UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

DAVISON RAMOS DE ALMEIDA JUNIOR

Crescimento de grão num fio de ferro comercialmente puro trefilado a frio

LORENA SP

2015

DAVISON RAMOS DE ALMEIDA JUNIOR

Crescimento de grão num fio de ferro comercialmente puro trefilado a frio

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador:

Prof. Dr. Hugo Ricardo Zschommler Sandim.

Edição reimpressa e corrigida

LORENA-SP

Junho/2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Almeida Junior, Davison Ramos de
Crescimento de grão num fio de ferro
comercialmente puro trefilado a frio / Davison Ramos
de Almeida Junior; orientador Dr. Hugo Ricardo
Zschommler Sandim - ed. reimp., corr. - Lorena,
2015.
146 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) -
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de
São Paulo. 2015
Orientador: Dr. Hugo Ricardo Zschommler Sandim

1. Ferro puro comercial (armco). 2. Recozimento
intercrítico. 3. Crescimento anormal de grão. 4.
Estereologia. 5. Meso e microtextura. I. Título. II.
Sandim, Dr. Hugo Ricardo Zschommler, orient.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente e, sobretudo, à minha família. Aos meus pais pelo exemplo de que sempre me foram. Pelo seu amor inesgotável e inabalável, mesmo nas distâncias impostas pela vida. Às minhas irmãs, pois sempre estiveram ao meu lado.

Agradeço ao Prof. Dr. Hugo Ricardo Zschommler Sandim por seu suporte e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha pela gentileza em ceder o material utilizado neste trabalho.

Agradeço à Prof^a. Marisa Rocha Cupido Duprê (*in memoriam*) pelo seu exemplo de dedicada à educação. Espero que outros dos seus alunos possam, assim como eu, homenageá-la em trabalhos de igual teor.

Agradeço também aos amigos que estiveram presentes no período de composição deste trabalho. Em especial agradeço ao Dr. Kahl D. Zilnyk pelo seu apoio desde o início desta empreitada. Agradeço também as produtivas discussões, sábios conselhos e também pelo suporte nas simulações termodinâmicas aqui desenvolvidas.

Ao Prof. Dr. Hécio Izário Filho (DEQUI-EEL-USP) pelas análises químicas via ICP em nossas amostras.

Agradeço à CAPES pela concessão de bolsa durante um período deste trabalho.

*Dedico à Clara Ramos Teruel, minha sobrinha.
Que este trabalho sirva-lhe de inspiração para sua jornada.*

RESUMO

ALMEIDA JUNIOR, D.R. **Crescimento de grão num fio de ferro comercialmente puro trefilado a frio**. 2015. 146 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena –SP, 2015.

Este trabalho tem como objetivo caracterizar as mudanças microestruturais durante o recozimento isotérmico de um fio de ferro trefilado a frio e de pureza comercial com ênfase no crescimento de grão. Os recozimentos foram realizados no intervalo de 823-1173 K por diversos tempos. As informações estatísticas do tamanho de grão foram obtidas por meio do método dos interceptos lineares. O mapeamento das orientações foi obtido por meio de difração de elétrons retroespalhados (EBSD). O material apresenta uma microestrutura ferrítica e totalmente recristalizada a partir de 873 K. Foram encontrados indícios de crescimento normal de grão a partir de 1023 K, porém este crescimento não evoluiu consideravelmente ao longo do tempo de tratamento. Os resultados obtidos a partir do método dos interceptos lineares demonstram que a distribuição de tamanho de grão segue uma curva próxima à log-normal. Nas amostras recozidas a partir de 1123 K, verificou-se a ocorrência de crescimento anormal de grão. O crescimento anormal de alguns grãos inicia-se na região central do fio, estendendo-se até uma região próxima à superfície do fio. Algumas modificações na dimensão da amostra e na atmosfera de recozimento foram realizadas a fim de se estudar a interação destas variáveis no desenvolvimento dos grãos anormais. Foram identificados indícios morfológicos de que o mecanismo para ocorrência de crescimento anormal foi o molhamento de contornos no estado sólido (*solid-state wetting*) que depois foram confirmados pelas análises de micro e mesotexturas. A análise de microtextura também revela que o material apresenta duas componentes preferenciais, as fibras $\langle 001 \rangle \parallel \text{DT}$ e $\langle 111 \rangle \parallel \text{DT}$, onde DT é a direção axial de trefilação. A primeira orientação é a mais intensa, sendo que seu fortalecimento parece ser impulsionado pelo crescimento anormal de grão. A segunda é menos intensa e parece estar relacionada com as orientações dos grãos oriundos da recristalização primária. Aspectos teóricos e analíticos sobre o crescimento de grão são apresentados e associados aos resultados experimentais e à literatura.

Palavras-chave: Crescimento anormal de grão. Ferro comercialmente puro. Trefilação a frio. Molhamento no estado sólido. Recristalização secundária.

ABSTRACT

ALMEIDA JUNIOR, D.R. **Grain growth in commercially-pure cold-drawn wires of iron**. 2015. 146 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena –SP, 2015.

This Dissertation aims follow the microstructural changes occurring during isothermal annealing of commercially-pure cold-drawn iron wire, with emphasis on grain growth phenomena. The grain size data were obtained by means of the linear intercept method. The orientations scanning were done by means of electron backscatter diffraction patterns (EBSD). Isothermal annealing was performed within the temperature range 823 – 1173 K for several times. The material displays full recrystallization at temperatures above 873 K. Normal grain growth was observed above 1023 K, although this growth did not evolve through longer annealing times. The results of the linear intercept method show the grain size distribution has a log-normal shape. For samples annealed above 1123 K, abnormal grain growth occurs. The first signs of secondary recrystallization appear close to the center of the wire, growing towards the surface. Changes in the wire diameter and annealing atmosphere were performed to assess the effect of these variables on abnormal grain growth. Results point out that abnormal grain growth is driven by solid-state wetting. These morphological observations were also confirmed by micro and mesotexture analyses. The microtexture also shows the presence of two major fiber texture components $\langle 001 \rangle \parallel \text{WD}$ and $\langle 111 \rangle \parallel \text{WD}$, where WD is the axial wire-drawn direction. The first one is the most intense and its strengthening seems to be related with abnormal grain growth. The second one is weaker and it seems to be most related with small primary recrystallized grains. Theoretical and analytical features about grain growth are presented and discussed in light of literature and experimental results.

Keywords: Abnormal grain growth. Commercially-pure iron. Cold-drawing. Solid-state wetting. Secondary recrystallization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desenho esquemático dos elementos geométricos de um agregado policristalino em 2D, onde “A” representa um vértice instável, composto por quatro contornos que se dissociam em dois vértices estáveis, com três contornos cada.	29
Figura 2 - Ilustração esquemática das condições para migração de um contorno de alto ângulo.....	29
Figura 3 - Esquema ilustrativo de um vértice unindo três grãos, onde o vértice pode ser composto por quaisquer tipos de contornos.....	30
Figura 4 - Desenho esquemático de um arranjo bidimensional de células composto por hexágonos.	32
Figura 5 - Desenho esquemático de um arranjo bidimensional de hexágonos com a introdução de um pentágono.....	32
Figura 6 - Ortotetraedro proposto por Lord Kelvin.	34
Figura 7 - Evolução da distribuição logarítmica de tamanhos de grão com o tempo durante o crescimento normal de grão.	35
Figura 8 - Desenho esquemático das três regiões geradas pela presença de partículas de segunda fase na distribuição de tamanho de grão. As regiões I e III representam os grãos livres para crescer e a região II representa o intervalo onde o tamanho de grão é invariável com o tempo de recozimento.	39
Figura 9 - Desenho esquemático da ranhura térmica gerada na interseção de um ponto triplo com a superfície livre.....	40
Figura 10 - Diferentes morfologias possíveis para um grão com orientação preferencial com quatro vizinhos com orientação aleatória que pode assumir: (a, b) morfologia côncava para $\gamma_{g-m}/\gamma_{m-m} < 1$; (d, e, f) morfologia convexa para $\gamma_{g-m}/\gamma_{m-m} > 1$; (c) sólido isotrópico com $\gamma_{g-m}/\gamma_{m-m} = 1$	42
Figura 11 - Desenho esquemático de uma microestrutura que exhibe crescimento anormal de grão.	45
Figura 12 - Desenho esquemático das morfologias encontradas próximas à frente de crescimento anormal onde se manifesta o fenômeno de molhamento no estado sólido.....	45
Figura 13 - Evolução das curvas de distribuição de tamanho de grão com o tempo num material que exhibe crescimento anormal de grão.....	46

Figura 14 - Variação do tamanho médio de grão em função da temperatura de recozimento em três grupos de aços que apresentam diferentes tipos de partículas inibidoras.	47
Figura 15 - Efeito da temperatura de recozimento no crescimento de grão numa liga Al-3,5%Cu com presença partículas finas.	48
Figura 16 - Evolução temporal de uma microestrutura com crescimento de grão inibido por partículas de segunda fase com a presença de 5 grãos com vantagem de tamanho em relação aos grãos da matriz. MCS é a unidade de medida temporal da simulação.	51
Figura 17 - Simulação computacional do crescimento anormal de grão em um policristal em condição de anisotropia nas energias dos contornos que o compõem.	51
Figura 18 - Desenho esquemático do fenômeno de migração de um ponto triplo por efeito de molhamento no estado sólido.	52
Figura 19 - Simulação computacional do crescimento anormal de grão em um policristal sobre condição de anisotropia na mobilidade de contornos.	52
Figura 20 - Micrografia de uma amostra de ferro comercialmente puro com sobreposição da malha utilizada para o cálculo do tamanho de grão.	57
Figura 21 - Simulação computacional das fases presentes utilizando o <i>software</i> Thermo-Calc® com a base de dados TCFE7.	62
Figura 22 - Fração volumétrica em equilíbrio das fases presentes calculada a partir de simulação com auxílio do <i>software</i> Thermo-Calc®	62
Figura 23 - Microestrutura da amostra do fio trefilado a frio na condição “como recebido”.	64
Figura 24 - Inclusão esférica numa amostra do fio de ferro comercialmente puro trefilado a frio.	64
Figura 25 - Microestrutura das amostras recozidas em 823 K por: (a) 3600 s; (b) 7200 s e (c) 28800 s.	66
Figura 26 - Microestrutura próxima à superfície da amostra de fio de ferro comercialmente puro recozida em 823 K por 7200 s.	67
Figura 27 - Microestrutura das amostras recozidas em 873 K por: (a) 600 s; (b) 7200 s e (c) 28800 s.	68
Figura 28 - Microestrutura das amostras recozidas em 923 K por: (a) 3600 s; (b) 7200 s e (c) 28800 s.	70
Figura 29 - Microestrutura de uma amostra de ferro comercialmente puro recozida em 923 K durante 7200 s (ataque colorido seletivo).	71

Figura 30 - Microestrutura das amostras recozidas em 973 K por: (a) 600 s; (b) 7200 s e (c) 28800 s.....	72
Figura 31 - Microestrutura das amostras recozidas em 1023 K por: (a) 600 s; (b) 7200 s e (c) 28800 s.....	73
Figura 32 - Microestrutura das amostras recozidas em 1073 K por: (a) 600 s; (b) 7200 s e (c) 28800 s.....	74
Figura 33 - Microestrutura das amostras recozidas em 1123 K por: (a, b) 600 s; (c, d) 14400 s (e, f) 28800 s e (g, h) 86400 s.....	77
Figura 34 - Microestrutura de amostras de ferro comercialmente puro recozidas em 1123 K por 172800 s.....	78
Figura 35 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do fio de ferro comercialmente puro recozido em 1123 K por 172800 s (elétrons retroespalhados).....	78
Figura 36 - Seccionamento por polimento mecânico de uma área próxima ao grão anormal, revelando o molhamento dos contornos entre os grãos da matriz. A profundidade do polimento aumenta de (a) para (c). Direção de trefilação paralela à barra de escala.	80
Figura 37 - Seccionamento por polimento mecânico de uma área adjacente ao grão anormal revelando o molhamento dos contornos de grão da matriz pelo grão anormal. A profundidade do polimento aumenta de (a) para (c). Direção de trefilação paralela à barra de escala.	81
Figura 38 - Microestruturas das amostras recozidas em 1163 K por (a) 600 (b) 7200, (c) 28800 e (d) 86400 s.	83
Figura 39 - Microestrutura de um fio de ferro comercialmente puro recozido em 1163 K por 86400 s mostrando a presença de perlita degenerada nos contornos dos grãos ferríticos. Direção de trefilação paralela à barra de escala.....	83
Figura 40 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV) de um fio de ferro comercialmente puro recozido em 1163 K por 86400 s mostrando a presença de perlita degenerada nos contornos dos grãos ferríticos.	84
Figura 41 - Microestrutura das amostras recozidas em 1173 K por (a) 3600 (b) 7200, (c) 14400 e (d) 86400 s.	85
Figura 42 - Microestruturas da amostra recozida em 1173 K por 86400 s mostrando a ocorrência de transformação alotrópica nos contornos dos grãos ferríticos.	85
Figura 43 - Variação da microestrutura de um fio de ferro recozido em 1123 K por 86400 s, comparando as microestruturas encontradas em diferentes diâmetros. As imagens pertencem à mesma amostra de fio.	87

