

MODELAGEM CINÉTICA DO CRESCIMENTO ANORMAL DE GRÃO

Gláucio Soares da Fonseca ¹Paulo Rangel Rios ²

Resumo

Durante o crescimento anormal de grão, em contraste com o crescimento normal de grão, somente poucos grãos grandes dominam o processo de crescimento. O presente estudo trata da evolução dos grãos anormais em uma liga Al-1% massa Mn. São apresentadas medidas da fração volumétrica dos grãos anormais em função do tempo de tratamento térmico. Os dados experimentais são comparados com equações do tipo JMAK. Os resultados sugerem que o início do crescimento anormal de grão ocorre na interface entre os grãos anormais e os grãos menores da matriz.

Palavras-chave: Crescimento de grão; Fração volumétrica; Cinética.

KINETIC MODELING OF ABNORMAL GRAIN GROWTH

Abstract

During abnormal grain growth, in contrast with the normal grain growth, only few large grains dominate the grain growth process. The present study deals with the evolution of the abnormal grains in an Al-1 mass% Mn alloy. Volumetric fraction of the abnormal grains as a function of the heat treatment time is showed. The experimental data are compared with equations of JMAK type. The results suggest that the beginning of the abnormal grain growth occurs in the interface between the abnormal grains and the small grains of the matrix.

Key words: Grain growth; Volume fraction; Kinetic.

I INTRODUÇÃO

O crescimento anormal de grão em policristais é geralmente distinguido do crescimento normal de grão. No último fenômeno, todos os contornos de grão podem se movimentar livremente. Assim ocorre, o crescimento de grão e a distribuição do tamanho de grão permanece uniforme. Durante o crescimento anormal, somente poucos grãos grandes dominam o processo. São comuns trabalhos teóricos sobre o crescimento anormal de grão há aproximadamente quatro décadas.⁽¹⁾

Uma aproximação comum sobre essas teorias de crescimento anormal é que elas tratam sua cinética em termos do tamanho relativo do grão anormal. Grãos grandes são geralmente associados com uma razão de crescimento mais rápida que grãos menores. Portanto, o seu tamanho avantajado permite que esses grãos maiores cresçam mais rápido que seus vizinhos, aumentando, assim, o seu tamanho. A razão de crescimento dispara. Pode-se descrever a circunstância do crescimento anormal de grão como um grão candidato, capaz de crescer mais rápido, e que, assim, se afasta da distribuição do tamanho de grão normal. Essas teorias baseiam-se em modelos esféricos. Se R_A é o raio do grão anormal e R_M é o raio médio dos grãos da matriz, então o critério para o crescimento anormal pode ser expresso pela seguinte desigualdade:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{R_A}{R_M} \right) > 0 \quad (1)$$

Esse critério tem sido usado com bastante frequência no estudo do crescimento anormal. Uma nova teoria para o estudo do crescimento anormal de grão foi proposta recentemente por Rios e Glicksman,⁽²⁾ baseada em um critério topológico do grão anormal. Eles obtiveram a seguinte desigualdade topológica:

$$\frac{dN_A}{dt} > 0 \quad (2)$$

A Equação 2 é equivalente ao critério métrico usual apresentado na Equação 1, envolvendo o raio do grão equivalente esférico. A Equação 2 apresenta um critério topológico para o crescimento anormal de grão; se o grão candidato a grão anormal está sofrendo crescimento anormal, então o seu número de faces, N_A , está aumentando.

