FULVIO SICILIANO JR.

Engenheiro Metalurgista, Escola Politécnica da USP, 1989

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE A RECRISTALIZAÇÃO
DO NIÓBIO PURO E DA LIGA Nb-1%Zr

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica
e de Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha
Professor Livre-Docente do Depto.
de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais da Escola Politécnica
da USP

SÃO PAULO, 1993

Dedico esta Dissertação
aos meus pais
Leila e Fulvio

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Angelo Fernando Padilha por sua orientação competente e precisa, pela sua extrema dedicação e paciência e pela sua atitude como educador que foram indispensáveis para a realização deste trabalho e para minha formação.

Ao Dr. Waldemar A. Monteiro e ao Sr. Nildemar A.M. Ferreira pela valiosa colaboração nos trabalhos de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao amigo Paulo C. Gioielli pelo companheirismo e pelo dedicado e valioso auxílio no procedimento experimental.

Ao Dr. Jorge A.S. Tenório pela colaboração nos estágios iniciais deste trabalho.

Ao Eng. Carlos F. M. Rover (AMR/CTA) pela cessão do equipamento de forjamento rotativo e demais facilidades.

Ao Dr. Ivan G.S. Falleiros pelas análises químicas e por valiosas sugestões durante o Exame de Qualificação.

À Química Rejane A. Nogueira (IPEN/CNEN) pelas análises em microsonda eletrônica e à Eng. Lília Sant'Agostino pelas análises de difração de raios-X.

Aos amigos: Danilo A. Almeida F^o, Izabel F. Machado, Cláudio G. Schön, Aroldo J. Mourisco, Elaine C. Kida, Henrique A. Ishii, Dr. José D.T. Capocchi, Júlio C. Dutra, Renato Scatena Jr., Maurício C. Krambek e J. Gabriel Vicente por incontáveis colaborações prestadas no decorrer deste trabalho.

Às bibliotecárias Adriana Bongiovanni e Clelia L.L. Meguerditchian pela recuperação e apresentação das referências bibliográficas consultadas.

Ao Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP e seus funcionários pelas facilidades oferecidas.

Finalmente, agradeço à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração-CBMM pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho de pesquisa.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIAS	i
AGRADECIMENTOS	ii
SUMÁRIO	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1-INTRODUÇÃO	1
2-REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1-O ESTADO ENCRUADO	3
2.1.1-FATORES QUE AFETAM A MICROESTRUTURA DO METAL DEFORMADO	4
2.1.2-HETEROGENEIDADES DE DEFORMAÇÃO	7
2.2-RECOZIMENTO DE METAIS ENCRUADOS	9
2.2.1-RECUPERAÇÃO	9
2.2.2-RECRISTALIZAÇÃO	11
a) NUCLEAÇÃO	12
b) CRESCIMENTO DAS REGIÕES RECRISTALIZADAS (RECRISTALIZAÇÃO PRIMÁRIA)	18
2.2.3-CRESCIMENTO DE GRÃO	19
2.2.4-RECRISTALIZAÇÃO SECUNDÁRIA	22
2.3-RECRISTALIZAÇÃO DE METAIS IMPUROS E LIGAS (SOLUÇÃO SÓLIDA)	27
2.4-FORÇAS ATUANTES NA FRENTE DE REAÇÃO	30
2.5-RECRISTALIZAÇÃO DO NIÓBIO E SUAS LIGAS	33
3-MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	35
3.1-MATERIAIS	35
3.2-ENCAPSULAMENTO	36
3.3-TRATAMENTOS TÉRMICOS INICIAIS	38
3.4-DEFORMAÇÃO A FRIO	39
3.5-TRATAMENTOS TÉRMICOS FINAIS	40
3.6-PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA	42
3.7-TÉCNICAS DE ANÁLISE MICROESTRUTURAL	43
3.7.1-MICROSCOPIA ÓTICA	43

3.7.2-MEDIDAS DE TAMANHO DE GRÃO	43
3.7.3-MEDIDAS DE FRAÇÃO VOLUMÉTRICA RECRISTALIZADA	44
3.7.4-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	45
3.7.5-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	45
3.7.6-DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	45
3.7.7-MICRODUREZA VICKERS	46
3.7.8-TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS	46
4-RESULTADOS EXPERIMENTAIS	47
4.1-CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	47
4.2-O ESTADO ENCRUADO	52
4.3-RECOZIMENTO DOS MATERIAIS ENCRUADOS	58
4.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	69
5-DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	71
5.1-CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA	71
5.1.1-NIÓBIO PURO	71
5.1.2-LIGA Nb-1%Zr	73
5.2-O ESTADO ENCRUADO	76
5.2.1-DEFORMAÇÃO DOS MATERIAIS RECRISTALIZADOS	77
5.2.2-HETEROGENEIDADES DE DEFORMAÇÃO	78
5.2.3-ENERGIA ARMAZENADA PARA A RECRISTALIZAÇÃO	80
5.3-RECOZIMENTO DOS MATERIAIS ENCRUADOS	81
5.3.1-AMOSTRAS NÃO RECRISTALIZADAS (NR)	81
5.3.2-AMOSTRAS PARCIALMENTE RECRISTALIZADAS (RP)	82
5.3.3-AMOSTRAS TOTALMENTE RECRISTALIZADAS (RT)	85
6-CONCLUSÕES	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 Arranjo de discordâncias homogeneamente distribuídas em grão encruado (esquemático).

FIGURA 2.2 Arranjo celular esquemático de discordâncias em grão encruado.

FIGURA 2.3 Bandas de transição em grão deformado com subestrutura celular.

FIGURA 2.4 Representação esquemática do processo de recuperação. (a) arranjo ao acaso de discordâncias em monocristal deformado por flexão (b) rearranjo de discordâncias originando os subcontornos após o recozimento⁽²⁰⁾.

FIGURA 2.5 Cinética de recristalização representada pela curva de fração recristalizada (X) em função do tempo de recozimento⁽²¹⁾.

FIGURA 2.6 Representação esquemática da nucleação por migração de contornos induzida por deformação⁽²⁵⁾.

FIGURA 2.7 Modelo para o processo de migração de contornos de grão induzida por deformação mostrando os sucessivos estágios de migração 1, 2 e 3⁽²⁸⁾.

FIGURA 2.8 Coalescimento de dois subgrãos por "rotação" de um deles. (a) Estrutura original antes do coalescimento. (b) Rotação do subgrão CDEFGH (C) Estrutura dos subgrãos logo após o coalescimento. (d) Estrutura final após alguma migração de subcontornos⁽³⁶⁾.

FIGURA 2.9 Representação esquemática da formação de um grão recristalizado. A desorientação dos subcontornos é representada pela espessura da linha (a) Estrutura original; (b) Coalescimento dos pares A/B e C/D por eliminação de seus contornos comuns; (c) Coalescimento dos grupos A/B e C/D; (d) Formação do grão recristalizado R, que consiste em um grupo de subgrãos coalescidos. As linhas espessas são contornos de alto ângulo⁽³⁵⁾.

FIGURA 2.10 Representação esquemática da recristalização primária. (a) início da recristalização. (b) 50% de recristalização. (c) Recristalização completa⁽⁴⁵⁾.

FIGURA 2.11 Estrutura de grãos mostrando a influência do número de lados na curvatura dos contornos. Os grãos com 6 lados estão em equilíbrio⁽¹⁸⁾.

FIGURA 2.12 Representação esquemática da cinética do processo de recristalização secundária.

FIGURA 2.13 Representação da distribuição estatística de tamanhos de grão durante a recristalização secundária⁽⁴⁹⁾.

FIGURA 2.14 Forças atuantes no encontro de um contorno de grão com uma superfície livre. γ_s = energia de interface metal/atmosfera; γ_{CG} = energia de contornos de grão.

FIGURA 2.15 Representação esquemática mostrando a dependência da força retardadora nos contornos devido a átomos de soluto em função da velocidade de migração do contorno⁽⁵⁹⁾.

FIGURA 2.16 Velocidade de migração de contornos de grão a 300°C no chumbo em função da concentração de impurezas (Sn, Ag e Au)⁽⁵⁷⁾.

FIGURA 3.1 Procedimento de encapsulamento sob vácuo.

FIGURA 3.2 Aspecto de cápsula contendo Nb e cavacos de titânio antes do tratamento térmico.

FIGURA 3.3 Aspecto visual da cápsula contendo a barra de nióbio após tratamento a 1150°C por 8 horas.

FIGURA 3.4 Amostras de nióbio deformadas por forjamento rotativo.

FIGURA 3.5 Aspecto da cápsula contendo amostras de Nb tratada a 1100°C por 6 horas.

FIGURA 3.6 Aspecto da cápsula contendo amostras de Nb tratada a 1300°C por 6 horas.

FIGURA 4.1 Microestrutura da barra de nióbio após tratamento térmico inicial a 1150°C por 8 horas.

ATAQUE HF:HNO₃

AUMENTO: 60X

FIGURA 4.2 Região da amostra tratada a 1150°C por 8 horas apresentando distribuição heterogênea de tamanhos de grão recristalizados.

ATAQUE HF:HNO₃

AUMENTO: 60X

FIGURA 4.3 Imagem de elétrons secundários da barra de nióbio após tratamento a 1150°C por 8 horas.

ATAQUE HF:HNO₃

AUMENTO: 330X

FIGURA 4.4 Microestrutura da barra da liga Nb-1%Zr após tratamento térmico inicial a 1300°C por 8 horas.

ATAQUE HF:HNO₃

AUMENTO: 60 X

FIGURA 4.5 Imagem em campo claro mostrando um contorno de grão isento de precipitados da liga Nb-1%Zr após tratamento a 1300°C por 8 horas. Microscopia eletrônica de transmissão.

AUMENTO: 60.000 X

FIGURA 4.6 Endurecimento superficial devido a contaminação por intersticiais na barra de Nb-1%Zr após tratamento térmico inicial a 1300°C por 8 horas. Dureza Vickers. Carga: 0,2 kg.

FIGURA 4.7 Evolução da microdureza em função do grau de deformação por redução em área de ambos os materiais.
Carga: 0,2 kg.

FIGURA 4.8 Amostras deformadas. (a) Nb puro deformado 63,5%; (b) Nb-1%Zr deformado 61,2%. Seção longitudinal.

ATAQUE : HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 60X

FIGURA 4.9 Amostras deformadas. (a) Nb puro deformado 79,7%; (b) Nb-1%Zr deformado 78,4%. Seção longitudinal.

ATAQUE : HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 60X

FIGURA 4.10 Amostras deformadas. (a) Nb puro deformado 92,3%; (b) Nb-1%Zr deformado 91,2%. Seção longitudinal.

ATAQUE : HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 60X

FIGURA 4.11 Amostras deformadas. (a) Nb puro deformado 98,6%; (b) Nb-1%Zr deformado 98,5%. Seção longitudinal.

ATAQUE : HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 60X

FIGURA 4.12 Heterogeneidades de deformação observadas na seção transversal de amostra de Nb-1%Zr com deformação 61,2%. (a) AUMENTO:60X ; (b) AUMENTO 200X.

ATAQUE: HF:HNO₃:Glicerina.

FIGURA 4.13 Heterogeneidades de deformação observadas na seção transversal de amostra de Nb-1%Zr com deformação 91,2%.

ATAQUE: HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 60X

FIGURA 4.14 Heterogeneidades de deformação da seção transversal da amostra de nióbio com deformação de 98,6%. (a) Estrutura em *espiral*; AUMENTO 40 X; (b) Estrutura *encaracolada*; AUMENTO 400 X. ATAQUE: HF:HNO₃.

FIGURA 4.15 Imagem em campo claro de amostra de nióbio puro com deformação 98,6% mostrando a presença de bandas na microestrutura. Microscopia eletrônica de transmissão.

AUMENTO: 25.000X

FIGURA 4.16 Microestrutura de amostras NR. (a) Nb puro com deformação 92,3% tratado a 800°C por 6 horas; (b) Nb-1%Zr com deformação 91,2% tratado a 900°C por 6 horas.

ATAQUE: HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 60 X

FIGURA 4.17 Amostra de Nb puro deformada 98,6% e tratada a 700°C por 2 horas. Microscopia eletrônica de transmissão.

AUMENTO: 40.000 X.

FIGURA 4.18 Microestrutura de amostras RP com baixas frações volumétricas recristalizadas. (a) Nb puro com deformação 79,7% tratado a 900°C por 2 horas; (b) Nb-1%Zr com deformação 91,2% tratado a 1000°C por 2 horas.

ATAQUE: HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 150 X

FIGURA 4.19 Microestrutura de amostras RP com frações volumétricas recristalizadas de aproximadamente 50%. (a) Nb puro com deformação 92,3% tratado a 900°C por 6 horas; (b) Nb-1%Zr com deformação 78,4% tratado a 1100°C por 4 horas.

ATAQUE: HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 150 X

FIGURA 4.20 Microestrutura de amostras RP com altas frações volumétricas recristalizadas. (a) Nb puro com deformação 79,7% tratado a 1000°C por 6 horas; (b) Nb-1%Zr com deformação 98,5% tratado a 1000°C por 6 horas.

ATAQUE: HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 60 X

FIGURA 4.21 Relação entre o grau de amolecimento (A) e a fração volumétrica porcentual recristalizada (X) para amostras de Nb puro. O número indicado ao lado de cada ponto, representa o número de horas de tratamento térmico na temperatura indicada.

FIGURA 4.22 Relação entre o grau de amolecimento (A) e a fração volumétrica porcentual recristalizada (X) para amostras de Nb-1%Zr. O número indicado ao lado de cada ponto representa o número de horas de tratamento térmico na temperatura indicada.

FIGURA 4.23 Microestrutura de amostras RT. (a) Nb puro com deformação 98,6% tratado a 1100°C por 2 horas; (b) Nb-1%Zr com deformação 98,5% tratado a 1200°C por 4 horas.

ATAQUE: HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 60X

FIGURA 4.24 Microestrutura de amostras RT. (a) Nb puro com deformação 63,5% tratado a 1300°C por 6 horas; (b) Nb-1%Zr com deformação 61,2% tratado a 1300°C por 4 horas.

ATAQUE: HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 60X

FIGURA 4.25 Heterogeneidades de tamanho de grão observadas em amostras RT. Nb puro deformado 92,3% e tratado a 1100 °C por 2 horas.

ATAQUE: HF:HNO₃

AUMENTO: 40X

FIGURA 4.26 Difractograma típico obtido para amostras de nióbio puro obtido utilizando radiação CuK α .

FIGURA 5.1 Diagrama de fases Nb-Zr⁽⁷⁷⁾.

FIGURA 5.2 Diagramas esquemáticos comparativos do aumento de dureza em função do grau de deformação de um metal puro e de uma solução sólida. (a) O soluto endurece por solução sólida e diminui a EDE do solvente (endurecimento "multiplicativo"). (b) O soluto apenas endurece por solução sólida (endurecimento "aditivo").

FIGURA 5.3 Seção transversal das matrizes de forjamento rotativo durante a conformação⁽⁸⁶⁾.

FIGURA 5.4 Microestruturas parcialmente recristalizadas de amostras de nióbio puro deformadas 98,6% e tratadas por 100 horas a: a) 700°C ; b) 800°C.

ATAQUE: HF:HNO₃:GLICERINA

AUMENTO: 200X

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.I Teor de intersticiais (em ppm) dos materiais utilizados.

TABELA 3.II Teor de zircônio da liga estudada (% em peso).

TABELA 3.III Seqüência de passes em forjamento rotativo.

TABELA 4.I Resultados dos tratamentos térmicos das amostras de nióbio puro. Para as amostras não recristalizadas (NR) são dadas as porcentagens de amolecimento e respectivos desvios padrão. Para as amostras parcialmente recristalizadas (RP) são dadas as frações volumétricas percentuais recristalizadas e respectivos desvios padrão. Para as amostras totalmente recristalizadas (RT) são dados os diâmetros médios de grão (em μm) e os respectivos desvios padrão.

TABELA 4.II Resultados dos tratamentos térmicos das amostras da liga Nb-1%Zr. Para as amostras não recristalizadas (NR) são dadas as porcentagens de amolecimento e respectivos desvios padrão. Para as amostras parcialmente recristalizadas (RP) são dadas as frações volumétricas percentuais recristalizadas e respectivos desvios padrão. Para as amostras totalmente recristalizadas (RT) são dados os diâmetros médios de grão (em μm) e os respectivos desvios padrão.

TABELA 4.III Parâmetro de rede dos materiais estudados.

TABELA 5.I Nível de elementos intersticiais em nióbio de várias procedências e seus processos de obtenção.

TABELA 5.II Teores de impurezas presentes no nióbio no decorrer do seu processo de obtenção (em ppm).

TABELA 5.III Produtos de solubilidade envolvendo o Zr e os intersticiais O, N e C em três ligas tipo Nb-1%Zr de procedências diferentes e os tipos de precipitados encontrados.

TABELA 5.IV Resultados de fração volumétrica porcentual recristalizada e grau de amolecimento de experiências adicionais realizadas com amostras de nióbio puro deformadas 98,6% e tratadas termicamente conforme indicado.

RESUMO

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE A RECRISTALIZAÇÃO
DO NIÓBIO PURO E DA LIGA Nb-1%Zr

Fulvio Siciliano Jr.

