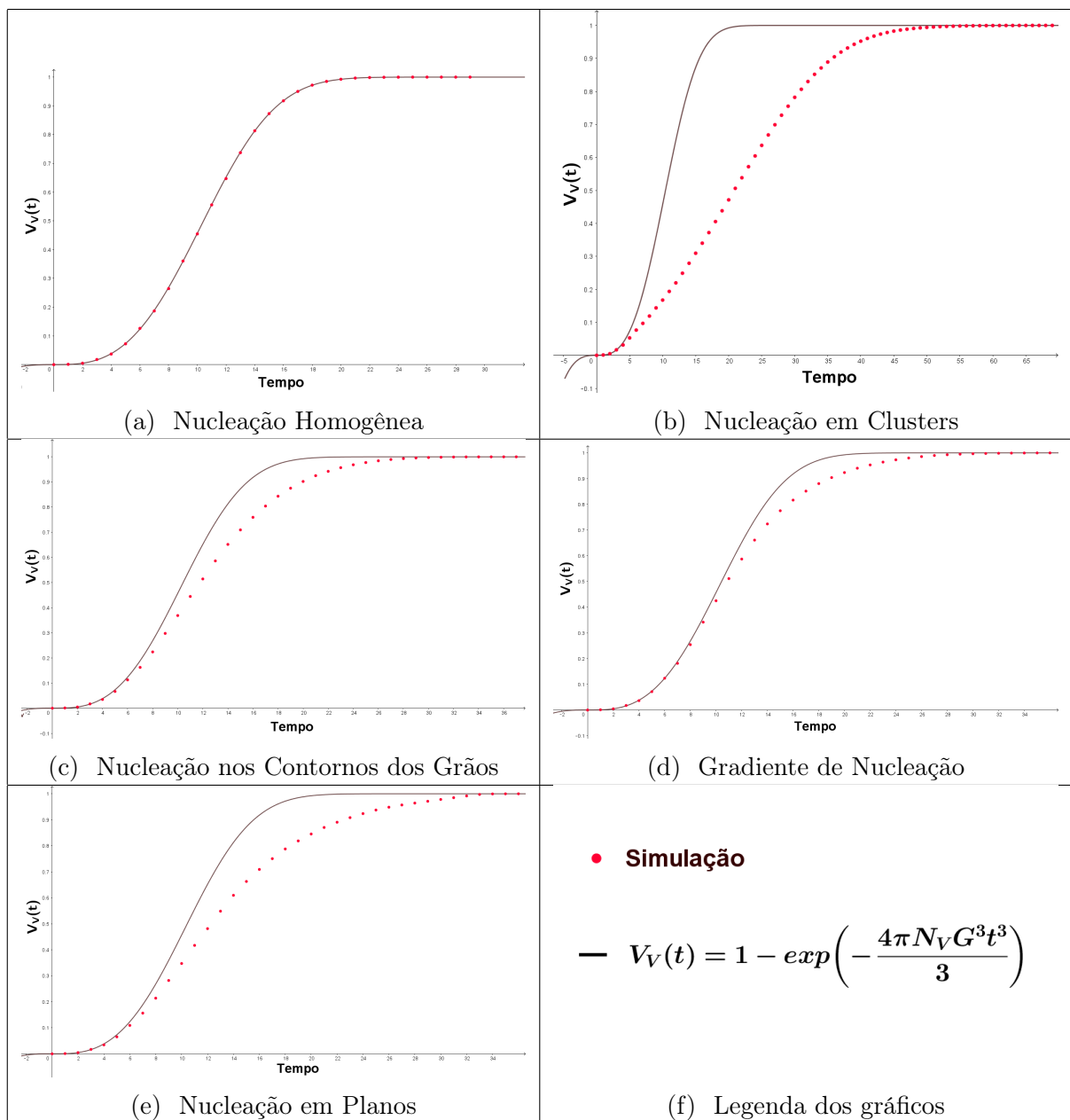


Figura 4.5: Gráficos da Fração Volumétrica

Fonte: Própria Autora

4.3.2 Área superficial por unidade de volume

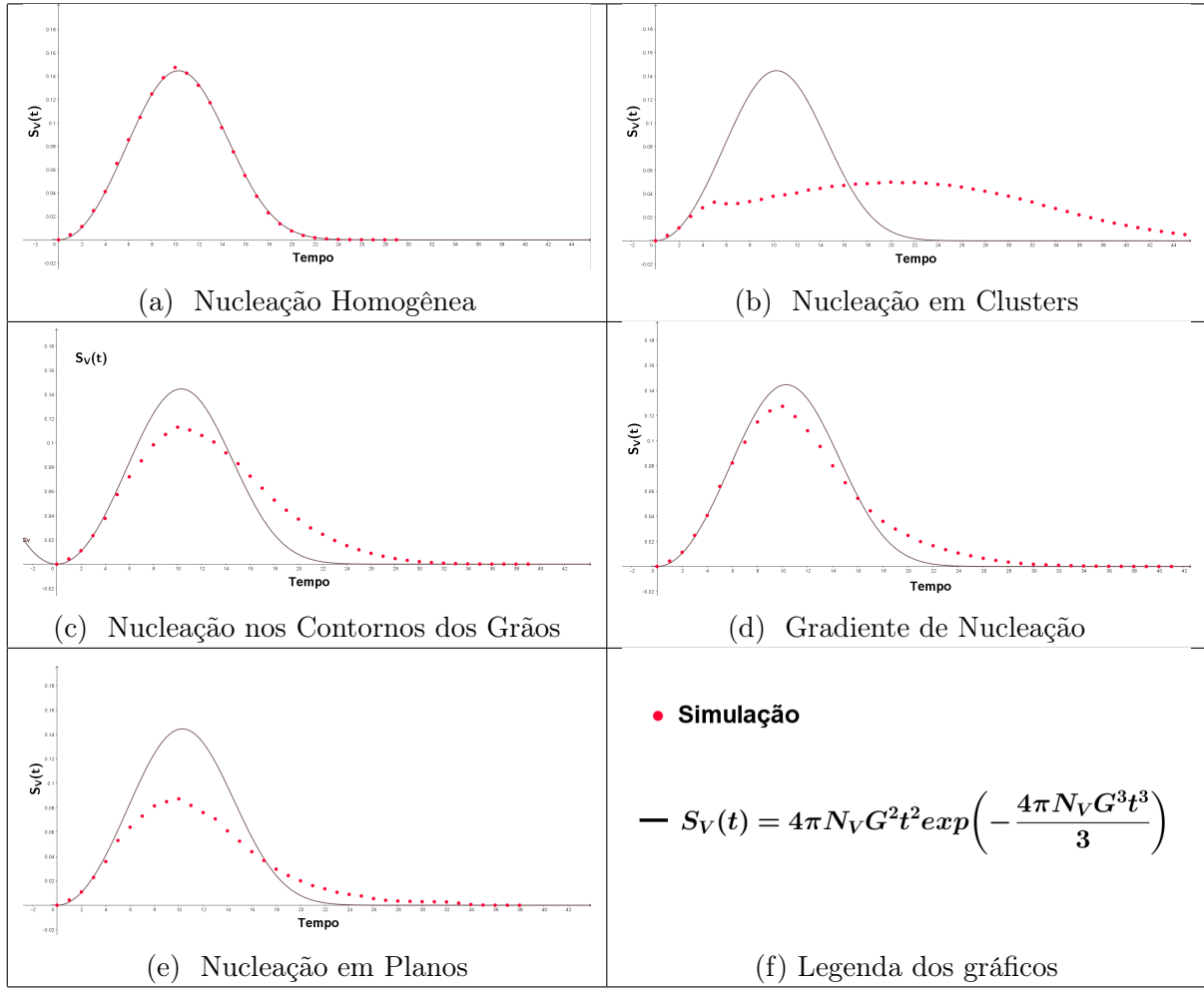


Figura 4.6: Gráficos da Área superficial por unidade de volume

Fonte: Própria Autora

Na nucleação homogênea, Figura 4.6a, os pontos da simulação e o gráfico da equação (4.2) possuem uma ótima concordância.

Na nucleação nos contornos dos grãos, Figura 4.6c, no gradiente de nucleação, Figura 4.6d, e na nucleação em planos, Figura 4.6e, os pontos assumiram formas mais baixas e prolongadas do que a do gráfico da equação (4.2). Já a nucleação em clusters, Figura 4.6b, ela possui o gráfico mais diferente entre todas e é possível ver os dois processos que ocorrem, que é o intra-cluster impingement e o inter-cluster impingement, através das duas curvas que o gráfico faz.

4.3.3 Caminho Microestrutural

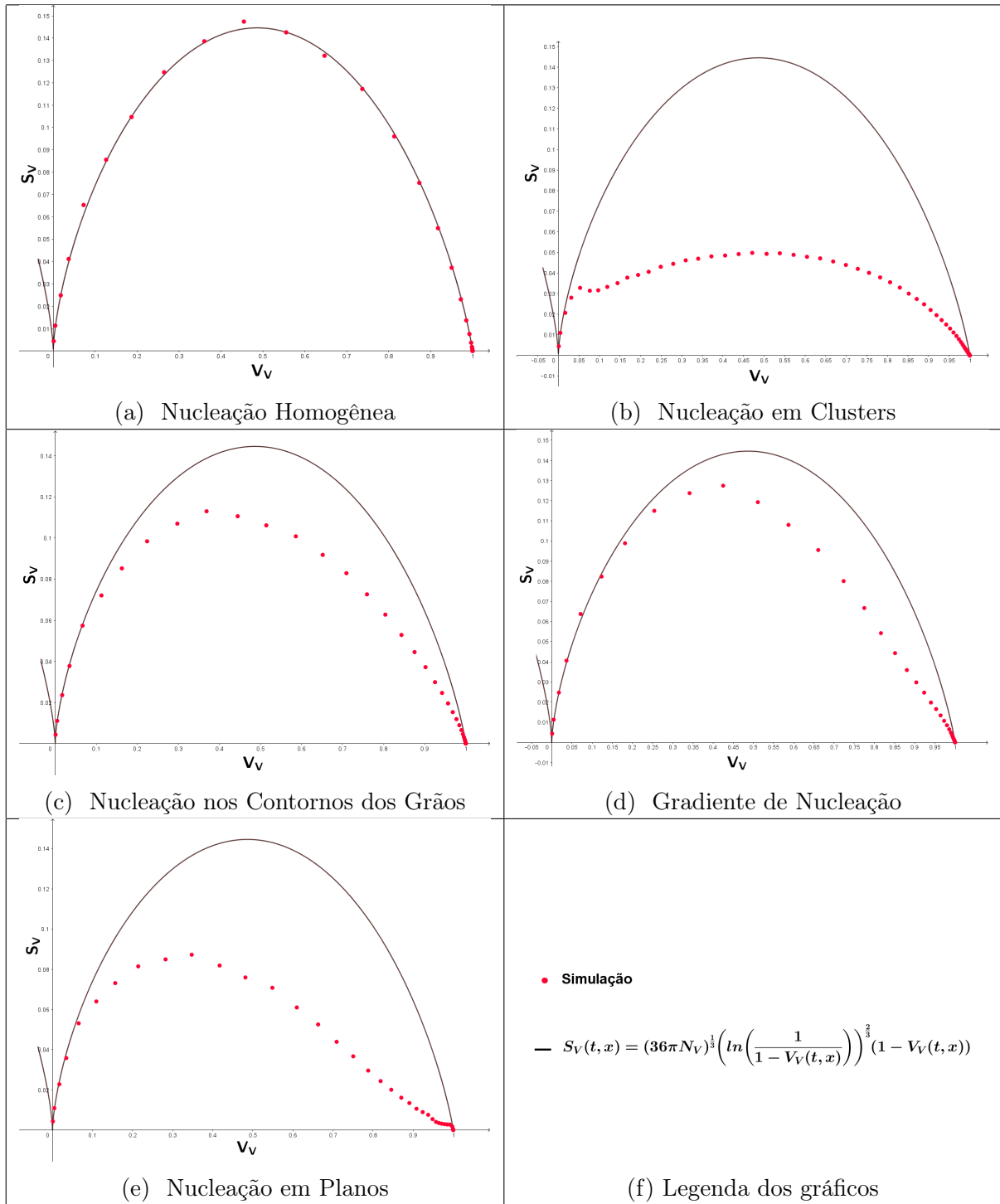


Figura 4.7: Gráficos do Caminho Microestrutural

Fonte: Própria Autora

Assim como nos casos anteriores, na nucleação homogênea, Figura 4.7a, os pontos da simulação e o gráfico da equação (4.3) possuem uma ótima concordância.