¹Engenheiro Químico, Mestre e Doutor em Engenharia Metalúrgica, Professor Adjunto da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense. Av. dos Trabalhadores, 420, Vila Santa Cecília, Cep 27255-125, Volta Redonda, RJ, Brasil. E-mail: glaucio@metal.eimvr.uff.br

²Engenheiro Metalúrgico, Mestre em Ciências dos Materiais e Ph.D em Metallurgy and Materials Science, Professor Titular da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense. Av. dos Trabalhadores, 420, Vila Santa Cecília, Cep 27255-125, Volta Redonda, RJ, Brasil. E-mail: prrios@metal.eimvr.uff.br

Os trabalhos referentes a crescimento anormal de grão, tanto usando o critério métrico ou topológico, são geralmente realizados analiticamente ou numericamente. Além das dificuldades das medidas experimentais relacionadas nas Equações 1 e 2, existem dificuldades com o próprio processo de crescimento anormal. Por exemplo, suponha uma amostra tratada termicamente por um determinado tempo e, após o preparo da amostra para análise microscópica, nota-se que um grão anormal se destaca em relação aos grãos da matriz, podendo ser obtidas então medidas estereológicas referentes a esse grão. Supondo, novamente que a amostra seja tratada termicamente por um tempo subsequente, pode ocorrer que o grão analisado anteriormente consuma toda a matriz, impedindo assim um estudo mais detalhado. Diante dessas dificuldades, o presente estudo tem como objetivo analisar a cinética do crescimento anormal de grão em uma liga Al-1% massa Mn, por meio da medida da fração volumétrica dos grãos anormais em função do tempo e comparar os resultados obtidos com equações do tipo JMAK.⁽³⁻⁷⁾

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

A liga de Al-1% massa Mn foi produzida fundindo duas ligas puras - uma de Al e outra de Mn - num forno de indução. As impurezas eram: Mg, Si, Ca, Fe e Cu, cujo teor total foi menor que 40 ppm. A liga foi fabricada na forma de blocos cilíndricos por lingotamento contínuo entre as temperaturas de 690°C a 740°C. Depois de serem removidos, os blocos sofreram recozimento a 600°C durante 24 horas e foram resfriados ao ar. Depois de serem reaquecidos a 500°C, os blocos foram extrudados na forma de tiras de seção transversal 60 × 40 mm. Após a extrusão a quente, o material foi totalmente recristalizado.

Uma placa de 40 × 60 × 130 mm foi recozida a 500°C por quatro dias em um forno de mufla com sistema de ar circulatório e depois resfriada à temperatura ambiente com o objetivo de precipitar todo Al₆Mn. As peças foram cortadas 20 × 60 × 130 mm para fazer corpos de prova laminados a frio (80% de redução) e seccionados para obter amostras de 4 × 60 × L mm (L é o comprimento da amostra). As amostras foram cortadas e recristalizadas a 500°C por 1 hora. Depois as amostras foram tratadas, respectivamente, em temperaturas de 500°C a 620°C, em intervalos de 10°C por 1 hora e resfriadas na água.

Nas temperaturas de 570°C, 580°C e 590°C ocorreu o surgimento de grãos anormais, de forma mais clara, inicialmente na temperatura de 580°C a 1 hora. Para estudar a evolução dos grãos anormais foram produzidas amostras para cada temperatura em tempos de 1 hora a 384 horas.

2.2 Método

A fração volumétrica é o volume total de constituinte por unidade de volume, geralmente expressa em porcentagem. Pode ser obtida pela seguinte expressão:⁽⁸⁾

$$V_v = P_p \quad (3)$$

em que P_p é a porcentagem de pontos de interesse observados e V_v é a fração volumétrica. Adota-se o seguinte procedimento: sobrepor uma grade de pontos sobre a imagem; contar os grãos anormais que interceptam os pontos na grade; e dividir o número de interceptos pelo número total de pontos na grade.

Após os experimentos, para encontrar a fração volumétrica em cada temperatura, foram feitos gráficos da V_v versus tempo. Essas curvas foram comparadas com a Equação 4 JMAK:

$$V_v = 1 - e^{-kt^n} \quad (4)$$

em que k e n são determinados ajustando-se a Equação 4 aos dados experimentais. A Equação 4 de JMAK possui a forma sigmoide e é mais frequentemente utilizada na forma linearizada, dada pela Equação 5:

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1 - V_v} \right) = \ln(k) + n \ln(t) \quad (5)$$

O lado esquerdo da Equação 5 linearizado é plotado contra $\ln(t)$ resultando em uma linha reta, para o caso de n e k serem independentes do tempo. A Figura 1 apresenta curvas típicas que seguem a Equação 4 de JMAK.