Figura 44 - Variação do comprimento médio dos interceptos lineares em função do tempo de recozimento em 1123 K para os grãos localizados na superfície e no centro.	89
Figura 45 - Microestrutura de uma amostra de fio de ferro puro recozido em 1123 K por 86400 s em atmosfera 100% N ₂ : (a) presença de escamação e ocorrência de crescimento anormal de grão; (b) presença de partículas de segunda fase nos contornos de grão.	91
Figura 46 - Microscopia eletrônica de varredura da seção longitudinal do fio de ferro comercialmente puro na condição “como recebido”: (a) elétrons retroespalhados; (b) elétrons secundários	93
Figura 47 - Espectro de dispersão da energia de raios X de uma inclusão esférica presente no fio de ferro na condição “como recebido”.	93
Figura 48 - Varredura linear do sinal de energia dispersiva (EDS) ao longo de uma inclusão presente no material.	94
Figura 49 - Presença de partículas de segunda fase em microestruturas de diferentes condições de recozimento: (a) 823 K por 3600 s (b) 923 K por 3600 s (c) 1073 K por 3600 s (d) 1073 K por 86400 s. As quatro imagens possuem a mesma ampliação.	94
Figura 50 - Partículas de segunda fase: (a) imagem de MEV no modo de elétrons retroespalhados; (b) resultado de análise de EDS da partícula em destaque.	95
Figura 51 - Evolução na precipitação de MnS na seção longitudinal do fio de ferro recozido em 973 K em diversos tempos.	97
Figura 52 - Evolução na precipitação de MnS na seção longitudinal do fio de ferro recozido em 1023 K em diversos tempos.	97
Figura 53 - Evolução na precipitação de MnS na seção longitudinal do fio de ferro recozido em 1073 K por diversos tempos.....	98
Figura 54- Evolução na precipitação de MnS na seção longitudinal do fio de ferro recozido em 1123 K por diversos tempos.....	98
Figura 55- Partículas de MnS presentes entre dois grãos anormais numa amostra recozida em 1123 K por 172800 s. A direção de trefilação é paralela à barra de escala.	99
Figura 56 - Dados de simulação termodinâmica mostrando a fração de equilíbrio das fases em função da temperatura. Banco de dados TCFE7.....	99
Figura 57 - Distribuição relativa dos interceptos lineares (l_i) medidos no fio de ferro comercialmente puro recozido em 823 K durante 28800 s.....	101
Figura 58 - Distribuição relativa do interceptos lineares (l_i) no fio de ferro comercialmente puro recozido em 873 K.....	102

Figura 59 - Distribuição relativa dos interceptos lineares (l_i) no fio de ferro comercialmente puro recozido em 923 K.....	103
Figura 60 - Distribuição relativa dos interceptos lineares (l_i) no fio de ferro comercialmente puro recozido em 973 K.....	104
Figura 61 - Distribuição relativa dos interceptos lineares (l_i) no fio de ferro comercialmente puro recozido em 1023 K.....	105
Figura 62 - Distribuição relativa dos interceptos lineares (l_i) no fio de ferro comercialmente puro recozido em 1073 K.....	106
Figura 63 - Distribuição relativa dos interceptos lineares (l_i) no fio de ferro comercialmente puro recozido em 1123 K.....	107
Figura 64 - Distribuição relativa dos interceptos lineares (l_i) no fio de ferro comercialmente puro recozido em 1163 K.....	108
Figura 65 - Distribuição relativa dos interceptos lineares (l_i) no fio de ferro comercialmente puro recozido em 1173 K.....	109
Figura 66 - Variação na média aritmética dos valores de interceptos lineares com o tempo de recozimento. A barra de erro equivale ao intervalo de confiança de 95%.....	112
Figura 67 - Variação na média aritmética dos valores de interceptos lineares com $\log(t)$. A barra de erro equivalente ao intervalo de confiança de 95%.	113
Figura 68 - Distribuição normalizada, $f(\log(L_i))$, mostradas em frequência relativa e acumulada dos tamanhos de interceptos medidos nas amostras tratadas em 873 K.....	115
Figura 69 - Distribuição normalizada, $f(\log(L_i))$, mostradas em frequência relativa e acumulada dos tamanhos de interceptos medidos nas amostras tratadas em 923 K.....	116
Figura 70 - Distribuição normalizada, $f(\log(L_i))$, mostradas em frequência relativa e acumulada dos tamanhos de interceptos medidos nas amostras tratadas em 973 K.....	117
Figura 71 - Distribuição normalizada, $f(\log(L_i))$, mostradas em frequência relativa e acumulada dos tamanhos de interceptos medidos nas amostras tratadas em 1023 K durante os tempos descritos.	118
Figura 72 - Distribuição normalizada, $f(\log(L_i))$, mostradas em frequência relativa e acumulada dos tamanhos de interceptos medidos nas amostras tratadas em 1073 K durante os tempos descritos.	119
Figura 73 - Distribuição normalizada, $f(\log(L_i))$, mostradas em frequência relativa e acumulada dos tamanhos de interceptos medidos nas amostras tratadas em 1123 K durante os tempos descritos.	120

Figura 74 - Distribuição normalizada, $f(\log(L_i))$, mostradas em frequência relativa e acumulada dos tamanhos de interceptos medidos nas amostras tratadas em 1163 K durante os tempos descritos.	121
Figura 75 - Distribuição normalizada, $f(\log(L_i))$, mostradas em frequência relativa e acumulada dos tamanhos de interceptos medidos nas amostras tratadas em 1173 K durante os tempos descritos.	122
Figura 76 - Distribuições normalizadas de tamanho de grão da amostra recozida em 1173 K por 7200 s. (a) frequência relativa e (b) fração linear ponderada mostrando a distribuição bimodal de tamanho de grão.	123
Figura 77 - Valores de coeficiente de variação (CV) das distribuições em função do tempo de recozimento.	126
Figura 78 - Valores de coeficiente de variação (CV) das distribuições em função do tempo relativo.	126
Figura 79 - Mapeamento de EBSD na amostra recozida em 1123 K por 172800 s. A figura de pólo inversa refere-se à direção de trefilação (DT).	128
Figura 80 - Figuras de pólo inversas em relação à direção de trefilação (DT) dos diferentes grupos de grãos.	128
Figura 81 - Disposição de diferentes grupos de grãos com relação as orientações $\langle 001 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. São mostrados na parte superior todos os grãos da seção analisada e na parte inferior apenas os grãos que atendem o requisito de grão anormal.	130
Figura 82 - Mapeamento da seção longitudinal da amostra recozida em 1123 K por 172800 s mostrando os diferentes tipos de contornos existentes na microestrutura.	132
Figura 83 - Distribuição de desorientação dos contornos presentes em toda a amostra e os encontrados em algumas posições específicas.	132
Figura 84 - Fração linear dos diferentes tipos de contornos coincidentes (CSL).	134
Figura 85 - Distribuição de desorientação de 29 regiões identificadas como possíveis frentes de molhamento. Os dados de PARK et al. (2004) (colunas tracejadas) foram incorporados para fins de comparação.	134
Figura 86 - Frequência relativa dos diferentes pontos triplos que compõem o sistema mapeado: A = alto ângulo, B = baixo ângulo e C = CSL.	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Condições experimentais adotadas em termos das temperaturas e tempos de recozimento.....	55
Tabela 2 - Composição química do fio de ferro de pureza comercial.	61
Tabela 3 – Valores de fração volumétrica obtidos por simulação computacional via Thermo-Calc® com banco de dados TCFE7	63
Tabela 4 – Tamanho médio de grão (em μm) e respectivo intervalo de confiança (95%) nas amostras de fio de ferro recozidas nos tempos e temperaturas descritos.....	111
Tabela 5 - Valores calculados de "k" e "n", utilizando a equação $\langle l_i \rangle = k.t^{1/n}$. O coeficiente de correlação (R^2) também é apresentado.....	111

SUMÁRIO

1.	OBJETIVO E JUSTIFICATIVAS.....	21
2.	INTRODUÇÃO	23
3.	REVISÃO DA LITERATURA	25
3.1.	Ferro comercialmente puro	25
3.2.	Crescimento de grão.....	26
3.3.	Crescimento normal de grão	34
3.4.	Crescimento anormal de grão.....	42
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
4.1.	Material	53
4.2.	Corte e preparação.....	54
4.3.	Recozimentos isotérmicos.....	54
4.4.	Preparação metalográfica	55
4.5.	Dados de difração de elétrons retroespalhados (<i>EBSD</i>).....	55
4.6.	Metalografia quantitativa	56
4.7.	Microscopia eletrônica de varredura	59
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1.	Composição química.....	61
5.2.	Material na condição “como recebido”	64
5.3.	Microestruturas no estado recozido	65
5.4.	Efeito do diâmetro do fio na microestrutura	86
5.5.	Efeito da atmosfera de recozimento na microestrutura.....	90
5.6.	Precipitação durante os recozimentos isotérmicos.....	92
5.7.	Distribuição de tamanho de grão.....	100
5.8.	Textura e relações de orientação	127
6.	CONCLUSÕES	137
	REFERÊNCIAIS	139

1. OBJETIVO E JUSTIFICATIVAS

Esta Dissertação tem como objetivo principal investigar as reações de restauração num fio de ferro comercialmente puro trefilado a frio e recozido no intervalo de temperaturas 823-1173 K por diversos tempos. Um fio fino com 0,3 mm de diâmetro foi escolhido.

Reações no estado sólido como a recristalização primária e o crescimento de grão afetam as propriedades mecânicas e modificam a textura cristalográfica dos materiais metálicos. A reação no estado sólido de maior interesse na presente Dissertação é o crescimento de grão, cujo potencial termodinâmico é a redução da energia interfacial total associada aos contornos de alto ângulo de um policristal. Para acompanhar as mudanças que ocorrem na microestrutura durante o recozimento isotérmico deste fio, foram utilizadas diversas técnicas de caracterização microestrutural, especialmente microscopia ótica e eletrônica de varredura com microanálise acoplada e medidas de difração de elétrons retroespalhados (EBSD).

Os resultados mostram que o crescimento normal de grão se mostrou pouco pronunciado mesmo após recozimentos isotérmicos na faixa de temperaturas citada. Entretanto, no caso do recozimento realizado em 1123 K e em temperaturas superiores, por longos tempos, observou-se a ocorrência de crescimento anormal de grão com o surgimento de uns poucos grãos com tamanhos da ordem do diâmetro do fio. Isto sugere que a mudança de mecanismo de engrossamento microestrutural está associada à presença de importantes forças de aprisionamento dos contornos de alto ângulo. Apesar da importância do ferro e dos aços como materiais de engenharia, a literatura reporta poucos estudos a respeito do crescimento anormal de grão no ferro comercialmente puro.

Entender a origem das forças de aprisionamento neste material é essencial para explicar a ocorrência de crescimento anormal de grão neste material. Dentre as possibilidades de mecanismos, pode-se citar a presença de textura de recristalização, geometria restritiva da amostra, ranhuras térmicas superficiais e presença de partículas finas.

2. INTRODUÇÃO

O crescimento de grão é uma reação no estado sólido onde os grãos de um agregado policristalino crescem durante o recozimento, sendo esta reação motivada pela redução da energia interfacial total associada aos contornos de alto ângulo (ATKINSON, 1988). Embora o presente estudo esteja focado no crescimento de grão de um policristal proveniente de uma reação de recristalização primária, o fenômeno também se manifesta em peças fundidas, filmes cerâmicos, metálicos e também em estruturas obtidas por metalurgia do pó (HUMPREYS; HATHERLY, 2004).

Existem vários casos em que o entendimento dos fenômenos que ocorrem durante o crescimento de grão permitiu o desenvolvimento de materiais com propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas ou de resistência à corrosão ideais para determinadas aplicações. O exemplo clássico e mais citado na literatura é o dos aços elétricos (Fe-Si) com grãos orientados. Nestes aços, o fenômeno de crescimento anormal de grão ocorre durante as etapas finais de tratamento térmico, produzindo uma textura forte tipo Goss, $\{110\} \langle 100 \rangle$, que melhora suas propriedades magnéticas. Esta liga é aplicada em componentes estruturais de transformadores e motores elétricos (HUMPREYS; HATHERLY, 2004).

Outras propriedades estão diretamente ligadas ao tamanho de grão, tais como as propriedades mecânicas, em especial o limite de escoamento e a tenacidade à fratura. No caso de aplicações em baixas temperaturas homólogas, é preferível que o material possua microestrutura bastante refinada para aumentar o limite de escoamento e a tenacidade. Neste caso, é interessante que o crescimento de grão seja suprimido por algum método, a fim de que a microestrutura prossiga estável durante a vida em serviço (RALPH, 1990). No caso de aplicações em temperaturas elevadas, é mais interessante que o material possua grãos mais grosseiros, de modo a minimizar a deformação por escorregamento de contornos, aumentando sua resistência à fluência (MEYERS; CHAWLA, 2009).

Além disso, o controle do crescimento dos grãos pode aumentar a fração dos contornos especiais (CSL, *Coincident Site Lattice*), que conferem ao material maior resistência à fluência e à corrosão sob tensão. A “Engenharia de Contornos de Grão” busca aumentar a fração destes contornos especiais por meio de rotas termomecânicas adequadas (WATANABE; TSUREKAWA, 1999; PALUMBO et al., 1998).

Na presente Dissertação, pretende-se apresentar uma breve revisão dos aspectos fundamentais associados ao crescimento de grão. Em linhas gerais, descreve-se o potencial termodinâmico para esta reação no estado sólido. Apresenta-se também a relação entre a diminuição total de área dos contornos com a curvatura local de cada contorno, visando demonstrar como este fenômeno pode ser tratado tanto em nível global quanto local. São apresentadas as condições de equilíbrio dos diversos componentes de um agregado celular cristalino, mostrando as relações topológicas essenciais de uma estrutura celular bidimensional.

Serão descritos os dois tipos de crescimento de grão, crescimento normal e crescimento anormal, com abordagem na estatística e na evolução microestrutural observada em ambos os casos. O levantamento estatístico foi realizado sobre imagens digitalizadas num microscópio óptico. A medida individual do tamanho de cada grão foi levantada pelo método dos interceptos lineares. As distribuições de tamanho de grão são comparadas com as microestruturas observadas por microscopia ótica. Caracterizações adicionais, como a identificação das inclusões e partículas no material de partida foram realizadas com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução. Informações da microtextura foram obtidas com auxílio da técnica de EBSD.