Este trabalho aborda de forma comparativa o encruamento, a recuperação, a recristalização e o crescimento de grão do nióbio puro e da liga Nb-1%Zr. Os dois materiais foram produzidos pelo mesmo processo - refusão em forno de feixe eletrônico - e no mesmo equipamento. O processo de conformação - forjamento rotativo - e os graus de deformação escolhidos também foram os mesmos para os dois materiais. Foram escolhidos graus elevados de deformação : 60, 80, 90 e 99% de redução em área. Os recozimentos foram realizados em ampolas de quartzo previamente evacuadas. Foram realizados recozimentos por 2, 4 e 6 horas numa ampla faixa de temperaturas: 700 a 1300°C para o nióbio puro e 800 a 1300°C para a liga. Um total de mais de 150 amostras foi pesquisado. Todo o zircônio da liga encontrava-se em solução sólida e teve os seguintes efeitos principais em relação ao nióbio puro: endurecimento por solução sólida sem significativa alteração da taxa de encruamento, aumento de cerca de 100°C nas temperaturas de início e fim da recristalização e forte inibição do crescimento de grão. Os dois materiais amolecera consideravelmente por processos de recuperação.

ABSTRACT

COMPARATIVE STUDY BETWEEN THE RECRYSTALLIZATION
OF PURE NIOBIUM AND Nb-1%Zr ALLOY

Fulvio Siciliano Jr.

This work is a comparative study on work hardening, recovery, recrystallization and grain growth of pure niobium and Nb-1%Zr alloy. Both materials were produced by the same process - electron beam melting - in the same equipment. The deformation process - swaging - and the chosen degrees of deformation were the same for both materials. The degrees of deformation (60, 80, 90 and 99%) were calculated referred to the reduction in area. The annealing was performed in evacuated quartz capsules for 2, 4 and 6 hours in a wide range of temperatures: 700 to 1300°C for pure niobium and 800 to 1300°C for the alloy. About 150 specimens were tested. All the zirconium in the alloy was in solid solution, and the main influences of the zirconium addition were: solid solution hardening with no change in work hardening rate, increase about 100°C in the temperatures of beginning and ending of recrystallization and strong inhibition of grain growth. Both materials have shown considerable softening by recovery processes.

1-INTRODUÇÃO

A utilização do nióbio e suas ligas está ligada ao desenvolvimento de suas tecnologias de fabricação e à caracterização de suas propriedades.

Inicialmente, o nióbio era produzido por metalurgia do pó, o que implicava em microestruturas relativamente heterogêneas assim como em alto nível de impurezas, principalmente de intersticiais. A partir do final da década de 50, iniciou-se a refusão e refino do nióbio em forno de feixe de elétrons, permitindo atingir-se graus de pureza elevados.

O uso do nióbio e suas ligas está relacionado a propriedades como o baixo peso específico quando comparado a outros metais refratários, boa resistência ao ataque de ácidos e de metais alcalinos líquidos, excelente ductilidade e boas propriedades mecânicas em altas temperaturas. No caso específico da liga Nb-1%Zr, a adição de zircônio além de aumentar a resistência mecânica, tornou o nióbio menos susceptível a fragilização causada por intersticiais, principalmente o oxigênio. A grande afinidade entre o zircônio e os átomos de oxigênio, nitrogênio e carbono favorece a formação de óxido, nitreto e carboneto de zircônio, retirando os intersticiais citados de solução sólida. As aplicações principais da liga Nb-1%Zr são em tubulações para refrigeração de reatores nucleares onde o meio refrigerante é um metal alcalino líquido, reatores químicos resistentes ao ataque de ácidos (principalmente o HCl) e peças de lâmpadas de alta intensidade que operam em altas temperaturas, exigindo de seus componentes metálicos uma boa resistência à fluência.

Tendo em vista que as impurezas intersticiais e substitucionais exercem influência no encruamento, recuperação, recristalização e crescimento de grão do nióbio e suas ligas, torna-se importante estudar essas influências nos materiais com pureza elevada, disponíveis atualmente.

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo comparativo do encruamento, recuperação, recristalização e crescimento de grão no nióbio puro e na liga Nb-1%Zr.

Os dois materiais serão produzidos pelo mesmo processo (refusão em forno de feixe de elétrons) e no mesmo equipamento. O processo de conformação (forjamento rotativo) e os graus de

deformação escolhidos também serão os mesmos para os dois materiais.

Serão utilizadas técnicas de proteção contra a contaminação por intersticiais em todos os tratamentos térmicos. Tais técnicas são necessárias devido a grande afinidade do nióbio por elementos intersticiais presentes na atmosfera que, no caso de proteção inadequada, causam severa oxidação/nitretação na superfície da amostra. Este problema é agravado pelas altas temperaturas de recozimento envolvidas.

Outra dificuldade experimental é a preparação metalográfica das amostras, uma vez que o nióbio e a liga Nb-1%Zr são materiais de baixa dureza e difícil de se obter um polimento adequado para observação no microscópio ótico. Serão utilizadas técnicas metalográficas bem específicas. Dificuldades também ocorrem na preparação de folhas finas para análise por microscopia eletrônica de transmissão.

O efeito principal a ser pesquisado é a influência da adição de zircônio na temperatura de recristalização do nióbio e sua dependência do grau de encruamento para ampla faixa de temperaturas de recozimento. Inicialmente, será pesquisado se o zircônio encontra-se em solução sólida ou precipitado na forma de partículas. Este efeito será então discutido em termos da influência de átomos de zircônio em solução sólida ou na forma de partículas na recuperação, na recristalização e no crescimento de grão. Tentar-se-á identificar os mecanismos envolvidos.

2-REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo faz-se uma revisão dos conceitos envolvidos no trabalho, tais como encruamento, recuperação, recristalização e crescimento de grão de metais puros e ligas. É dada ênfase ao efeito de impurezas e elementos de liga nestes fenômenos. Finalmente, analisa-se o caso específico da recristalização do nióbio e suas ligas.

2.1 O ESTADO ENCRUADO

A energia despendida nos processos de conformação à frio ($T < 0,5$ da temperatura de fusão, T_f) é na maior parte perdida na forma de calor. Entre 2 a 10 % dessa energia gasta é armazenada no metal na forma de defeitos cristalinos⁽¹⁾, sendo que para altas deformações o percentual de energia armazenada tende ao limite inferior.

Considerando a variação da energia interna do metal ΔU como consequência da deformação, ΔS a variação de entropia e T a temperatura absoluta, tem-se a relação fundamental⁽²⁾:

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S \quad (2.1)$$

Levando-se em conta que os defeitos cristalinos gerados na deformação, tais como discordâncias e lacunas, pouco influenciam na variação da entropia configuracional do sistema, o principal potencial termodinâmico para a recristalização pode ser dado por:

$$\Delta F = \Delta U \quad (2.2)$$

A densidade e distribuição dos defeitos gerados na deformação plástica dependem de fatores tais como: a estrutura cristalina do metal; a temperatura, quantidade e velocidade de deformação; a pureza do metal e sua energia de defeito de empilhamento (EDE)^(3,4,5,6).

2.1.1 FATORES QUE AFETAM A MICROESTRUTURA DO METAL DEFORMADO

a) ENERGIA DE DEFEITO DE EMPILHAMENTO (EDE)

A distribuição de discordâncias em um metal ou liga encruado é fortemente dependente da EDE. Quando um metal de baixa EDE é deformado, suas discordâncias têm baixa mobilidade devido as discordâncias parciais estarem afastadas. Isso implica em dificuldade para a ocorrência de fenômenos de *escorregamento com desvio* ("cross-slip") e *escalada* ("climb") de discordâncias. Uma vez tendo baixa mobilidade, as discordâncias geradas tenderão a se distribuir de maneira homogênea na microestrutura, como mostrado esquematicamente na figura 2.1.

FIGURA 2.1 Arranjo de discordâncias homogeneamente distribuídas em grão encruado (esquemático).

Por outro lado, metais com alta EDE apresentam discordâncias dissociadas em parciais próximas umas das outras, facilitando o *escorregamento com desvio* e a *escalada*. Isso implica em discordâncias com alta mobilidade, que tendem a se localizar em planos cristalinos de baixos índices de Miller⁽⁴⁾, assim como aniquilar-se com discordâncias próximas de sinal oposto. Devido a esses fatores, metais com alta EDE tendem a apresentar uma distribuição heterogênea de discordâncias como mostrado na figura

2.2, onde é representado esquematicamente um grão com células de deformação no seu interior.

FIGURA 2.2 Arranjo celular esquemático de discordâncias em grão encruado.

Para um dado grau de deformação, um metal de alta EDE apresenta menor densidade de discordâncias que um metal de baixa EDE. A explicação para isto é que em metais de alta EDE, as discordâncias têm maior mobilidade e a ocorrência de aniquilação e rearranjo de discordâncias são mais frequentes⁽⁷⁾.

b) ÁTOMOS DE SOLUTO

Quando se adiciona átomos de soluto em um metal puro, há a tendência de alterar a EDE desse metal, o que influenciará na distribuição de discordâncias na deformação. Além disso, a mobilidade das discordâncias é diminuída devido à sua interação com átomos de soluto.

A medida que se adiciona átomos de soluto em um metal, há um gradativo aumento na densidade de discordâncias e da energia armazenada na deformação, assim como a diminuição gradativa de tamanho de célula de deformação, quando este metal é deformado⁽⁷⁾.

c) INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO INICIAL

Estudando a deformação do ferro policristalino de alta pureza, Keh e Weissmann⁽⁵⁾ mostraram que amostras com diferentes tamanhos de grão submetidas a um mesmo grau de deformação apresentavam densidades de discordâncias diferentes. A densidade de discordâncias assumia valores maiores para amostras com tamanho de grão menor. Conrad e Christ⁽⁸⁾ chegaram a uma relação entre deformação (ϵ), tamanho de grão (d) e densidade de discordâncias (ρ) para o ferro puro:

$$\rho = \left(\frac{\epsilon}{k_1 \cdot b} \right) \cdot \left(\frac{1}{d^n} \right) \quad (2.3)$$

onde k_1 e n são constantes dependentes da deformação e b é o módulo do vetor de Burgers. As diferenças de densidade de discordâncias causadas por diferenças de tamanho de grão são pequenas para altos graus de deformação se comparadas com amostras com baixo grau de deformação.

d) TEMPERATURA E VELOCIDADE DE DEFORMAÇÃO

A densidade e distribuição de discordâncias, assim como a energia armazenada na deformação são fatores que dependem da temperatura na qual o metal foi deformado. Estudando alumínio deformado a 78K, Swann⁽⁴⁾ observou que a formação de células de deformação foi dificultada e a energia armazenada foi maior em relação a amostra deformada em temperatura ambiente. O abaixamento da temperatura de deformação além de diminuir a mobilidade das discordâncias pode também ocasionar diminuição da energia de defeito de empilhamento.

Temperaturas de deformação a frio crescentes favorecem a formação de células maiores e melhor definidas⁽⁹⁾. O efeito do aumento da velocidade de deformação equivale microestruturalmente a um abaixamento da temperatura de deformação.

2.1.2 HETEROGENEIDADES DE DEFORMAÇÃO NA MICROESTRUTURA

A distribuição de defeitos cristalinos em um metal encruado é bastante heterogênea. As variações de densidade de defeitos cristalinos ocorrem tanto dentro de um mesmo grão como entre grãos. Em seguida, discute-se as principais heterogeneidades da distribuição de defeitos cristalinos em metais encruados.

a) BANDAS DE TRANSIÇÃO

As bandas de transição ou bandas de deformação são heterogeneidades freqüentemente encontradas em uma estrutura deformada⁽¹⁰⁾ e são caracterizadas por deformações heterogêneas do reticulado cristalino⁽¹¹⁾. São formadas entre partes diferentes de um mesmo grão que sofreram rotações relativas diferentes durante a deformação devido à atuação de diferentes sistemas de escorregamento^(2,11). Essa região de fronteira entre as duas partes do grão é a banda de transição, como ilustra esquematicamente a figura 2.3:

FIGURA 2.3 Bandas de transição em grão deformado com subestrutura celular.

A banda de transição pode apresentar diferenças de orientação entre regiões vizinhas, distantes entre si poucos micrômetros, de

até dezenas de graus⁽¹¹⁾. As células de deformação dentro da banda são menores e mais alongadas como mostrado esquematicamente na figura 3. As bandas de transição são confinadas no interior dos grãos, não ultrapassando seus contornos⁽¹¹⁾. Como veremos a seguir, o início de recristalização está muitas vezes associado à altas diferenças de orientação locais do reticulado, e as bandas de transição são locais preferenciais para início de recristalização^(12,13).

b) BANDAS DE CISALHAMENTO

Esse tipo de heterogeneidade foi estudado por Grewen e colaboradores⁽¹⁴⁾ em liga de cobre altamente deformada a frio. Mathur e Backofen⁽¹⁵⁾ propuseram um modelo que se resume em concentrações de escorregamento em planos favoráveis nos quais a deformação encontra pequena resistência. Essas direções são inclinadas entre 30 e 60° em relação à direção de deformação. A característica principal das bandas de cisalhamento é o fato de não se limitarem a um determinado grão, atravessando vários grãos^(2,14). As bandas de cisalhamento também são heterogeneidades importantes no início de recristalização. Sua ocorrência está associada a metais altamente deformados a frio⁽¹⁴⁾, a metais com tamanho de grão grosseiro⁽¹⁶⁾ e deformações com predominância de componentes de compressão.

As bandas de cisalhamento, quando analisadas por microscopia eletrônica de transmissão, também apresentam células alongadas no seu interior e grandes desorientações em curtas distâncias. Nessa escala é difícil diferenciá-las das bandas de transição.

Uma tentativa de diferenciação entre bandas de cisalhamento e bandas de transição é apresentada a seguir:

a) As bandas de cisalhamento são formadas no material como um todo, independente da estrutura de grãos e dependente do modo e quantidade de deformação.

b) As bandas de transição são formadas por diferenças de deformação a nível microestrutural e ficam delimitadas no interior de grãos individuais.

2.2 RECOZIMENTO DE METAIS ENCRUADOS

Em um metal deformado a frio, as mudanças microestruturais que ocorrem no posterior recozimento, acontecem de maneira a diminuir a energia armazenada na deformação. Essa diminuição de energia se dá por mecanismos de redução e rearranjo de defeitos cristalinos. As principais mudanças microestruturais são mencionadas abaixo⁽¹⁷⁾, sendo que cada região do metal geralmente passa pela seqüência indicada :

- (1) Reação entre defeitos puntiformes e lacunas levando a uma diminuição dos mesmos;
- (2) Aniquilação de discordâncias de sinais opostos e encolhimento dos anéis de discordâncias;
- (3) Rearranjo de discordâncias de modo a formar configurações de menor energia (por exemplo, contornos de pequeno ângulo);
- (4) Absorção de defeitos puntiformes e discordâncias por contornos de alto ângulo em migração e
- (5) Redução da área total de contornos de grão.

Os processos citados podem superpor-se local e cronologicamente durante o recozimento. Os processos (1), (2) e (3) são definidos como recuperação e os processos (4) e (5) são definidos como recristalização e crescimento de grão, respectivamente.

2.2.1 RECUPERAÇÃO

As mudanças microestruturais ocorridas na recuperação levam a uma restauração parcial das propriedades do material. Essa restauração pode ser avaliada pelas propriedades mecânicas, resistividade elétrica, variações de densidade e tensões residuais⁽¹⁸⁾.

Em temperaturas maiores que $0,2T_r$, ocorre principalmente a recombinação e aniquilação de intersticiais e lacunas e a migração de defeitos puntiformes para contornos de grão e discordâncias. Temperaturas a partir de $0,2$ a $0,3T_r$ promovem aniquilação de discordâncias de sinais opostos assim como o rearranjo das mesmas, delimitando subcontornos de grão. A formação de subgrãos requer maior ativação térmica devido à necessidade de ocorrência de *escorregamento com desvio e escalada*, acontecendo geralmente em temperaturas maiores que $0,4T_r$ ⁽¹⁹⁾.

Em metais de alta EDE como o nióbio, o papel da recuperação torna-se importante pois o rearranjo de discordâncias causa uma considerável diminuição na energia interna associada a esses defeitos.

- POLIGONIZAÇÃO

Dos processos de recuperação mencionados no item 2.2, a poligonização é o que ocorre em maior temperatura.

Durante o aquecimento de um metal deformado, as discordâncias são reagrupadas, havendo aniquilação de discordâncias de sinais opostos. Discordâncias de mesmo sinal movimentam-se nos planos de escorregamento e sofrem *escalada* de modo a se agrupar em subcontornos, minimizando os campos de tensão elástica e formando os subgrãos. O mecanismo de poligonização foi proposto inicialmente por Cahn⁽²⁰⁾, sendo representado na figura 2.4.

FIGURA 2.4 Representação esquemática do processo de recuperação. (a) arranjo ao acaso de discordâncias em monocristal deformado por flexão (b) rearranjo de discordâncias originando os subcontornos após o recozimento⁽²⁰⁾.

O conceito de poligonização pode ser ampliado de modo a descrever a formação de subgrãos em policristais e monocristais.

Durante o aquecimento, o metal deformado com subestrutura celular sofre aperfeiçoamento das paredes de células (formadas por *emaranhados de discordâncias*) que se transformam em subcontornos de grão. Os materiais com baixa EDE, que não apresentam estrutura celular após deformação a frio, apresentam formação de subgrãos no posterior aquecimento.