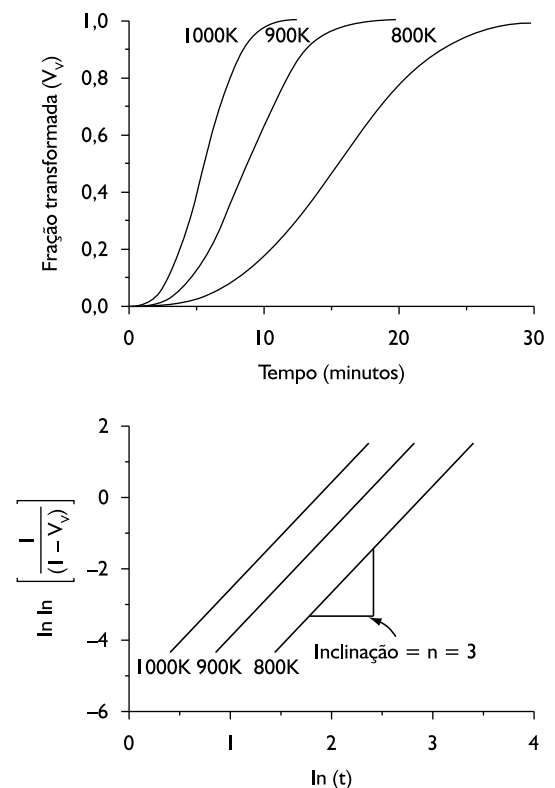


Figura 1. Curvas esquemáticas típicas para uma transformação de fase heterogênea que segue a Equação 4 de JMAK.⁽¹⁰⁾

3 RESULTADOS

A Figura 2 apresenta a fração volumétrica dos grãos anormais em função do tempo para 570°C. Os dados experimentais são ajustados com a Equação 4 de JMAK na forma sigmoidal. Nota-se, pela Figura 3, que com 10 horas (36.000 segundos), tem-se em torno de 16% de grãos anormais e, nos tempos finais de tratamento, tem-se em torno de 90% de grãos anormais. Os parâmetros k e n da Equação 4 JMAK, obtidos após o ajuste da curva com os dados, são $1,052 \cdot 10^{-6}$ e 1,145, respectivamente, com R^2 (coeficiente de correlação) igual a 0,997.

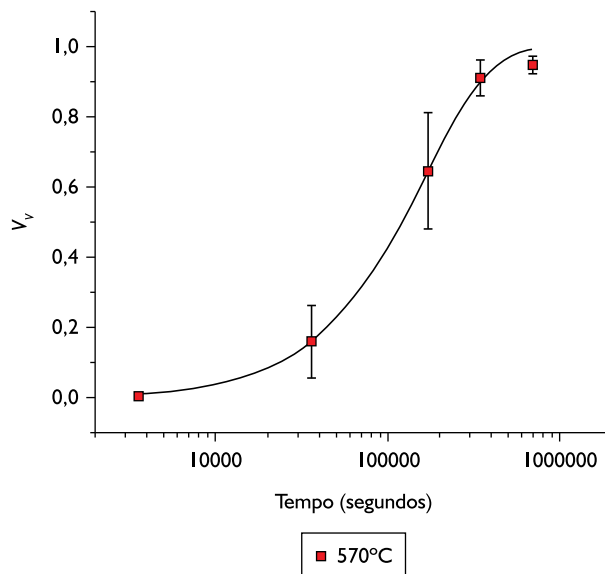


Figura 2. Fração volumétrica dos grãos anormais, V_v , em função do tempo para as amostras recozidas a 570°C. Os dados experimentais foram comparados com JMAK sigmoidal, Equação 4.