O material escolhido para os recozimentos é o ferro comercialmente que foi trefilado a frio e, em tese, deveria possuir baixos teores de intersticiais e substitucionais. Os materiais mais puros deveriam ter menor influência de mecanismos de retardamento sobre a movimentação dos contornos durante o crescimento de grão (partículas finas e arraste por soluto). Além disso, materiais trefilados a frio desenvolvem forte textura de deformação e também de recristalização, aumentando a fração de contornos de baixo ângulo (MEYERS; CHAWLA, 2009; HU, 1974b). Outro ponto importante é o diâmetro bastante reduzido do fio, 0,3 mm, que pode desfavorecer o crescimento normal de grão devido à forte interação da superfície livre sobre a movimentação dos contornos de grão adjacentes. Estes fatores, somados, podem ajudar a explicar a transição do crescimento normal para o anormal à medida que a temperatura de recozimento aumenta. Estes aspectos serão quantificados e discutidos, à luz da literatura, ao longo desta Dissertação.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Ferro comercialmente puro

Os chamados “ferros comercialmente puros”, com pureza nominal mínima de 99,85% (AK STEEL INTERNATIONAL, s. d). Eles foram desenvolvidos nos Estados Unidos da América em 1909 pela empresa *American Rolling Mill*, ARMCO®, devido à crescente necessidade à época de se obter cabos e tubos que possuíssem maior resistência à corrosão do que os comercializados. Na época, o processo não possuía a mesma tecnologia atualmente empregada; valia-se apenas de um controle mais rigoroso das matérias-primas empregadas, somado a alguns cuidados especiais na construção e na manutenção dos fornos de fusão. Estes cuidados mostraram-se suficientes para produzir materiais dentro da tolerância exigida pelo mercado à época (ARMCO®, 1924; MARSHALL, 1914).

Um dos processos empregados na produção destes materiais, após a etapa de injeção de oxigênio, é o refino secundário por desgaseificação em vácuo (AK STEEL INTERNATIONAL, s. d.). Após a etapa de injeção, o metal líquido ainda possui elevadas quantidades de oxigênio e de outros elementos intersticiais, especialmente nitrogênio, carbono e hidrogênio dissolvidos no líquido. O processo tem como conceito fundamental a lei de equilíbrio dos gases nos metais líquidos, proposta por Sievert, no qual a fração molar de um gás solubilizado no metal é proporcional à raiz quadrada da pressão parcial do gás.

Os elementos C e O, durante a desgaseificação, têm sua quantidade reduzida por uma reação conhecida como auto-descarbonetação. O oxigênio dissolvido reage com o carbono para formar CO (KOR; GLAWS, 1998). O monóxido de carbono formado arrasta outros elementos dissolvidos para a parte superior da panela. Existem muitos equipamentos desenvolvidos para desgaseificação em vácuo, sendo que o mais citado é o processo Ruhrstahl-Heraeus (RH). Além de reduzir o teor de intersticiais, o refino secundário em vácuo diminui a necessidade de desoxidação do banho líquido pela incorporação de elementos reativos ao banho tais como os formadores dos óxidos e inclusões aplicados nos aços acalmados (ARAÚJO, 1967). Vale ressaltar que a literatura reporta a existência de ligas com pureza ainda superior, chegando a 99,95 % em massa (VALIEV et al., 1996).

Esta classe de materiais possui matriz 100% ferrítica, baixas frações de inclusões e partículas de segunda fase, sendo empregadas em diversas aplicações elétricas e magnéticas.

As primeiras são as de maior relevância tecnológica devido à baixa resistividade elétrica observada no ferro puro (KOR; GLAWS, 1998).

Kohler (1967) cita a ocorrência de uma orientação aleatória nestes materiais após recristalização, porém não se pode generalizar esta informação, já que a rota de processamento do material é o fator mais relevante do desenvolvimento da textura (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004).

3.2. Crescimento de grão

Nos primeiros estudos sobre o crescimento de grãos num agregado policristalino havia a dúvida quanto ao mecanismo preponderante. Alguns autores defendiam que o crescimento de grão ocorria por rotação e coalescência de grãos vizinhos, enquanto outros sustentavam a migração de contornos como mecanismo fundamental. A partir de análise *ex situ* foi possível concluir que a migração dos contornos era o mecanismo atuante (BURKE; TURNBULL, 1952). O mecanismo de rotação e coalescência de grãos, embora possível e observado experimentalmente, é estatisticamente improvável.

Assim como os grãos recristalizados, os grãos formados pela solidificação ou pela deposição de filmes metálicos em substrato podem, em condições favoráveis, crescer de modo a reduzir a área total dos seus contornos (PADILHA; JUNIOR, 2005). O fenômeno não é exclusivo aos metais, sendo que há diversos estudos em materiais cerâmicos (BAE; BAICK, 1997; BAÜRER et al., 2010). Nas cerâmicas, o controle do fenômeno possui grande importância na etapa de sinterização de peças de alta pureza e elevada densidade.

Como o potencial termodinâmico, neste caso, é diferente do encontrado na recristalização, seu valor também o é, sendo quase duas ordens de grandeza menor que os encontrados na recristalização primária (GOTTSTEIN; SHVINDLERMAN, 2011). O potencial (pressão-motriz) para o crescimento de grão é dado pela Eq. (1), conhecida como equação de Gibbs-Thomson (PADILHA; JUNIOR, 2005):

$$P_d = \frac{2\gamma_b}{r} \quad (1)$$

onde, “ γ_b ” é a energia interfacial do contorno de grão e “ r ” é o diâmetro dos grãos. O conceito de pressão-motriz (P_d) é explicado como a ação de uma força agindo contra uma interface.

Assim, considerando-se que a magnitude do potencial termodinâmico é menor que a observada na recristalização, é possível prever uma velocidade de migração dos contornos bastante baixa, permitindo uma maior interação do contorno com átomos em solução sólida ou com partículas finas de segunda fase (PADILHA; JUNIOR, 2005). A velocidade da migração de um contorno qualquer pode ser descrita pela Eq. (2):

$$v = M \cdot P_d \quad (2)$$

onde “v”, “M” e “P_d” são a velocidade do contorno, a mobilidade do contorno e o potencial termodinâmico (pressão-motriz), respectivamente. O parâmetro M é o parâmetro cinético da reação, que relaciona a mobilidade intrínseca do contorno, M₀, com a temperatura por uma relação do tipo Arrhenius (GOTTSTEIN; SHVINDLERMAN, 2011), assim:

$$M = M_0 \cdot e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (3)$$

onde “Q” é a energia de ativação para a movimentação do contorno, “R” é a constante universal dos gases e “T” é a temperatura absoluta. Assim, numa dada temperatura de recozimento, “M” pode ser considerado praticamente constante.

Na verdade, a interpretação de que o movimento de contornos de um sistema ocorre governado pela diminuição da área total de contornos é de caráter global e um tanto generalista, tornando difícil o entendimento dos mecanismos ocorrentes no nível local. Uma forma mais clara e local de interpretação seria considerar a migração de um contorno como sendo induzida pela diminuição de suas próprias curvaturas (BECK, 1954). Ambas as interpretações estão corretas e também foram relacionadas de forma analítica, como demonstrada por Rios (2002).

3.2.1. Equilíbrio de tensões numa microestrutura celular em 2D

Para entender o fenômeno de migração de contornos induzida pela redução da área superficial é necessário, antes, definir alguns elementos geométricos existentes no agregado policristalino que, por simplificação, serão demonstrados apenas em duas dimensões. Os principais elementos deste arranjo são descritos na Figura 1.

Num agregado policristalino há diferentes elementos geométricos. As faces, as arestas e os vértices. As arestas são formadas pelo encontro de dois grãos, formando os contornos de grão. O vértice é caracterizado pelo encontro de três contornos de grão, formando um ponto triplo. O vértice gerado pelo encontro de quatro contornos é considerado instável geometricamente no sistema bidimensional. Esta configuração tende a se decompor em dois vértices, compostos por três contornos cada (ATKINSON, 1988).

Pensando na abordagem anterior, na qual a curvatura dos contornos levaria à migração dos mesmos, é possível imaginar que um contorno que possui uma dada curvatura apresenta diferentes pressões termodinâmicas nas duas faces. Uma exemplificação para esta diferença de pressão é mostrada na Figura 2.

Em condições difusionais favoráveis, haverá um fluxo de átomos do grão 1 para o grão 2, bem como um fluxo inverso. Se o contorno de grão for de caráter plano ($r \rightarrow \infty$), teríamos todos os átomos vizinhos ao contorno com a mesma quantidade de ligações satisfeitas e, portanto, a mesma energia livre. Neste caso, o número de átomos se movendo do grão 1 para o grão 2 será igual ao número de átomos no sentido contrário. No somatório, não haverá movimentação deste contorno. Porém, se existir uma curvatura “ r ”, os átomos do lado côncavo possuirão menos ligações satisfeitas que os do lado convexo e, portanto, são menos estáveis. No somatório das trocas de átomos, haverá um fluxo de massa no sentido do grão 1 para o grão 2, criando um movimento do contorno no sentido oposto.

A Eq. (1) mostra que o potencial termodinâmico para a migração de um contorno é inversamente proporcional ao raio de curvatura e que o movimento resultante ocorrerá no sentido do seu centro de curvatura. Esta característica é contrária à observada na recristalização primária (BURKE; TURNBULL, 1952).

Figura 1 - Desenho esquemático dos elementos geométricos de um agregado policristalino em 2D, onde “A” representa um vértice instável, composto por quatro contornos que se dissociam em dois vértices estáveis, com três contornos cada.

Fonte: Adaptado de Humphreys; Hatherly (2004).

Figura 2 - Ilustração esquemática das condições para migração de um contorno de alto ângulo.

Fonte: Adaptado de Porter; Esterling (1992).

Outro elemento geométrico que possui características importantes são os vértices, também conhecido como pontos triplos (Figura 3). Se forem negligenciados os torques atuantes nos contornos de um ponto triplo, de modo que eles não possuam restrição de movimento, teremos a Eq. (4) que relaciona a energia superficial dos contornos com os ângulos de equilíbrio do ponto triplo.

$$\frac{\gamma_1}{\sin \alpha_1} = \frac{\gamma_2}{\sin \alpha_2} = \frac{\gamma_3}{\sin \alpha_3} \quad (4)$$

Considerando-se a Eq. (4) num sistema de contornos isotrópico, ou seja, $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3$, pode-se concluir que o ponto triplo estará em equilíbrio quando os três ângulos assumirem o ângulo de 120° . Caso esta condição seja satisfeita, não ocorrerá a movimentação do vértice. No contrário, haverá um fluxo difusional que ocasionará uma movimentação deste ponto triplo (GLEITER; CHALMERS, 1972). Estas definições são válidas apenas para o sistema em duas dimensões. Num arranjo tridimensional de grãos, o encontro de três grãos forma uma aresta que possui seus ângulos diedrais em equilíbrio quando estes assumem ângulo de 120° . O encontro de quatro contornos de grão forma um ponto quádruplo, que tem o ângulo $109^\circ 28'$ como ângulo de equilíbrio (PORTER; EASTERLING, 1992).

Deste modo, fica claro que as propriedades dos pontos triplos são fatores determinantes na evolução microestrutural durante o fenômeno de crescimento de grão. A mobilidade dos pontos triplos pode ditar a evolução microestrutural, mesmo na situação onde o mecanismo predominante é a migração dos segmentos dos contornos (CZUBAYKO et al., 1998; GOTTSTEIN et al., 2000). A influência deste mecanismo é mais importante em materiais recozidos em baixas temperaturas e também em materiais nanoestruturados (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004).

Figura 3 - Esquema ilustrativo de um vértice unindo três grãos, onde o vértice pode ser composto por quaisquer tipos de contornos.

Fonte: Adaptado de Humphreys; Hatherly (2004).

3.2.2. Requerimentos topológicos e leis geométricas

Em 1948, C. S. Smith publicou seu clássico artigo *“Introduction to grains, phases, and interfaces — an interpretation of microstructure”*. Nele são apresentadas as leis geométricas que relacionam os requerimentos topológicos necessários para se dividir um espaço bidimensional com o equilíbrio de tensões de sistemas celulares (SMITH, 1948). Esta relação baseia-se nas leis espaciais conservativas de Euler aplicadas a um arranjo de bolhas de sabão. Um resumo do trabalho de Smith pode ser encontrado em Atkinson (1988).

Num sistema bidimensional, a única microestrutura que satisfaz tanto os requerimentos de equilíbrio de tensões com o preenchimento espacial total seria um arranjo de células hexagonais, não necessariamente regulares, tal como o proposto na Figura 4. Todas as células possuiriam, neste caso, suas arestas planas e todos os vértices estariam em seus ângulos de equilíbrio. Caso esta microestrutura fosse alcançada, ela estaria em equilíbrio metaestável, onde não ocorreria qualquer movimentação dos contornos. Entretanto, se uma única célula composta por cinco arestas for introduzida neste arranjo (Figura 5), haverá duas reações distintas, necessárias para suportar esta mudança. Ocorrerá o surgimento de uma célula com sete arestas e ao menos um dos contornos adquirirá uma curvatura que permite o equilíbrio dos vértices.

Figura 4 - Desenho esquemático de um arranjo bidimensional de células composto por hexágonos.

Fonte: Adaptado de Gottstein; Shvindlerman (2011).

Figura 5 - Desenho esquemático de um arranjo bidimensional de hexágonos com a introdução de um pentágono.