Na nucleação nos contornos dos grãos, Figura 4.7c, no gradiente de nucleação, Figura 4.7d, e na nucleação em planos, Figura 4.7e, os pontos assumiram formas mais baixas e levemente inclinadas para a esquerda. Já na nucleação em clusters, Figura 4.7b, o gráfico se assemelha ao da S_V e também é possível ver os dois processos que ocorrem, que é o intra-cluster impingement e o inter-cluster impingement, através das duas curvas que o gráfico faz.

E, um fato interessante de ser observado, é que apenas na nucleação homogênea que o vértice da curva ficou acima de 0.14 no eixo vertical, em todos os demais tipos de nucleação eles ficaram abaixo.

4.3.4 Contiguidade

A Nucleação Homogênea, Figura 4.8a, é a única que possui o gráfico levemente curvado para baixo, e sua forma é quase que de uma reta fazendo 45° com os eixos.

No caso da nucleação em clusters, Figura 4.8b, a contiguidade apresentou um grande desvio para cima, se assemelhando em nada as demais.

Na nucleação nos contornos dos grãos, Figura 4.8c, o gráfico ficou levemente curvado para cima, se assemelhando também a uma reta fazendo um ângulo de 45° com os eixos.

No gradiente de nucleação, Figura 4.8d, o gráfico começou diferente dos demais, ficando paralelo ao eixo vertical e depois tomando uma forma semelhante ao da nucleação nos contornos, levemente curvada para cima.

Na nucleação em planos, Figura 4.8e, o gráfico ficou bem curvado para cima, se assemelhando a $1/4$ de círculo.

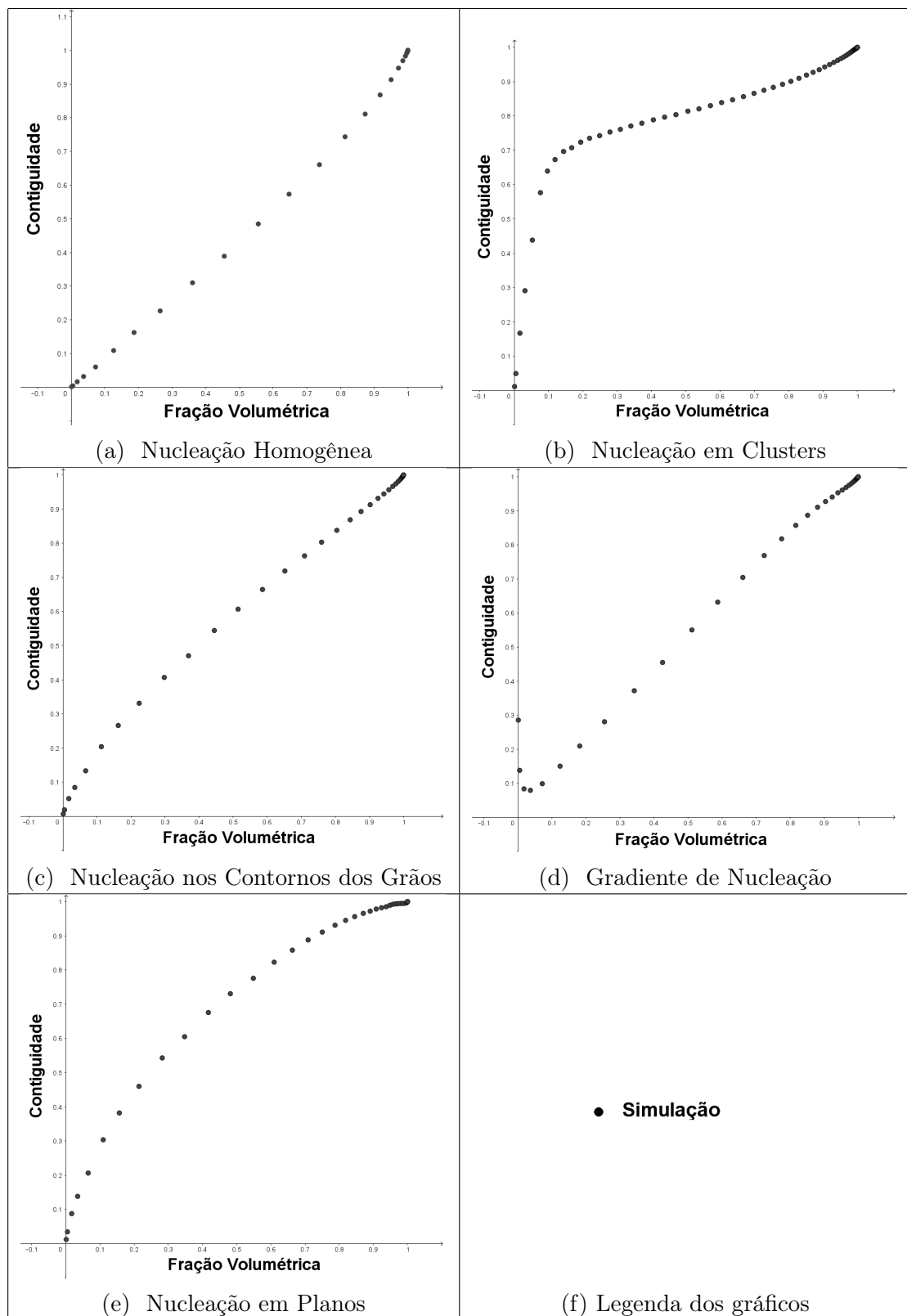


Figura 4.8: Gráficos da Contiguidade

Fonte: Própria Autora

4.4 Derivadas

Após os gráficos serem feitos, iniciou-se a terceira etapa do trabalho, que foi a de calcular as derivadas discretas das simulações e as derivadas analíticas das equações.

4.4.1 Derivada Discreta

Para calcular as derivadas discretas, foi utilizado o método das diferenças finitas

No Método das Diferenças Finitas o domínio de um problema contínuo é substituído por uma série de pontos discretos. Fazendo com que as soluções obtidas, através desse método, sejam sempre discretas.

A primeira etapa da aplicação do método, consiste em definir o domínio discreto onde a solução é buscada. No caso deste trabalho os pontos utilizados foram os gerados pela simulação.

Em seguida, são buscadas equações algébricas que aproximem a solução em cada ponto. Esta aproximação pode ser realizada de diferentes formas, dependendo da precisão desejada e da natureza do problema. Porém, a origem destas aproximações é sempre uma aproximação por série de Taylor em torno de cada ponto, como será discutido a seguir.

4.4.1.1 Diferenças Finitas - Aproximação para Frente (Foward)

Para apresentar o processo de discretização da derivada de uma função contínua $y(x)$ em um intervalo $0 \leq x \leq L$, foi considerado um domínio discreto como o apresentado na Figura 4.9, onde o domínio físico contínuo é dividido em $N + 1$ pontos.

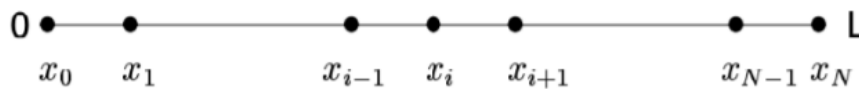


Figura 4.9: Domínio Discreto

Fonte: FONTANA [21]

Como se deseja aproximar o valor em x_{i+1} com base no valor em x_i , ou seja, deseja-se aproximar $y(x_{i+1}) = y_{i+1}$ com base em $y(x_i) = y_i$, a expansão em série de Taylor pode ser expressa como:

$$y_{i+1} = y_i + (x_{i+1} - x_i) \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_i} + \frac{(x_{i+1} - x_i)^2}{2!} \left. \frac{d^2y}{dx^2} \right|_{x=x_i} + \frac{(x_{i+1} - x_i)^3}{3!} \left. \frac{d^3y}{dx^3} \right|_{x=x_i} + \dots$$

Considerando que $(x_{i+1} - x_i)$ seja relativamente pequeno, os termos de alta ordem proporcionais a $(x_{i+1} - x_i)^2, (x_{i+1} - x_i)^3, \dots$ podem ser desprezados. Assim, a derivada primeira da função $y(x)$ no ponto x_i pode ser aproximada como:

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_i} = \frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i}$$

Definindo $\Delta x = x_{i+1} - x_i$, a expressão pode ser dada por:

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_i} = \frac{y_{i+1} - y_i}{\Delta x}$$

Esta expressão é conhecida como aproximação por diferenças finitas para frente (ou método de diferenças finitas para frente), pois utiliza o valor da função em um ponto a frente x_{i+1} para estimar o valor da derivada em um ponto anterior x_i .

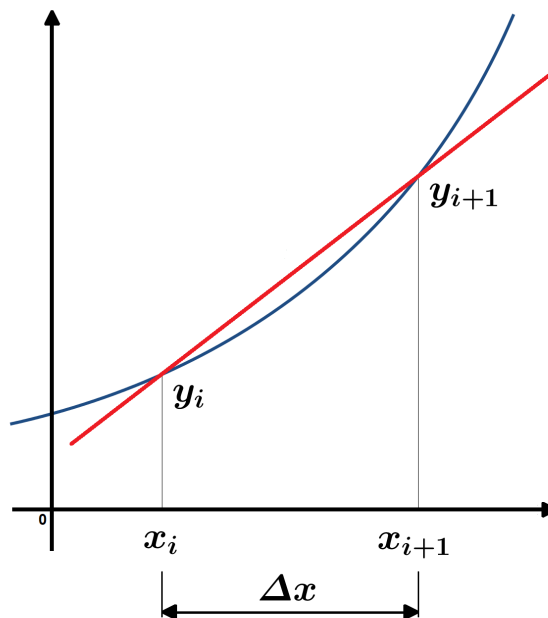


Figura 4.10: Representação visual do conceito de derivada

Fonte: Própria Autora

Fazendo o limite de Δx tendendo a zero:

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_i} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{y_{i+1} - y_i}{\Delta x} \quad (4.4)$$

Obtém-se a própria definição da derivada em um ponto.

A equação (4.4) foi utilizada para calcular as derivadas discretas dos pontos da simulação da V_V , da S_V e do caminho microestrutural.

4.4.2 Derivada Analítica

As derivadas analíticas aqui presentes foram desenvolvidas manualmente e foram comparadas e testadas com as obtidas através do software GeoGebra, a fim de conferir a exatidão dos resultados.