2.2.2 RECRISTALIZAÇÃO

A recristalização pode ser definida como a eliminação de defeitos cristalinos através da migração de contornos de grande ângulo. Cronologicamente, esse estágio se situa após a poligonização. Burke e Turnbull⁽²¹⁾ mostraram que a cinética de recristalização pode ser descrita por uma curva do tipo *sigmoidal* como mostrado na figura 2.5 que relaciona fração recristalizada e tempo de recozimento. Esse tipo de cinética foi inicialmente estudada de uma maneira genérica por Avrami⁽²²⁾ e depois utilizada em metalurgia física por Johnson e Mehl⁽²³⁾.

FIGURA 2.5 Cinética de recristalização representada pela curva de fração recristalizada (X) em função do tempo de recozimento⁽²¹⁾.

Para recozimentos isotérmicos, a curva acima pode ser descrita pela equação geral:

$$X = 1 - \exp(-B \cdot t^n) \quad (2.4)$$

onde... X = fração recristalizada;
 t = tempo de recozimento;
 B, n = coeficientes dependentes da temperatura e do material.

a) NUCLEAÇÃO

O termo nucleação será adotado nesse trabalho para indicar o "início da recristalização".

Os mecanismos de rearranjo de discordâncias de modo a formar uma região livre de defeitos associada a um contorno de alto ângulo com alta mobilidade e portanto, capaz de migrar rapidamente sobre a matriz encruada, são definidos como nucleação da recristalização.

Bollmann⁽²⁴⁾ mostrou que a teoria clássica de nucleação homogênea não é aplicável no caso da recristalização, devido ao baixo potencial termodinâmico para a transformação quando comparado, por exemplo, aos valores do potencial para a solidificação ou precipitação. Além disso, a energia interfacial dos contornos de grão é alta se comparada com as energias interfaciais das outras reações citadas. Dessa forma, a possibilidade de formação de regiões livres de defeitos associada a um contorno de alto ângulo por flutuações térmicas pode ser descartada.

Os modelos de nucleação da recristalização são descritos a seguir.

- MIGRAÇÃO DE CONTORNOS PRÉ EXISTENTES INDUZIDA POR DEFORMAÇÃO

Originalmente observado por Beck e Sperry⁽²⁵⁾ com auxílio de microscopia ótica e posteriormente estudado por microscopia eletrônica de transmissão por Bailey⁽²⁶⁻²⁸⁾ em Cu, Ni, Au, Ag e Al

utilizando deformações menores que 40% . Este mecanismo envolve a migração de um contorno de grão pré existente para o interior de um grão com células menores ou com maior densidade de discordâncias que seu vizinho. O mecanismo é mostrado na figura 2.6.

FIGURA 2.6 Representação esquemática da nucleação por migração de contornos induzida por deformação⁽²⁵⁾.

A condição para que o processo ocorra é o ganho energético favorável entre a redução da energia armazenada devido a eliminação de defeitos e o aumento da superfície total do contorno de grão relativo ao *embarrigamento* ("bulge"). A figura 2.7 apresenta o modelo esquematicamente.

FIGURA 2.7 Modelo para o processo de migração de contornos de grão induzida por deformação mostrando os sucessivos estágios de migração 1, 2 e 3⁽²⁸⁾.

A condição de crescimento é:

$$L > \frac{2\gamma}{\Delta E} \quad (2.5)$$

onde... γ = energia do contorno de grão por unidade de área;
 ΔE = energia liberada devido a redução do número de defeitos.

- NUCLEAÇÃO POR CRESCIMENTO DE SUBGRÃO

Este modelo foi proposto independentemente por Cahn⁽²⁰⁾ e Beck⁽²⁹⁾ sendo posteriormente ampliado por Cottrell⁽³⁰⁾ e é geralmente citado na literatura como *Modelo de Cahn-Cottrell*. O modelo é baseado no fenômeno de poligonização onde são formadas regiões com baixa densidade de discordâncias circundadas por subcontornos com alta densidade de defeitos. Uma vez formado o subgrão, este é capaz de crescer sobre seus vizinhos por migração de seus subcontornos assistida termicamente. Dessa forma, ocorrerá uma diminuição da energia armazenada pela eliminação e rearranjo de defeitos da microestrutura. Analogamente, o subcontorno em migração absorve discordâncias e, em condições onde são aumentadas sua desorientação, energia e mobilidade, este se transforma em um

contorno de grande ângulo, caracterizando a nucleação.

Sandström e colaboradores⁽³¹⁾ observaram o crescimento de subgrão em alumínio puro em temperaturas maiores que 0,6Tr. O mesmo foi observado por Varma e Willits⁽³²⁾. Walter e Koch⁽³³⁾ observaram por microscopia eletrônica de transmissão a ocorrência do mecanismo de nucleação por migração de subcontornos associado a bandas de transição em Fe-3%Si.

- NUCLEAÇÃO POR COALESCIMENTO DE SUBGRÃOS

Este modelo foi postulado em 1948 por Smith⁽³⁴⁾ e estudado posteriormente por Hu^(12,35) em monocristais de Fe-3%Si. Li⁽³⁶⁾ analisou o processo do ponto de vista cinético e termodinâmico e concluiu ser um processo lento. Posteriormente, Doherty e Szpunar⁽³⁷⁾ mostraram que o coalescimento de subgrãos a temperaturas menores 0,65Tr pode ser um processo cineticamente viável. Experiências realizadas por microscopia eletrônica de transmissão por Jones^(38,39) mostraram a ocorrência de coalescimento de subgrãos em alumínio. O mecanismo consiste em coalescimento de dois subgrãos vizinhos, o que equivale a uma rotação, tornando seus reticulados coincidentes, como mostrado na figura 2.8.

FIGURA 2.8 Coalescimento de dois subgrãos por "rotação" de um deles. (a) Estrutura original antes do coalescimento. (b) Rotação do subgrão CDEFGH (C) Estrutura dos subgrãos logo após o coalescimento. (d) Estrutura final após alguma migração de subcontornos⁽³⁶⁾.

O coalescimento é um mecanismo que promove crescimento de subgrão, eliminação de subcontornos (diminuindo a energia armazenada) e alteração das diferenças de orientação entre o grupo coalescido e os subgrãos vizinhos. Um aumento dessas diferenças de orientação geralmente leva ao aparecimento de um contorno de grande ângulo capaz de migrar com alta velocidade, constituindo um núcleo de recristalização. A figura 2.9 mostra esquematicamente a formação de um núcleo por coalescimento de subgrãos.

FIGURA 2.9 Representação esquemática da formação de um grão recristalizado. A desorientação dos subcontornos é representada pela espessura da linha (a) Estrutura original; (b) Coalescimento dos pares A/B e C/D por eliminação de seus contornos comuns; (c) Coalescimento dos grupos A/B e C/D; (d) Formação do grão recristalizado R, que consiste em um grupo de subgrãos coalescidos. As linhas espessas são contornos de alto ângulo⁽³⁵⁾.

- OCORRÊNCIA DOS MECANISMOS DE NUCLEAÇÃO

Considerando o mecanismo de migração de contornos pré existentes, o requisito básico para sua ocorrência é a existência de gradientes de deformação entre grãos vizinhos. Tais diferenças de deformação são freqüentes quando o material está pouco deformado, não existindo na microestrutura heterogeneidades como bandas de transição que seriam sítios preferenciais de nucleação. Estudos realizados por Beck e Sperry⁽²⁵⁾ e Bailey^(26,27) mostram que o mecanismo em questão é dominante para deformações de até 40% de redução.

A maior disputa na literatura está na ocorrência dos mecanismos de coalescimento de subgrãos e migração de subcontornos. Dados experimentais da literatura permitem que sejam feitas considerações sobre a ocorrência dos dois últimos modelos

citados.

O mecanismo de migração de subcontornos parece estar associado a altas deformações⁽⁴⁰⁾, a distribuições largas de tamanho de subgrão⁽¹²⁾ e a temperaturas de recozimento relativamente altas^(31,32).

O mecanismo de coalescimento de subgrãos, por sua vez, parece estar associado a bandas de transição⁽¹²⁾, a distribuições largas de desorientação entre subgrãos^(2,12), a deformações moderadas⁽¹²⁾, a regiões vizinhas a contornos de grão^(38,41) e a temperaturas de recozimento relativamente baixas^(31,32,37).

b) CRESCIMENTO DAS REGIÕES RECRISTALIZADAS (RECRISTALIZAÇÃO PRIMÁRIA)

Quando há a formação de uma região livre de defeitos circundada por um contorno de alto ângulo, a recristalização prossegue por crescimento desse "núcleo" sobre a matriz encruada. Em condições isotérmicas, a recristalização primária geralmente apresenta um tempo de incubação, associado ao processo lento de formação do "núcleo"^(42,43). A ausência do período de incubação geralmente está relacionada a "nucleação" do tipo migração de contornos pré existentes e com metais de alta pureza, não havendo necessidade de tempo para a formação de um contorno com alta mobilidade^(43,44). O crescimento das regiões recristalizadas pela migração de contornos de alto ângulo continua até que os grãos recristalizados se toquem mutuamente, como mostrado na figura 2.10. A recristalização primária termina quando as frentes de reação se encontram.

FIGURA 2.10 Representação esquemática da recrystalização primária. (a) início da recrystalização. (b) 50% de recrystalização. (c) Recrystalização completa⁽⁴⁵⁾.

As forças atuantes no contorno de grão em migração serão discutidas no item 2.4.

2.2.3 CRESCIMENTO DE GRÃO

Quando a recrystalização se completa, a estrutura de grãos recrystalizados ainda não é a mais estável. A quantidade de contornos passa atuar como potencial termodinâmico para o crescimento de grão de modo a diminuir a área total desses contornos. Assim como a recrystalização primária, o crescimento de grão é assistido por ativação térmica. No entanto, o potencial termodinâmico para o crescimento de grão é cerca de duas ordens de grandeza menor que o potencial termodinâmico para a recrystalização primária.

O crescimento de grão é definido como o crescimento de determinados grãos às custas de outros de modo a diminuir a área total de contornos. Considerando-se que a área de contornos de grão por unidade de volume (S_v) é dada por:

$$S_v = 2 P_L \quad (2.6),$$

onde P_L é o número de intersecções da linha teste de medida com os contornos e que o diâmetro médio dos grãos ($\bar{D}$) é determinado com o auxílio da relação:

$$\bar{D} = \frac{1}{P_L} \quad (2.7),$$

pode-se concluir que:

$$S_v = \frac{2}{\bar{D}} \quad (2.8).$$

Portanto, a energia média devida aos contornos de grão de um material por unidade de volume pode ser obtida pelo produto $S_v \cdot \gamma_{CG}$, ou seja, o potencial para o crescimento de grão (F_{CG}) é dado por:

$$F_{CG} = \frac{2 \cdot \gamma_{CG}}{\bar{D}} \quad (2.9).$$

Aplicando-se a relação acima para dois grãos vizinhos de tamanhos diferentes ($D_2 > D_1$), a diferença de energia de seus contornos representa o potencial termodinâmico local para o crescimento de grão (ou recristalização secundária), ou seja,

$$F_{CG} = 2 \cdot \gamma_{CG} \cdot \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right) = 2 \cdot \gamma_{CG} \cdot \frac{\Delta D}{D_1 \cdot D_2} \quad (2.10)$$

Da expressão acima pode-se concluir que o potencial termodinâmico cresce com a diferença de tamanho entre os grãos.

Quando os grãos crescem uniformemente, ou seja, a grande maioria com "diâmetro" próximo a um diâmetro médio, define-se o fenômeno como *crescimento normal de grão* ou simplesmente *crescimento de grão*. Outra possibilidade seria o crescimento preferencial de alguns grãos, levando a uma distribuição estatística bimodal de tamanhos de grão. Este processo é conhecido como *crescimento anormal de grão* ou *recristalização secundária*.

A forma dos grãos é controlada por um compromisso entre o equilíbrio de tensões e os requisitos geométricos necessários para o total preenchimento do espaço. Em análise bidimensional, a situação de equilíbrio consiste em grãos de seis lados formando ângulos de 120° . Burke e Turnbull⁽²¹⁾ observaram que grãos com mais de seis lados possuem lados côncavos e tendem a crescer sobre os grãos com menos de seis lados. Observa-se ainda que os lados côncavos migram na direção de seus centros de curvatura^(21,46). Essas observações são mostradas esquematicamente na figura 2.11.

FIGURA 2.11 Estrutura de grãos mostrando a influência do número de lados na curvatura dos contornos. Os grãos com 6 lados estão em equilíbrio⁽¹⁸⁾.

A cinética de crescimento de grão em ligas monofásicas foi estudada inicialmente por Beck⁽⁴⁷⁾ que propôs a equação:

$$D^{1/n} - D_0^{1/n} = C \cdot t \quad (2.11)$$

onde...

- D_0 = diâmetro médio inicial dos grãos;
- D = diâmetro médio dos grãos no tempo considerado;
- C, n = parâmetros dependentes do material e da temperatura;
- t = tempo de recozimento após término da recristalização.

A equação (2.11) pode ser simplificada quando $D \gg D_0$ decorrente de tempos longos de recozimento e recristalização secundária⁽⁴²⁾. A forma simplificada é:

$$D = K \cdot t^n \quad (2.12)$$

onde... D = tamanho de grão médio final;

$K (= C^n), n$ = parâmetros dependentes do material
e da temperatura.

Beck⁽⁴⁷⁾ mostrou a equivalência das equações (2.11) e (2.12) para tempos longos de recozimento.

Sabe-se que o crescimento de grão é um fenômeno tridimensional. Rhines e colaboradores⁽⁴⁸⁾, estudando o crescimento de grão em três dimensões, mostraram a equivalência de conclusões com os estudos bidimensionais.

2.2.4 RECRISTALIZAÇÃO SECUNDÁRIA

Quando a recristalização primária termina, o crescimento normal de grão subsequente pode ser interrompido pelo crescimento exagerado de determinados grãos que consomem os que permanecem com seu tamanho aproximadamente constante. Este fenômeno é chamado de recristalização secundária e está associado a fatores que limitam o crescimento normal de grão. Esses fatores podem ser dispersão de precipitados, textura preferencial forte ou limitações impostas pela espessura da amostra.

A cinética de recristalização secundária também obedece uma equação do tipo:

$$X = \left[1 - \exp(-A \cdot t^k) \right] \quad (2.13)$$

onde... X = fração volumétrica de grãos secundários;

t = tempo de recozimento após o término da
recristalização primária;

A, k = parâmetros dependentes do material e da
temperatura.

Esta equação é representada por uma curva do tipo sigmoidal como mostrado na figura 2.12.

FIGURA 2.12 Representação esquemática da cinética do processo de recristalização secundária.

Em seus estágios intermediários, a recristalização secundária leva a uma distribuição bimodal de tamanhos de grão, terminando ao final do processo novamente com uma distribuição normal de grãos, como representado na figura 2.13.

FIGURA 2.13 Representação da distribuição estatística de tamanhos de grão durante a recristalização secundária⁽⁴⁹⁾.

Em seguida, discute-se o efeito da textura e da espessura da amostra, uma vez que os materiais do presente trabalho não apresentam dispersão de precipitados numa quantidade que inibe o crescimento de grão.

a) INFLUÊNCIA DA TEXTURA

A existência de uma forte textura unitária implica na existência de contornos de menor desorientação entre a maioria dos cristais, que são contornos de menor mobilidade. Estudos realizados em Fe-3%Si por Dunn^(50,51) mostraram que nessas condições pode ocorrer recristalização secundária devido à textura forte impedir o crescimento normal de grão. Nesse caso, alguns cristais com orientação diferente dos demais são capazes de crescer devido a maior mobilidade de seus contornos associada a maior desorientação com o restante dos grãos da matriz. Esses grãos agem como "núcleos" de recristalização secundária⁽⁴⁹⁾.

b) INFLUÊNCIA DA ESPESSURA DA AMOSTRA

Durante o crescimento normal de grão, a espessura da amostra é um fator limitante do tamanho dos grãos que atingem um diâmetro de equilíbrio que é função da espessura da chapa ou arame e das energias superficiais relativas a contornos de grão e interface metal/atmosfera.

Assmus e colaboradores⁽⁵²⁾, mostraram que a limitação imposta pela espessura da chapa ao crescimento normal de grão promovia a ocorrência de recristalização secundária em Fe-3%Si.

Beck e colaboradores⁽⁵³⁾, em estudos com alumínio de alta pureza, mostraram que o tamanho de grão máximo atingido no crescimento normal é função linear da espessura da chapa. As dimensões de tamanho de grão obtidas foram similares à espessura da amostra.

A figura 2.14 mostra as forças atuantes na "ranhura" formada no encontro de um contorno de grão com a superfície livre.

FIGURA 2.14 Forças atuantes no encontro de um contorno de grão com uma superfície livre. γ_s = energia de interface metal/atmosfera; γ_{CG} = energia de contornos de grão.

O equilíbrio de forças é dado por:

$$\gamma_{CG} = 2 \cdot \gamma_s \cdot \sin \varphi \quad (2.14)$$

A força retardadora devido a ranhuras superficiais é dada por:

$$P_s = \frac{\gamma_{CG}^2}{d \cdot \gamma_s} \quad (2.15)$$

onde d = espessura da chapa.

Para um grão hipotético qualquer, o potencial termodinâmico para o crescimento de grão é dado pela equação (2.9).