Fonte: Adaptado de Gottstein; Shvindlerman (2011).

Se o sistema celular for formado por uma dispersão de outros formatos celulares, diferente do sistema metaestável composto de hexágonos, ele estará necessariamente fora da condição de equilíbrio e, caso existam condições cinéticas para tal, ocorrerá movimentação dos contornos. Como a equação de Gibbs-Thomson prevê que o contorno move-se no sentido do seu centro de curvatura, pode-se concluir que a célula com cinco arestas irá encolher, assim como àquelas com quatro ou três arestas.

Baseado nestas considerações, foi proposta uma relação entre a classificação topológica do grão e a taxa de ganho/perda de área durante o processo de crescimento de grão. Esta relação, Eq. (5), é conhecida como relação de von Neumann-Mullins (PALMER et al., 1994; ATKINSON, 1995) e define que:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\pi}{3} M \cdot \gamma_b (N - 6) \quad (5)$$

onde “ dA/dt ” é a variação da área de cada grão individual em relação ao tempo, “ M ” é a mobilidade do contorno, “ γ_b ” a energia por unidade de superfície e “ N ” é o número de arestas ou vértices do grão individual. De acordo com a Eq. (5), grãos com número de arestas menor do que 6 tendem a encolher, enquanto que os grãos com mais de 6 arestas irão aumentar sua área durante o crescimento de grão. Esta fórmula define a instabilidade de cada grupo topológico gerada, por exemplo, pela existência do grão com 5 arestas.

Outra característica interessante da Eq. (5) é que ela não faz nenhuma relação sobre a dimensão do grão. Isto explica o porquê Gottstein e Shvindlerman (2010) definem que um sistema celular composto por hexágonos pode se manter em condição metaestável, mesmo no caso onde os hexágonos não sejam regulares.

Os requerimentos topológicos para um sistema tridimensional, por sua vez, são inviáveis. Neste caso, além dos requerimentos geométricos referentes ao sistema 2D, os ângulos dos pontos quádruplos devem ser iguais a $109^{\circ}28'$. Não há um poliedro regular com faces planas que possua os vértices dentro dos ângulos acima citados (ATKINSON, 1988). O arranjo metaestável de poliedros deveria ser composto por diferentes polígonos e possuir 13,397332571... lados (RIOS & GLICKSMAN, 2006). Não é possível a construção geométrica deste poliedro, uma vez que número encontrado não é um número inteiro. O sólido que mais se aproxima desta situação é o ortotetracaidecaedro (Figura 6) proposto por Kelvin em 1887, embora haja algumas variações deste poliedro que apresentam características de maior estabilidade (WILLIAMS, 1968).

Figura 6 - Ortotetracaidecaedro proposto por Lord Kelvin.

Fonte: Adaptado de Humphreys; Hatherly (2004).

3.3. Crescimento normal de grão

Há duas formas distintas na qual o crescimento de grão se manifesta: o crescimento normal e o anormal de grão. No primeiro caso, todos os contornos podem migrar livremente, de modo que o crescimento de grão ocorre de forma uniforme e contínua. Numa visão estatística, podemos interpretar este crescimento como o movimento translacional da distribuição de tamanhos de grão sem que ocorra dispersão dos dados com passar do tempo, algo como é proposto na Figura 7. Este fenômeno também é conhecido como “crescimento contínuo”, “crescimento cooperativo” ou simplesmente “crescimento de grão”. Todas as teorias estatísticas relacionadas ao assunto são baseadas no pressuposto que todos os contornos da microestrutura possuem a mesma energia superficial (γ_i).

Da mesma forma, a evolução microestrutural no crescimento normal é descrita como a mudança morfológica dos grãos quando todos os contornos possuem iguais propriedades. Ocorre uma diminuição da curvatura de todos os contornos de modo que os requerimentos topológicos já mencionados sejam alcançados.

Figura 7 - Evolução da distribuição logarítmica de tamanhos de grão com o tempo durante o crescimento normal de grão.

Fonte: Adaptado de Ralph (1990).

A distribuição normalizada não sofre grandes mudanças com o tempo, chegando até mesmo a um estágio onde a distribuição é independente do tempo (autossimilar) (ATKINSON, 1998). Esta característica é facilmente observada no crescimento de um conjunto de bolhas, porém é mais demorada de ser alcançada nos experimentos em metais devido à baixa difusividade dos átomos no estado sólido, quando comparados a um arranjo de bolhas (HU, 1974a; OKAZAKI; CONRAD, 1972). A autossimilaridade é reportada em simulações do processo de crescimento normal de grão, porém apenas nos tempos mais longos de simulação (MARTHINSEN et al., 1996).

Burke e Turnbull (1952) resumiram uma série de características encontradas no crescimento normal de grão. A grande maioria das análises foi realizada *ex situ*. Este tipo de análise não é a mais conveniente para estudos cinéticos, pois se deve considerar o pronunciado efeito do surgimento de ranhuras térmicas (*“thermal grooving”*) sobre a movimentação dos contornos. Os autores apontam que a taxa de redução de área é maior para os grãos menores, ou seja, aqueles próximos a desaparecer. O que vai de encontro à relação de von Neumann-Mullins. Com base nesta e em outras verificações, eles foram os primeiros a deduzir a Eq. (1) para o potencial termodinâmico a partir da curvatura local entre dois contornos em contato. Eles consideraram que a velocidade de crescimento/retração dos grãos com o tempo (dA/dt) é proporcional à pressão motriz (P) e assumiram que a energia superficial de contorno é igual para todos os contornos, é independente do tamanho do grão e também do tempo. Assumindo também que a curvatura “ r ” é proporcional ao diâmetro

médio dos grãos, “D”, eles integraram a Eq. (1) e encontraram uma fórmula geral para a cinética de crescimento normal de grão, a Eq. (6):

$$D^2 - D_0^2 = k \cdot t \quad (6)$$

onde “D” é o diâmetro médio dos grãos num dado instante, “D₀” é o diâmetro médio da microestrutura inicial, “t” é o tempo e “k” é uma constante empírica proporcional à mobilidade, que varia exponencialmente com a temperatura. Beck (1954) propôs uma equação parecida com a de Burke e Turnbull. A grande diferença reside no fato de que, quando $D \gg D_0$, pode-se negligenciar o termo D_0 , obtendo-se a Eq. (7):

$$D^2 = k \cdot t \quad (7)$$

É importante notar que, embora as Eqs. (6) e (7) sejam muito parecidas, elas possuem uma diferença básica quanto a sua aplicação experimental. Na primeira, deve-se utilizar o tempo de processo após o fim da recristalização ou então ela deve ser aplicada quando o material já se encontra com seus grãos formados, como por exemplo, em crescimento de filmes metálicos depositados. Já na Eq. (7), o tempo utilizado deve ser o tempo total de recozimento. O próprio autor salienta esta diferença básica entre as fórmulas (BECK, 1947).

A primeira tentativa analítica que relacionou os requerimentos topológicos com a taxa de crescimento ou encolhimento dos grãos foi realizada por Hillert (1965). Ele considerou que grãos que possuem raio menor que um dado raio crítico encolherão, enquanto que grãos maiores aumentarão de tamanho. Como o volume é constante, é possível prever que o raio crítico tende a crescer com o tempo de recozimento (RIOS; PADILHA, 2007). Hillert adaptou a lei de campo médio proposta por Lifshitz; Slyozov (1961) e Wagner (1961), conhecida como teoria LSW, para descrever a cinética de crescimento, pois as características de crescimento e o potencial termodinâmico deste fenômeno são idênticas ao fenômeno de engrossamento de precipitados. Levando em consideração que a taxa de crescimento/retração do grão é proporcional ao seu raio de curvatura e que os grãos do agregado devem manter todo o espaço, ele encontrou uma equação cinética parabólica idêntica à Eq. (5), proposta por Burke e Turnbull (1952). Embora as fórmulas sejam iguais, Hillert pôde agora relacionar o crescimento de grão a uma distribuição de tamanhos de grão definida e autossimilar.

3.3.1. Crescimento de grão normal na presença de elementos em solução sólida, partículas de segunda fase, superfícies livres externas e interfaces

Quando o sistema possui átomos em solução sólida, partículas de segunda fase, superfícies livres e interfaces, estes poderão atuar como forçar impedoras ao movimento dos contornos. Um pequeno resumo será feito para cada caso específico.

A interação de elementos em solução sólida com contornos em movimento é um assunto tratado há muito pela literatura. Elementos em solução sólida são conhecidos por desenvolverem forças contrárias ao movimento de interfaces, pela formação das chamadas atmosferas de soluto. Os contornos de grão são defeitos bidimensionais que criam tensões de caráter isostático sobre a rede cristalina. Como os elementos em solução sólida substitucional geram tensões da mesma natureza, eles tendem a difundir até o contorno e reduzir seu campo de tensão. Como este processo requer difusão dos elementos até o contorno, podemos considerar este fenômeno sendo termicamente ativado.

O que se verifica experimentalmente é que, em baixas temperaturas, a atividade difusional dos elementos é maior que a velocidade de migração do contorno e haveria um regime de baixas velocidades dos contornos, controlado pela difusão dos átomos em solução sólida. Entretanto, este efeito é reduzido em altas temperaturas, uma vez que, nestas condições, a energia de ativação para migração do contorno é facilmente alcançada. O contorno consegue escapar da atmosfera de soluto ao seu redor, movendo-se sem restrições pelo volume. Assim, o efeito de arraste gerado por elementos de solução sólida aumenta com o aumento da concentração e diminui com o aumento da temperatura (PALUMBO; AUST, 1995; GREY; HIGGINS, 1973).

Numa microestrutura contendo partículas de segunda fase é comum descrever o efeito de arraste das partículas sobre os contornos seguindo o modelo de arraste proposto por Zener. Este modelo propõe que as complexas interações entre contorno e partícula podem ser simplificadas se assumido que, ao invés de uma mudança na mobilidade e curvatura do contorno, uma componente de pressão seja gerada na interação da partícula com o contorno. Esta pressão, sendo contrária ao movimento do contorno, atua diminuindo a força motriz para a migração. Teremos assim a Eq. (8) (HUMPHREYS; HARTHELY, 2004; MANOHAR et al., 1998).

$$V = M. (P_d - P_z) \quad (8)$$

onde “ P_d ” é a pressão-motriz para a movimentação do contorno e “ P_z ” é a pressão de arraste de Zener, gerada pela interação do contorno com partículas de segunda fase. Esta equação mostra que as partículas bloqueiam o movimento de contornos quando a energia disponível para a migração se iguala a pressão de arraste. A pressão de arraste é dada pela Eq. (9):

$$P_z = k \cdot \frac{f}{\langle R_p \rangle} \quad (9)$$

onde “ P_z ” é a força de arraste de Zener, “ f ” é a fração volumétrica de partículas, “ $\langle R_p \rangle$ ” é o raio médio das partículas e “ k ” é uma constante que assume diferentes valores nas teorias existentes. Zener encontrou o valor de $\frac{3}{4}$ para “ k ” em sua análise geométrica, este valor dificilmente foi encontrado de lá para cá. Uma aproximação mais abrangente da constante com resultados experimentais foi obtida pela teoria de Rios (1987) que considera a energia dissipada pela passagem de um contorno através de uma partícula. Uma revisão da evolução da teoria de Zener pode ser encontrada em Manohar et al. (1998).

Em resumo, a força de arraste promovida por partículas de segunda fase limita o crescimento até um raio crítico, que ocorre quando $P_d = P_z$. Este raio crítico é diretamente proporcional à fração volumétrica e inversamente proporcional ao raio médio de partícula.

Quanto à distribuição na presença de partículas, a teoria prevê que haverá um estreitamento dos tamanhos de grão em função do tempo nos momentos iniciais do recozimento, seguido do aumento do tamanho médio da distribuição até o raio crítico. Pela relação de von Neumann-Mullins é possível prever que os grãos mais distantes do tamanho central da distribuição possuem maior taxa de expansão/contração de área em função do tempo. Hillert (1965) propôs dividir a distribuição de tamanho de grãos em três partes, como mostrado na Figura 8. As regiões I e III possuem liberdade para modificações, enquanto que a região II é considerada invariável na distribuição. A amplitude da região II está relacionada ao efeito de arraste das partículas. Portanto, quanto maior o parâmetro de Zener, maior a amplitude da região II (ABBRUZZESE; LÜCKE, 1992; HILLERT, 1965).

Figura 8 - Desenho esquemático das três regiões geradas pela presença de partículas de segunda fase na distribuição de tamanho de grão. As regiões I e III representam os grãos livres para crescer e a região II representa o intervalo onde o tamanho de grão é invariável com o tempo de recozimento.

Fonte: Adaptado de Abruzzese; Lücke (1992).

Em metais e cerâmicas que possuem porosidade, o mesmo princípio anterior se enquadra. Neste caso, deve-se considerar a porosidade como uma superfície livre interna com capacidade de restringir o movimento dos contornos. Poros conectados inibem totalmente o crescimento de grão de uma cerâmica durante o processo de sinterização. Quando a peça atinge altas densidades, os poros passam a ficar isolados e adquirem morfologia esférica, não sendo mais capazes de restringir o movimento dos contornos (SAKUMA, 1996). Atualmente foi proposta uma alteração do modelo de Zener (ZILNYK et al., 2013) para descrever a inibição de crescimento de grão num nióbio policristalino obtido por metalurgia do pó. A geometria das porosidades interconectadas foi considerada nos modelos analíticos e assim o modelo pôde descrever a força de arraste criada pelos poros interconectados a partir de propriedades físicas do material. Isto facilita a obtenção de dados experimentais, uma vez que não é necessário realizar as diversas simplificações geométricas presentes no modelo clássico de Zener.