4.4.2.1 Derivada Analítica da Fração Volumétrica

Para calcular a segunda derivada da equação $V_V(t) = 1 - \exp\left(\frac{-4\pi N_V G^3 t^3}{3}\right)$, primeiramente, considerou-se $K_V = \frac{4}{3}\pi$, obtendo a equação (4.5).

$$V_V(t) = 1 - \exp(-K_V N_V G^3 t^3) \quad (4.5)$$

Derivando:

$$\begin{aligned} V_V'(t) &= -\exp(-K_V N_V G^3 t^3)(-K_V N_V G^3(3t^2)) \\ V_V'(t) &= 3K_V N_V G^3 t^2 \exp(-K_V N_V G^3 t^3) \\ V_V''(t) &= 3K_V N_V G^3(2t) \exp(-K_V N_V G^3 t^3) + \\ &\quad + 3K_V N_V G^3 t^2 \exp(-K_V N_V G^3 t^3)(-K_V N_V G^3(3t^2)) \\ V_V''(t) &= 6K_V N_V G^3(t) \exp(-K_V N_V G^3 t^3) - 9K_V^2 N_V^2 G^6 t^4 \exp(-K_V N_V G^3 t^3) \end{aligned}$$

Logo, a segunda derivada da equação (4.5), é a Equação (4.6).

$$V_V''(t) = 6K_V N_V G^3(t) \exp(-K_V N_V G^3 t^3) - 9K_V^2 N_V^2 G^6 t^4 \exp(-K_V N_V G^3 t^3) \quad (4.6)$$

4.4.2.2 Derivada Analítica da Área superficial por unidade de volume

Para calcular a primeira derivada da equação $S_V(t) = 4\pi N_V G^2 t^2 \exp\left(\frac{-4\pi N_V G^3 t^3}{3}\right)$, considerou-se que $K_V = \frac{4}{3}\pi$, ou seja, $K_V = \frac{4}{3}\pi \rightarrow 3K_V = 4\pi$, logo:

$$S_V(t) = 3K_V N_V G^2 t^2 \exp(-K_V N_V G^3 t^3) \quad (4.7)$$

Derivando:

$$\begin{aligned} S'_V(t) &= 3K_V N_V G^2 (2t) \exp(-K_V N_V G^3 t^3) + \\ &\quad + 3K_V N_V G^2 t^2 \exp(-K_V N_V G^3 t^3) (-K_V N_V G^3 (3t^2)) \\ S'_V(t) &= 6K_V N_V G^2 (t) \exp(-K_V N_V G^3 t^3) - 9K_V^2 N_V^2 G^5 t^4 \exp(-K_V N_V G^3 t^3) \end{aligned}$$

Levando em consideração que é necessário acrescentar o fator de correção $C = 1.5$, a equação (4.8) é a derivada da equação (4.7)

$$S'_V(t) = 1.5(6K_V N_V G^2 (t) \exp(-K_V N_V G^3 t^3) - 9K_V^2 N_V^2 G^5 t^4 \exp(-K_V N_V G^3 t^3)) \quad (4.8)$$

4.4.2.3 Derivada Analítica do Caminho Microestrutural

Para calcular a primeira derivada da equação:

$$S_V(t, x) = (36\pi N_V)^{\frac{1}{3}} \left(\ln \left(\frac{1}{1 - V_V(t, x)} \right) \right)^{\frac{2}{3}} (1 - V_V(t, x)) \quad (4.9)$$

Primeiramente a variável $V_V(t, x)$ foi substituída pela letra v , como pode ser visto na equação (4.10).

$$S_V(v) = (36\pi N_V)^{\frac{1}{3}} \left(\ln \left(\frac{1}{1 - v} \right) \right)^{\frac{2}{3}} (1 - v) \quad (4.10)$$

Derivando:

$$\begin{aligned}
S'_V(v) &= (36\pi N_V)^{\frac{1}{3}} * \\
&\quad * \left(\frac{2}{3} \left(\ln \left(\frac{1}{1-v} \right) \right)^{\frac{-1}{3}} \left(\frac{1}{\frac{1}{1-v}} \right) ((-1) * (1-v)^{-2} * (-1)) (1-v) + \left(\ln \left(\frac{1}{1-v} \right) \right)^{\frac{2}{3}} * (-1) \right) \\
S'_V(v) &= (36\pi N_V)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{2}{3} \left(\ln \left(\frac{1}{1-v} \right) \right)^{\frac{-1}{3}} \left(\frac{1}{\frac{(1-v)^2}{1-v}} \right) (1-v) - \left(\ln \left(\frac{1}{1-v} \right) \right)^{\frac{2}{3}} \right) \\
S'_V(v) &= (36\pi N_V)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{2}{3} \left(\ln \left(\frac{1}{1-v} \right) \right)^{\frac{-1}{3}} - \left(\ln \left(\frac{1}{1-v} \right) \right)^{\frac{2}{3}} \right)
\end{aligned}$$

Multiplicando pelo fator de correção $C = 1.5$, tem-se:

$$S'_V(v) = 1.5 \left((36\pi N_V)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{2}{3} \left(\ln \left(\frac{1}{1-v} \right) \right)^{\frac{-1}{3}} - \left(\ln \left(\frac{1}{1-v} \right) \right)^{\frac{2}{3}} \right) \right) \quad (4.11)$$

Fazendo com que a equação (4.11) seja a derivada da equação (4.10)

4.4.3 Gráficos das Derivadas

Para os gráficos que são mostrados nesta subseção, apenas os da nucleação homogênea foram comparados os pontos das derivadas discretas com os gráficos das derivadas das equações, visto que, como foi mostrado anteriormente, as demais nucleações possuem curvas diferentes das equações analíticas.

4.4.3.1 Derivadas da Fração Volumétrica

Como pode ser visto na Figura 4.11a, na nucleação homogênea foi feita a comparação entre os pontos da derivada discreta e os gráficos das derivadas analíticas, onde nota-se que eles possuem uma ótima concordância.

No caso da nucleação nos contornos, do gradiente de nucleação e da nucleação em planos, percebe-se que elas são bem semelhantes.

Na primeira derivada discreta da nucleação em clusters, Figura 4.11b, é possível ver o intra-cluster impingement e o inter-cluster impingement, através das duas curvas no gráfico que fazem com que ocorra dois pontos de interseção entre o gráfico da segunda derivada e o eixo horizontal.

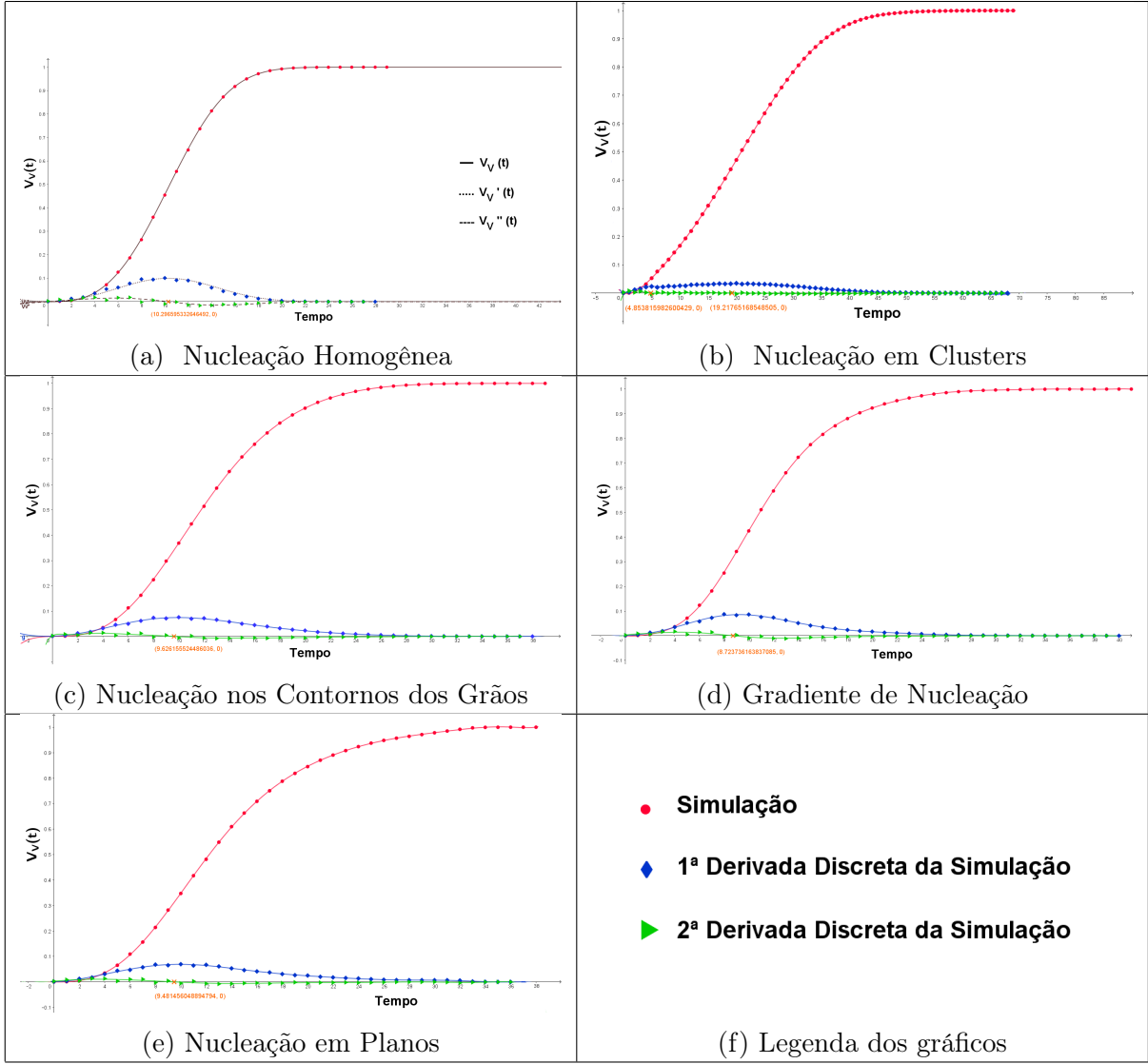


Figura 4.11: Gráficos das Derivadas da Fração Volumétrica

Fonte: Própria Autora

A Tabela 4.2 mostra que cada nucleação possui um ponto de interseção diferente:

Tipo de Nucleação	Pontos
Homogênea	(10.296,0)
Gradiente de Nucleação	(8.724,0)
Planos	(9.481,0)
Cluster	(4.854,0)
	(19.218,0)
Contorno	(9.626,0)