Quando a força retardadora devido a ranhuras superficiais (eq.2.15) se iguala ao potencial termodinâmico para o crescimento de grão (eq.2.9), obtemos o tamanho de grão limite para a amostra:

$$\frac{2 \cdot \gamma_{CG}}{D} = \frac{\gamma_{CG}^2}{d \cdot \gamma_s} \quad (2.16)$$

daí tem-se que...

$$D_{lim} = \frac{2 \cdot d \cdot \gamma_s}{\gamma_{CG}} \quad (2.17)$$

Uma vez impedido o crescimento normal de grão, a diminuição da energia relativa a quantidade de contornos de grão ocorrerá por recristalização secundária.

Sabe-se que a energia de superfície metal/atmosfera é função da orientação do cristal que atinge a superfície livre⁽⁵⁴⁾. Então, grãos que possuem uma diferença de energia superficial $\Delta\gamma_s$ menor em relação a média dos grãos do metal, tenderão a crescer consumindo grãos com energia superficial maior e agindo como núcleo de recristalização secundária^(49,55), minimizando a energia de superfície.

2.3 RECRISTALIZAÇÃO DE METAIS IMPUROS E LIGAS

Elementos de liga ou impurezas presentes em um metal levam a quatro tipos principais de microestrutura:

(1) A impureza ou elemento de liga se encontra em solução sólida formando uma estrutura monofásica;

(2) A impureza ou elemento de liga se encontra em solução sólida supersaturada, ocorrendo precipitação no decorrer do recozimento;

(3) A impureza ou elemento de liga se encontra na forma de uma dispersão de precipitados considerados indeformáveis em relação à matriz;

(4) O elemento de liga encontra-se na forma de uma segunda fase de elevada fração volumétrica, sendo ambas as fases deformáveis plasticamente.

A seguir, será discutido o caso (1) que é de importância para este trabalho.

- SOLUÇÃO SÓLIDA

De uma maneira geral, a temperatura de recristalização tende a aumentar com teores crescentes de impurezas em solução sólida. Resultados da literatura mostram que a influência do teor de soluto é maior quando este se encontra dissolvido na matriz do que formando precipitados⁽⁵⁶⁾.

Pode-se analisar separadamente a influência de átomos em solução sólida nas etapas de início da recristalização e de crescimento.

a) EFEITO DAS IMPUREZAS EM SOLUÇÃO SÓLIDA NO INÍCIO DA RECRISTALIZAÇÃO

Inicialmente, com base na literatura, são apresentados fenômenos decorrentes da adição de impurezas em solução sólida em um metal:

- A adição de determinadas quantidades de soluto em solução sólida pode levar a um abaixamento da EDE para a maioria dos metais⁽⁴⁻⁷⁾;

- Átomos em solução sólida tendem a formar atmosferas junto às discordâncias, dificultando sua movimentação⁽³⁾.

- átomos de soluto em solução sólida causam uma força de arraste que dificulta a movimentação de discordâncias.

Com base nesses fatores, podem ser feitas algumas considerações:

Se ocorrer a diminuição de EDE do metal, este fato levará, durante a deformação, a uma distribuição mais homogênea de discordâncias, dificultando a formação de células de deformação e diminuindo as diferenças de orientação no reticulado cristalino.

A presença de impurezas também afeta os mecanismos de formação e crescimento de subgrãos devido aos dois últimos fenômenos citados acima. Nessas condições, o início da recristalização deverá ser dificultado, pois está associada a heterogeneidades de deformação. Por outro lado, o potencial termodinâmico para recristalização será maior.

b) EFEITO DE IMPUREZAS EM SOLUÇÃO SÓLIDA NO CRESCIMENTO DO "NÚCLEO" RECRISTALIZADO

Nesse item serão citados alguns conceitos básicos de teorias de crescimento dependente de soluto.

Tem sido demonstrado que a adição de pequenas quantidades de impurezas exerce grande efeito retardador na velocidade de migração de contornos⁽⁵⁷⁾. Com base na teoria original de Lücke e

Detert⁽⁵⁸⁾, admite-se que há uma correlação entre o tamanho dos átomos da solução sólida e o atraso da recristalização, assumindo que os contornos de grão são locais energeticamente favoráveis para os átomos de soluto se localizarem. Se a interação entre soluto e contorno de grão for de natureza elástica, esta será dependente dos campos de tensão elásticos nas vizinhanças dos átomos de soluto. Sendo assim, quanto maior a diferença entre os raios atômicos do solvente e do soluto, maiores serão os campos elásticos e maior será o atraso na migração de contornos.

A velocidade de migração de contornos durante a recristalização é controlada pela concentração de soluto como mostra o diagrama esquemático proposto por Higgins⁽⁵⁹⁾.

FIGURA 2.15 Representação esquemática mostrando a dependência da força retardadora nos contornos devido a átomos de soluto em função da velocidade de migração do contorno⁽⁵⁹⁾.

Dados da literatura mostram que pequenas quantidades de impurezas interferem de maneira significativa na velocidade de migração de contornos. A figura 2.16 mostra a relação entre velocidade de migração de contornos de grão em função da quantidade de impurezas.

FIGURA 2.16 Velocidade de migração de contornos de grão a 300°C no chumbo em função da concentração de impurezas (Sn, Ag e Au)⁽⁵⁷⁾.

Abrahamson, estudando a influência da adição de diferentes tipos de soluto em metais de transição inclusive o nióbio⁽⁶⁰⁾, chegou a uma relação entre a temperatura de início de recristalização em função da estrutura eletrônica dos átomos presentes na solução sólida. As experiências de Abrahamson não separaram nucleação e crescimento e não consideraram a hipótese de ocorrer segregação de soluto em contorno de grão. Uma maior compreensão da relação temperatura de recristalização/estrutura eletrônica é necessária para que haja uma maior aceitação dessa teoria.

2.4 FORÇAS ATUANTES NA FRENTE DE REAÇÃO

Após a formação do núcleo, a recristalização é controlada pelo estágio de crescimento, no qual os contornos de alto ângulo migram sobre a matriz encruada, eliminando defeitos cristalinos até que os grãos se encontrem mutuamente.

A velocidade de migração dos contornos de grão na recristalização primária é dada por:

$$V = m \cdot \sum F \quad (2.18)$$

onde... m = mobilidade do contorno de grão, função principalmente da desorientação e da temperatura;
 $\sum F$ = somatória dos potenciais termodinâmicos atuantes na frente de reação.

Neste item faz-se uma análise dos potenciais que atuam no crescimento do núcleo.

Os valores dos potenciais apresentados a seguir representam uma quantidade de energia por unidade de volume do material, com unidade $[J/m^3]$. No entanto, a unidade $[J/m^3]$ pode ser representada por $[N/m^2]$ e por analogia mecânica, os potenciais atuantes podem ser entendidos como uma "pressão" aplicada nos contornos de alto ângulo. Segundo a literatura⁽⁶¹⁻⁶⁴⁾ os potenciais atuantes na frente de reação são:

a) POTENCIAL TERMODINÂMICO DEVIDO AO ENCRUAMENTO

Durante a deformação, a energia é armazenada na forma de defeitos cristalinos. A maior contribuição é devido às discordâncias. Se a densidade de discordâncias antes da deformação for ρ_0 e após a deformação ρ , o potencial termodinâmico F_N é dado por:

$$F_N = G \cdot b^2 \cdot (\rho - \rho_0) \quad (2.19)$$

onde... G = módulo de cisalhamento do material;
 b = módulo do vetor de Burgers.

Na prática, a densidade de discordâncias após a deformação é várias ordens de grandeza superior à densidade de discordâncias antes do metal ser deformado. Dessa forma, a equação (2.19) pode ser simplificada para:

$$F_N = G \cdot b^2 \cdot \rho \quad (2.20)$$

b) POTENCIAL TERMODINÂMICO DEVIDO AOS CONTORNOS
DE GRÃO (CRESCIMENTO DE GRÃO)

A energia superficial associada aos contornos de grão γ_{CG} fornecem para um grão hipotético qualquer de diâmetro médio $\bar{D}$ é dado pela equação (2.9), onde F_{CG} é o potencial termodinâmico para o crescimento de grão. Esse parâmetro está associado aos mecanismos de crescimento de grão e recristalização secundária, onde a quantidade total de contornos de grão tende a ser minimizada.

c) FORÇA RETARDADORA DEVIDO A ÁTOMOS DE SOLUTO

O efeito retardador da segregação de átomos de soluto para contornos de grão em migração foi analisado por vários autores^(58,62,63) pode ser estimado pela relação:

$$F_S = - N_A \cdot \mu_0 \cdot C_{eff}^{(v)} \quad (2.21)$$

onde... N_A = número de átomos de soluto por unidade de volume;
 μ_0 = energia de ligação entre contorno a átomo de soluto;
 $C_{eff}^{(v)}$ = concentração efetiva de soluto em contornos de grão que se movem com velocidade v .

Os valores de $C_{eff}^{(v)}$ são menores para altas velocidades de migração de contornos, devido aos átomos de soluto não acompanharem os contornos em movimento por difusão. No entanto, o efeito retardador F_S é máximo para velocidades baixas e intermediárias de migração⁽⁵⁸⁾.

Durante o crescimento de grão, as forças atuantes são F_{CG} e F_p , sendo que a condição necessária para que o crescimento de grão ocorra é:

$$F_{CG} > F_s \quad (2.22)$$

Na recristalização, as forças atuantes na frente de reação são F_N e F_s . A condição necessária para que a recristalização ocorra é que o potencial termodinâmico seja maior que a força retardadora, ou seja:

$$F_N > F_s \quad (2.23)$$

2.5 RECRISTALIZAÇÃO DO NIÓBIO E SUAS LIGAS

Estudos prévios sobre a recristalização do nióbio como os trabalhos de Page⁽⁶⁴⁾ em 1957 e Begley & France⁽⁶⁵⁾ em 1959 utilizaram o metal com alto teor de impurezas se comparado com o nióbio atualmente disponível. As principais impurezas presentes nos materiais utilizados nesses trabalhos são os intersticiais O, N, C e H, que têm efeito marcante nas propriedades mecânicas⁽⁶⁶⁾ e na temperatura de recristalização⁽⁶⁷⁾.

As impurezas intersticiais têm forte interação com as discordâncias, diminuindo acentuadamente a ductilidade do nióbio. Isto ocorre porque átomos intersticiais causam um campo elástico assimétrico no reticulado cristalino CCC. Átomos de soluto substitucionais, como o zircônio no caso deste trabalho, não apresentam interação muito forte com os defeitos cristalinos, nem alteram de maneira relevante a ductilidade do nióbio. No entanto, átomos substitucionais e intersticiais aumentam a temperatura de recristalização do nióbio⁽⁶⁷⁾.

As características de deformação do nióbio e suas ligas refinados em forno de feixe de elétrons, isto é, com baixo teor de impurezas, observadas em vários trabalhos^(64,65,68,69), mostram que estes materiais apresentam grande ductilidade, permitindo deformações a frio de até 99 % de redução em área. A formação de estrutura celular de discordâncias foi observada para o nióbio

após deformação a frio^(70,71). Este comportamento é característico de metais CCC de alta EDE. A ocorrência de heterogeneidades de deformação foram observadas em nióbio deformado a frio⁽⁶⁵⁾, onde a presença de bandas de deformação teve uma pronunciada influência na recristalização.

O efeito do zircônio de aumentar a temperatura de recristalização foi comprovado no trabalho de Stewart e colaboradores⁽⁶⁸⁾, que estudou a recristalização da liga Nb-1%Zr. O zircônio nesta liga pode estar presente em solução sólida ou na forma de carbonetos e óxidos^(68,72,73,74), dependendo do teor de intersticiais e da temperatura de tratamento. No caso do zircônio estar presente em solução sólida, espera-se um efeito maior na recristalização em relação a uma liga onde a maior parte do zircônio esteja formando partículas.

3-MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1-MATERIAIS

Os materiais utilizados nesse trabalho foram o nióbio puro e a liga Nb-1%Zr.

O nióbio foi obtido por meio da redução aluminotérmica do pentóxido seguida de refusões em forno de feixe eletrônico. A liga foi obtida a partir do nióbio mencionado acima e de zircônio puro. A liga também foi elaborada em forno de feixe eletrônico. Este procedimento propiciou a obtenção de materiais com baixo teor de intersticiais, conforme ilustra a tabela 3.I.

	O	N	C
nióbio puro	176,5	10,9	<10
Nb-1%Zr	33,0	15,2	<10

TABELA 3.I Teor de intersticiais (em ppm) dos materiais utilizados.

Os elementos O e N foram analisados em aparelho Horiba modelo EMGA-520. O carbono foi analisado em aparelho Quimitron modelo QCS-3000. O teor de zircônio da liga foi determinado por espectroscopia de absorção atômica em aparelho Perkins-Elmer modelo PE-503 e por análise de comprimentos de onda em microsonda eletrônica. Embora a determinação na microsonda tenha sido realizada com auxílio de padrão e tenham sido efetuadas as correções de número atômico, fluorescência e absorção, a sua precisão é menor que a análise por espectroscopia de absorção atômica. Por outro lado, as análises utilizando microsonda eletrônica permitiram constatar que a distribuição de zircônio na amostra era homogênea. A tabela 3.II apresenta os teores de zircônio da liga obtidos pelos dois métodos de análise.

	espectroscopia de absorção atômica	microsonda eletrônica
% Zr	1,09	1,22

TABELA 3.II Teor de zircônio da liga estudada (% em peso).

Depois da elaboração e usinagem superficial, os materiais tinham diâmetro de 140 mm. Por meio de forjamento a quente (800°C) e posterior usinagem obteve-se barras de diâmetro 26,5 mm.

3.2-ENCAPSULAMENTO

Todas as amostras submetidas a tratamentos térmicos foram encapsuladas em ampolas de quartzo evacuadas internamente até a pressão de 10^{-5} torr aproximadamente. Este vácuo foi obtido pela associação de bombas de vácuo mecânica e difusora. Esse procedimento foi adotado para minimizar a contaminação por elementos intersticiais presentes na atmosfera. O procedimento de encapsulamento é descrito abaixo.

- 1) Fechamento de uma das extremidades do tubo de quartzo com maçarico oxi-acetilênico (fig 3.1A);
- 2) Colocação das amostras dentro do tubo e conexão com o sistema de vácuo (fig 3.1B);
- 3) Fechamento da outra extremidade do tubo por aquecimento com maçarico até que as paredes se encostem mutuamente (o vácuo interno faz o tubo colapsar como mostrado na figura 3.1C);
- 4) Torção da cápsula e retirada da mesma (fig 3.1D).

FIGURA 3.1 Procedimento de encapsulamento sob vácuo.

Nas cápsulas contendo nióbio, adicionou-se internamente cavacos de titânio com finalidade de absorver gases residuais preferencialmente ao nióbio, como mostrado na figura 3.2. Nas cápsulas contendo Nb-1%Zr, as amostras foram envolvidas em folha de tântalo com a mesma finalidade.

FIGURA 3.2 Aspecto de cápsula contendo Nb e cavacos de titânio antes do tratamento térmico.

3.3-TRATAMENTOS TÉRMICOS INICIAIS

Antes de serem deformados, os materiais foram submetidos a tratamentos térmicos de recristalização. Os parâmetros de tempo e temperatura desses tratamentos foram definidos por experiências preliminares e dados da literatura. Os objetivos desses tratamentos foram causar a recristalização e a obtenção de tamanhos de grão comparáveis. Nos tratamentos térmicos iniciais, as ampolas foram evacuadas conforme procedimento descrito em 3.2. A barra de nióbio foi tratada a 1150°C por 8 horas. A barra de Nb-1%Zr foi tratada a 1300°C por 8 horas. A figura 3.3 mostra o aspecto visual da capsula contendo a barra de Nb após o tratamento térmico inicial.

FIGURA 3.3 Aspecto visual da cápsula contendo a barra de nióbio após tratamento a 1150°C por 8 horas.

A barra de Nb-1%Zr, após tratamento térmico inicial, foi usinada para diâmetro de 25.70 mm para eliminação da camada superficial contaminada devido ao rompimento da cápsula durante o resfriamento

3.4-DEFORMAÇÃO A FRIO

As barras no estado recristalizado foram deformadas por forjamento rotativo em máquinas FENN 5F até diâmetro de 9,525 mm e a seguir em máquina FENN 2F até diâmetro de 3,175 mm. A sequência de passes é mostrada na tabela 3.III

Diâmetros iniciais. Nb: 26,5 mm Nb-1%Zr: 25,7 mm				
Passe	Diâmetro de saída(mm)	Grau de deformação(%)		Máquina
		Nb	Nb-1Zr	
1	24,64	13,56	8,11	5F
2	21,34	35,18	31,09	5F
3	18,54	51,04	47,96	5F
4	16,00	63,54	61,24	5F
5	13,84	72,71	71,00	5F
6	11,94	79,70	78,43	5F
7	10,41	84,56	83,58	5F
8	9,53	87,08	86,27	5F
9	7,62	92,31	91,21	2F
10	6,35	94,26	93,90	2F
11	4,95	96,51	96,29	2F
12	3,68	98,07	97,95	2F
13	3,17	98,56	98,47	2F

TABELA 3.III Sequência de passes em forjamento rotativo.

Os graus de deformação foram calculados pela equação abaixo.

$$GD = \frac{A_i - A_r}{A_i} \cdot 100 \quad (3.1)$$

onde: GD = grau de deformação (%);

A_i = área inicial da seção transversal das barras;

A_r = área da seção transversal da amostra deformada.

Para as experiências de recristalização, retirou-se amostras com 63,5; 79,7; 92,3 e 98,6 % de deformação para o nióbio, como

mostra a figura 33. Para a liga Nb-1%Zr, os graus de deformação utilizados foram 61,2; 78,4; 91,2 e 98,5 %. Esses graus de deformação serão definidos para os dois materiais como GD1, GD2, GD3 e GD4, respectivamente.