A superfície livre interage com os contornos de uma forma um pouco diferente. O modelo das ranhuras térmicas (*“thermal grooving”*) de Mullins (1958) sugere que há difusão atômica acentuada nos pontos triplos formados entre a superfície e os contornos, o que reduz o potencial termodinâmico para migração destes elementos. A ranhura foi exagerada na Figura 9 para ilustração. Se o ângulo catenóide, formado entre o contorno e a superfície, for

maior que um ângulo crítico, “ θ_c ”, teremos um contorno com capacidade de escapar da ranhura térmica. O ângulo crítico está relacionado à espessura da peça e ao raio do grão pela Eq. (10):

$$\theta_c = h/2r \quad (10)$$

onde “h” é a menor dimensão do componente e “r” é ao raio do grão quando este assume a morfologia cilíndrica. A Eq. (10) é válida apenas para sistemas onde $r > h$. Esta teoria é capaz de explicar o a inibição da movimentação dos contornos quando os grãos possuem o tamanho médio na ordem de grandeza da menor dimensão da amostra. Comprovações experimentais deste efeito foram reportadas por Palmer et al. (1987).

Figura 9 - Desenho esquemático da ranhura térmica gerada na interseção de um ponto triplo com a superfície livre.

Fonte: Adaptado de Mullins (1958).

3.3.2. Efeito da textura no crescimento normal de grão

Materiais que sofrem processamento termomecânico acentuado apresentam texturas de deformação e de recristalização pronunciadas. O ferro apresenta a característica de formar núcleos de recristalização que carregam a orientação do estado deformado (HU, 1974b). Após o término da recristalização, o contorno formado entre dois grãos de mesma orientação tem como característica um contorno de baixo ângulo, que é conhecido como um contorno com baixa energia. Estes contornos também são encontrados em estruturas de subgrãos e têm sua energia relacionada ao ângulo de desorientação entre as redes pelo modelo de Read e Schockley (1950), sendo classificados como contornos com ângulo de desorientação menores que 15° . Eles também são conhecidos por apresentarem baixa mobilidade.

A análise estatística de Abbruzzese e Lücke (1996) considera que haverá diferentes taxas de crescimento das previstas pela relação de von Neumann-Mullins, pois a taxa de migração dos pontos triplos é dificultada por força de arraste que tende a encolher os grãos. As divergências na cinética teórica do crescimento normal de grão e aquelas encontradas experimentalmente em metais com forte textura ocorrem, pois os modelos clássicos consideram que o sistema possui seus contornos isotrópicos, ou seja, que não possuem variação de propriedades em função dos tipos de contornos (HILLERT, 1965; BURKE; TURNBULL, 1958). No sistema real haverá grãos com as mesmas características topológicas que apresentam taxas de crescimento diferentes, o que acarreta, ao final do processo, numa distribuição não autossimilar. (VOGEL et al., 1996).

Glicksman et al. (2007) fizeram uma análise do efeito de textura sobre a curvatura dos grãos num sistema 3D. Eles identificaram que a curvatura final dos grãos está relacionada ao número de lados do grão e também à diferença de energias entre os contornos formados pelo encontro do grão com orientação preferencial e seus vizinhos, de orientação aleatória, sendo $\gamma_{g-m}/\gamma_{m-m}$. O modelo de Glicksman et al. (2007) demonstra, do ponto de vista morfológico, que grãos com o mesmo número de lados podem assumir diferentes curvaturas, como as mostradas na Figura 10. Um amplo espectro de morfologias, que vai de (a) sólidos côncavos esféricos com $\gamma_{g-m}/\gamma_{m-m} = 0$, passando pelo (e) sólido platônico com faces planas e $\gamma_{g-m}/\gamma_{m-m} = 1$, podendo assumir a forma de um (f) sólido convexo quando a diferença entre as energias superficiais são iguais ao limite geométrico $\gamma_{g-m}/\gamma_{m-m} = \sqrt{3}$. As formas criadas neste trabalho seriam alcançadas em longos tempos de recozimento e são limitadas às formas dentro do limite geométrico já citado.

Figura 10 - Diferentes morfologias possíveis para um grão com orientação preferencial com quatro vizinhos com orientação aleatória que pode assumir: (a, b) morfologia côncava para $\gamma_{g-m}/\gamma_{m-m} < 1$; (d, e, f) morfologia convexa para $\gamma_{g-m}/\gamma_{m-m} > 1$; (c) sólido isotrópico com $\gamma_{g-m}/\gamma_{m-m} = 1$.

Fonte: Adaptado de Glicksman et al. (2007).

3.4. Crescimento anormal de grão

Quando o crescimento normal de grão é inibido pela presença de qualquer um dos fatores descritos na seção 3.3.1 ou então pela presença de forte textura, haverá a possibilidade da ocorrência de crescimento anormal de grão. Neste caso, a redução da área dos contornos ocorre pelo crescimento exagerado de alguns grãos sobre a matriz de grãos com crescimento inibido. Este processo ocorre até que todo o volume seja ocupado pelos grãos anormais. A partir deste momento, os grãos anormais se tocam e o fenômeno de crescimento anormal é considerado como terminado (RALPH, 1990).

Os grãos anormais são facilmente identificados numa microestrutura por meio de métodos simples como microscopia ótica, pois os grãos que sofrem crescimento exagerado apresentam tamanhos algumas ordens de grandeza maiores que o tamanho médio dos grãos da matriz. Os grãos anormais possuem suas faces voltadas contrárias ao seu centro de massa, o que representa uma situação topológica de crescimento e expansão.

Os grãos anormais possuem grãos isolados em seu interior, conhecidos como grãos-ilha, como os mostrados esquematicamente na Figura 11. Os grãos-ilha se apresentam isolados no interior dos grãos ou então juntos, formando *clusters*. Eles são considerados como grãos que foram deixados para trás pela frente de crescimento anormal antes que conseguissem encolher e desaparecer (RAJMOHAN; SZPUNAR, 2001). Esta interpretação

é confirmada quando se nota que há uma relação entre as orientações do grão-ilha com o grão anormal que o circunda. Esta relação foi primeiramente interpretada pelo alinhamento das maclas presentes nos grãos anormais de um liga de cobre, em comparação àquelas verificadas nos seus respectivos grãos-ilha (KOO et al., 2000). A mesma relação de orientação surge nas análises em materiais com estrutura ccc por mapeamento dos padrões de difração dos elétrons retroespalhados (EBSD). Neste ensaio, verifica-se que grãos-ilha compartilham ou um contorno de baixo ângulo ou um contorno com característica de alta coincidência (baixo índice $\sum_i$) com o grão anormal que o circunda (RAJMOHAN; SZPUNAR, 2001; PARK et al., 2004; SAMAJDAR et al., 1999). A mesma relação é verificada nos grãos-ilha formados pela recristalização direcional no níquel (LI; BAKER, 2005) e no ferro puro (ZHANG et al., 2006). Foi publicado um artigo científico que mostra, por meio de filmagem *in situ*, o desaparecimento de um grão-ilha durante um recozimento realizado após o crescimento anormal (RADETIC et al., 2012).

Os grãos-península, por sua vez, podem ser considerados como grãos que foram deixados para trás pela frente de crescimento anormal, mas que ainda não se desprenderam da matriz (RAJMOHAN; SZPUNAR, 2001). Estes grãos apresentam a característica de muitas vezes possuírem apenas dois vizinhos aparentes. Este é um indício de que esta microestrutura não segue um crescimento cooperativo dos contornos, uma vez que este grão possui quantidade de vizinhos inferior ao limite de três arestas, que caracteriza a existência de um volume em análise numa seção bidimensional (ATKINSON, 1988).

Os grãos-ilha dispostos em *clusters* podem ser entendidos da mesma maneira que os grãos-ilha. Neste caso, um conjunto de grãos fica ilhado no interior do grão anormal. Pouco foi estudado sobre estas microestruturas (RAJMOHAN; SZPUNAR, 2001). Messina et al. (1998) verificou que há uma grande quantidade de contornos de alto ângulo gerados entre os grãos-ilha em *clusters* e o grão anormal. Deve-se ter cuidado na interpretação das características morfológicas dos grãos-ilha em *clusters*, pois há a possibilidade deste surgirem na seção por efeito estereológico. Por exemplo, quando o seccionamento da amostra para análise corta um conjunto de grãos-península (LEE et al., 1998).

Um dos modelos propostos para explicar o início do crescimento anormal aplica o conceito de movimentação dos pontos triplos por molhamento dos contornos adjacentes ao grão em crescimento, o chamado molhamento no estado sólido (HWANG, 1998). Neste caso, é possível identificar algumas morfologias na microestrutura que são características deste fenômeno. Estas são encontradas próximas à frente de crescimento anormal e possuem seus componentes geométricos fora de equilíbrio. Como exemplo, é possível encontrar

morfologias como grãos com 3, 4 ou 5 lados que possuem sua curvatura contrária a seu centro de massa. Estes são indícios de crescimento destas frentes, o que conflita com a relação de von Neumann-Mullins. Há também a presença de intrusões do grão anormal nos contornos adjacentes. Algumas destas morfologias são mostradas na Figura 12. As intrusões são fruto do molhamento dos contornos no plano da seção de análise. Já os grãos com número de coordenação menor que 6 e que possuem suas faces voltadas contrária ao centro de massa são fruto do molhamento ocorrente na direção normal à seção analisada. Caso estes microconstituintes forem visualizados novamente, porém após leve polimento, será possível ter uma visão tridimensional do agregado policristalino, o que facilita a identificação das características de molhamento (PARK et al., 2004; KO et al., 2008).

Do ponto de vista estatístico, pode-se considerar que o crescimento descontínuo de alguns grãos sobre os grãos da matriz irá gerar uma distribuição bimodal, como a mostrada na Figura 13. No tempo t_1 , antes do início do recozimento, a matriz é composta por grãos com distribuição de tamanhos de grão contínua e unimodal. Nos tempos intermediários, t_2 , ocorre a formação de uma distribuição bimodal. No final do processo, t_3 , a distribuição tenderá a ser unimodal novamente, caracterizando o encontro dos grãos anormais.

Há uma dificuldade em se quantificar a distribuição bimodal a partir de análises nas seções das amostras, pois os grãos anormais ocorrem numa frequência muito baixa, o que torna os dados amostrais gerados insuficientes para reproduzir a distribuição bimodal (RALPH, 1990). Outra forma de expor os dados utiliza a distribuição de tamanhos em função da fração de área ou comprimento dos grupos. Este procedimento facilita a visualização da distribuição bimodal (TWEED et al., 1985; BRUNO; RIOS, 1995).

Como o crescimento anormal leva a uma dispersão nos tamanhos de grão, é possível também caracterizar o fenômeno pela análise estatística dos diferentes momentos da distribuição, como exemplo, utilizando o coeficiente de variação (CV) ou a relação entre o maior valor medido e o valor médio calculado (EXNER, 1972) para estudo da dispersão dos dados da distribuição.

Figura 11 - Desenho esquemático de uma microestrutura que exhibe crescimento anormal de grão.

Fonte: Adaptado de Rajmohan; Szpunar (2001).

Figura 12 - Desenho esquemático das morfologias encontradas próximas à frente de crescimento anormal onde se manifesta o fenômeno de molhamento no estado sólido.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 13 - Evolução das curvas de distribuição de tamanho de grão com o tempo num material que exhibe crescimento anormal de grão.

Fonte: Adaptado de Ralph (1990).

3.4.1. O papel das partículas no início do crescimento anormal

As partículas de segunda fase possuem um papel decisivo na ocorrência do crescimento anormal, uma vez que elas atuam como inibidoras do crescimento normal e propiciam as condições ideais para o crescimento anormal ocorrer.

May e Turnbull (1958) verificaram a importância do efeito inibidor das partículas de MnS, presentes nos aços elétricos, para o fenômeno de crescimento anormal. Eles também fizeram menção sobre a importância dos nitretos na estabilização da microestrutura após recristalização. Os requerimentos para um efetivo efeito inibidor incluem uma fração adequada da segunda fase e uma geometria de partícula suficientemente fina, capaz de inibir o movimento. Porém, o que se verifica experimentalmente é que apenas a presença de partículas inibidoras não fornece as condições para o crescimento anormal ocorrer. É necessário também que as partículas estejam em condições de instabilidade química (solubilização) ou dimensional (engrossamento de Ostwald) para que o fenômeno de crescimento exagerado ocorra. Um exemplo desta característica é verificado quando comparado o padrão de crescimento de três grupos distintos de aços em razão da temperatura de recozimento, apresentados na Figura 14 (GLADMAN, 1992).

Figura 14 - Variação do tamanho médio de grão em função da temperatura de recozimento em três grupos de aços que apresentam diferentes tipos de partículas inibidoras.

Fonte: Adaptado de Gladman (1992).

Os aços ao carbono não possuem partículas de segunda fase dispersas capazes de inibir o crescimento dos grãos. O crescimento normal é verificado neste grupo de aços, onde o aumento do tamanho médio em função da temperatura ocorre por uma função do tipo Arrhenius. Já os aços com a presença de TiO_2 ou TiN apresentam partículas com alta estabilidade termodinâmica que estão finamente dispersas na matriz. Este tipo de partícula estabiliza o tamanho de grão final até temperaturas superiores à temperatura de transformação alotrópica, porém nestes aços não é verificado o fenômeno de crescimento anormal. Já os aços elétricos orientados possuem níveis residuais de elementos como Mn, S, Al e N em sua composição que formam fases finamente dispersas na matriz durante a rampa de aquecimento do recozimento. Estas partículas inibem o crescimento normal dos grãos da matriz recristalizada. A condição de instabilidade das partículas em temperaturas elevada propicia o fenômeno de crescimento anormal. Em temperaturas ainda mais elevadas, onde a taxa de dissolução das partículas é acelerada, todos os contornos do sistema adquirem mobilidade, o que possibilita o crescimento normal (GLADMAN, 1992).