Tabela 4.2: Pontos da segunda derivada da Fração Volumétrica

4.4.3.2 Derivadas da Área superficial por unidade de volume

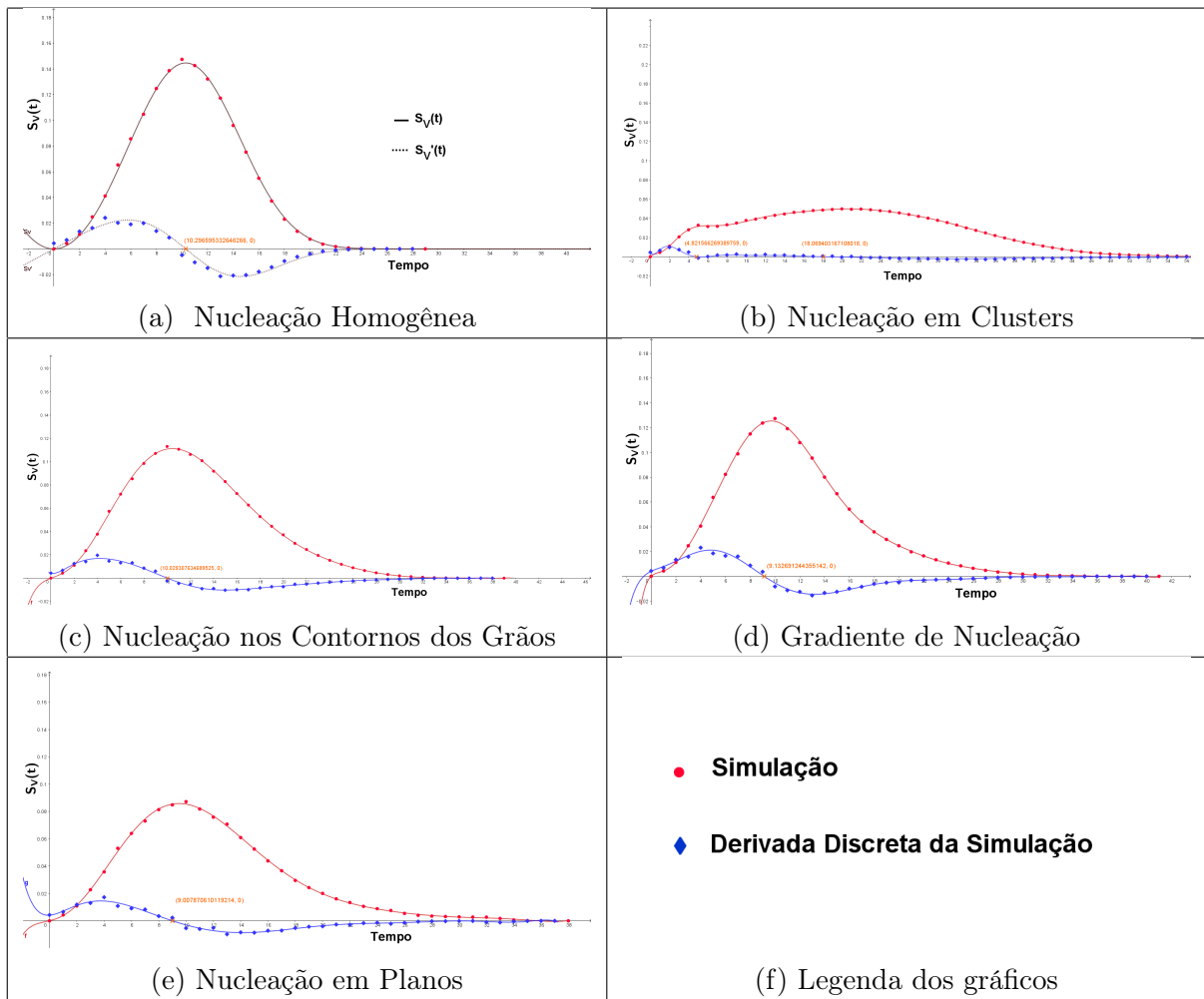


Figura 4.12: Gráficos das Derivadas da Área superficial por unidade de volume

Fonte: Própria Autora

Na nucleação homogênea, Figura 4.12a, os pontos da derivada discreta e o gráfico da derivada analítica possuem uma ótima concordância.

Na nucleação em cluster, Figura 4.12b, como o gráfico possui duas curvas, isso faz com que ocorra dois pontos de interseção entre a primeira derivada e o eixo horizontal.

Os gráficos das demais nucleações são um tanto quanto semelhantes entre si, e, cada uma delas possui um ponto de interseção diferente, como pode ser visto na Tabela 4.3.

Tipo de Nucleação	Pontos
Homogênea	(10.296,0)
Gradiente de Nucleação	(9.133,0)
Planos	(9.008,0)
Cluster	(4.821,0)
	(18.069,0)
Contorno	(10.029,0)

Tabela 4.3: Pontos da primeira derivada da Área superficial por unidade de volume

4.4.3.3 Derivadas do Caminho Microestrutural

Assim como nos casos anteriores, na nucleação homogênea, Figura 4.13a, os pontos da derivada discreta e o gráfico da derivada analítica possuem uma ótima concordância.

Na nucleação em cluster, Figura 4.13b, como o gráfico possui duas curvas, isso faz com que ocorra dois pontos de interseção entre a primeira derivada e o eixo horizontal.

E, cada uma das nucleações possui um ponto de interseção diferente, como pode ser visto na Tabela 4.4.

Tipo de Nucleação	Pontos
Homogênea	(0.486,0)
Gradiente de Nucleação	(0.398,0)
Planos	(0.317,0)
Cluster	(0.073,0)
	(0.482,0)
Contorno	(0.384,0)

Tabela 4.4: Pontos da primeira derivada do Caminho Microestrutural

Pode-se observar que entre as nucleações que possuem apenas um ponto de interseção, a nucleação homogênea é a única na qual o ponto fica próximo do valor de 0.5, as demais ficam todas abaixo de 0.4. E, na nucleação em cluster, embora um dos pontos esteja próximo de 0.5, ela é a única que possui dois pontos.

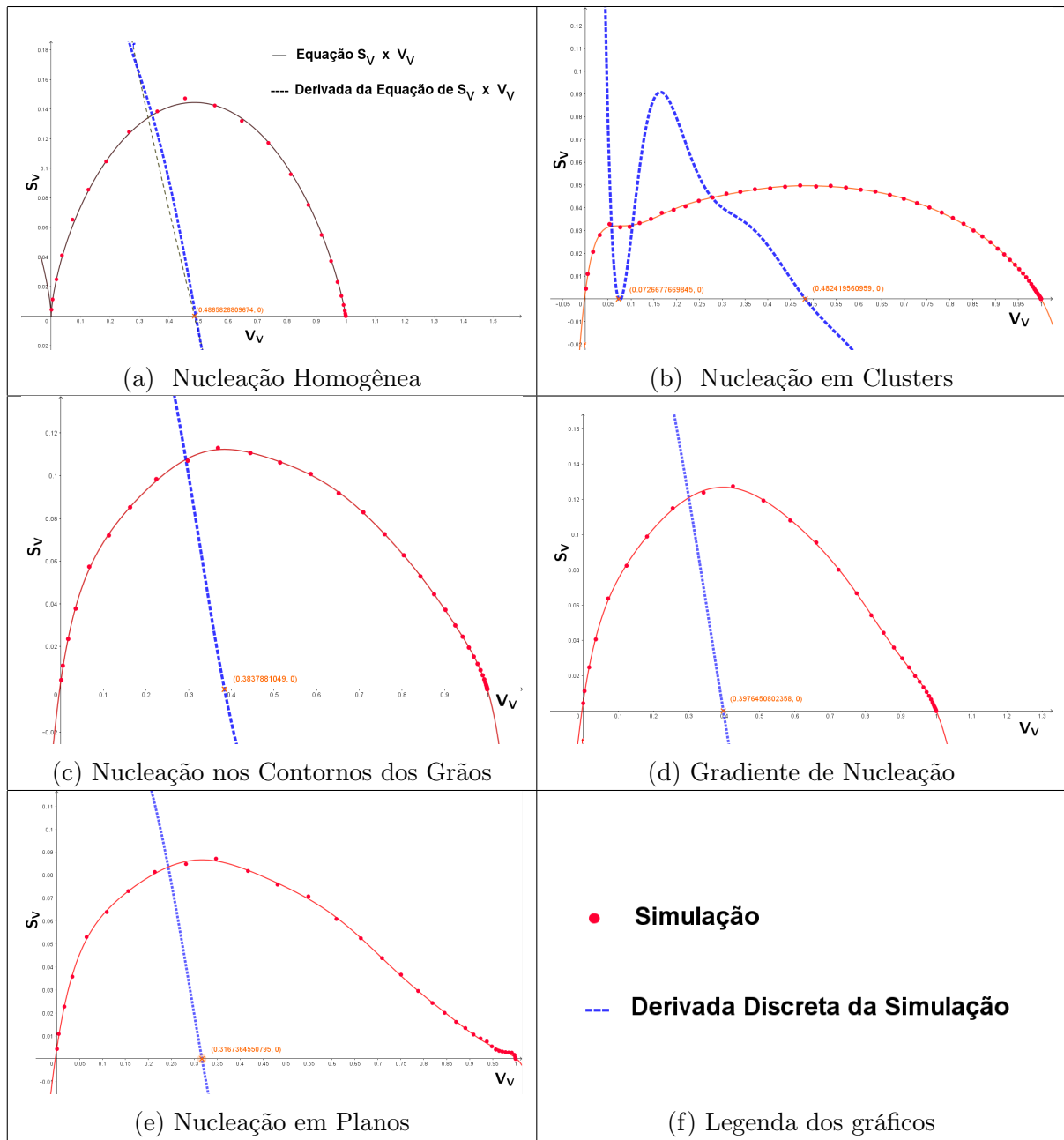


Figura 4.13: Gráficos das Derivadas do Caminho Microestrutural

Fonte: Própria Autora

4.5 Normalização do tempo

Diferente do caso do caminho microestrutural no qual os gráficos ficam limitados no eixo horizontal ao intervalo $[0,1]$, a fração volumétrica e a área superficial variam o tempo¹ entre 29 e 70, como pode ser visto nas Figuras 4.14 e 4.15.

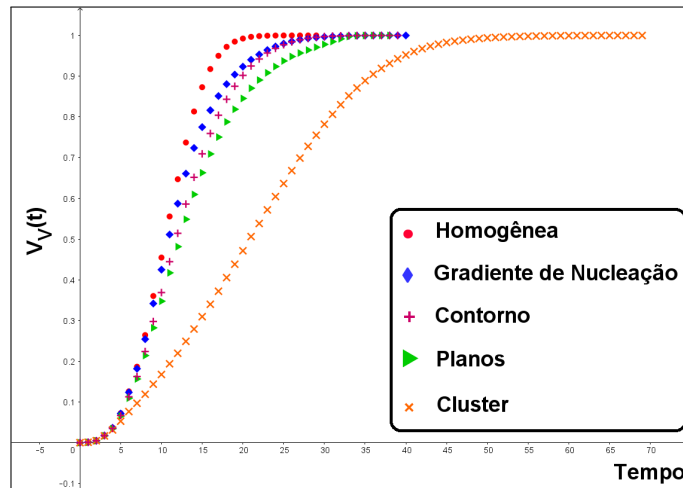


Figura 4.14: Comparativo dos gráficos da Fração Volumétrica

Fonte: Própria Autora

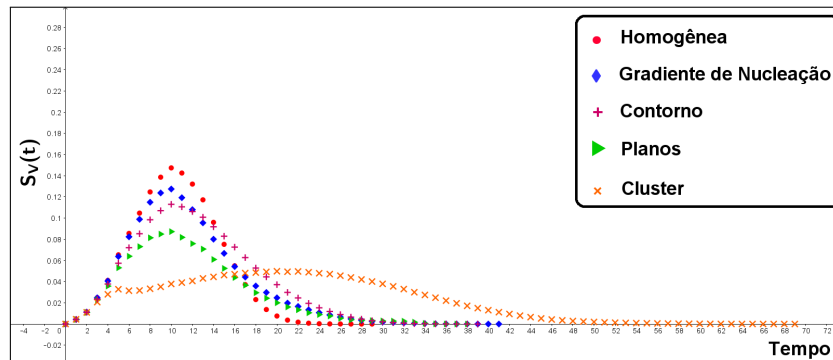


Figura 4.15: Comparativo dos gráficos da área superficial por unidade de volume

Fonte: Própria Autora

Em decorrência disso, os valores das derivadas não seguiam um padrão, fazendo com que em cada tipo de nucleação o ponto de interseção estivesse em uma escala diferente. Para resolver essa questão, optou-se por normalizar o tempo, a fim de que todos os gráficos possuissem o mesmo intervalo no eixo horizontal.

¹O tempo na simulação é considerado uma grandeza adimensional, ou seja, ele é expresso apenas por seu valor numérico, tendo como unidade o número 1.

A normalização tem como objetivo mudar os valores em um conjunto de dados, visando usar uma escala comum, sem distorcer as diferenças nos intervalos de valores, nem perder informações.