FIGURA 3.4 Amostras de nióbio deformadas por forjamento rotativo.

3.5 TRATAMENTOS TÉRMICOS FINAIS

Os tratamentos térmicos foram realizados em fornos tipo mufla e a temperatura monitorada com termopar próximo à amostra. Os tempos de tratamento térmico foram de 2, 4 e 6 horas em cada temperatura de tratamento. As temperaturas de tratamento utilizadas foram para o Nb puro: 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C. Para a liga Nb-1%Zr foram: 800, 900, 1000, 1100, 1200, e 1300°C. As figuras 3.5 e 3.6 mostram o aspecto das cápsulas de quartzo contendo amostras de Nb tratadas a 1100°C por 6 horas e a 1300°C por 6 horas, respectivamente.

FIGURA 3.5 Aspecto da cápsula contendo amostras de Nb tratada a 1100°C por 6 horas.

FIGURA 3.6 Aspecto da cápsula contendo amostras de Nb tratada a 1300°C por 6 horas.

3.6 PREPARAÇÃO METALGRÁFICA

As amostras foram preparadas com o procedimento indicado abaixo.

- 1) Embutimento em baquelite das seções longitudinal e transversal das amostras;
- 2) Retificação das amostras com disco abrasivo;
- 3) Ataque químico com mistura HF:HNO₃ na proporção de 1:1 por 10 segundos;
- 4) Polimento mecânico com diamante de 15 μ m;
- 5) Polimento mecânico-químico final com o abrasivo especificado abaixo:

Suspensão de sílica coloidal....	50 ml
Água destilada....	44 ml
H ₂ O ₂ (130 vol)....	2 ml
NH ₄ OH (P.A.)....	2 ml
Detergente....	2 ml

Utilizou-se diferentes ataques metalográficos para cada material. As amostras de nióbio foram atacadas com o reagente abaixo:

HF (40%)....	50 ml
HNO ₃ (d=1,4 g/cm ³)....	50 ml
tempo de ataque....	3 a 15 segundos

Para a liga Nb-1%Zr, utilizou-se o seguinte ataque metalográfico:

HF (40%)....	40 ml
HNO ₃ (d=1,4 g/cm ³)....	40 ml
glicerina....	20 ml
tempo de ataque....	10 a 30 segundos

Após o ataque, os corpos de prova foram submetidos a seqüência de limpeza indicada abaixo, de modo a retirar totalmente os vestígios de HF, pois este pode danificar as lentes do microscópio.

- 1) Lavagem com água e detergente;
- 2) Limpeza ultrassônica com água e detergente e a seguir com álcool;
- 3) Secagem com ar aquecido.

3.7 TÉCNICAS DE ANÁLISE MICROESTRUTURAL

As amostras foram analisadas por meio de microscopia ótica, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Em todas as amostras foram realizadas medidas de microdureza.

3.7.1 MICROSCOPIA ÓTICA

As amostras foram observadas em microscópio Zeiss modelo Neophot 30, onde analisou-se a microestrutura das mesmas. Algumas amostras selecionadas foram fotografadas em microscópio Zeiss modelo Ultraphot. Por meio desta técnica, pode-se acompanhar a evolução da recristalização e do crescimento de grão em áreas estatisticamente significativas.

3.7.2 MEDIDAS DE TAMANHO DE GRÃO

Utilizou-se o método do círculo superposto sobre a microestrutura conforme norma ASTM-E-112⁽⁷⁵⁾. As medidas foram feitas em um microscópio Zeiss Neophot-30 acoplado a um analisador de imagens Quantimet Q-520. O tamanho de grão foi calculado pela equação:

$$\bar{D} = \frac{L}{M N} \quad (3.2)$$

onde $\bar{D}$ = diâmetro médio dos grãos;
 L = perímetro do círculo superposto;
 M = aumento utilizado na observação;
 N = número de interceptos contados.

O número de contagens foi fixado em 15 para cada amostra e os aumentos escolhidos foram tais que o número de interceptos em cada contagem ficasse sempre entre 10 e 30. Fixando-se o mesmo número de contagens para cada amostra, foi possível avaliar a heterogeneidade de tamanhos de grão pelos valores do desvio padrão.

3.7.3 MEDIDAS DE FRAÇÃO VOLUMÉTRICA RECRISTALIZADA

Foi utilizado o método da contagem de pontos, que consiste em uma rede de pontos superposta na imagem da microestrutura. A fração volumétrica recristalizada é calculada pela relação:

$$X = \frac{N_i}{N_t} \quad (3.3)$$

onde X = fração recristalizada ;
 N_i = número de pontos incidentes em regiões recristalizadas;
 N_t = número total de pontos do reticulado utilizado.

Utilizou-se um reticulado de 36 pontos gravado na ocular do microscópio. Em cada amostra foram feitas 20 determinações.

3.7.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

-PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras com espessura entre 0,5-0,6 mm, foram cortadas em aparelho Isomet, com baixa rotação do disco. A seguir, as amostras foram desbastadas por lixamento lento até aproximadamente 150 μm e estampadas para a obtenção de discos de 3 mm de diâmetro. O afinamento químico foi feito em mistura HF : HNO₃ na proporção de 1:1 em temperatura ambiente até que as mesmas fossem perfuradas. Tomou-se o cuidado de recobrir as bordas da amostra com esmalte de modo a induzir a perfuração perto da região central.

-OBSERVAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram observadas em microscópio JEOL modelo JEM-200C com tensão nominal de aceleração de feixe de 200 kV. Visou-se com esta técnica observar a subestrutura de discordâncias nas amostras encruadas e eventual presença de partículas ricas em Zr na liga Nb-1Zr. Observou-se também a microestrutura de algumas amostras nos estágios iniciais de recristalização.

3.7.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microestrutura de algumas amostras foi observada em microscópio eletrônico de varredura, utilizando imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados. Investigou-se com essa análise a possível presença de precipitados de segunda fase. O microscópio utilizado foi um CAMBRIDGE modelo STEREOSCAN 240.

3.7.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Esse método foi utilizado para avaliação qualitativa da textura em amostras de nióbio deformadas, recristalizadas e com grãos crescidos. Utilizou-se um difratômetro PHILIPS modelo PW 1710 com radiação Cu K α .

Para avaliação comparativa dos parâmetros de rede do nióbio puro e da liga Nb-1%Zr foram feitos um difratograma para cada material em aparelho SIEMENS modelo KRISTALLOFLEX utilizando radiação de Mo K α .

3.7.7 MICRODUREZA VICKERS

As determinações de microdureza foram feitas em aparelho ZWICK modelo 3202, após o polimento metalográfico final. Utilizou-se carga de 0,2 kg. Foram feitas no mínimo 7 indentações suficientemente espaçadas de modo a não haver interferência mútua. O valor da microdureza foi calculado pela equação:

$$HV = 1,8544 \cdot \frac{Q}{\bar{D}^2} \quad (3.4)$$

onde HV = valor da microdureza em kgf/mm²;
Q = carga aplicada em kg;
 $\bar{D}$ = média das diagonais da impressão em mm.

3.7.8 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

Foram calculados a média aritmética e o desvio padrão para as seguintes grandezas determinadas experimentalmente: microdureza, porcentagem de amolecimento, fração volumétrica recristalizada por percentual e tamanho de grão.

4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obedecendo a seguinte seqüência: caracterização dos materiais, o estado encruado e recozimento dos materiais encruados. Ao final do capítulo, serão apresentados alguns resultados preliminares das experiências por difratometria de raios-X.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O nióbio puro e a liga Nb-1%Zr apresentaram no estado como recebido, proveniente da deformação a quente, microestruturas não recrystalizadas. Foram realizadas experiências preliminares visando definir tratamentos térmicos iniciais para os dois materiais. Estes tratamentos objetivaram a obtenção de microestruturas totalmente recrystalizadas e na medida do possível com tamanho de grão semelhantes e uniformes. Em seguida são apresentados os resultados da caracterização microestrutural após o tratamento térmico escolhido para cada caso.

- NIÓBIO PURO

Para o nióbio puro o tratamento térmico inicial (anterior à deformação a frio) escolhido foi: 1150°C por 8 horas. Para temperaturas mais baixas a recrystalização não se completava em tempos razoáveis e para temperaturas mais altas o tamanho de grão final era muito grande.

A figura 4.1 apresenta uma microestrutura típica do nióbio após o tratamento de recrystalização mencionado. Algumas regiões da amostra apresentarem tamanho de grão muito acima da média, conforme ilustra a figura 4.2.

FIGURA 4.1 Microestrutura da barra de nióbio após tratamento térmico inicial a 1150°C por 8 horas.

ATAQUE HF:HNO₃

AUMENTO:60X

FIGURA 4.2 Região da amostra tratada a 1150°C por 8 horas apresentando distribuição heterogênea de tamanhos de grão recristalizados.

ATAQUE HF:HNO₃

AUMENTO:60X

O valor médio dos tamanhos dos grãos foi $58,8 \pm 29,9 \mu\text{m}$. O exame por microscopia eletrônica de varredura não detectou nenhuma fase ou precipitado como mostrado na figura 4.3. Confirmou-se a ausência de precipitados em regiões próximas a

superfície, estas mais sujeitas a contaminação.

FIGURA 4.3 Imagem de elétrons secundários da barra de nióbio após tratamento a 1150°C por 8 horas.

ATAQUE HF:HNO₃

AUMENTO: 330X

- LIGA NIÓBIO-1% ZIRCÔNIO

Para a liga Nb-1%Zr o tratamento térmico inicial (anterior à deformação a frio) escolhido foi: 1300°C por 8 horas. Embora o nióbio puro e a liga não tenham sido deformados a quente nas mesmas condições, pode-se afirmar que a liga apresentou maior resistência à recristalização. A microestrutura da barra recristalizada de Nb-1%Zr é mostrada na figura 4.4. A liga, ao contrário do nióbio puro, apresentou distribuição relativamente homogênea de tamanhos de grão. O valor médio dos tamanhos de grão foi $55,3 \pm 13,0 \mu\text{m}$.

FIGURA 4.4 Microestrutura da barra da liga Nb-17Zr após tratamento térmico inicial a 1300°C por 8 horas.

ATAQUE HF:HNO₃

AUMENTO: 60 X

Em seguida, a amostra recristalizada foi examinada por microscopia eletrônica de varredura, visando detectar a presença de precipitados. O exame por microscopia eletrônica de varredura, utilizando elétrons secundários e elétrons retroespalhados, não detectou a presença de nenhum precipitado. Ainda com o objetivo de detectar a presença de precipitados (finos, neste caso) a amostra recristalizada foi examinada por microscopia eletrônica de transmissão. Também por esta técnica, não detectou-se a presença de precipitados. Os contornos de grão, freqüentemente locais preferenciais de precipitação, foram pesquisados com especial atenção (vide figura 4.5). As evidências acima sugerem que todo o zircônio da liga encontra-se, após o tratamento térmico de recristalização, em solução sólida.

FIGURA 4.5 Imagem em campo claro mostrando um contorno de grão isento de precipitados da liga Nb-1%Zr após tratamento a 1300°C por 8 horas. Microscopia eletrônica de transmissão.

AUMENTO: 60.000 X

Durante o resfriamento ocorreu rompimento da ampola de quartzo e a superfície da barra oxidou-se. A profundidade da contaminação foi avaliada com auxílio de medidas de microdureza na seção transversal a partir da superfície da barra. Estes resultados são apresentados na figura 4.6. A barra que inicialmente tinha 26,5 mm de diâmetro foi usinada para 25,7 mm, de modo a remover totalmente a camada contaminada.

FIGURA 4.6 Endurecimento superficial devido a contaminação por intersticiais na barra de Nb-1%Zr após tratamento térmico inicial a 1300°C por 8 horas. Dureza Vickers. Carga: 0,2 kg.

Os materiais submetidos a deformação a frio estavam totalmente recristalizados e apresentavam uma única fase, com tamanho médio de grão semelhante.

4.2 - O ESTADO ENCRUADO

A deformação a frio das barras por forjamento rotativo não apresentou problemas de qualquer natureza para os dois materiais, embora os graus de deformação tivessem sido elevados. A variação da microdureza com o grau de deformação para os materiais é mostrada na figura 4.7.

FIGURA 4.7 Evolução da microdureza em função do grau de deformação por redução em área de ambos os materiais.

Carga: 0,2 kg.

A figura 4.7 mostra que a liga Nb-1%Zr é sempre mais dura que o nióbio puro para qualquer grau de deformação escolhido. As curvas sugerem também taxas de encruamento similares para os dois materiais.

As microestruturas com baixo aumento dos materiais deformados são mostradas nas figuras 4.8 a 4.11.

FIGURA 4.8 Amostras deformadas. (a) Nb puro deformado 63,5%; (b) Nb-1%Zr deformado 61,2%. Seção longitudinal.

ATAQUE : HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 60X

FIGURA 4.9 Amostras deformadas. (a) Nb puro deformado 79,7%; (b) Nb-1%Zr deformado 78,4%. Seção longitudinal.
ATAQUE : HF:HNO₃:Glicerina AUMENTO: 60X

FIGURA 4.10 Amostras deformadas. (a) Nb puro deformado 92,3%; (b) Nb-1%Zr deformado 91,2%. Seção longitudinal.
ATAQUE : HF:HNO₃:Glicerina AUMENTO: 60X

FIGURA 4.11 Amostras deformadas. (a) Nb puro deformado 98,6%; (b) Nb-1%Zr deformado 98,5%. Seção longitudinal.

ATAQUE : HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 60X

Para baixos aumentos (menores que 100 X), os dois materiais não apresentam diferenças significativas nas suas microestruturas observadas com auxílio do microscópio ótico (compare as micrografias a e b das figuras 4.8 a 4.11).

Por outro lado, observando-se a seção transversal dos dois materiais por microscopia ótica, pode-se observar algumas diferenças, particularmente com aumentos mais altos. A liga Nb-1%Zr apresentou numerosas linhas de deformação no interior dos grãos, para todos os graus de deformação. Ao nível do microscópio ótico, não é possível afirmar inequivocamente que se tratam de bandas de transição ou maclas de deformação que se encurvaram durante o processo de conformação mecânica (fig 4.12). Estas heterogeneidades de deformação eram raramente visíveis por microscopia ótica no nióbio puro.

FIGURA 4.12 Heterogeneidades de deformação observadas na seção transversal de amostra de Nb-1%Zr com deformação 61,2%. (a) AUMENTO:60X ; (b) AUMENTO 200X.
ATAQUE: HF:HNO₃:Glicerina.

FIGURA 4.13 Heterogeneidades de deformação observadas na seção transversal de amostra de Nb-1%Zr com deformação 78,4%.
ATAQUE: HF:HNO₃:Glicerina AUMENTO: 60X

Na seção transversal das barras altamente encruadas de ambos os materiais foi possível observar a ocorrência da estrutura *encaracolada* ou *ondulada* ("curly structure"), conforme ilustra a figura 4.14. A estrutura "curly" é característica de metais CCC altamente deformados por trefilação ou forjamento rotativo.

FIGURA 4.14 Heterogeneidades de deformação da seção transversal da amostra de nióbio com deformação de 98,6%. (a) Estrutura em *espiral*; AUMENTO 40 X; (b) Estrutura *encaracolada*; AUMENTO 400 X. ATAQUE: HF:HNO₃.

Com auxílio de microscopia eletrônica de transmissão foi possível detectar também no nióbio puro altamente deformado a presença de bandamento na microestrutura, com células de deformação alongadas, conforme pode ser observado na figura 4.15.

FIGURA 4.15 Imagem em campo claro de amostra de nióbio puro com deformação 98,6% mostrando a presença de bandas na microestrutura. Microscopia eletrônica de transmissão.

AUMENTO: 25.000X

Portanto, os dois materiais apresentaram heterogeneidades de deformação no estado encruado. A estrutura *encaracolada* foi detectada em ambos os materiais altamente deformados. Analisando graus de deformação menores, enquanto na liga Nb-1%Zr estas heterogeneidades eram observadas na escala da microscopia ótica, para o nióbio puro, as heterogeneidades eram mais finas (tornando necessário a utilização de microscopia eletrônica de transmissão para serem resolvidas) e foram observadas em amostra de nióbio puro com deformação de 98,6%.

4.3 RECOZIMENTO DOS MATERIAIS ENCRUADOS

O recozimento das amostras deformadas levaram a três tipos de microestrutura: não recristalizada, parcialmente recristalizada e totalmente recristalizada. Essas microestruturas foram definidas pela observação em microscópio ótico.

As amostras não recristalizadas, representadas pela sigla NR, foram assim classificadas por não apresentarem grãos recristalizados visíveis no microscópio ótico. Para as amostras NR, pôde-se avaliar a recuperação do material pelo cálculo do grau de amolecimento (A) descrito pela equação (3.1). Um exemplo típico de microestrutura das amostras NR é observada na figura 4.16.

FIGURA 4.16 Microestrutura de amostras NR. (a) Nb puro com deformação 92,3% tratado a 800°C por 6 horas; (b) Nb-1%Zr com deformação 91,2% tratado a 900°C por 6 horas.

ATAQUE: HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 60 X

Amostras de nióbio puro com deformação 98,6% e tratadas a 700°C por 2 horas, que foram classificadas como NR por microscopia ótica, foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão. Observou-se nessas análises estrutura recuperada com formação de subgrãos bem definidos com diâmetro médio de aproximadamente 1 μ m. A figura 4.17 mostra as micrografias obtidas.