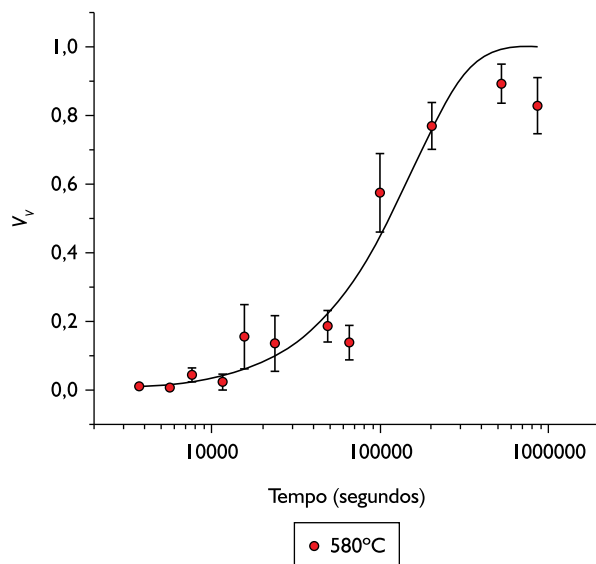


Figura 3. Fração volumétrica dos grãos anormais, V_v , em função do tempo para as amostras recozidas a 580°C. Os dados experimentais foram comparados com JMAK sigmoidal, Equação 4.

A Figura 3 apresenta a fração volumétrica dos grãos anormais em função do tempo para o recozimento a 580°C. Os dados experimentais são ajustados com a Equação 4 JMAK na forma sigmoidal.

Pela Figura 3, podem-se separar as amostras em três grupos. No primeiro pertencem as amostras com os menores tempos de tratamento: até 4 horas. Nesse grupo não se encontram 5% de grãos anormais. No segundo, pertencem as amostras com os tempos intermediários: 6 horas, 8 horas, 12 horas, 24 horas e 32 horas. Nesse grupo, têm-se de 15% a 20% de grãos anormais. No último pertencem as amostras com os tempos finais de tratamento: 48 horas, 96 horas, 240 horas, 384 horas. Nesse grupo têm-se de 60% a 90% de grãos anormais.

Os parâmetros k e n da Equação JMAK, obtidos após o ajuste da curva com os dados, são $9,073 \cdot 10^{-8}$ e 1,302, respectivamente, com R^2 igual a 0,93.

A Figura 4 apresenta a fração volumétrica dos grãos anormais em função do tempo para o recozimento a 590°C.

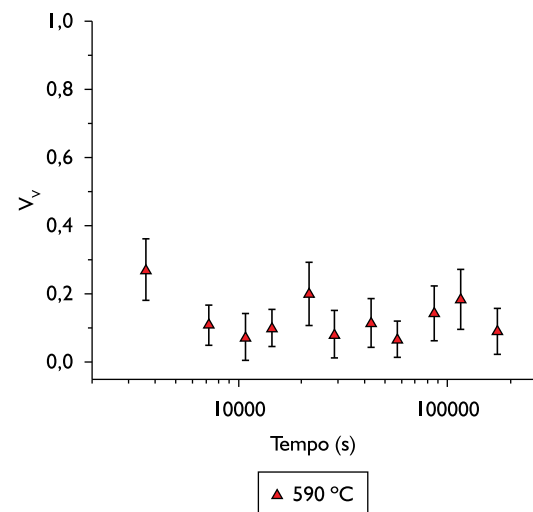


Figura 4. Fração volumétrica dos grãos anormais, V_v , em função do tempo para as amostras a 590°C.

Nota-se, pela Figura 4, que a 590°C os grãos anormais não evoluem com o tempo. A fração volumétrica de grãos anormais, a 1 hora, tem um valor relativamente alto, em torno de 27%; mas, com o crescimento normal de grão, não ocorre o crescimento anormal de grão. Analisando a Figura 4, evidentemente não é necessário o ajuste com Equação 4 de JMAK.

4 DISCUSSÃO

Após a apresentação das Figuras 2, 3 e 4, duas questões precisam ser analisadas:

1º) Em relação as Figuras 2 e 3 de 570°C e 580°C, porque o valor de n ficou em torno de 1?;

2º) Porque a 590°C os grãos anormais não evoluem?