Por exemplo, se um conjunto de dados possui valores variando entre $[0,1]$ e outro conjunto possui valores variando entre $[10.000,100.000]$, a diferença na escala dos números causa problemas ao tentar combinar os valores durante a modelagem. Em vista disso, a normalização evita esses acontecimentos, criando novos valores que mantêm a distribuição geral e as proporções dos dados de origem.

Para redimensionar os intervalos de tempo, foi utilizado o normalizador de mínimo e máximo, que redimensiona linearmente cada recurso no intervalo $[0,1]$ através da equação (4.12).

$$z = \frac{x - \min(x)}{\max(x) - \min(x)} \quad (4.12)$$

Um exemplo de normalização de um tempo de 15 minutos pode ser visto na Tabela 4.5.

Tempo	Tempo Normalizado
1	$z = \frac{1-1}{15-1} = 0$
2	$z = \frac{2-1}{15-1} = 0.07$
3	$z = \frac{3-1}{15-1} = 0.14$
4	$z = \frac{4-1}{15-1} = 0.21$
5	$z = \frac{5-1}{15-1} = 0.29$
6	$z = \frac{6-1}{15-1} = 0.36$
7	$z = \frac{7-1}{15-1} = 0.43$
8	$z = \frac{8-1}{15-1} = 0.50$
9	$z = \frac{9-1}{15-1} = 0.57$
10	$z = \frac{10-1}{15-1} = 0.64$
11	$z = \frac{11-1}{15-1} = 0.71$
12	$z = \frac{12-1}{15-1} = 0.79$
13	$z = \frac{13-1}{15-1} = 0.86$
14	$z = \frac{14-1}{15-1} = 0.93$
15	$z = \frac{15-1}{15-1} = 1.00$

Tabela 4.5: Normalização de um tempo de 15 min

4.5.1 Gráficos da Fração Volumétrica com o tempo normalizado

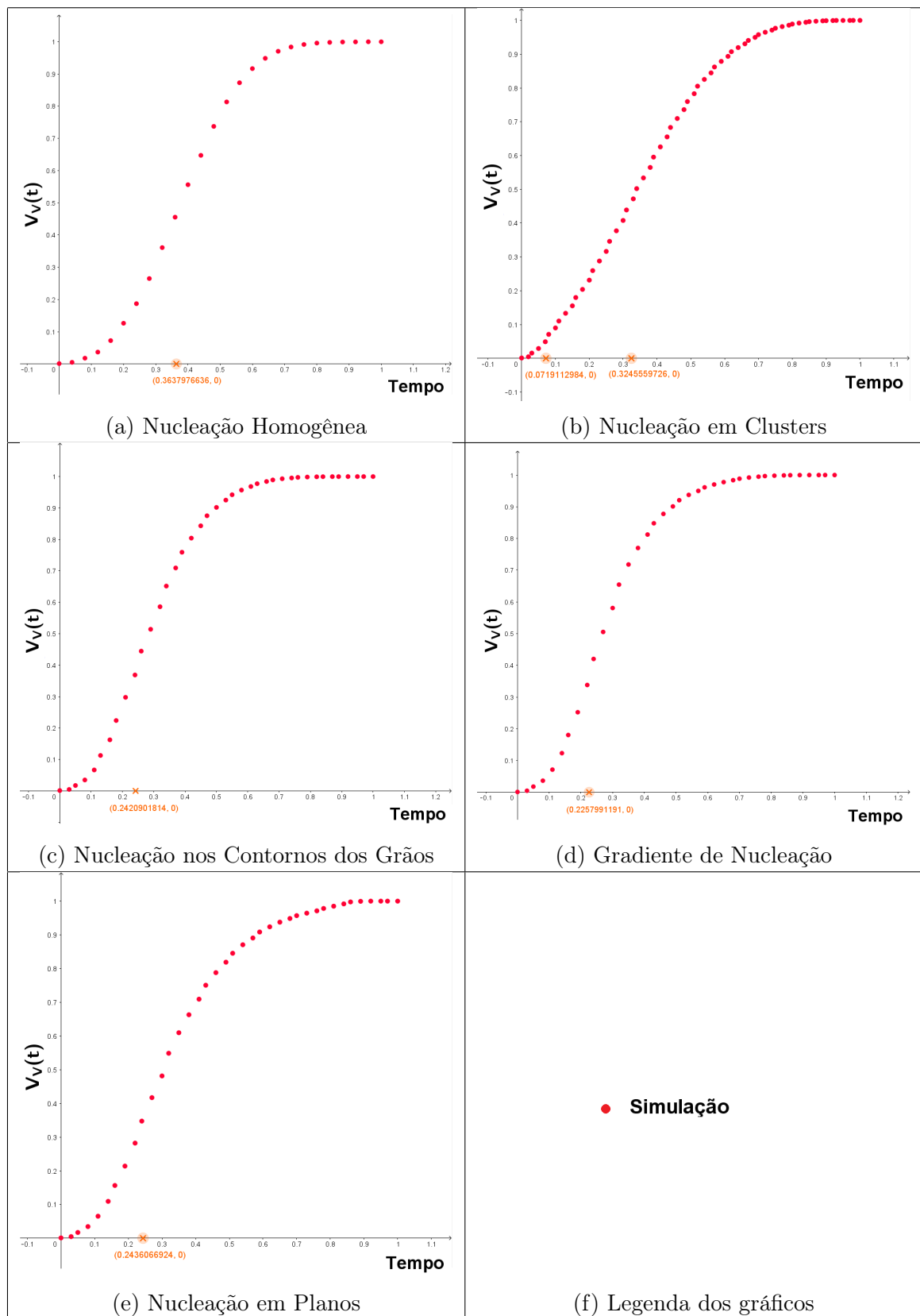


Figura 4.16: Gráficos da Fração Volumétrica com o tempo normalizado

Fonte: Própria Autora

A Figura 4.16 mostra os gráficos da V_V , presentes na subseção 4.4.3.1, após terem o tempo normalizado, bem como os pontos obtidos através da interseção entre a segunda derivada e o eixo horizontal, que foram transcritos para a Tabela 4.6.

Tipo de Nucleação	Pontos
Homogênea	(0.364,0)
Gradiente de Nucleação	(0.226,0)
Planos	(0.244,0)
Cluster	(0.072,0)
	(0.324,0)
Contorno	(0.242,0)

Tabela 4.6: Pontos da segunda derivada da Fração Volumétrica com o tempo normalizado

Como pode ser visto na Tabela 4.6, a nucleação homogênea é a única na qual o ponto fica acima do valor de 0,36. Todas as demais ficam abaixo de 0,33.

4.5.2 Gráficos da área superficial por unidade de volume com o tempo normalizado

A Figura 4.17 mostra os gráficos da S_V , presentes na subseção 4.4.3.2, após terem o tempo normalizado, bem como os pontos obtidos através da interseção entre a primeira derivada e o eixo horizontal, que foram transcritos para a Tabela 4.7.

Tipo de Nucleação	Pontos
Homogênea	(0.361,0)
Gradiente de Nucleação	(0.224,0)
Planos	(0.221,0)
Cluster	(0.065,0)
	(0.31,0)
Contorno	(0.244,0)

Tabela 4.7: Pontos da primeira derivada da área superficial por unidade de volume com o tempo normalizado

Como pode ser visto na Tabela 4.7, assim como no caso da V_V com o tempo normalizado, a nucleação homogênea é a única na qual o ponto fica acima do valor de 0,36. Todas as demais ficaram abaixo de 0,32.

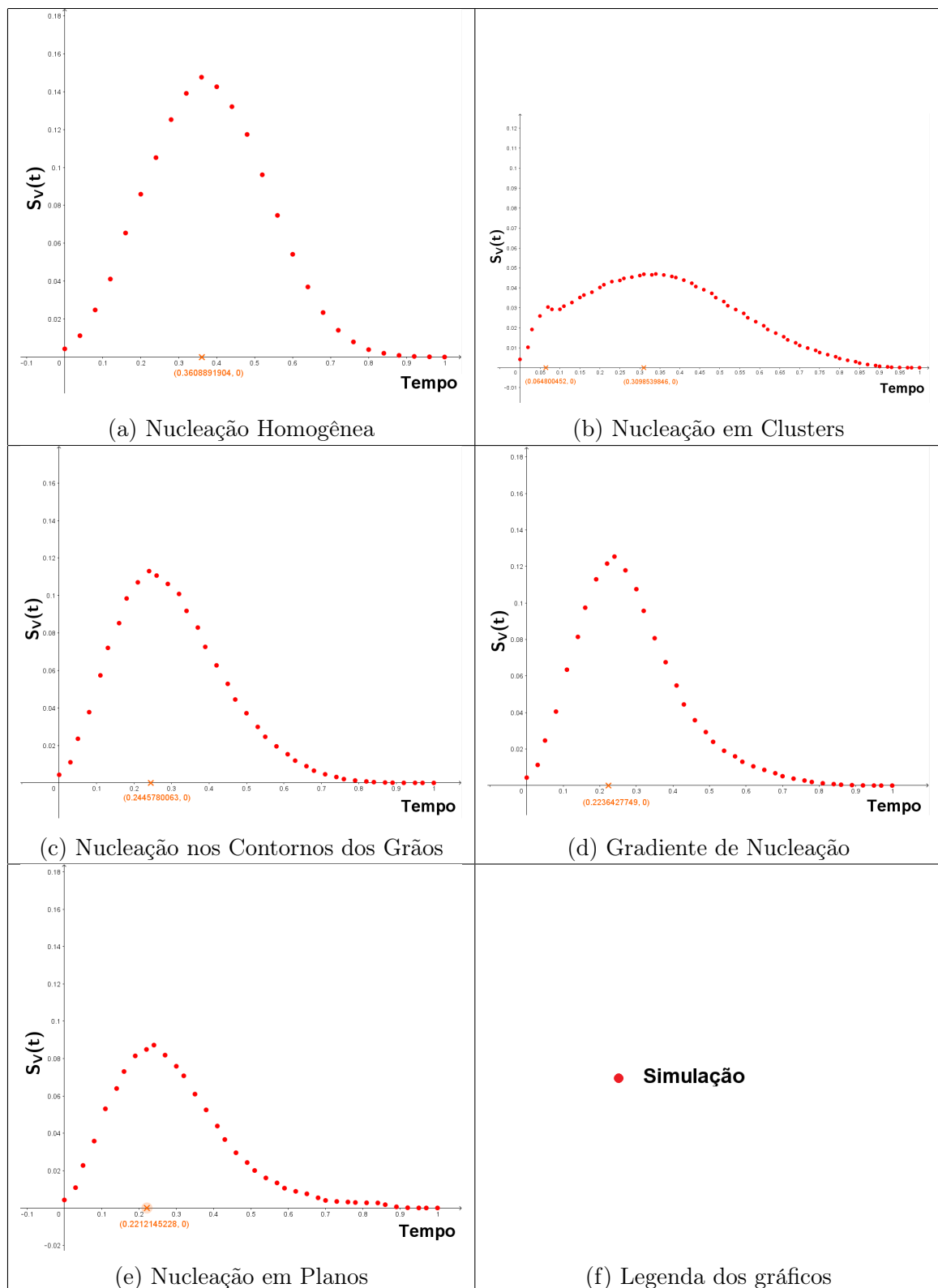


Figura 4.17: Gráficos da área superficial por unidade de volume com o tempo normalizado

Fonte: Própria Autora

Capítulo 5

Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos através dos estudos desenvolvidos a respeito da contiguidade como forma de determinar a não-aleatoriedade dos núcleos e do modelo que será proposto neste trabalho com base nas derivadas das simulações.