FIGURA 4.17 Amostra de Nb puro deformada 98,6% e tratada a 700°C por 2 horas. Microscopia eletrônica de transmissão.

AUMENTO: 40.000 X.

As amostras tratadas termicamente e não recristalizadas(NR) apresentaram considerável amolecimento detectado por medidas de microdureza. Por exemplo, a amostra da figura 4.17 apresentou amolecimento de 37,7% em relação à sua dureza inicial.

Para as amostras parcialmente recristalizadas (RP), procurou-se relacionar para cada tratamento térmico o grau de amolecimento (A) e a fração volumétrica recristalizada (X). As microestruturas típicas das amostras RP são mostradas nas figuras 4.18 a 4.20.

FIGURA 4.18 Microestrutura de amostras **RP** com baixas frações volumétricas recristalizadas. (a) Nb puro com deformação 79,7% tratado a 900°C por 2 horas; (b) Nb-1%Zr com deformação 91,2% tratado a 1000°C por 2 horas.

ATAQUE: HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 150 X

FIGURA 4.19 Microestrutura de amostras **RP** com frações volumétricas recristalizadas de aproximadamente 50%. (a) Nb puro com deformação 92,3% tratado a 900°C por 6 horas; (b) Nb-1%Zr com deformação 78,4% tratado a 1100°C por 4 horas.

ATAQUE: HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 150 X

FIGURA 4.20 Microestrutura de amostras **RP** com altas frações volumétricas recristalizadas. (a) Nb puro com deformação 79,7% tratado a 1000°C por 6 horas; (b) Nb-1%Zr com deformação 98,5% tratado a 1000°C por 6 horas.

ATAQUE: HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 60 X

As figuras 4.21 e 4.22 mostram a relação entre o grau de amolecimento e a fração volumétrica recristalizada em algumas amostras de Nb puro e de Nb-1%Zr, respectivamente. Nota-se que **A** é sempre maior que **X** para as amostras dos dois materiais.

FIGURA 4.21 Relação entre o grau de amolecimento (A) e a fração volumétrica porcentual recristalizada (X) para amostras de Nb puro. O número indicado ao lado de cada ponto, representa o número de horas de tratamento térmico na temperatura indicada.

FIGURA 4.22 Relação entre o grau de amolecimento (A) e a fração volumétrica porcentual recristalizada (X) para amostras de Nb-1%Zr. O número indicado ao lado de cada ponto representa o número de horas de tratamento térmico na temperatura indicada.

Nas amostras totalmente recristalizadas (RT) foram medidos os tamanhos médios de grão, os quais variaram de 16,7 a 1274,5 μm para o Nb puro e de 24,7 a 71,0 μm para a liga Nb-1%Zr. Essas variações ocorreram na faixa de temperaturas investigada para os dois materiais. As figuras 4.23 e 4.24 mostram microestruturas totalmente recristalizadas com grãos finos e grãos grosseiros, respectivamente.

FIGURA 4.23 Microestrutura de amostras RT. (a) Nb puro com deformação 98,6% tratado a 1100°C por 2 horas; (b) Nb-1%Zr com deformação 98,5% tratado a 1200°C por 4 horas.

ATAQUE: HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 60X

FIGURA 4.24 Microestrutura de amostras RT. (a) Nb puro com deformação 63,5% tratado a 1300°C por 6 horas; (b) Nb-1%Zr com deformação 61,2% tratado a 1300°C por 4 horas.

ATAQUE: HF:HNO₃:Glicerina

AUMENTO: 60X

Algumas amostras de nióbio puro totalmente recrystalizadas mostraram heterogeneidades de tamanho de grão. A figura 4.25 mostra um exemplo dessas heterogeneidades.

FIGURA 4.25 Heterogeneidades de tamanho de grão observadas em amostras RT. Nb puro deformado 92,3% e tratado a 1100 °C por 2 horas.

ATAQUE: HF:HNO₃

AUMENTO:40X

A tabela 4.I resume os resultados de todos os tratamentos térmicos para o nióbio puro e a tabela 4.II para a liga Nb-1%Zr.

Comparando-se as duas tabelas, as seguintes observações podem ser feitas:

- as amostras não recrystalizadas dos dois materiais amoleceram consideravelmente por processos de recuperação;
- o início da recrystalização é deslocado para temperaturas mais altas e tempos de recozimento mais longos na liga Nb-1%Zr em comparação com o nióbio puro;

- o mesmo comentário acima vale para o fim da recristalização;

- o nióbio puro apresentou crescimento exagerado de grão e a liga Nb-1%Zr não o apresentou nos tempos e temperaturas estudados; e

- De um modo geral, para um dado grau de deformação e para uma dada temperatura de recozimento, o aumento da fração volumétrica recristalizada com o tempo de recozimento era mais acentuado para o nióbio puro que para a liga Nb-1%Zr.

Def. (%)	Tempo (Horas)	TEMPERATURA (°C)						
		700	800	900	1.000	1.100	1.200	1.300
63,5	2			NR 25,5 +/- 26,4	RP 14,3 +/- 5,6	RP 69,4 +/- 19,4	RT 88,2 +/- 8,5	RT 562,9 +/- 68,3
	4			NR 24,3 +/- 27,3	RP 47,4 +/- 13,8	RP 88,2 +/- 18,3	RT 114,3 +/- 13,8	RT 818,3 +/- 88,6
	6			NR 31,3 +/- 17,3	RP 59,4 +/- 10,4	RT 50,3 +/- 6,8	RT 165,2 +/- 17,0	RT 1.199,8 +/- 253,4
79,7	2			RP 7,8 +/- 4,6	RP 55,8 +/- 17,2	RT 35,3 +/- 5,3	RT 86,1 +/- 6,3	RT 569,8 +/- 50,9
	4			RP 15,8 +/- 5,5	RP 70,3 +/- 25,2	RT 41,0 +/- 6,2	RT 113,0 +/- 9,1	RT 806,3 +/- 61,1
	6			RP 21,8 +/- 7,2	RP 84,7 +/- 10,6	RT 42,3 +/- 7,5	RT 155,3 +/- 19,9	RT 1.207,1 +/- 202,7
92,3	2		NR 23,5 +/- 8,0	RP 23,9 +/- 10,2	RT 32,0 +/- 10,0	RT 35,2 +/- 16,2	RT 78,2 +/- 4,8	RT 609,4 +/- 42,9
	4		NR 29,3 +/- 4,8	RP 40,7 +/- 10,4	RT 33,0 +/- 11,9	RT 43,9 +/- 16,1	RT 117,6 +/- 11,8	RT 919,4 +/- 85,3
	6		NR 30,5 +/- 11,3	RP 51,2 +/- 16,6	RT 34,5 +/- 8,5	RT 43,3 +/- 13,3	RT 175,0 +/- 15,3	RT 1.274,5 +/- 164,0
98,6	2	NR 37,7 +/- 9,1	RP 9,6 +/- 4,2	RP 49,0 +/- 10,4	RT 16,8 +/- 2,5	RT 24,2 +/- 2,1	RT 83,0 +/- 3,6	RT 743,1 +/- 37,6
	4	NR 40,5 +/- 9,3	RP 24,4 +/- 8,2	RP 64,6 +/- 9,6	RT 18,1 +/- 2,1	RT 25,3 +/- 3,0	RT 107,8 +/- 8,1	RT 1.024,4 +/- 86,5
	6	NR 40,8 +/- 10,2	RP 38,0 +/- 13,6	RP 72,6 +/- 10,4	RT 21,3 +/- 1,4	RT 28,2 +/- 3,5	RT 186,8 +/- 18,6	RT 1.267,4 +/- 137,8

TABELA 4.I Resultados dos tratamentos térmicos das amostras de nióbio puro. Para as amostras não recristalizadas (NR) são dadas as porcentagens de amolecimento e respectivos desvios padrão. Para as amostras parcialmente recristalizadas (RP) são dadas as frações volumétricas percentuais recristalizadas e respectivos desvios padrão. Para as amostras totalmente recristalizadas (RT) são dados os diâmetros médios de grão (em μm) e os respectivos desvios padrão.

Def. (%)	Tempo (Horas)	TEMPERATURA (°C)						
		700	800	900	1.000	1.100	1.200	1.300
61,2	2			NR 27,5 +/- 11,3	NR 35,1 +/- 13,2	RP 3,2 +/- 2,7	RP 76,0 +/- 11,2	RT 60,8 +/- 9,7
	4			NR 28,3 +/- 16,3	NR 27,6 +/- 22,4	RP 7,1 +/- 5,4	RT 37,2 +/- 3,9	RT 63,2 +/- 7,3
	6			NR 26,0 +/- 14,5	NR 24,7 +/- 20,1	RP 8,9 +/- 5,6	RT 56,7 +/- 3,8	RT 71,0 +/- 11,6
78,4	2			NR 34,6 +/- 8,8	NR 35,7 +/- 14,9	RP 37,2 +/- 23,1	RT 29,5 +/- 2,0	RT 42,1 +/- 6,5
	4			NR 28,7 +/- 20,3	RP 17,9 +/- 11,7	RP 50,6 +/- 24,5	RT 34,4 +/- 3,8	RT 46,3 +/- 4,9
	6			NR 36,5 +/- 15,8	RP 15,4 +/- 9,8	RP 54,9 +/- 21,2	RT 39,7 +/- 3,6	RT 48,2 +/- 3,2
91,2	2			NR 40,4 +/- 14,1	RP 11,9 +/- 4,3	RP 46,9 +/- 8,2	RT 26,6 +/- 2,4	RT 37,1 +/- 2,3
	4			NR 28,0 +/- 15,5	RP 17,5 +/- 5,7	RP 61,2 +/- 9,6	RT 28,4 +/- 3,3	RT 42,0 +/- 3,5
	6			NR 31,1 +/- 12,6	RP 19,9 +/- 7,1	RP 74,3 +/- 16,7	RT 31,2 +/- 2,7	RT 48,7 +/- 4,5
98,5	2		NR 21,4 +/- 4,8	NR 49,2 +/- 10,5	RP 22,3 +/- 7,2	RP 69,6 +/- 9,6	RT 24,7 +/- 2,3	RT 30,0 +/- 1,6
	4		NR 24,8 +/- 13,4	NR 50,9 +/- 7,8	RP 32,1 +/- 8,2	RP 87,6 +/- 11,1	RT 25,9 +/- 2,8	RT 40,6 +/- 3,4
	6		NR 26,1 +/- 7,2	RP 10,7 +/- 4,4	RP 34,7 +/- 11,7	RP 86,5 +/- 12,0	RT 27,2 +/- 2,0	RT 44,1 +/- 6,8

TABELA 4.II Resultados dos tratamentos térmicos das amostras da liga Nb-1%Zr. Para as amostras não recristalizadas (NR) são dadas as porcentagens de amolecimento e respectivos desvios padrão. Para as amostras parcialmente recristalizadas (RP) são dadas as frações volumétricas percentuais recristalizadas e respectivos desvios padrão. Para as amostras totalmente recristalizadas (RT) são dados os diâmetros médios de grão (em μm) e os respectivos desvios padrão.

4.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Foram realizadas análises com esta técnica com objetivo de se detectar uma possível ocorrência de orientações preferenciais nas microestruturas observadas durante as etapas experimentais. Foram analisadas com radiação $\text{CuK}\alpha$ as seguintes amostras retiradas da seção transversal de nióbio puro, enumeradas a seguir:

1-Amostra inicial recristalizada;

2-Amostra deformada 63,5% ;

3-Amostra deformada 63,5% e tratada a 1100°C por 6 horas, com tamanho de grão de $50,3 \pm 6,8 \mu\text{m}$;

4-Amostra deformada 63,5% e tratada a 1300°C por 6 horas, com tamanho de grão de $1199,8 \pm 253,4 \mu\text{m}$.

Difratogramas idênticos foram obtidos para as 4 amostras. Um exemplo é mostrado na figura 4.26.

FIGURA 4.26 Difratograma típico obtido para amostras de nióbio puro obtido utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$.

Notou-se para todas as amostras analisadas um aumento na intensidade relativa do pico relativo ao plano (220) em relação ao cartão JCPDS para o nióbio.

Para uma avaliação comparativa dos parâmetros de rede do Nb e da liga Nb-1Zr, foram realizadas para cada material análise por difratometria de raios-X com radiação $\text{MoK}\alpha$. A tabela 4.III mostra os valores dos parâmetros de rede determinados. Pode-se observar que a liga apresenta parâmetro de rede maior, embora as diferenças estejam dentro da precisão absoluta do método utilizado.

MATERIAL	PARÂMETRO DE REDE (Å)
Nb	3,291
Nb-1%Zr	3,296

TABELA 4.III Parâmetro de rede dos materiais estudados.

5-DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A discussão dos resultados foi subdividida e será apresentada na seguinte seqüência: caracterização dos materiais de partida, encruamento, recozimento e difração de raios-X.

5.1- CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

Nesse item serão discutidos os resultados de caracterização microestrutural para os dois materiais no estado recristalizado, ou seja, após tratamento térmico inicial anterior à deformação a frio.

5.1.1 - NIÓBIO PURO

Após tratamento térmico inicial, a barra de nióbio apresentou microestrutura recristalizada e monofásica. Não foi detectada a presença de outra fase ou precipitado, mesmo com auxílio de observações por microscopia eletrônica de varredura e por microscopia eletrônica de transmissão.

A alta dispersão observada nas medidas de tamanho de grão pode ser atribuída a possíveis heterogeneidades de deformação do material recebido. Nesse caso, o início da recristalização ocorreu primeiro e de forma mais intensa nas regiões mais encruadas. Embora estas regiões estejam sujeitas por mais tempo ao crescimento de grão, no final do recozimento elas apresentam grãos mais finos que as regiões menos encruadas.

O teor de intersticiais total do material é menor que 200 ppm. Para efeito de comparação, a tabela 5.I mostra os teores de elementos intersticiais para o nióbio de várias procedências.

PROCESSO DE OBTENÇÃO	TEOR TOTAL DE INTERSTICIAIS (ppm)	REFERÊNCIA
---	1727	67
---	3490	67
Refusão em forno a arco	1030	64
Refusão em FFE*	640	65
Refusão em FFE*	200	Este trabalho
Refusão em FFE*	105	71
Refusão em FFE*	75	70

* FFE - Forno de feixe eletrônico

TABELA 5.I Nível de elementos intersticiais em nióbio de várias procedências e seus processos de obtenção.

O processo de refusão em FFE (vácuo de $\approx 10^{-5}$ torr) é o mais recente e permite a obtenção de materiais de elevada pureza. A tabela 5.II mostra a redução do teor de impurezas com 3 refusões em FFE em nióbio obtido por aluminotermia⁽⁷⁶⁾.

Elemento	Produto da aluminotermia	Após 3 ^a refusão
O	8000	150
N	300	40
H	50	5
C	500	60
Al	50000(5%)	-

TABELA 5.II Teores de impurezas presentes no nióbio no decorrer do seu processo de obtenção (em ppm).

Não foi realizada a análise do teor de hidrogênio, no

entanto, o teor total de intersticiais situa o nióbio utilizado entre os materiais de elevada pureza.

5.1.2 - LIGA Nb-1%Zr

Após o tratamento térmico inicial, a barra da liga Nb-1%Zr apresentou microestrutura recristalizada.

Atribui-se a alta dispersão na medida de tamanho de grão na barra de Nb-1%Zr após o tratamento térmico inicial às heterogeneidades de deformação do material recebido.

Não foi detectado nenhum tipo de precipitado utilizando os recursos de microscopia ótica, eletrônica de varredura e eletrônica de transmissão. Segundo o diagrama de fases binário Nb-Zr apresentado na figura 5.1, a quantidade de zircônio presente na liga se encontra em solução sólida.

FIGURA 5.1 Diagrama de fases Nb-Zr⁽⁷⁷⁾.

Através de técnicas de análise química de micro-regiões não foi observada nenhum tipo de segregação, indicando que o soluto estava homogeneamente distribuído.

Vários trabalhos da literatura detectaram a presença de uma dispersão de precipitados em liga Nb-1%Zr^(68,74,78) e na liga Nb-1%Zr-0,06%C^(74,79,80). Em todos esses trabalhos^(68,74,78-80) os teores de intersticiais dos materiais eram sempre superiores aos teores da liga utilizada no presente estudo.

Considerando a equação que descreve a solubilidade de precipitados em uma matriz:

$$\log [M] \cdot [I] = A - \frac{B}{T} \quad (5.1).$$

Para uma temperatura constante obtém-se:

$$\log [M] \cdot [I] = \text{constante} \quad (5.2)$$

onde: $[M]$ = atividade do metal em solução sólida;

$[I]$ = atividade do elemento intersticial.

Supondo a validade da Lei de Henry para soluções diluídas, as atividades serão equivalentes aos valores da concentração em peso dos elementos. A tabela 5.III mostra os produtos de solubilidade entre intersticiais e o zircônio em ligas Nb-1%Zr de várias procedências.

$[Zr] \cdot [O]^2$ (ZrO ₂)	$[Zr] \cdot [N]$ (ZrN)	$[Zr] \cdot [C]$ (ZrC)	precipitado encontrado	referência
$1,1 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-2}$	ZrO ₂	68
$2,9 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-3}$	não menciona	78
$3,3 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-3}$	(Zr,Nb)C	79
$5,8 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-2}$	(Zr,Nb)C	74
$3,2 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	ZrO ₂	74
$2,9 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-2}$	(Zr,Nb)C	80
$1,2 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	-----	este trabalho

TABELA 5.III Produtos de solubilidade envolvendo o Zr e os intersticiais O, N e C em três ligas tipo Nb-1%Zr de procedências diferentes e os tipos de precipitados encontrados.