Materiais metálicos em recozimento não são sistemas fechados, onde é possível a troca difusiva entre a superfície da amostra e a atmosfera. O que se verifica experimentalmente é que, tanto a geometria quanto a atmosfera de recozimento, podem influenciar diretamente o início do crescimento anormal (NAKASHIMA et al., 1994). Nas regiões próximas à superfície há maior evaporação de elementos em solução sólida ou

incorporação de elementos da atmosfera de recozimento, como nitrogênio. Grenoble (1984) apresenta diversas provas da heterogeneidade microestrutural gerada a partir de diferentes condições de exposição das superfícies de aços elétricos. O autor também reporta que a precipitação de partículas de MnS pode ter papel secundário no desenvolvimento do crescimento anormal, uma vez que este fenômeno diminui o nível de enxofre em solução sólida até valores mínimos, onde alguns contornos desenvolvem então maior mobilidade.

A Figura 15 mostra as microestruturas de uma liga Al-3,5%Cu sobre recozimento isócrono (DENNIS et al., 2004). Eles observaram que o crescimento anormal ocorre em faixas de temperatura intermediárias, onde a cinética de dissolução das partículas é desfavorecida. Há uma “janela” de temperaturas que possibilita a ocorrência de crescimento anormal de grão. Em temperaturas elevadas, o crescimento apresenta características de crescimento normal devido à rápida dissolução das partículas. É possível concluir que o crescimento anormal depende de condições puramente locais, o que explica a natureza probabilística do fenômeno, que cita a frequência de 1 grão anormal para cada 10^6 grãos presentes na microestrutura (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004).

Figura 15 - Efeito da temperatura de recozimento no crescimento de grão numa liga Al-3,5%Cu com presença partículas finas.

Fonte: Adaptado de Dennis et al. (2004).

3.4.2. Teorias sobre o mecanismo de crescimento anormal e suas verificações por simulação computacional

Muitas dúvidas no estudo do crescimento anormal em ligas metálicas surgem pela falta de informações sobre o mecanismo atuante no crescimento exagerado. Uma dificuldade é encontrada em se observar o núcleo de crescimento anormal em seu início de crescimento.

Os primeiros modelos descrevem a ocorrência do crescimento anormal utilizando como principais argumentos a vantagem em crescimento dos grãos que possuem os maiores volumes no policristal (HILLERT, 1965). Este modelo facilitaria a interpretação estatística do fenômeno, porém, nota-se que ele não se aplica, por exemplo, na recristalização secundária dos aços elétricos. Nestes aços os grãos com orientação preferencial não apresentam vantagem de tamanho na microestrutura formada antes do crescimento anormal (PEASE et al., 1981; PARK et al., 2004; CHEN et al., 2003). Outros modelos consideram que a anisotropia na mobilidade dos contornos é o fator necessário ao crescimento descontínuo de algumas orientações sobre a matriz (HARASE, 1995). Outros modelos descrevem o crescimento descontínuo de alguns grãos motivado pela existência de diferentes energias de contornos (ROLLETT et al., 1989; HWANG et al., 1998). Oliveira (2014) fez um breve resumo dos modelos propostos, a maioria deles baseados nos fenômenos ocorrentes nos aços elétricos de alto silício. Alguns destes modelos foram criticados por Morawiec (2000), que os classificou como meras especulações científicas, carentes de comprovação experimental inequívoca.

Análises computacionais dos modelos acima trouxeram grandes melhorias na interpretação morfológica. Este método possibilita acompanhar a evolução microestrutural aplicando variações de parâmetros físicos de uma forma mais rápida e simples, quando comparada a métodos experimentais (JANSSENS et al., 2010). O modelo de crescimento exagerado induzido pela vantagem em tamanho é baseado na teoria estatística de campo médio e pode ser resumido pela análise crítica da relação de von Neumann-Mullins. Esta teoria define que, quanto maior o número de vizinhos de um grão, maior sua taxa de crescimento. Srolovitz et al. (1985) concluíram, com o auxílio de simulação computacional e considerando um sistema com isotropia de contornos, que a existência de um grão com vantagem em tamanho não é condição suficiente para que este cresça de forma anormal. Esta conclusão foi tomada sobre simulações em diferentes condições, como na presença de partículas de segunda fase ou então quando as partículas sofrem engrossamento ou dissolução. A evolução da microestrutura, neste último caso, é apresentada na Figura 16, que

mostra a evolução de cinco grãos com vantagem em tamanho. A unidade MCS é a unidade relativa de tempo das simulações que utilizam o modelo de *Monte-Carlo Potts*. Note que os grãos crescem sobre a região empobrecida em partículas, porém este não desenvolve crescimento exagerado sobre a matriz. Esta análise, juntamente com outros resultados, é uma das bases para as argumentações de Thompson et al. (1987) sobre a impossibilidade do crescimento anormal de grão ocorrer apenas pela vantagem dimensional dos grãos maiores. Esta argumentação foi estendida mais tarde para diferentes distribuições de tamanho de grão (RIOS, 1992). Ainda sobre o artigo de Srolovitz et al. (1985), os autores propõem que o crescimento exagerado de alguns grãos exige outra diferença física que possibilitem o fenômeno. A primeira hipótese foi a de que o crescimento exagerado poderia ocorrer devido à anisotropia de energias. Por meio de simulação computacional, os autores concluíram que nesta condição o crescimento anormal seria possível.

Estes resultados deram abertura a uma interpretação um pouco diferente dos mecanismos que levam ao crescimento anormal. Gladman (1992) considerou esta nova condição e verificou analiticamente que haveria diminuição energética no sistema policristalino caso um contorno de baixa energia aumente sua área interfacial por processos difusionais, a fim de diminuir a área dos contornos vizinhos mais energéticos. Esta dedução contraria o princípio do crescimento de grão motivado pela diminuição da curvatura dos contornos, porém abre serias possibilidades para explicar o mecanismo de crescimento anormal em materiais com textura.

Rollett et al. (1989) simularam diversas condições, testando a hipótese de anisotropia de energia nos contornos de um agregado policristalino. Eles observaram a ocorrência de crescimento anormal nesta condição. Os autores identificaram que o crescimento anormal do grão é possível quando a diferença de energia dos contornos é maior que 2. Os resultados desta simulação podem ser verificados na Figura 17. À medida que o grão anormal cresce, ele deixa para trás grãos que tomam morfologia de grãos-ilha.

Este modelo tem características parecidas com as do molhamento de contornos por uma fase líquida, ocorrente num sistema aquecido até temperatura próxima à linha *liquidus*. Neste caso, o molhamento ocorre, pois a interface líquido-sólido possui menor energia que a interface sólido-sólido. A base teórica para este fenômeno de molhamento líquido-sólido foi proposta por Cahn (1977), podendo ser simplificada pelo esquema da Figura 18, que evidencia a condição termodinâmica para a ocorrência de molhamento.

Figura 16 - Evolução temporal de uma microestrutura com crescimento de grão inibido por partículas de segunda fase com a presença de 5 grãos com vantagem de tamanho em relação aos grãos da matriz. MCS é a unidade de medida temporal da simulação.

Fonte: Adaptado de Srolovitz et al.(1985)

Figura 17 - Simulação computacional do crescimento anormal de grão em um policristal em condição de anisotropia nas energias dos contornos que o compõem.

Fonte: Adaptado de Rollett et al. (1989).

Após esta interpretação, surgiram várias evidências de que o crescimento anormal de grão se dá pelo molhamento no estado sólido em ligas com estrutura cfc (STRAUMAL et al., 1995; MESSINA et al., 1998; PARK et al., 2012), ccc (PARK et al. 2004) e também em cerâmicas (JO et al., 2006; PARK; YOON, 2002; HONG; KIM; 2001). Nas últimas, a formação de uma fase com características líquidas ocorre nos contornos dos grãos. Um dos principais grupos de pesquisa que suporta este modelo é o grupo sul-coreano de Hwang (1998), que propõem que o fenômeno de molhamento é mais provável de ocorrer em um sistema 3D e que este pode ser facilitado pela elevada fração de contornos de baixo ângulo e ou então aqueles com alta relação de coincidência (CSL).

O estudo de Rollett et al. (1989) também faz considerações quanto à existência de diferentes mobilidades nos contornos de sistemas policristalinos (Figura 19). É verificada a possibilidade de ocorrência de crescimento anormal por diferenças em mobilidades dos

contornos, porém esta diferença em mobilidade deve ser de, no mínimo, 5 vezes dos contornos mais móveis, em relação aos contornos comuns. A morfologia de crescimento, neste caso, foi ligeiramente diferente da verificada em condições de anisotropia energética, onde não se observa a formação de grãos-ilha no interior do grão anormal. Neste modelo, o grão anormal satura seu tamanho após um dado tempo de simulação e seu tamanho final está diretamente ligado à diferença nas mobilidades empregadas na simulação.

Assim, pode-se concluir que a simulação computacional foi uma ferramenta importante para o entendimento dos mecanismos atuantes durante o crescimento anormal de grão. Esta ferramenta também ajuda a descrever algumas características morfológicas encontradas experimentalmente nos sistemas com crescimento anormal.

Figura 18 - Desenho esquemático do fenômeno de migração de um ponto triplo por efeito de molhamento no estado sólido.

Fonte: Adaptado de Messina et al. (1998)

Figura 19 - Simulação computacional do crescimento anormal de grão em um policristal sobre condição de anisotropia na mobilidade de contornos.

Fonte: Adaptado de Rollett et al. (1989).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Material

O material utilizado neste estudo foi um ferro comercialmente puro, na forma de um fio fino, recebido na condição trefilado a frio e com diâmetro nominal de 0,3 mm. O material foi gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. O histórico de processamento do material em análise é desconhecido, o que impossibilita determinar com precisão a deformação total imposta ao material durante o processamento, assim como seu modo de deformação.

A análise química completa dos elementos em solução sólida substitucional (Mn, P, Al, Si, Mo; Cr e Ni) foi determinada por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), realizado no DEQUI-EEL-USP. O equipamento utilizado foi o Optima 8000 da PerkinElmer com nebulizador Mainhard C1 e câmara de nebulização Unbaffled Cyclone. Os comprimentos de ondas de cada elemento de interesse foram selecionados em função da alta concentração de ferro. Para avaliar a interferência da matriz, preparou-se uma solução padrão de ferro com concentração próxima à amostra digerida, além dos ajustes da correção de *background* e outros parâmetros analíticos específicos à técnica de ICP. Os teores de carbono e enxofre foram determinados por combustão direta em equipamento LECO CS-444 enquanto que os teores de oxigênio e nitrogênio foram determinados por absorção de radiação no infravermelho e diferença de termo condutividade, respectivamente, em um equipamento LECO ONH-836 (ASTM E1409-08). Estes ensaios foram realizados pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) localizado na Universidade Federal de São Carlos (São Carlos - SP).

Os dados de composição foram incorporados ao *software* de simulação Thermo-Calc®, juntamente com a base de dados TCFE7, para identificar e quantificar as possíveis fases em equilíbrio nas temperaturas de recozimento realizadas.

4.2. Corte e preparação

Para o estudo de cinética de recristalização e levantamento da distribuição de tamanho de grão, pedaços do fio foram cortados com comprimento entre 10 e 20 mm. A limitação do comprimento máximo surge a partir da restrição dimensional do embutimento.

Para o estudo do efeito do diâmetro do fio na microestrutura formada após recozimento, foi realizado, antes deste, um polimento eletrolítico na amostra como recebida com a intenção de reduzir o diâmetro do fio sem que houvesse qualquer deformação adicional, como a advinda de lixamento. Para tal, utilizou-se a solução 60% H_2SO_4 como meio eletrolítico, uma chapa de aço inoxidável austenítico AISI 304 como ânodo e a própria amostra como cátodo. Os fios foram polidos eletroliticamente com a ajuda de uma fonte simples, operando com diferença de potencial de 5 V por 600 s. O resultado deste procedimento foram fios que possuem variações contínuas de diâmetro ao longo do comprimento, chegando a reduções de diâmetro maiores que 50%.

4.3. Recozimentos isotérmicos

Para realização dos tratamentos térmicos de recozimento, as amostras previamente cortadas foram encapsuladas em ampolas de quartzo em pressão de 10^{-2} mbar, a fim de minimizar a oxidação superficial. Os fios foram recozidos isotermicamente num forno tubular marca Lindberg-Blue. Durante o recozimento, observou-se uma variação térmica de ± 8 K, medida em relação à temperatura nominal. Os tratamentos ocorreram nas temperaturas de 823 a 1173 K, em intervalos de 50 K ou em temperaturas intermediárias, quando necessário. Durante cada tratamento térmico, foram retiradas amostras em diferentes tempos de recozimento que foram então resfriadas instantaneamente em salmoura gelada para “congelar” a microestrutura. Os tempos escolhidos para este estudo são mostrados na Tabela 1. As temperaturas foram escolhidas baseadas em estudos preliminares no mesmo material (PALIS NETO, 2013).

Para o estudo do efeito da atmosfera na microestrutura final após recozimento, foi realizado o mesmo procedimento de encapsulamento citado anteriormente, porém, neste caso, adicionou-se gás N_2 puro e seco nas ampolas pré-evacuadas até que a pressão igualasse a pressão atmosférica, seguido de fechamento hermético.

Tabela 1- Condições experimentais adotadas em termos das temperaturas e tempos de recozimento.