5.1 Contiguidade

A contiguidade se mostrou uma forma bastante eficiente de se detectar a não-aleatoriedade dos núcleos, pois como é demonstrado no trabalho de Vandermeer e Juul Jensen [42], e pode ser visto na Figura 5.1, quando os núcleos estão dispostos de forma aleatória no espaço, ou seja, quando ocorre a nucleação homogênea, a contiguidade apresenta um comportamento próximo ao linear. Porém, quando a nucleação não é homogênea, a contiguidade apresenta um desvio positivo em relação ao comportamento linear.

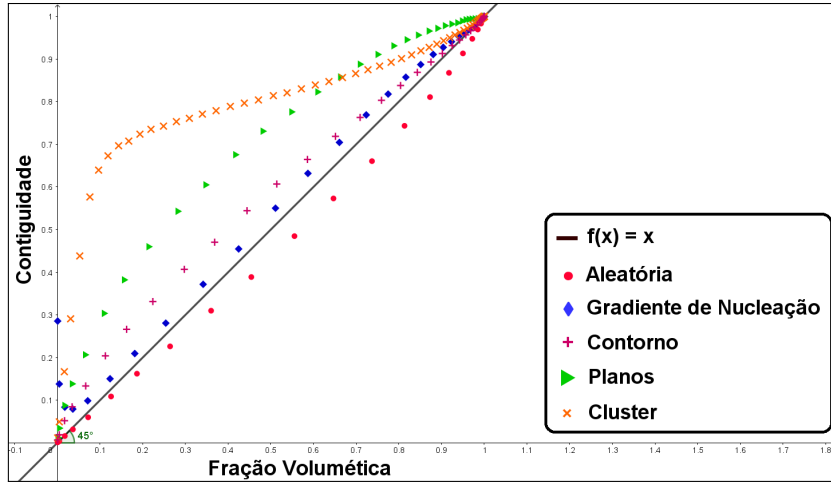


Figura 5.1: Comparação entre os gráficos da contiguidade e a reta $f(x) = x$

Fonte: Própria Autora

Ao usar como base de comparação a reta $f(x) = x$, na Figura 5.1, pode-se notar que a nucleação homogênea é a única que fica abaixo da reta e as demais estão totalmente acima.

$$C_\beta = \frac{2S_{V\beta}}{S_V + 2S_{V\beta}} \quad (5.1)$$

Analisando a equação (5.1), observa-se que a variável S_V além de poder ser medida experimentalmente, também possui equação analiticamente exata. Porém, o mesmo não ocorre para $S_{V\beta}$, que não possui uma equação que a descreva. Segundo Ignácio [24], alguns autores se reuniram para elaborar uma aproximação para a equação da contiguidade de modo a ser possível calcular seu valor, que pode ser visto na equação (5.2).

$$C_\beta = \frac{2S_{V\beta F} \left(1 - \frac{\Gamma(q+1, \ln(\frac{1}{1-V_V}))}{\Gamma(q+1)} \right)}{C(1-V_V) \left(\ln\left(\frac{1}{1-V_V}\right) \right)^q + 2S_{V\beta F} \left(1 - \frac{\Gamma(q+1, \ln(\frac{1}{1-V_V}))}{\Gamma(q+1)} \right)} \quad (5.2)$$

Onde os valores de C e q , no caso de nucleação por saturação de sítios, são $C = 3(36N_V)^{1/3}$ e $q = \frac{2}{3}$. Já o valor de $S_{V\beta F}$ é definido como sendo o valor da área superfácil entre as regiões transformadas ao final da reação e deve ser medido experimentalmente ou através de simulação computacional.

Em vista do que foi exposto, utilizar a contiguidade como forma de determinar a não aleatoriedade dos núcleos, ao mesmo tempo que é uma ferramenta bem eficaz, também

é bem difícil de ser empregada, uma vez que a pessoa irá precisar de um computador para desenvolver um programa e calculá-la, ou, será preciso realizar a medição do $S_{V\beta F}$ necessário na equação (5.2), o que pode tornar essa decisão impraticável, devido a dificuldade experimental que terá ao tentar realizar a medição com precisão.

5.2 Modelo Analítico

O modelo analítico aqui desenvolvido, consiste na pessoa escolher entre os 3 métodos baseados nas análises dos gráficos das derivadas da V_V , da S_V ou do Caminho microestrutural. Pois os dados a partir desses 3 tipos de estereologia quantitativa, são simples de serem obtidos, seja através da medição experimental ou através da simulação computacional.

Como foi estudado no capítulo da metodologia, quando os núcleos estão dispostos de forma aleatória no espaço, as interseções das derivadas dos gráficos ocorrem em uma faixa de valores diferentes das demais nucleações. Ou seja, quando a nucleação é homogênea, as interseções tanto na V_V quanto na S_V ocorrem em pontos acima de 0.36 (dado obtido com o tempo normalizado) e no caso do caminho, o ponto fica próximo de 0.5.

E, afim de testar se esses valores seriam mantidos em outras quantidades de núcleos, a simulação foi executada mais 4 vezes para cada tipo de nucleação e o número de núcleos foram alterados para: 3.000, 4.000, 6.000 e 8.000. Sendo mantidos todos os outros dados de entrada.

5.2.1 1º Método - Segunda derivada da Fração Volumétrica

A Figura 5.2 apresenta a comparação entre os gráficos da V_V de acordo com o número de núcleos (3.000, 4.000, 6.000 e 8.000), com o tempo normalizado, para cada tipo de nucleação, bem como os pontos de interseção entre a segunda derivada do gráfico e o eixo horizontal. Os pontos de interseção foram transcritos para a Tabela 5.1.

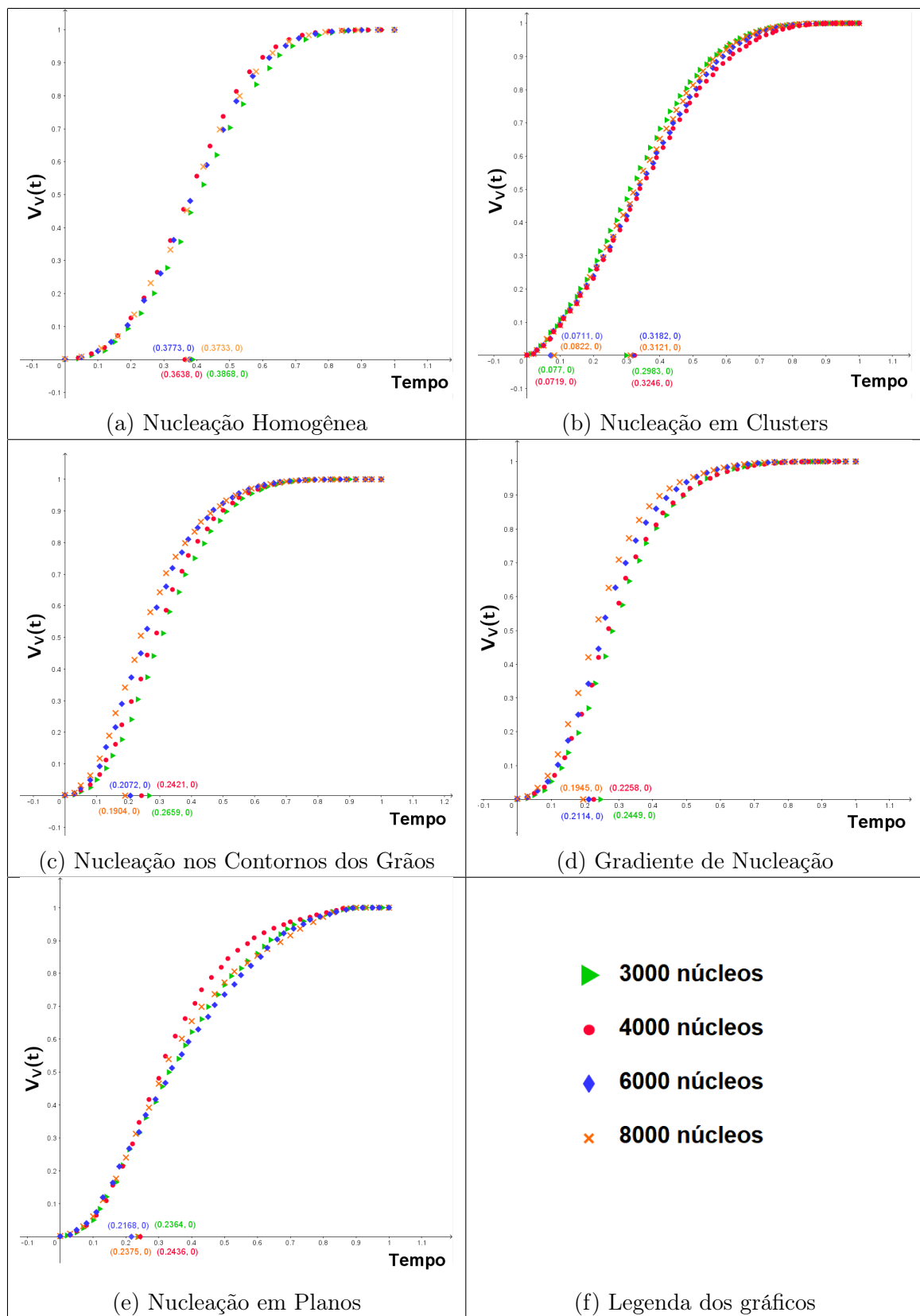


Figura 5.2: Comparação dos gráficos da segunda derivada da Fração Volumétrica

Fonte: Própria Autora

Através da Tabela 5.1, é possível notar que mesmo alterando a quantidade inicial de núcleos, apenas os pontos da nucleação homogênea ficaram na faixa acima de 0.36, como já tinha sido demonstrado anteriormente.

Tipo de Nucleação	Número de Núcleos			
	3000	4000	6000	8000
Homogênea	(0.3868,0)	(0.3638,0)	(0.3773,0)	(0.3733,0)
Gradiente de Nucleação	(0.2449,0)	(0.2258,0)	(0.2114,0)	(0.1945,0)
Planos	(0.2364,0)	(0.2436,0)	(0.2168,0)	(0.2375,0)
Cluster	(0.077,0)	(0.0719,0)	(0.0711,0)	(0.0822,0)
	(0.2983,0)	(0.3246,0)	(0.3182,0)	(0.3121,0)
Contorno	(0.2659,0)	(0.2421,0)	(0.2072,0)	(0.1904,0)

Tabela 5.1: Comparação dos pontos da segunda derivada da Fração Volumétrica

Então, neste método, a pessoa deverá obter os dados da V_V que ela está estudando, seja de forma experimental ou via simulação, e irá derivar esses dados duas vezes. Se a derivada interceptar o eixo horizontal apenas uma vez e esse ponto for menor que o ponto (0.36,0) então a disposição dos núcleos não está de forma aleatória, podendo-se concluir que não é uma nucleação homogênea.

5.2.2 2º Método - Primeira derivada da Área superficial por unidade de volume

A Figura 5.3 apresenta a comparação entre os gráficos da S_V de acordo com o número de núcleos (3.000, 4.000, 6.000 e 8.000), com o tempo normalizado, para cada tipo de nucleação, bem como os pontos de interseção entre a primeira derivada do gráfico e o eixo horizontal. Os pontos de interseção foram transcritos para a Tabela 5.2.

Tipo de Nucleação	Número de Núcleos			
	3000	4000	6000	8000
Homogênea	(0.3937,0)	(0.3609,0)	(0.3711,0)	(0.368,0)
Gradiente de Nucleação	(0.2405,0)	(0.2236,0)	(0.2128,0)	(0.1921,0)
Planos	(0.1909,0)	(0.2212,0)	(0.1724,0)	(0.1955,0)
Cluster	(0.0611,0)	(0.0648,0)	(0.0666,0)	(0.0655,0)
	(0.274,0)	(0.3099,0)	(0.3079,0)	(0.3041,0)
Contorno	(0.2694,0)	(0.2446,0)	(0.2062,0)	(0.1856,0)

Tabela 5.2: Comparação dos pontos da primeira derivada da área superficial por unidade de volume

Na Tabela 5.2, é possível notar que assim como no caso da fração volumétrica, mesmo alterando a quantidade inicial de núcleos, apenas os pontos da nucleação homogênea ficaram na faixa acima de 0.36.