Analisando a tabela 5.III, nota-se que os produtos de solubilidade da liga estudada neste trabalho é sempre menor com relação aos outros materiais. Dessa forma, na liga estudada, é mais improvável a ocorrência de precipitação.

Considerando a hipótese que os elementos O, N e C tenham solubilidade nula na matriz (caso extremo e não real), que esses intersticiais estejam totalmente combinados com o zircônio formando os compostos ZrO₂, ZrN e ZrC e adotadas as densidades $\rho_{Nb} = 8,58 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{ZrO_2} = 5,80 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{ZrN} = 7,3 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{ZrC} = 6,59 \text{ g/cm}^3$, obtém-se os seguintes valores de fração volumétrica:

$$V_v^{ZrO_2} = 0,000188 ;$$

$$V_v^{ZrN} = 0,000134 ;$$

$$V_v^{ZrC} = 0,000086 .$$

Supondo-se uma distribuição ao acaso de partículas esféricas de raio (r), é possível calcular seu espaçamento (λ) com o auxílio da equação 5.3:

$$\lambda = \left(\frac{1-V_v}{3 \cdot V_v} \right) \cdot 4 r \quad (5.3)$$

Considerando-se a fração volumétrica total máxima (hipótese da solubilidade nula), $V_v=0,000434$ e uma dispersão de partículas muito finas ($r = 50\text{\AA}$), e introduzindo os dados na equação 5.3 chega-se a um espaçamento interpartículas de $15,35 \mu\text{m}$. Esta dispersão de partículas exerceria uma influência desprezível na recristalização. Portanto, mesmo supondo solubilidade zero e partículas muito finas, o número de precipitados seria muito baixo e não teria efeito significativo no encruamento, recristalização e crescimento de grão.

Por outro lado, Stewart e colaboradores⁽⁶⁸⁾, McCoy⁽⁷⁸⁾ e Titran⁽⁷⁴⁾ mencionam a ocorrência de precipitação em ligas Nb-17Zr com teor mais alto de intersticiais (vide tabela 5.III) que a liga do presente trabalho. Stewart⁽⁶⁸⁾ detectou a ocorrência de considerável endurecimento por precipitação durante envelhecimento a 925°C . No presente trabalho foram realizadas experiências de solubilização a 1300°C e envelhecimento a 925°C por vários tempos e não foi detectada qualquer alteração nos valores de microdureza. Portanto, conclui-se que o zircônio e os elementos intersticiais da liga encontram-se em solução sólida.

5.2 - O ESTADO ENCRUADO

Nesse item serão discutidos fenômenos relacionados com a deformação a frio das barras recristalizadas de ambos os materiais. Inicialmente será abordada a deformação de uma maneira

geral e a seguir, as heterogeneidades observadas na microestrutura deformada. Finalmente, será avaliado qualitativamente qual o material que possuía maior potencial termodinâmico para a recristalização.

5.2.1 - DEFORMAÇÃO DOS MATERIAIS RECRISTALIZADOS

A deformação a frio não apresentou qualquer tipo de problema, mesmo para os elevados graus de deformação impostos. A deformação por forjamento rotativo colaborou para a boa conformabilidade dos materiais devido à predominância de componentes de compressão. Os numerosos sistemas de escorregamento da estrutura CCC, a alta energia de defeito de empilhamento do nióbio⁽⁸¹⁾ e o baixo teor de intersticiais das corridas utilizadas são responsáveis pela alta ductilidade constatada. A liga Nb-1%Zr é sempre mais dura que o nióbio puro para qualquer grau de deformação, o que indica que o zircônio tem efeito de endurecer por solução sólida. As taxas de encruamento similares (as duas curvas da figura 4.7 apresentam paralelismo) sugerem que o zircônio não altera a energia de defeito de empilhamento (EDE) do nióbio e apenas endurece por solução sólida. Isto pode ser melhor visualizado na figura 5.2.

FIGURA 5.2 Diagramas esquemáticos comparativos do aumento de dureza em função do grau de deformação de um metal puro e de uma solução sólida. (a) O soluto endurece por solução sólida e diminui a EDE do solvente (endurecimento "multiplicativo"). (b) O soluto apenas endurece por solução sólida (endurecimento "aditivo").

Nesse caso, a curva que apresenta maior declive da figura 5.2a (maior encruamento) seria do material com menor EDE, pois encruaria mais para um mesmo grau de deformação.

5.2.2 - HETEROGENEIDADES DE DEFORMAÇÃO

A liga Nb-1%Zr mostrou maior propensão a apresentar heterogeneidades de deformação. As heterogeneidades observadas na seção transversal das amostras deformadas de Nb-1%Zr apresentaram grande semelhança microestrutural com as bandas de transição observadas por Inokuti & Doherty⁽⁸²⁾ em ferro puro deformado por compressão. A estrutura cristalina CCC é muito susceptível a formação de bandas de transição em deformações por compressão^(82,83), não ocorrendo apenas quando os planos {100} e {111} forem paralelos ao eixo de compressão⁽⁸⁴⁾. Como a liga Nb-1%Zr possui estrutura CCC e a deformação por forjamento rotativo possui muitas componentes de compressão, esses fatores levam a crer que as heterogeneidades observadas na seção transversal das

amostras de Nb-1%Zr deformadas sejam realmente bandas de transição.

As observações de bandas predominantemente na seção transversal das barras podem ser associadas com a ocorrência da tensão máxima de cisalhamento nos planos paralelos a esta seção. Segundo Doherty⁽⁸⁵⁾, grãos orientados com $\langle 110 \rangle$ paralelos ao eixo de compressão são extremamente instáveis e diferentes regiões do mesmo grão podem sofrer rotações em diferentes direções. A maior incidência de bandas na liga Nb-1%Zr em comparação com o nióbio puro não foi sistematicamente pesquisada e não pode ser totalmente esclarecida no âmbito deste trabalho. Uma possível causa seria a presença de textura, ou seja, na liga haveria grande incidência de grãos com orientação favorável à sua ocorrência.

As estruturas "encaracolada" ("curly") e "espiral", observadas em ambos os materiais com alta deformação (figuras 4.14 b e a, respectivamente) são características de metais com estrutura CCC altamente deformados por trefilação ou forjamento rotativo^(86,87). A estrutura "espiral" foi observada na literatura⁽⁸⁶⁾ apenas para deformação por forjamento rotativo e pode ser associada ao fluxo tangencial do material durante a conformação. A seção elíptica das matrizes e a rotação das mesmas durante o processo (figura 5.3) são os fatores responsáveis pela geração dessa microestrutura.

FIGURA 5.3 Seção transversal das matrizes de forjamento rotativo durante a conformação⁽⁸⁶⁾.

A estrutura encaracolada ("curly structure") mostra grãos encurvados na seção transversal e é característica de metais CCC. Pohl e colaboradores⁽⁸⁷⁾ observaram a estrutura "encaracolada" na liga Nb-47%Ti trefilada, atribuindo parcialmente a origem dessa heterogeneidade à microsegregação. O mesmo trabalho mencionou que a ocorrência da recristalização não eliminava totalmente essa heterogeneidade. No presente trabalho, entretanto, a estrutura foi observada para um metal puro e para uma liga sem microsegregação. Além disso, esse tipo de heterogeneidade de deformação foi totalmente eliminado após tratamentos de recristalização.

5.2.3 - ENERGIA ARMAZENADA PARA A RECRISTALIZAÇÃO

Embora as curvas de dureza versus grau de deformação obtidas neste trabalho sejam aproximadamente paralelas, indicando que 1% de zircônio em solução sólida não altere significativamente a energia de defeito de empilhamento do nióbio, é razoável supor que os átomos de zircônio interajam com as discordâncias diminuindo sua mobilidade. A equação de Orowan, relativa à deformação plástica produzida pelo movimento de discordâncias, relaciona a velocidade de deformação ($\dot{\epsilon}$) com densidade de discordâncias (ρ) e sua velocidade média ($\bar{v}$):

$$\dot{\epsilon} = \rho \cdot b \cdot \bar{v} \quad (5.4),$$

onde b é o vetor de Burgers.

Considerando-se que o nióbio puro e a liga Nb-1%Zr foram deformados de maneira idêntica, ou seja, com $\dot{\epsilon}$ aproximadamente iguais, e que no caso da liga $\bar{v}$ é menor, devido a interação de discordâncias com átomos de soluto, conclui-se que a densidade de discordâncias da liga é maior. Portanto, é razoável supor que, para um mesmo grau de deformação, a energia armazenada (potencial termodinâmico para a recristalização) é maior na liga.

Além disso, a ocorrência de heterogeneidades de deformação (possivelmente bandas de transição) foi maior na liga Nb-1%Zr.

Nestes locais, a densidade de defeitos é maior e o reticulado apresenta curvatura e arranjos de discordâncias que facilitam o início da recristalização.

Levando-se em conta apenas o estado encruado, pode-se afirmar que a liga apresenta maior potencial termodinâmico e maior quantidade de locais para início de recristalização que o nióbio puro.

5.3 - RECOZIMENTO DOS MATERIAIS ENCRUADOS

Nesse item, serão discutidos os resultados obtidos no recozimento das amostras encruadas. Será feita uma subdivisão entre amostras não recristalizadas (NR), amostras parcialmente recristalizadas (RP) e amostras totalmente recristalizadas (RT) de ambos os materiais.

5.3.1 - AMOSTRAS NÃO RECRISTALIZADAS (NR)

As amostras NR apresentaram considerável amolecimento por processos de recuperação para os dois materiais. Isto se deve a alta EDE do nióbio que permite que os defeitos cristalinos, principalmente as discordâncias, sejam rearranjados e parcialmente eliminados, diminuindo o potencial termodinâmico para a recristalização. A alta recuperação das amostras NR foi observada por microscopia eletrônica de transmissão na figura 4.17 onde são mostrados subgrãos bem definidos.

Para os tempos estudados, as amostras de nióbio puro não recristalizaram abaixo de 700°C para o maior grau de deformação e abaixo de 900°C para o menor grau de deformação (vide TABELA 4.I). As amostras de Nb-1%Zr não recristalizaram em temperaturas abaixo de 800°C para o grau de deformação mais alto e abaixo de 1000°C para o grau de deformação mais baixo (vide TABELA 4.II). Essa diferença de aproximadamente 100°C entre as temperaturas de início de recristalização de cada material é atribuída à presença de átomos de zircônio em solução sólida na liga. A adição de zircônio deve dificultar a movimentação e o rearranjo de

discordâncias da liga, atrasando sua cinética de recuperação. Da mesma forma, a evolução do amolecimento em função do tempo de recozimento foi mais clara para as amostras de nióbio puro. A força de arraste exercida na movimentação das discordâncias pelos átomos de zircônio associada às heterogeneidades de deformação devem ser os fatores responsáveis pela evolução pouco clara e pela alta dispersão de resultados observadas nas amostras da liga Nb-1%Zr.

5.3.2 - AMOSTRAS PARCIALMENTE RECRISTALIZADAS (RP)

A recristalização parcial ocorreu para o nióbio puro nos tempos estudados entre 800 e 900°C para o maior grau de deformação e entre 1000 e 1100°C para o menor grau de deformação. Na liga Nb-1%Zr as amostras RP ocorram entre 900 e 1100°C para o maior grau de deformação e entre 1100 e 1200°C para o menor grau de deformação. A diferença observada das temperaturas de início de recristalização entre os dois materiais está associada à presença de zircônio na liga que atrasa a cinética de recuperação. Como o início ("nucleação") da recristalização para altos graus de deformação consiste basicamente em fenômenos de recuperação, é provável que a presença de zircônio em solução sólida tenha efeito retardador no início da recristalização.

A diferença de aproximadamente 100°C na temperatura de fim de recristalização observada nas tabelas 4.I e 4.II devem estar ligadas a dois fatores:

a) A temperatura de início de recristalização da liga é maior, devido a interação de átomos de zircônio com as discordâncias;

b) É esperado também que os átomos de zircônio exerçam uma força retardadora na migração de contornos de alto ângulo durante a recristalização.

Este último fator torna-se aparente comparando-se a evolução das frações recristalizadas com o decorrer dos tempos de

recozimento para os dois materiais. Nota-se que a fração volumétrica recristalizada evolui mais rapidamente para o nióbio puro do que para a liga Nb-1%Zr, sugerindo a presença de uma força retardadora na migração dos contornos de grão devida aos átomos de zircônio em solução sólida.

Nas amostras RP de ambos os materiais a porcentagem de amolecimento foi sempre maior que a fração volumétrica porcentual recristalizada (vide figuras 4.21 e 4.22). Isto indica a ocorrência significativa de recuperação, diminuindo o potencial termodinâmico para a migração de contornos durante a recristalização. Trabalhos anteriores^(45,88-90) mostram a importância do fenômeno de recuperação na recristalização para metais de alta EDE, baixos graus de deformação e temperaturas de recozimento baixas.

Foram realizadas experiências adicionais de recozimento a 700 e 800°C por 100 horas em amostras de nióbio puro deformadas 98,6%. Constatou-se nessas experiências microestruturas parcialmente recristalizadas como mostrado na figura 5.4.

FIGURA 5.4 Microestruturas parcialmente recristalizadas de amostras de nióbio puro deformadas 98,6% e tratadas por 100 horas a: a) 700°C ; b) 800°C.

ATAQUE: HF:HNO₃:GLICERINA

AUMENTO: 200X

É importante ressaltar que a recristalização não se completou nesses tempos longos de recozimento devido a alta EDE do nióbio, o que possibilitou a diminuição do potencial termodinâmico para a recristalização por processos de recuperação. A tabela 5.IV apresenta a fração volumétrica porcentual recristalizada e o grau de amolecimento para essas amostras.

TRATAM. TÉRMICO	Vv (%)	A (%)
700°C - 100 h	13,9 ± 4,9	46,9 ± 4,9
800°C - 100 h	67,8 ± 13,9	75,6 ± 5,8

TABELA 5.IV Resultados de fração volumétrica porcentual recristalizada e grau de amolecimento de experiências adicionais realizadas com amostras de nióbio puro deformadas 98,6% e tratadas termicamente conforme indicado.

No entanto, não foi detectado início de recristalização por observações em microscópio ótico nas amostras deformadas a 98,6% e recozidas a 700°C por até 6 horas.

Por outro lado, alguns trabalhos⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾ mencionam a ocorrência de recristalização a 700°C ou até abaixo desta temperatura para tempos de recozimento de até 5 horas. Embora os materiais utilizados nestes trabalhos⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾ apresentem teores de intersticiais abaixo de 115 ppm e evidências de início de recristalização tenham sido obtidas por microscopia eletrônica de transmissão^(70,71), é improvável que a recristalização se complete nestas baixas temperaturas. A ocorrência de recuperação diminuindo o potencial termodinâmico para a recristalização e a insuficiente ativação térmica para a migração de contornos de alto ângulo não permitiriam que a recristalização se

completasse.

Finalmente, deve-se mencionar que, embora a liga apresentasse no estado encruado maior potencial termodinâmico e maior quantidade de locais para início de recristalização que o nióbio puro, a sua recristalização foi mais lenta. Isso sugere que o efeito retardador dos átomos de zircônio na migração de contornos de alto ângulo foi predominante em relação ao seu efeito no encruamento.

5.3.3 - AMOSTRAS TOTALMENTE RECRISTALIZADAS (RT)

De uma maneira geral, as amostras RT apresentaram ampla faixa de tamanhos de grão. O tamanho de grão era menor para graus de deformação maiores, tempos de recozimento mais curtos e temperaturas de recozimento mais baixas.

As influências do grau de deformação, da temperatura e do tempo de recozimento no tamanho de grão recristalizado encontradas neste trabalho estão de acordo com o previsto pelas chamadas "leis da recristalização" de Burke e Turnbull⁽²¹⁾.

As amostras RT de nióbio puro apresentaram tamanhos de grão na faixa de 16,7 a 1267,4 μm . Para os tempos de recozimento estudados, as amostras apresentaram microestrutura totalmente recristalizada em temperaturas maiores ou iguais a 1000°C para o grau de deformação mais alto e maiores ou iguais a 1100°C para o grau de deformação mais baixo. A 1000 e 1100°C não ocorreu considerável crescimento de grão após a recristalização ter se completado. No entanto, a 1200 e 1300°C ocorreram grandes variações de tamanho de grão. Por um lado, é difícil justificar a presença de grãos maiores que 1 mm somente através de crescimento normal de grão. Por outro lado, existem algumas razões para a não ocorrência da recristalização secundária:

- Não foi observada para os tempos estudados uma distribuição claramente bimodal de tamanhos de grão nas amostras RT, apenas algumas heterogeneidades que podem não ser suficientes para promover a recristalização secundária;

- Não foi detectada a presença de partículas nos materiais e provavelmente não há textura de recristalização forte.

Portanto, com as experiências realizadas neste trabalho, não é possível afirmar a ocorrência ou não da recristalização secundária. Para tal afirmação seriam necessárias experiências complementares.