	180 s	600 s	1800 s	3600 s	7200 s	14400 s	18000 s	28800 s	86400 s	172800 s
823 K				X	X			X		
873 K		X	X	X	X					
923 K		X	X	X	X			X		
973 K		X	X	X	X			X		
1023 K		X	X	X	X			X		
1073 K		X	X	X	X			X	X	X
1123 K	X	X	X	X	X	X		X	X	X
1163 K		X	X	X			X		X	
1173 K				X	X	X				

4.4. Preparação metalográfica

As amostras recozidas foram embutidas a quente em resina fenólica (baquelite). Foram lixadas com lixas de SiC na sequência de granas 800, 1200, 2400 e 4000. Polidas utilizando suspensão de sílica coloidal com tamanho de partícula de 0,04 μm (OP-U®, Struers), seguido de polimento com alumina coloidal de 0,02 μm (OP-A®, Struers). As amostras foram atacadas com o reagente Nital 4% para revelar os contornos de grão e posteriormente tingidas com o corante Klemm I (50 mL de solução concentrada de tiosulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 1 g de metabissulfito de potássio, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) por cerca de 30 s, para realçar os contornos de grão. Após o ataque, as amostras foram visualizadas num microscópio óptico da marca LEICA, modelo DM4000M. Em todas as micrografias, a direção de trefilação foi posicionada paralela à barra da escala.

4.5. Dados de difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

Os levantamentos de micro e mesotexturas foram realizados na seção longitudinal da amostra recozida em 1123 K por 172800 s (48 h). Esta amostra foi escolhida por apresentar uma elevada fração de grãos com crescimento anormal. O mapeamento foi realizado pela análise dos padrões de difração dos elétrons retroespalhados (EBSD), utilizando o detector acoplado ao microscópio JEOL-6500F com resolução pontual de 2 μm . Os dados foram obtidos, indexados e analisados com o auxílio do *software* TSL® em sua versão 7.1.

As análises de microtextura foram realizadas pelo cálculo da densidade de pontos, agrupados em 5° e suavização gaussiana de 5° . Estes são mostrados como figuras de pólo inversas em relação à direção de trefilação (DT). Os dados de mesotextura foram obtidos a partir dos contornos reconstruídos pelo *software* TSL® versão 7.1 que classificou contornos de baixo ângulo como contornos com desorientação relativa entre 2 e 15° . Os contornos de alta coincidência foram classificados segundo o critério de Brandon até a classe 29b, com precisão de $15^\circ \sum^{-0,5}$. Os dados são mostrados em forma de distribuição de fração linear.

4.6. Metalografia quantitativa

Para obtenção de um levantamento dos tamanhos de grão com relevância estatística é necessário que todos os componentes microestruturais estejam claramente visíveis, os contornos devidamente delineados e os grãos estejam contrastados. Antes de proceder a medição, realizou-se o tratamento das imagens com auxílio do *freeware* IMAGE J 1.47V. Para o levantamento da distribuição de tamanhos de grão, foi utilizado o método dos interceptos lineares, onde é medido o comprimento máximo da interseção entre a área de cada grão individual com uma linha-teste projetada sobre a imagem da seção do fio (“li”). A grade foi projetada sobre as micrografias de forma a ocupar toda a área, como na Figura 20.

Este método possui algumas vantagens quando comparado ao método comumente aplicado para medição de tamanho médio linear de grão, que seguem a norma E-112 da ASTM (2010). No método aqui proposto levanta-se uma medida para cada grão individual, enquanto que no método dos interceptos médios lineares, segundo a norma, é levantada a quantidade de contornos que cruzam uma linha-teste de tamanho definido. As medidas individuais consomem um tempo menor de análise para levantar uma amostragem representativa da população. A medida dos interceptos é mais sensível para medir as mudanças dimensionais do agregado durante o fenômeno de crescimento de grão, pois o método dos interceptos médios lineares mostra-se sensível à mudança no valor médio apenas quando os grãos interceptados assumem um tamanho tal que, ao menos um dos contornos interceptados saía do comprimento da linha-teste. Por isso o método dos interceptos médios lineares é menos sensível às mudanças microestruturais (BURKE; TURNBULL, 1952).

Figura 20 - Micrografia de uma amostra de ferro comercialmente puro com sobreposição da malha utilizada para o cálculo do tamanho de grão.

Fonte: Elaborada pelo autor

Depois de obtida as imagens com as grades sobrepostas, foram realizadas as medidas dos interceptos lineares com auxílio da ferramenta “*Régua*” do *freeware* Image J 1.47V. Nesta ferramenta é possível ajustar a escala da régua, relacionando o comprimento da barra de escala em *pixels* com o comprimento relativo da escala, em μm . Isto propicia eliminar o fator de ampliação nos cálculos estereológicos posteriores. Além disso, a ferramenta possui a opção de armazenar os dados obtidos na forma de tabela. O tamanho amostral foi escolhido buscando obter valores de precisão relativa menores que 10%, como prescreve a normativa E-112 da ASTM (2010). Para evitar qualquer tipo de má interpretação dos limites dos grãos, foram descartados da contagem grãos recortados pelas extremidades das imagens e também aqueles sobrepostos pelas barras de escala. No total foram levantados em torno de 37000 valores que compõem todo banco de dados utilizado.

Os valores medidos, “ l_i ”, foram apresentados na forma de histograma, com os grupos organizados em intervalos $2 \mu\text{m}$ e a fração numérica de grãos em cada grupo demonstrada em frequência (%). Como a liga em análise é composta um uma única fase que preenche todo o espaço, é possível realizar o cálculo do tamanho médio de grão a partir da média aritmética do conjunto de dados de cada condição de recozimento (UNDERWOOD, 1985), pela Eq. (11):

$$\langle l \rangle = \frac{1}{N_L} = \frac{\sum l_i}{N_T} \quad (11)$$

onde “ $\langle l \rangle$ ” é o raio médio de grão; “ N_L ” é o número de grãos interceptados por unidade de comprimento de linha-teste, “ l_i ” é o raio de cada grão individual e “ N_T ” é o número total de grãos interceptados. As barras de erros mostradas nos gráficos são referentes ao intervalo de confiança de 95% de cada distribuição. Este valor foi calculado baseado na norma E-112 da ASTM (2010). Para a análise da dispersão das distribuições é necessário, antes, ajustar a distribuição em relação ao raio médio, pela Eq. (12):

$$L_i = \frac{l_i}{\langle l \rangle} \quad (12)$$

onde “ L_i ” é a razão entre o tamanho individual de cada medida, “ l_i ” e o valor médio da distribuição, “ $\langle l \rangle$ ”.

As distribuições foram consideradas como do tipo log-normal, com isso os valores medidos foram normalizados pela Eq. (13). A partir das distribuições normalizadas é possível obter dados analíticos da dispersão dos dados com a variação do tempo, nos tratamentos isotérmicos.

$$f(\log_{10} L_i) = \log_{10} L_i \quad (13)$$

Os parâmetros estatísticos que podem representar a dispersão da distribuição são os valores do segundo momento da distribuição. Eles são usualmente empregados para caracterizar o crescimento anormal. Um dos parâmetros é o coeficiente de variação (CV) que é calculado em função do tempo de recozimento. Este parâmetro adimensional descreve a dispersão dos dados em relação à média (ANTONIONE et al 1980; ŁAZEŃCKI, et al., 1993) e pode ser calculado pela Eq. (14).

$$CV = \frac{\sigma}{\langle x \rangle} \quad (14)$$

onde “ σ ” é o desvio-padrão da amostragem e “ $\langle x \rangle$ ” o valor médio da distribuição.

4.7. Microscopia eletrônica de varredura

Foram realizadas análises num microscópio eletrônico de varredura a fim de se identificar partículas de segunda fase ou inclusões presentes. As amostras foram analisadas primeiramente num microscópio eletrônico de varredura de baixa resolução marca LEO 1450-VP com filamento de tungstênio e tensão de aceleração de 20 kV (DEMAR-EEL-USP). Para análises qualitativas da composição química das fases, utilizou-se um espectrômetro de dispersão de energia de raios X (EDS, *energy dispersive spectroscopy*) da marca OXFORD INSTRUMENTS, modelo INCA X-Sight 7366 acoplado ao microscópio eletrônico anteriormente citado. Uma análise qualitativa mais detalhada das fases presentes foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de alta resolução com canhão de emissão de campo da marca JEOL-6500F, operando em 15 kV e instalado no Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (Düsseldorf, Alemanha).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Composição química

A composição química do fio de ferro é apresentada na Tabela 2. Os teores dos elementos são dados em porcentagem em massa (%m). Espera-se, nestes materiais, uma pureza suficiente para garantir uma microestrutura monofásica. Os resultados mostram que é possível prever a presença de outras fases além da ferrita. O teor de carbono presente é suficiente para supersaturar a ferrita, uma vez que a solubilidade máxima de carbono nesta estrutura é de 0,0218 %m na temperatura de 717°C. Como a solubilidade diminui com a diminuição da temperatura, é possível prever a formação de cementita (Fe_3C).

A Figura 21 mostra os dados de simulação termodinâmica, obtidos com auxílio do Thermo-Calc®. No equilíbrio, espera-se a presença de uma matriz ferrítica com cerca de 0,3% de cementita, frações residuais de MnS, AlN e também uma fase com estrutura cfc rica em Cr, N e Mo. Este resultado é importante, pois prevê a existência de partículas que podem influenciar o comportamento do material no crescimento de grão.

Como serão realizados recozimentos isotérmicos neste fio, é importante identificar as fases que permanecem em equilíbrio no material durante o recozimento. A temperatura de início de formação de austenita (Ac_1) aparece na simulação sendo a mesma temperatura de dissolução total de cementita (973 K). A temperatura em que toda a ferrita é transformada em austenita (Ac_3) ocorre em 1163 K, esta faixa de temperatura será considerada como a zona intercrítica.

Uma forma de se verificar experimentalmente as temperaturas simuladas seria realizar o ensaio de dilatometria utilizando baixas taxas de aquecimento, entretanto, a limitação dimensional do fio impossibilita a realização deste ensaio. As variações da fração volumétrica das fases com a temperatura de recozimento, previstas por simulação, são mostradas na Figura 22 e na Tabela 3.

Tabela 2 - Composição química do fio de ferro de pureza comercial.

Composição Química (%m)											
C	O	S	Mn	N	Cr	Ni	Al	Mo	P	Si	Fe
0,018	0,036	0,004	0,031	0,028	0,023	0,0204	<0,001	<0,005	<0,005	<0,005	Bal.

Figura 21 - Simulação computacional das fases presentes utilizando o *software* Thermo-Calc® com a base de dados TCFE7.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 22 - Fração volumétrica em equilíbrio das fases presentes calculada a partir de simulação com auxílio do *software* Thermo-Calc®

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 3 – Valores de fração volumétrica obtidos por simulação computacional via Thermo-Calc® com banco de dados TCFE7

Temperatura (K)	Fração volumétrica (%)			
	Fe- α	Fe- γ	MnS	AlN
1023	97,672	2,311	1,36E-02	3,57E-03
1073	93,625	6,3584	1,35E-02	3,53E-03
1123	79,781	20,203	1,32E-02	3,31E-03
1173	0	99,985	1,29E-02	2,44E-03

Nos aços elétricos, as partículas de MnS e AlN são responsáveis por inibir o movimento dos contornos da estrutura recristalizada, dando possibilidade para a ocorrência do crescimento anormal de grão com orientação Goss, $\{110\} \langle 100 \rangle$. As partículas de MnS possuem estrutura tipo NaCl e são conhecidas por atuarem como inibidoras de movimento de contornos pelo mecanismo de Zener (MAY; TURNBULL, 1958). A precipitação desta fase durante a rampa de aquecimento pode ser um mecanismo secundário de controle da concentração de enxofre solubilizado na matriz ferrítica. Grenoble (1977) desconsidera o efeito de arraste deste tipo de partícula e faz uma relação sobre a ocorrência do crescimento anormal de grão com a concentração de enxofre solúvel. Ele identificou, em um aço elétrico, a precipitação de sulfetos metálicos na forma de MnS como um dos mecanismos responsáveis pela redução do teor de enxofre em solução sólida.

As partículas de AlN, por sua vez, apresentam estrutura tipo hc com relação c/a igual a 1,60 (TAGUSHI; SAKAKURA, 1966). A precipitação destas partículas durante o recozimento ocorre preferencialmente nas bandas de transição da matriz ferrítica, na forma de finas agulhas, com comprimento menor que 1 μm . Estas partículas desempenharam um importante papel no aperfeiçoamento de textura nos aços elétricos, uma vez que elas precipitam seguindo relações cristalográficas e são parcialmente coerentes com a matriz ferrítica. Segundo os mesmos autores, uma janela ótima de AlN nos aços elétricos seria entre 0,0023 e 0,0033 %m. Segundo os dados gerados em Thermo-Calc®, existirá uma fração máxima de 0,003 %m de AlN na faixa temperatura utilizada nos recozimentos. O programa de simulação computacional prevê a dissolução total destas partículas em 1223 K.

5.2. Material na condição “como recebido”

A Figura 23 mostra uma imagem de microscopia óptica da seção longitudinal do material na condição “como recebido”. O material apresenta uma matriz encruada na forma de bandas lamelares orientadas paralelamente à direção de trefilação. Foram encontradas algumas inclusões de morfologia esférica com dimensões micrométricas em todas as amostras estudadas. Um exemplo destas inclusões não deformáveis é mostrado na Figura 24. Também foram encontradas partículas esféricas escuras de tamanho micrométrico. Tanto as partículas mais finas como as inclusões foram caracterizadas e comentadas na Seção 5.6.