Neste método, a pessoa deverá obter os dados da S_V que ela está estudando, seja de forma experimental ou via simulação, e derivará esses dados apenas uma vez. Se a derivada interceptar o eixo horizontal apenas uma vez e esse ponto for menor que o ponto (0.36,0) então a disposição dos núcleos não está de forma aleatória, e pode-se concluir que não é uma nucleação homogênea.

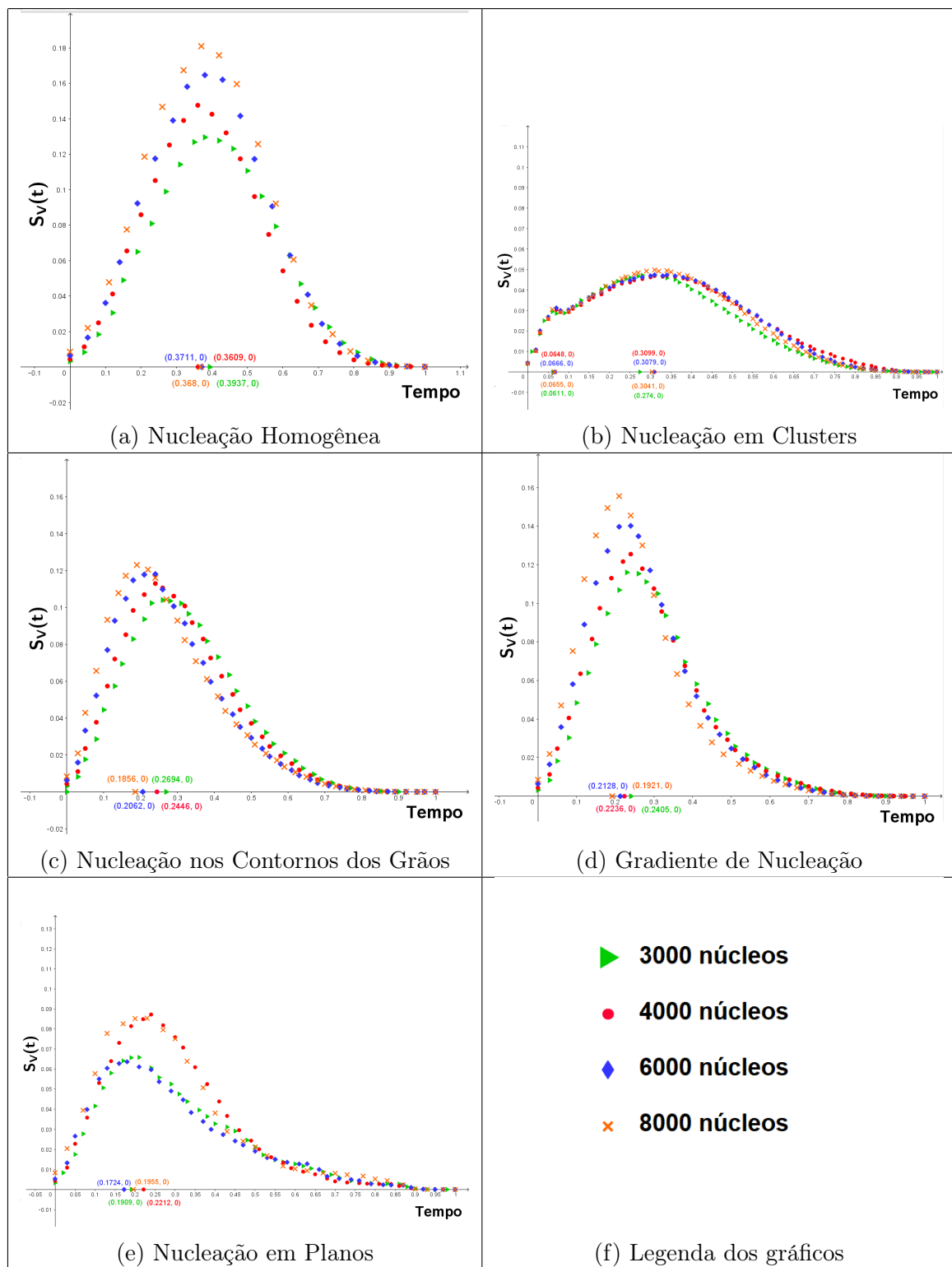


Figura 5.3: Comparação dos gráficos da primeira derivada da Área superficial por unidade de volume

Fonte: Própria Autora

5.2.3 3º Método - Primeira derivada do Caminho Microestrutural

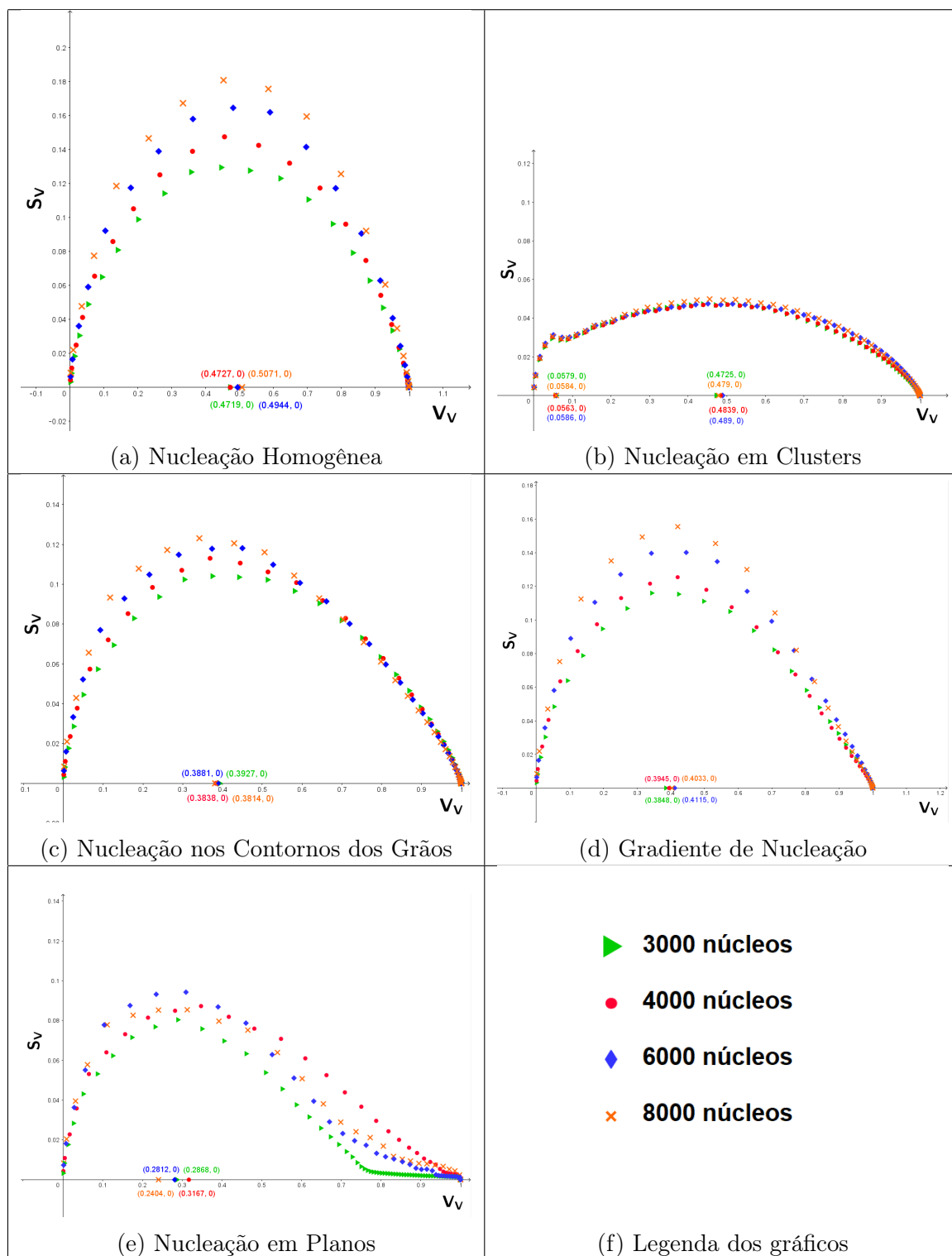


Figura 5.4: Comparação dos gráficos da primeira derivada do Caminho Microestrutural

Fonte: Própria Autora

A Figura 5.4 apresenta a comparação entre os gráficos do Caminho Microestrutural de acordo com o número de núcleos (3.000, 4.000, 6.000 e 8.000), com o tempo normalizado, para cada tipo de nucleação, bem como os pontos de interseção entre a primeira derivada do gráfico e o eixo horizontal. Os pontos de interseção foram transcritos para a Tabela 5.3.

Tipo de Nucleação	Número de Núcleos			
	3000	4000	6000	8000
Homogênea	(0.4719,0)	(0.4727,0)	(0.4944,0)	(0.5071,0)
Gradiente de Nucleação	(0.3848,0)	(0.3945,0)	(0.4115,0)	(0.4033,0)
Planos	(0.2868,0)	(0.3167,0)	(0.2812,0)	(0.2404,0)
Cluster	(0.0579,0)	(0.0563,0)	(0.0586,0)	(0.0584,0)
	(0.4725,0)	(0.4839,0)	(0.489,0)	(0.479,0)
Contorno	(0.3927,0)	(0.3838,0)	(0.3881,0)	(0.3814,0)

Tabela 5.3: Comparação dos pontos da primeira derivada do Caminho Microestrutural

Pode-se observar na Tabela 5.3 que das nucleações nas quais o gráfico intercepta apenas uma vez o eixo horizontal, apenas os pontos da nucleação homogênea ficaram na faixa próxima de 0.5.

Neste método a pessoa utiliza-rá os dados do Caminho Microestrutural, e irá derivá-los apenas uma vez. Se a derivada interceptar o eixo horizontal apenas uma vez e esse ponto for menor que o ponto (0.47,0) então a disposição dos núcleos não está de forma aleatória, e pode-se concluir que não é uma nucleação homogênea.

Em vista de tudo o que foi exposto nesse capítulo, o método aqui proposto é mais simples de ser empregado, pois se a pessoa desejar calcular os dados experimentalmente o único recurso que ela pode vir a precisar é do GeoGebra para plotar os gráficos e fazer as tabelas com os pontos medidos, pois como foi explicado na fundamentação, para se obter os pontos da área superficial e da fração volumétrica, é necessário apenas utilizar uma linha teste ou uma rede sobre a imagem da microestrutura. Já para utilizar a contiguidade como parâmetro, é necessário realizar medições com precisão, que nem sempre são possíveis, e, nos casos onde a nucleação é periódica ou em grupos ela não pode ser usada, porque não é capaz de mostrar os desvios de aleatoriedade.

Capítulo 6

Conclusões e Trabalhos Futuros

6.1 Conclusões

Embora a teoria JMAK seja amplamente utilizada para analisar as transformações de fases, ela possui algumas limitações que fizeram com que outras pesquisas fossem desenvolvidas a fim de se estudar os tipos de nucleações que não cumpriam as suposições estabelecidas por ela, como é caso das nucleações não homogêneas.