Para as amostras de Nb-1%Zr, microestruturas totalmente recristalizadas foram obtidas em recozimentos em temperaturas maiores ou iguais a 1200°C para todos os graus de deformação nos tempos de recozimento estudados. Os tamanhos de grão mínimo e máximo obtidos foram 24,7 e 71,0 μm , respectivamente. A presença de átomos de zircônio em solução sólida impediu que houvesse considerável crescimento de grão na liga. Sendo o potencial termodinâmico para o crescimento de grão cerca de duas ordens de grandeza inferior ao potencial termodinâmico para a recristalização primária, a força retardadora devido a átomos de soluto teve intensa atuação no sentido de evitar o crescimento de grão.

6 - CONCLUSÕES

As experiências realizadas com nióbio puro e com a liga Nb-1%Zr permitiram as seguintes conclusões:

1. Nos materiais estudados não foi detectada a presença de precipitados ou inclusões. Todo o zircônio da liga encontra-se em solução sólida;

2. A presença de 1% de zircônio em solução sólida causa considerável endurecimento mas não modifica a taxa de encruamento do nióbio;

3. A liga Nb-1%Zr apresentou maior propensão à ocorrência de heterogeneidades de deformação (bandas de transição);

4. Os dois materiais apresentaram acentuada recuperação antes e durante a recristalização. Os átomos de zircônio dificultam a recuperação;

5. A presença de 1% de zircônio em solução sólida aumentou a temperatura de início e fim de recristalização de cerca de 100°C; e...

6. A adição de 1% de zircônio em solução sólida dificultou sensivelmente o crescimento de grão.

Do ponto de vista tecnológico, as experiências realizadas permitem as seguintes conclusões:

7. A deformação por forjamento rotativo permitiu que os materiais estudados fossem altamente deformados (até 98,6 % em redução em área) sem qualquer problema;

8. O estudo realizado permite a escolha de tratamentos mecanotérmicos que levam a uma ampla variedade de microestruturas. Foi possível obter tamanhos de grão recristalizados finos (17 a 25 μm ; ASTM 8 a 7, aproximadamente) nos dois materiais; e...

9. O risco de se obter grãos exageradamente grandes é muito maior para o nióbio puro do que para a liga.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DOHERTY, R.D. The deformed state and the nucleation of recrystallization. Metal Science v.8 (1974) p.132-42.
2. DOHERTY, R.D. Nucleation In: Haessner ed. Recrystallization in metallic materials Stuttgart, Dr. Riederer Verlag, 1978. p.23-61.
3. HULL, D & BACON, D.G. Introduction to dislocations Oxford, Pergamon Press, 1984.
4. SWANN, P.R. Dislocation arrangements in face centered cubic metals In: THOMAS, G. & WASHBURN, J. ed. Electron microscopy and strength of crystals New York, Interscience, 1963. p.131-81.
5. KEH, A.S. & WEISSMAN, S. Deformation structure in body-centered cubic metals In: THOMAS, G. & WASHBURN, J. ed. Electron microscopy and strength of crystals New York, Interscience, 1963. p.231-300.
6. KUHLMANN-WILSDORF, D. & WILSDORF, H.G.S. Origin of dislocations tangles and loops in deformed crystals In: THOMAS, G. & WASHBURN, J. ed. Electron microscopy and strength of crystals New York, Interscience, 1963. p.575-604.
7. COTTERILL, P. & MOULD, P.R. Recrystallization and grain growth in metals London, Surrey University, 1976. p.5-29.
8. CONRAD, H. & CHRIST, B. Changes in internal energy associated with recovery and recrystallization (Discussion) In: HIMMEL, L. ed. Recovery and recrystallization in metals New York, Interscience, 1963. p.134-30.
9. idem ref. 7 p.24-5.
10. GORELIK, S.S. Recrystallization in metals and alloys Moscow, Mir, 1981. p.45-9.

11. DILLAMORE, I.L., MORRIS, P.L., SMITH, C.J.E. and HUTCHINSON, W.B. Transition bands and recrystallization in metals Proceedings of Royal Society of London v.329A (1972) p.405-20.
12. KREISLER, A. & DOHERTY, R.D. Structure of well defined deformation bands and formation of recrystallization nuclei in aluminium Metal Science, v.12 (1978) p.551-60.
13. HU, H. Annealing of silicon-iron single crystals In: HIMMEL, L. ed. Recovery and recrystallization in metals New York, Interscience, 1963. p.311-62.
14. GREWEN, J., NODA, T., SAUER, D. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Scherbändern Zeitschrift für Metallkunde v.68 (1977) p.260-5.
15. MATHUR, P.S. & BACKOFEN, W.A. Mechanical contributions to the plane strain deformation and recrystallization textures in aluminum-killed steel. Metallurgical Transactions v.4A (1973) p.643-51.
16. HARATANI, T., HUTCHINSON, W.B., DILLAMORE, I.L. & BATE, P. Contribution of shear banding to origin of Goss texture in silicon iron. Metal Science v.18 (1984) p.57-65.
17. HAESSNER, F. Systematic survey and basic problems of recrystallization In: HAESSNER, F. ed. Recrystallization of metallic materials Stuttgart, Dr. Riederer Verlag, 1978. p.1-3.
18. CAHN, R.W. Recovery and recrystallization In: CAHN, R.W. ed. Physical Metallurgy 2nd ed. London, North-Holland, 1970. p.1129-97.
19. idem ref. 10 p.71-89.
20. CAHN, R.W. A new theory of recrystallization nuclei Proceedings of the Physical Society of London v.63 (4A) (1950) p.323-36.

21. BURKE, J.E. & TURNBULL, D. Recrystallization and grain growth In: Progress in metal Physics 3 London, Pergamon Press, 1952. p.220-92.
22. AVRAMI, M. Kinetics of phase change I, II, III Journal of Chemical Physics v.7 (1939) p.1103-12; v.8 (1940) p.212-24; v.9 (1941) p.177-84.
23. JOHNSON, W.A. & MEHL, R.F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth Transactions of Metallurgical Society of AIME v.135 (1939) p.416-41.
24. BOLLMANN, W. Electron-microscopy observations on the recrystallization of nickel Journal of the Institute of Metals v.87 (1959) p.439-43.
25. BECK, P.A. & SPERRY, P.R. Strain induced grain boundary migration in high purity aluminum Journal of Applied Physics v.21 (1950) p.150-2.
26. BAILEY, J.E. Electron microscope observations on the annealing processes occurring in cold-worked silver Philosophical Magazine v.5 (1960) p.833-42.
27. BAILEY, J.E. & HIRSCH, P.B. The recrystallization process in some polycrystalline metals Proceedings of Royal Society of London v.267 (1962) p.11-30.
28. BAILEY, J.E. Electron microscope observations on recovery and recrystallization process in cold worked metals In: THOMAS, G. & WASHBURN, J. ed. Electron microscopy and strength of crystals New York, Interscience, 1963. p.535-64.
29. BECK, P.A. The formation of recrystallization nuclei Journal of Applied Physics v.20 (1949) p.633-4.
30. COTTRELL, A.H. Theory of Dislocations In: CHALMERS, B. ed. Progress in Metal Physics v.4 London, Pergamon Press, 1953. p.251-5.

31. SANDSTRÖM, R., LEHTINEN, B., HEDMAN, E., GROZA, I., KARLSSON, S. Subgrain growth in Al and Al-1% Mn during annealing Journal of Materials Science v.13 (1978) p.1229-42.
32. VARMA, S.K. & WILLITIS, B.L. Subgrain growth in aluminum during static annealing Metallurgical Transactions v.15A (1984) p.1502-3.
33. WALTER, J.L. & KOCH, E.F. Substructures and recrystallization of deformed (100) [001]-oriented crystals of high purity silicon-iron Acta Metallurgica v.11 (1963) p.923-38.
34. SMITH, C.S. Discussion on paper by Mr. J.S. Bowles and Dr. W. Boas: "The effect of crystal arrangements on 'secondary recrystallization' in metals" Journal of the Institute of Metals p.742-58.
35. HU, H. Recrystallization by subgrain coalescence In: THOMAS, G. & WASHBURN, J. ed. Electron microscopy and strength of crystals New York, Interscience, 1963. p.564-73.
36. LI, J.C.M. Possibility of subgrain rotation during recrystallization Journal of Applied Physics v.33 (1962) p.2958-65.
37. DOHERTY, R.D. & SZPUNAR, J.A. Kinetics of subgrain coalescence—a reconsideration of the theory Acta Metallurgica v.32 (1984) p.1789-98.
38. JONES, A.R., RALPH, B. & HANSEN, N. Subgrain coalescence and the nucleation of recrystallization at grain boundaries in aluminum Proceedings of the Royal Society of London v.368A (1979) p.345-57.
39. JONES, A.R., RALPH, B. & HANSEN, N. Nucleation of recrystallization in aluminium containing dispersions of alumina Metal Science v.13 (1979) p.149-54.

40. RAY,R.K., HUTCHINSON,W.B. & DUGGAN,B.J. A study of the nucleation of recrystallization using HVEN Acta Metallurgica v.23 (1975) p.831-40.
41. DOHERTY,R.D. & CAHN,R.W. Nucleation of new grains in recrystallization of cold worked metals Journal of Less Common Metals v.28 (1972) p.279-96.
42. BECK,P.A. Annealing of cold worked metals Advances in Physics v.3 (1954) p.245-324.
43. idem ref.7 p. 63-67.
44. CHRISTIAN,J.W. The theory of transformations in metals and alloys In: RAYNOR ed. International series of monographs in metal physics and physical metallurgy. London, Pergamon Press, v.7, 1965. p.710-42.
45. SIMIELLI,E.A. Influencia do tempo de aquecimento na recristalizacao de duas ligas de aluminio Dissertação de mestrado EPUSP, 1986. p.7-8.
46. HU,H. Recovery, recrystallization and grain growth. In: TIEN,J.K. & ELLIOTT,J.F. ed. Metallurgical Treatises New York, AIME, 1982. p.385-407.
47. BECK,P.A. Effect of recrystallised grain size on grain growth Journal of Applied Physics v.19 (1948) p.507-9.
48. RHINES,F.N. & PATTERSON,B.R. Effect of degree of prior cold work on the grain volume distribution and the rate of grain growth of recrystallized aluminum. Metallurgical Transactions v.13A (1982) p.985-93.
49. DETERT,K. Secondary recrystallization. In: HAESSNER,F. ed. Recrystallization of metallic materias Stuttgart, Dr. Riederer Verlag, 1978. p.97-109.

50. DUNN,C.G. Secondary recrystallization textures and their origin in cold rolled single crystals of silicon-iron. Acta Metallurgica v.1 (1953) p.163-75.
51. DUNN,C.G. Cold rolled and primary recrystallization textures in cold rolled single crystals of silicon-iron. Acta Metallurgica v.2 (1954) p.173-83.
52. ASSMUS,F., DETERT,K. & .IBE,G. Über Eisen-Silizium mit Würfelftextur Zeitschrift für Metallkunde v.48 (1957) p.344-9.
53. BECK,P.A., KREMER,J.C., DEMER,L.J. & HOLZWORTH,M.L. Grain growth in high purity aluminum and in an Aluminum-magnesium Alloy Transactions AIME v.175 (1948) p.372-400.
54. McLEAN,M. & MYKURA,H. Surface energy and the secondary recrystallization of platinum sheet. Acta Metallurgica v.13 (1965) p.1291-7.
55. idem ref. 7 p. 308-10.
- 56.DIMITROV,O.; FROMAGEAU,R. & DIMITOV,C. Effect of trace impurities on recrystallization phenomena. In: HAESSNER,F. ed. Recrystallization of metallic materials Stuttgart, Dr. Riederer Verlag, 1978. p.137-57.
57. AUST,K.T., RUTTER,J.W. Grain boundary migration In: HIMMEL,L. ed. Recovery and recrystallization of metals New York, Interscience, 1963. p.131-59.
58. LÜCKE,K. & DETERT,K. A quantitative theory of grain boundary motion and recrystallization in metals in the presence of impurities. Acta Metallurgica v.5 (1957) p.628-37.
59. HIGGINS,G.T. Grain boundary migration and grain growth Metal Science v.8 (1974) p.143-50.

60. ABRAHAMSON, II, E.P. The role of dilute binary transition element additions on the recrystallization of columbium. Transactions AIME v.221 (1961) p.1196-8.
61. KÖSTER, U. Recrystallization involving a second phase Metal Science v.8 (1974) p.151-60.
62. LÜCKE, K. & STÜWE, H.P. On the theory of grain boundary motion In: HIMMEL, L. Recovery and recrystallization of metals New York, Interscience, 1963. p.171-210.
63. STÜWE, H.P. Driving and dragging forces in recrystallization In: HAESSNER, F. ed. Recrystallization of metallic materials Stuttgart, Dr. Riederer Verlag, 1978. p.11-21.
64. PAGE, J.P. The annealing behaviour of cold-rolled niobium MSc Thesis, Oak Ridge National Laboratory ORNL-2372, Oak Ridge, TN, 1957.
65. BEGLEY, R.T. & FRANCE, L.L. Recrystallization behavior of columbium. In: CLOUGH, W.R. ed. Reactive Metals New York, Interscience, 1959. p. 183-98.
66. SPITZIG, W.A., OWEN, C.V. & SCOTT, T.E. The effect of interstitials and hydrogen-interstitial interactions on low temperature hardening and embrittlement in V, Nb and Ta. Metallurgical Transactions v.17A (1986) p.1179-89.
67. PROKOSHKIN, D.A. & VASIL'EVA, E.V. Alloys of niobium. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translation, 1965. p.35-7.
68. STEWART, J.R., LIEBERMAN, W. & ROWE, G.H. Recovery and recrystallization of columbium - 1% zirconium alloy. In: DOUGLASS, D.L. & KUNZ, F.W. ed. Columbium Metallurgy New York, Interscience, 1961. p.407-34.
69. THOMPSON, S.J. & FLEWITT, E.J. Recrystallization of niobium. Journal of Less Common Metals v.21 (1970) p.456-8.

70. STIEGLER, J.O., DUBOSE, C.K.H., REED, R.E. & McHARGUE, C.J. Dislocations in deformed and annealed niobium single crystals Acta Metallurgica v.11 (1963) p.851-60.
71. MONTEIRO, W.A. Efeito da radiação neutrônica na recuperação e recristalização do nióbio policristalino. Dissertação de mestrado, Instituto de Energia Atômica, S. Paulo, IEA-DT-081, 1978.
72. YE, T.T., BOTTA F., W.J., LABUN, P.A., CHRISTIAN, J.W. & TAYLOR, G. Structure and orientation of zirconia in a niobium metal matrix. Acta Metallurgica v.33 (1985) p.477-86.
73. WADSWORTH, J., NIEH, T.G. & STEPHENS, J.J. Recent advances in aerospace refractory metal alloys. International Materials Reviews v.33 (1988) p.131-50.
74. TITRAN, R.H. Creep strength of niobium alloys, Nb-1%Zr and PWC-11. report DOE/NASA/16310-3 TM-102390, Cleveland, OH, 1990.
75. ASTM Determining average grain size: E-112, Philadelphia, PA, 1982.
76. PADILHA, A.F. & PINATTI, D.G. As ligas de nióbio. RELATÓRIO FTI, Anexo V, NT-EMAA-83/02, Lorena, 1983.
77. ASM Metals Handbook, 8 ed., Metals Park, OH, p.285, 1973. v.8
78. McCOY, H.E. Creep properties of the Nb-1%Zr alloy. Journal of Less Common Metals v.8 (1965) p.20-35.
79. GROBSTEIN, T.L. & TITRAN, R.H. Characterization of precipitates in a niobium-zirconium-carbon alloy. report DOE/NASA/16310-6, TM-100848, Cleveland, OH, 1986.
80. UZ, M & TITRAN, R.H. Thermal stability of the microstructure of an aged Nb-Zr-C alloy. report DOE/NASA/16310-14, TM-103647, Cleveland, OH, 1991.

81. VANDERVOORTH,R.R. On the possible influence of stacking fault energy on the creep of pure BCC metals Transactions AIME v.245 (1962) p.2269-72.
82. INOKUTI,Y. & DOHERTY,R.D. Transmission Kossel study of the structure of compressed iron and its recrystallization behavior Acta Metallurgica v.26 (1978) p.61-80.
83. BELLIER,S.P. & DOHERTY,R.D. The structure of deformed aluminium and its recrystallization investigations with transmission Kossel diffraction. Acta Metallurgica v.25 (1977) p.521-38.
84. BARRET,C.S. Structure of Metals 2nd ed. McGraw-Hill, New York, NY, p.372-4, 1952.
85. idem ref 2p. 31-8.
86. PECK,J.F. & THOMAS,D.A. A study of fibrous tungsten and iron. Transactions AIME v.221 (1961) p.1240-7.
87. POHL,M.,DINKLER,H.,PADILHA,A.F. & HEINSTERKAMP,F. Metallographische untersuchungen an einer supraleitenden legierung aus Nb-47Ti. In: PETZOW,G. ed. Metallographie v.19, Dr. Riederer-Verlag GmbH, Stuttgart, 1988. p.319-27.
88. PADILHA,A.F. Competição entre recuperação e recristalização de uma liga de alumínio contendo dispersão de precipitados. Dissertação de mestrado, EPUSP, 70p., 1977.
89. PIMENTA,F.C., ARRUDA,A.C.F. & PADILHA,A.F. Resistance to recrystallization in a Al-1%Mn alloys. Zeitschrift für Metallkunde v.77 (1986) p.522-8.
90. SIMIELLI,E.A., PLAUT,R.L. & PADILHA,A.F. Influence of heating time on the recrystallization of two aluminium alloys. Zeitschrift für Metallkunde v.78 (1987) p. 770-6.