Tentando responder a primeira questão, é encontrado na literatura⁽¹⁰⁾ o valor de n igual a 1, quando ocorre nucleação em contornos de grão. No presente caso é interessante trocar a nomenclatura de contorno de grão para uma interface do grão candidato a grão anormal com um grão menor da matriz. A velocidade do crescimento pode ser descrita pela equação:

$$\frac{dR_A}{dt} = k \left(\frac{1}{R_M} - \frac{1}{R_A} - \frac{Z}{\alpha} \right) \quad (6)$$

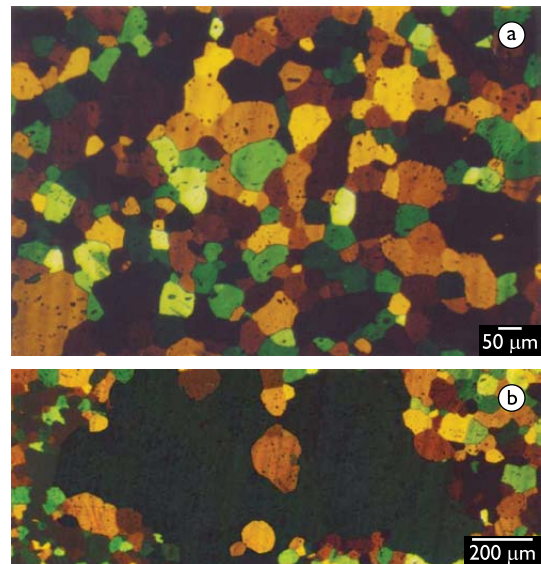
em que R_A é o raio do grão anormal e R_M é o raio médio dos grãos da matriz. $k = \alpha M \gamma$. M é a mobilidade do contorno de grão; γ é a energia do contorno de grão por unidade de volume e α é um fator geométrico aproximadamente igual a 1 para grãos tridimensionais. Z é a força de ancoramento. O tamanho médio do grão normal foi determinado encontrando o comprimento médio das intersecções dos grãos, λ .⁽⁸⁾ Assim, os valores apresentados na sequência para tamanho de grão referem-se a λ .

Para 570°C, o grão normal inicial tem o tamanho médio em torno de 35 μm e, após 192 horas de tratamento, por volta de 50 μm . Para 580°C, o grão normal inicial tem o tamanho médio em torno de 45 μm e, após 384 horas de tratamento, o tamanho médio do grão ficou em torno de 70 μm . Analisando os valores de λ inicial e final para as temperaturas 570°C e 580°C, nota-se que ocorreu um pequeno crescimento normal de grão. Evidentemente, foi impedido um maior crescimento normal de grão pelo crescimento anormal de grão. Como o grão anormal é muito grande, a Equação 6 se torna:

$$\frac{dR_A}{dt} = k \left(\frac{1}{R_M} - \frac{Z}{\alpha} \right) \quad (7)$$

ou seja, a velocidade é controlada pelo tamanho do grão normal. Pelos valores apresentados anteriormente para o tamanho de grão, houve um pequeno crescimento normal de grão. Pode-se então considerar que a velocidade é constante. Além disso, a hipótese apresentada aqui é de que, quando o grão anormal cresce, ele procura caminhos mais “fáceis”, logo, grãos menores. Com isso, na matriz existiriam grãos anormais e médios. Uma visualização dessa idéia está representada nas Figuras 5a e b.

A Figura 5b é a representação de dois campos analisados em sequência. A Figura 5b, à direita é a continuação horizontal da Figura 5a, à esquerda, a partir do grão normal de cor laranja isolado. A Figura 5 apresenta que o grão anormal evolui, mas não consome o grão normal alaranjado. Ou seja, o grão anormal consome os grãos menores da matriz e precisaria de mais energia para consumir o grão normal de cor laranja.