Dentre as 5 nucleações apresentadas neste trabalho, sendo uma homogênea (Aleatória) e 4 não homogêneas (Cluster, Planos, Gradiente e Contornos), pode-se notar através de suas microestruturas, que os núcleos estão dispostos de formas distintas umas das outras. Com exceção da nucleação nos contornos dos grãos, que quando se tem uma menor quantidade de núcleos iniciais ela tende a se tornar aleatória, mas ao alterar essa quantidade para um número alto, essas características são perdidas.

Para realizar as simulações computacionais, o método do Cone Causal se mostrou muito eficiente e eficaz para reproduzir as transformações de fases dos materiais durante o processo de recristalização. Pois, através dele, foi possível simular com fidelidade casos que antes eram estudados apenas de forma analítica e experimental.

Como pode ser visto, a simulação da nucleação homogênea se mostrou consistente quando comparada ao modelo analiticamente exato de Rios e Villa e da teoria JMAK. Pois foi possível encontrar boas concordâncias entre a simulação das curvas da V_V , do S_V e do caminho microestrutural e a teoria analítica.

Também pode-se notar que cada tipo de nucleação possui uma curva característica diferente da outra, onde ficou claro que a nucleação em cluster devido ao fato de no início da reação ocorrer o impingement intra-cluster, esse evento gera o primeiro vértice da

curva, e quando ocorre o inter-cluster impingement, gera o segundo vértice, fazendo com que o gráfico tenha dois vértices. Logo, apenas nesse tipo de nucleação é que ocorrem dois pontos de interseção entre a derivada do gráfico e o eixo horizontal.

A contiguidade mostrou ser uma grandeza muito sensível a não aleatoriedade da distribuição dos núcleos, visto que quanto mais aleatória for a distribuição, mais linear o gráfico ficará. Se a nucleação for homogênea, o gráfico ficará voltado para o lado inferior da reta $f(x) = x$ e se a nucleação não for homogênea, o gráfico ficará acima da reta. Porém sua utilização se torna difícil, visto que o parâmetro $S_{V\beta}$ é difícil de ser medido experimentalmente, o que torna necessária a utilização de uma simulação computacional.

Os 3 métodos analíticos propostos por este trabalho, podem ser utilizados de forma individual ou se a pessoa preferir pode utilizar mais de um para conferir se a disposição dos núcleos está de forma aleatória ou não. Pois, a partir do momento que a pessoa possuir os dados da V_V , ou da S_V ou do Caminho Microestrutural, basta derivá-los e analisar da seguinte forma:

- 2^a Derivada da Fração Volumétrica \rightarrow se o ponto for menor que o ponto (0.36,0) a nucleação não é homogênea;
- 1^a Derivada da Área superficial por unidade de volume \rightarrow se o ponto for menor que o ponto (0.36,0) a nucleação não é homogênea;
- 1^a Derivada do Caminho Microestrutural \rightarrow se o ponto for menor que o ponto (0.47,0), a nucleação não é homogênea.

Comparando o método aqui proposto com o método da contiguidade, conclui-se que ele é mais simples de ser aplicado, visto que é mais fácil realizar a medição da V_V , da S_V ou do Caminho Microestrutural, do que o do parâmetro $S_{V\beta}$ ou até mesmo implementar um código de uma simulação computacional para obtê-lo.

6.2 Trabalhos Futuros

A seguir, encontram-se sugestões de trabalhos futuros que podem ser feitos como uma próxima etapa desta dissertação:

- Alterar outros dados iniciais, como a velocidade da transformação e o tamanho da matriz, além do número de núcleos, para averiguar se mantém a mesma faixa de valores para o ponto de interseção da derivada;
- Simular outros tipos de nucleações e comparar com os resultados aqui obtidos, a fim de compreender se a nucleação aleatória sempre estará em uma faixa de pontos diferente das demais;
- Descobrir uma faixa de valores de pontos na qual será possível identificar qual tipo de nucleação não homogênea está ocorrendo.

Referências

- [1] *Conceito de Material*. Disponível em: <<https://conceito.de/material>>. Acesso em 11 de out de 2020.
- [2] *GeoGebra Manual*. Disponível em: <<https://wiki.geogebra.org/pt/Manual>>. Acesso em 5 de abril de 2021.
- [3] *Introdução ao Visual Studio*. Disponível em: <<https://visualstudio.microsoft.com/pt-br/vs/getting-started/>>. Acesso em 03 de abril de 2021.
- [4] *ParaView Documentation*. Disponível em: <<https://docs.paraview.org/en/latest/>>. Acesso em 20 de dezembro de 2021.
- [5] ALVES, A. L. M. *Transformações de fase sequenciais*. Universidade Federal Fluminense. Tese Doutorado. Volta Redonda., 2019.
- [6] ASSIS, W. L. D. 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*. Universidade Federal Fluminense, Dissertação de mestrado - PG Engenharia Metalúrgica, Volta Redonda., 2006.
- [7] ASSIS, W. L. D. S. *Modelamento Numérico de Nucleação e Crescimento via Autômato Celular*. Universidade Federal Fluminense. Tese Doutorado. Volta Redonda., 2010.
- [8] AVRAMI, M. *Kinetics of phase change I: General theory*. *The Journal of chemical physics*. The Journal of Chemical Physics, 1939.
- [9] AVRAMI, M. *Kinetics of phase change II: Transformation-time relations for random distribution of nuclei*. *The Journal of chemical physics*., 1940.
- [10] AVRAMI, M. *Kinetics of phase change III: Granulation, phase change and microstructure*. *Journal of Chemical Physics*, 1941.
- [11] CAHN, J. W. *The kinetics of grain boundary nucleated reactions*. *Acta Metallurgica*, 1956.
- [12] CARAM JR, R. *Estrutura e Propriedades dos Materiais*. Apostilha de aula. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2000.
- [13] CLEMENTE, B. L., ET AL. *Simulação Computacional de Nucleação e Crescimento de Grãos*. Anais do 17º Enemet - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 2017. ISSN: 2594-4711.

- [14] CONDE, V. D. O. *Simulação Computacional de Nucleações e Crescimento em Distribuição de Núcleos não Homogêneas*. Universidade Federal Fluminense. TCC Graduação. Volta Redonda., 2019.
- [15] COSTA, M. F. B., , ET. ALL. Estudo do efeito da nucleação não homogênea na recristalização. *22^o CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, RN*. (2016), 4595–4605.
- [16] COSTA, M. F. B. *Simulação Computacional de Transformações não Homogêneas por Nucleação e Crescimento*. Universidade Federal Fluminense, Dissertação de mestrado. Volta Redonda., 2017.
- [17] DAVIES, C., HONG, L. The cellular automaton simulation of static recrystallization in cold rolled aa1050. *Scr. Mater.* *40* (10) (1999), 1145–1150.
- [18] DEHOFF, R. T. Recovey, recrystallization and grain growth. *Proceedings of the 7th Conference of Ris National laboratory*. (1986), 35–52.
- [19] DING, R., GUO, Z. X. Coupled quantitative simulation of microstructural evolution and plastic flow during dynamic recrystallization. *Acta Mater.* *49* (2001), 3163–3175.
- [20] FONSECA, G. D. D. *Comparação do Modelo Analítico com a Simulação Computacional da Nucleação nos Contornos de Grão*. Universidade Federal Fluminense, Dissertação de mestrado. Volta Redonda., 2016.
- [21] FONTANA, E. *Introdução ao Método de Diferenças Finitas com Aplicações em Engenharia Química*. Universidade Federal do Paraná - UFPR. Departamento de Engenharia Química, 2019.
- [22] GEIGER, J., ROOSZ, A., BARKOCZY, P. Simulation of grain coarsening in two dimensions by cellular automaton. *Acta Mater.* *49* (2001), 623–629.
- [23] HESSELBARTH, H., GOBEL, I. Simulation of recrystallization by cellular automata. *Acta Metall. Mater.* *39* (9) (1991), 2135–2143.
- [24] IGNÁCIO, N. F. *Estudo de Transformações de Fase com Nucleação em Clusters Esféricos via Método do Cone Causal*. Universidade Federal Fluminense, Dissertação de mestrado - PG Engenharia Metalúrgica, Volta Redonda., 2020.
- [25] JOHNSON, W., MEHL, R. *Reaction kinetics in processes of nucleation and growth*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1939.
- [26] KOLMOGOROV, A. N. *On the statistical theory of the crystallization of metals*. Isvetiia Akademii Nauk, SSSR- Seriia Matematicheskaiia, 1937.
- [27] LYRIO, M. S. *Simulação Computacional de Transformações com Nucleação e Velocidade não Homogêneas*. Universidade Federal Fluminense, Dissertação de mestrado. Volta Redonda., 2020.
- [28] OLIVEIRA, J. C. P. T. D. *Simulação do efeito da distribuição dos núcleos na cinética e caminho microestrutural da recristalização pelo método do autômato celular*. Universidade Federal Fluminense, Dissertação de mestrado - PG Engenharia Metalúrgica, Volta Redonda., 2004.

- [29] OLIVEIRA, V. T. D. *Desenvolvimento do código computacional para a simulação da recristalização em 3d pelo método do autômato celular*. Universidade Federal Fluminense, Dissertação de mestrado - PG Engenharia Metalúrgica, Volta Redonda., 2005.
- [30] RIBEIRO, T. C. S. *Simulação computacional da microestrutura das transformações por nucleação e crescimento*. Universidade Federal Fluminense, Tese de Doutorado. Volta Redonda., 2012.
- [31] RIOS, P. R., ET. ALL. *Kinetics of transformations nucleated on random parallel planes: Analytical modelling and computer simulation*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering., 2012.
- [32] RIOS, P. R., PADILHA, A. F. *Transformações de Fase*, 1 ed. Artliber, 2007. ISBN: 978-85-880-9868-8.
- [33] RIOS, P. R., VILLA, E. Transformation kinetics for inhomogeneous nucleation. *Acta Materialia*. 57, 11 (2009), 1199–1208.
- [34] RIOS, P. R., VILLA, E. Transformation kinetics for nucleus clusters. *Acta Materialia* 57, 13 (2009), 3714–3724.
- [35] RIOS, P. R., VILLA, E. Transformation kinetics for nucleation on random planes and lines. *Image Analysis Stereology*. 30, 3 (2011), 153–165.
- [36] RIOS, P. R., VILLA, E. On modelling recrystallization processes with random growth velocities of the grains in materials science. *Image Analysis Stereology*. 31 (2012), 149 – 162.
- [37] SANTOS, A. G. C. D. *Modelamento de domínio computacional e nucleação e crescimento da fase sigma em aços inoxidáveis duplex em 3d via método do cone*. Universidade Federal Fluminense, Dissertação de mestrado. Volta Redonda., 2021.
- [38] SILVA, A. G. P. D. *Introdução à Estereologia*. Curso da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), 2007.
- [39] SÁ, G. M. S., AL., E. *Estudo comparativo do modelo analítico com a simulação computacional da nucleação nas interfaces*. 74º Congresso Anual da ABM – Internacional, parte integrante da ABM Week, 2019.
- [40] TEIXEIRA, L. L. D. M. *Estudo das transformações de fases via simulação computacional*. Universidade Federal Fluminense, Dissertação de mestrado. Volta Redonda., 2022.
- [41] VANDERMEER, R. A. Kinetic aspects of nucleation and growth in recrystallization. *Proceedings of the 21st Risø International Symposium on Materials Science: Recrystallization – Fundamental Aspects and relations to deformation microstructure*. (2000).
- [42] VANDERMEER, R. A., JENSEN, D. J. Effects of nuclei clustering on recrystallization kinetics. *Materials Science Forum* 467-470 (2004), 193 – 196.
- [43] WEST, M. J. *Basic Stereology for Biologists and Neuroscientists*. Cold Spring Harbor Laboratory Press, 2012. ISBN: 978-1936113606.