Figuras 5. Micrografias dos campos analisados a 580°C em diferentes tempos: a) – 1 hora e b) – 6 horas.⁽⁹⁾

Para responder à segunda questão, é importante conhecer a fração volumétrica, V_V , dos precipitados Al_6Mn . V_V foi determinada experimentalmente, nas amostras tratadas em temperaturas de 500°C a 620°C, em intervalos de 20°C por 1 hora e apresentada em trabalhos anteriores.⁽¹¹⁻¹²⁾ Para efeito de ilustração, a 500°C, V_V (%), é de 2,15; e a 620°C, de 0,61, ou seja, com o aumento da temperatura, uma quantidade maior de precipitados se dissolve, fazendo com que V_V diminua.

Uma possível explicação para não ocorrer o crescimento anormal de grão a 590°C, mas sim a 570°C e 580°C, é a de que com menos precipitados a 590°C, a maioria dos grãos, de modo geral, não estariam ancorados por partículas, portanto, livres para crescer. Os grãos normais, em maior número, sem ancoramento, cresceram e impediram a evolução dos grãos anormais. E ao final do processo de crescimento, a distribuição de tamanho de grãos anormais volta a pertencer à distribuição de tamanho dos grãos normais.

5 CONCLUSÃO

A cinética do crescimento anormal de grão em uma liga Al-1% massa Mn é estudada por meio da fração volumétrica dos grãos anormais em função do tempo. Os dados experi-

mentais foram ajustados a equações do tipo JMAK. O parâmetro n , com valor em torno de 1, indica que o início do crescimento anormal de grão ocorre na interface entre os grãos anormais e os grãos menores da matriz, restando assim nos tempos finais de tratamento, grãos médios e grãos anormais na matriz.

Agradecimentos

Esse trabalho teve o suporte da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro, FAPERJ, e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq.

REFERÊNCIAS

- 1 HILLERT, M. On the theory of normal and abnormal grain growth. *Acta Metallurgica*, v. 13, n. 3, p. 227-38, mar. 1965.
- 2 RIOS, P. R.; GLICKSMAN, M. E. Topological theory of abnormal grain growth. *Acta Materialia*, v. 54, n. 19, p. 5313-21, nov. 2006.
- 3 JOHNSON, W. A.; MEHL, R. F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Transactions of the Metallurgical Society of American Institute of Mining and Engineers*, v. 135, p. 416-41, Feb. 1939.
- 4 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I General theory. *Journal of Chemical Physics*, v. 7, n. 12, p. 1103-12, Dec. 1939.
- 5 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *Journal of Chemical Physics*, v. 8, n. 2, p. 212-24, Feb. 1940.
- 6 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. III Granulation, phase change, and microstructure. *Journal of Chemical Physics*, v. 9, n. 2, p. 177-84, Feb. 1941.
- 7 KOLMOGOROV, A. N. On the statistical theory of metal crystallization. *Izvestiia Akademii Nauk SSSR – Serii Matematicheskaja*, v. 1, n. 3, p. 355-9, 1937.
- 8 RUSS, J. C.; DEHOFF, R. T. *Practical stereology*. New York: Academic / Plenum, 2000.
- 9 FONSECA, G. S. *O estudo do crescimento de grão em uma liga Al-1% massa Mn*. 2007. 214 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2007.
- 10 RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. Cinética global de transformações de fase. In: _____. *Transformações de fase*. São Paulo: Artliber, 2007. cap. 4, p. 107-30.
- 11 RIOS, P. R.; FONSECA, G. S. Grain boundary pinning by Al_6Mn precipitates in an Al-1wt%Mn alloy. *Scripta Materialia*, v. 50, n. 1, p. 71-5, Jan. 2004.
- 12 FONSECA, G. S.; RIOS, P. R. Ancoramento dos contornos de grão em uma liga Al-1% massa Mn: Comparação de experimentos com modelos analíticos. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, v. 2, n. 2, p. 29-32, out.-dez. 2005.

Recebido em: 23/12/2009

Aceito em: 27/01/2011