Figura 23 - Microestrutura da amostra do fio trefilado a frio na condição “como recebido”.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 24 - Inclusão esférica numa amostra do fio de ferro comercialmente puro trefilado a frio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3. Microestruturas no estado recozido

5.3.1. Recozimento isotérmico em 823 K

A evolução microestrutural do material recozido em 823 K é mostrada na Figura 25. O material recozido até 3600 s não apresentou mudanças microestruturais quando comparado ao material de partida, ocorrendo apenas recuperação. É possível visualizar, com o contraste gerado pelo corante Klemm I, contornos com morfologia serrilhada e a presença de estruturas de subgrãos. A literatura sugere que a deformação gerada por processos de carregamento uniaxial trativo nos metais ccc, tal como a trefilação, produz uma textura de fibra que tem como característica o grupo de direções $\langle 110 \rangle$ paralelos à direção de trefilação (HU, 1974b; HUMPHREYS; HATHERLY, 2004). Esta orientação é intensificada durante o processo de deformação e tem papel crucial na formação da textura de recristalização, uma vez que os núcleos formados a partir desta orientação surgem mais prontamente, quando comparados às outras orientações (INAGAKI, 1994).

A microestrutura encontrada no material após 7200 s é parcialmente recristalizada. Os novos grãos encontram-se distribuídos dentro de bandas específicas, enquanto que outras lamelas ainda não apresentam núcleos de recristalização visíveis (Figura 25 b). Além disso, foi identificada a existência de uma região próxima à superfície do fio, composta por bandas recuperadas, que se diferencia da microestrutura do centro do fio, caracterizado a existência de heterogeneidade de deformação no processo de trefilação. Durante a trefilação, é possível que ocorra uma deformação cisalhante mais intensa nas proximidades da superfície, gerada pela baixa lubrificação existente entre o ferramental e o material ou então por deformação redundante. A literatura sugere que a ação cisalhante do ferramental sobre um material com estrutura ccc gera uma textura que tem como característica o plano (110) paralelo à direção de deformação (BARRET, 1999). Uma melhor visualização desta heterogeneidade de deformação pode ser verificada na Figura 26.

Após 28800 s de recozimento o material apresentou uma microestrutura totalmente recristalizada, composta por grãos equiaxiais.

Figura 25 - Microestrutura das amostras recozidas em 823 K por: (a) 3600 s; (b) 7200 s e (c) 28800 s.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 26 - Microestrutura próxima à superfície da amostra de fio de ferro comercialmente puro recozida em 823 K por 7200 s.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3.2. Recozimento isotérmico em 873 K

Foram obtidas do recozimento isotérmico em 873 K amostras nos tempos de 600, 1800, 3600, 7200 e 28800 s. A evolução microestrutural do material recozido em 873 K é resumida na Figura 27. As microestruturas encontradas estão 100% recristalizadas, com grãos de morfologia equiaxial em todos os tempos estudados.

A Figura 27 (b) apresenta a microestrutura após tratamento de 7200 s. É possível visualizar uma coloração mais acentuada nos grãos, sendo possível uma fácil diferenciação dos grãos existentes. Nesta imagem o tempo de deposição do corante foi maior. A solução Klemm I gera um filme de um sulfeto metálico sobre a superfície das fases anódicas presentes, neste caso Fe- α . A espessura do filme e sua coloração variam de grão para grão, sendo influenciada pelas respectivas orientações cristalográficas. Isto explica o motivo pelo qual alguns grãos visualizados possuem uma coloração marrom azulada, enquanto que outros apresentam uma coloração mais clara (GRAY et al., 1985; VANDER VOORT, 1995; VANDER VOORT et al., 2004).

Figura 27 - Microestrutura das amostras recozidas em 873 K por: (a) 600 s; (b) 7200 s e (c) 28800 s.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3.3. Recozimento isotérmico em 923 K

Foram obtidas imagens das microestruturas no material recozido em 923 K nos tempos de 600, 1800, 3600, 7200 e 28800 s. A Figura 28 mostra a evolução microestrutural do material recozido nesta temperatura. Tal como na temperatura anterior, as microestruturas encontradas são 100% recristalizadas com grãos de morfologia equiaxial em todos os tempos analisados. Para demonstrar a versatilidade do ataque colorido e também para evidenciar a relação existente entre a espessura com a orientação cristalográfica de cada grão, foi realizado um ataque na amostra tratada a 923 K durante 7200 s apenas utilizando o reagente Klemm I. A amostra foi imersa no reagente durante 360 s, sendo o resultado apresentado na Figura 29. Os grãos apresentam estrias ao longo de sua seção que estão direcionadas diferentemente em cada grão. Estas estrias são criadas pela fratura da camada de sulfeto, resultante da constante deposição e engrossamento. A ocorrência destas estrias é única para cada grão e podem estar relacionadas com suas orientações relativas (RAY; DHUA, 1996). Klemm (1968) relaciona o arranjo das estrias, aparentes em cada grão, com a orientação individual de cada grão. Este autor também cita que é possível determinar o ângulo de desorientação entre dois grãos quando ambos possuem estrias de caráter paralelo, que representam grãos com o plano (110) paralelo a seção de análise. Este método, portanto, é um precursor bastante simples do EBSD atual.

5.3.4. Recozimentos isotérmicos em 973, 1023 e 1073 K

Características estruturais semelhantes foram encontradas nas microestruturas das amostras recozidas em 973 (Figura 30), 1023 (Figura 31) e 1073 K (Figura 32). Foram obtidas imagens de amostras recozidas em 973 e 1023 K nos tempos de 600, 1800, 3600, 7200 e 28800 s. Já na temperatura de 1073 K, foram obtidas imagens nos tempos anteriormente citados e também foram incorporados dados de amostras recozidas por 86400 e 172800 s (24 e 48 h) para verificação da estabilidade microestrutural deste material em recozimento prolongado. Todas as condições de recozimento resultaram numa matriz de grãos 100% recristalizados e aparência equiaxial. É importante citar que, nas amostras recozidas em 1023 e 1073 K, a partir de 3600 s, foi verificado que os grãos possuem a morfologia ligeiramente diferente daquela encontrada nas amostras recozidas em 873, 923 e 973 K. Nas temperaturas elevadas, os grãos possuem morfologia poligonal com seus contornos apresentando um menor raio de curvatura.

Figura 28 - Microestrutura das amostras recozidas em 923 K por: (a) 3600 s; (b) 7200 s e (c) 28800 s.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 29 - Microestrutura de uma amostra de ferro comercialmente puro recozida em 923 K durante 7200 s (ataque colorido seletivo).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Mesmo que não apresentadas, as amostras tratadas em 1073 K durante tempos prolongados (86400 e 172800 s) apresentaram uma microestrutura recristalizada com grãos poligonais, onde visualmente estes grãos possuem as mesmas características morfológicas e dimensionais dos grãos apresentados em períodos mais curtos do recozimento. É possível presumir que, até 1073 K, o fenômeno de crescimento normal de grão é inibido, mesmo nos períodos mais prolongados de recozimento. Esta característica será posteriormente verificada por meios estatísticos.

A literatura sugere possíveis mecanismos de impedimento na movimentação dos contornos como, por exemplo, o efeito retardador de partículas de segunda fase e efeito da espessura e textura. Possivelmente, um destes mecanismos atua no material em estudo. Desde já, é possível prever que as inclusões encontradas em todas as amostras não podem ser relevantes para impedir a movimentação de contornos de grão, uma vez que estas possuem tamanho na ordem de dezenas de micrometros e encontram-se dispersas no volume (GRENOBLE, 1977). Estas características produzem um baixo efeito de arraste de Zener, uma vez que este modelo prevê que o efeito retardador é diretamente proporcional à fração volumétrica e inversamente proporcional ao raio médio das partículas.

Figura 30 - Microestrutura das amostras recozidas em 973 K por: (a) 600 s; (b) 7200 s e (c) 28800 s.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 31 - Microestrutura das amostras recozidas em 1023 K por: (a) 600 s; (b) 7200 s e (c) 28800 s.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 32 - Microestrutura das amostras recozidas em 1073 K por: (a) 600 s; (b) 7200 s e (c) 28800 s.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3.5. Recozimento isotérmico em 1123 K

Os tempos de recozimento das amostras em 1123 K tiveram duração de 600, 1800, 3600, 7200, 14400, 28800, 86400 e 172800 s. As amostras recozidas por até 14400 s apresentaram uma microestrutura composta de grãos equiaxiais, muito parecida com as encontradas em temperaturas inferiores. As Figura 33 (a,b) e (b,c) apresentam as microestruturas das amostras recozidas por 600 e 14400 s, respectivamente. Já em tempos mais prolongados, a partir de 28800 s, foram verificadas microestruturas com grãos que possuem tamanho muito maior que o tamanho médio dos grão da matriz, como as mostradas nas Figura 33 (e,f) e (g,h). O que evidencia a ocorrência de crescimento anormal de grão.

Estes grãos são encontrados em diversos tamanhos e se localizam preferencialmente no centro do fio, estão presentes em *clusters* ao longo do comprimento e intercalam-se com regiões onde apenas existem grãos com tamanho médio igual ao da matriz recristalizada. A distribuição de tamanhos de grão varia, qualitativamente, do tamanho de grãos da matriz até tamanhos próximos ao dobro do diâmetro do fio. Os grãos anormais apresentam um crescimento preferencial na direção de trefilação e levada razão de aspecto. Comumente é reportada uma elevada razão de aspecto no crescimento anormal de grão em fios (SNOW, 1979; SAMAJDAR et al., 1999; PARK; LEE, 2003; OHBA, 1986.). Aqui, esta característica parece ter sido gerada pela restrição física imposta pela geometria da amostra. Daqui em diante estes grãos que possuem tamanho muito superior ao tamanho médio dos grãos da matriz serão referidos como grãos anormais.

A Figura 34 apresenta a microestrutura observada no fio recozido por 172800 s. Nestas imagens, é possível verificar a existência de grãos anormais circundados por grãos com tamanho médio igual aos da matriz recristalizada. Alguns deles possuem contornos comuns com outros grãos anormais, porém não foi verificado nesta amostra nenhum dos grãos anormais fazendo interface direta com o ambiente externo, ou seja, nenhum deles desenvolve uma superfície livre.

Outra característica encontrada nos grãos anormais é a presença de grãos menores e isolados no seu interior, denominados grãos-ilha, e também alguns aglomerados de grãos-península (DENNIS et al., 2009), como as visualizadas na Figura 34(a). Foram verificados tanto grãos isolados no interior dos grãos anormais quanto alguns aglomerados de grãos-ilha, como os vistos na Figura 35. Devido à simetria radial do fio, não é possível concluir pelo simples seccionamento da amostra se os aglomerados visualizados são um conjunto de grãos isolados no volume do grão anormal ou então se eles fazem parte de um conjunto de

grãos-península, que se apresentam no seccionamento como grãos isolados. Apenas uma análise tridimensional, por meio de seccionamento seriado, poderia levantar maiores informações morfológicas destes microconstituintes (DENNIS et al., 2009).

A ocorrência do crescimento anormal de grão está intimamente ligada à inibição de crescimento cooperativo dos grãos da matriz (MAY; TURNBULL, 1958). Esta informação reflete, do ponto de vista termodinâmico, que é necessário que os componentes do sistema não sofram redução na energia, após o término da recristalização, para que o crescimento anormal seja alcançado. Caso uma diminuição local de energia ocorra no diâmetro externo do fio, como exemplo por migração preferencial de contornos, esta região estará em condições menos favorável para o surgimento de um grão anormal.

Rollett et al. (1989) verificaram, a partir de simulação computacional, que o crescimento anormal de grão pode ocorrer tanto no agregado que possui anisotropia na mobilidade dos contornos, quanto em sistemas onde há diferença na energia dos contornos. Os resultados por eles simulados, variando a energia relativa de alguns contornos do sistema, condizem com as características morfológicas dos grãos anormais aqui verificados, sendo os grãos-ilha e os grãos-península algumas destas evidências.

O modelo de crescimento anormal por molhamento no estado sólido, proposto primeiramente Rollett et al. (1989) e aprimorado por Hwang et al. (1998), considera que a movimento dos pontos triplos por molhamento ocorre devido à diferença de energia dos contornos que compõem o ponto triplo. Uma revisão abrangente desta teoria, assim como características morfológicas e de orientação das frentes de molhamento, é apresentada por Park et al (2004). As informações contidas neste artigo foram utilizadas na busca de possíveis regiões, próximas às frentes crescimento do grão anormal, que possuam indícios de molhamento dos contornos ou ponto triplo. De dez grãos anormais analisados, todos apresentaram indícios morfológicos de molhamento na região adjacente à frente de crescimento do grão anormal. Para facilitar a visualização das características de molhamento, foram capturadas imagens de regiões sobre possível molhamento. Após isto, uma série de polimentos e imagens sequenciais foram obtidas sobre as mesmas regiões, a fim de reproduzir uma projeção tridimensional dos grãos. As imagens obtidas por seccionamento seriado de duas destas regiões são mostradas nas Figura 36 Figura 37.

Figura 33 - Microestrutura das amostras recozidas em 1123 K por: (a, b) 600 s; (c, d) 14400 s (e, f) 28800 s e (g, h) 86400 s.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 34 - Microestrutura de amostras de ferro comercialmente puro recozidas em 1123 K por 172800 s.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 35 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do fio de ferro comercialmente puro recozido em 1123 K por 172800 s (elétrons retroespalhados).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 36(a) apresenta uma área seccionada contendo dois grãos anormais, identificados como “GA”. Um ao centro, com um grão ilha e outro na parte superior esquerda da imagem. Note que a região identificada por uma seta apresenta um grão de morfologia delgada que faz fronteira com outros três grãos. A direção de curvatura dos contornos que compõem este grão é nitidamente contrária ao centro de massa do grão, caracterizando a ocorrência de crescimento deste grão com apenas três faces (ATKINSON, 1988). A Figura 36 (b), produzida na mesma área anterior após leve polimento, mostra que o grão delgado é uma extensão do grão anormal, que cresce através do molhamento dos contornos e pontos triplos dos grãos adjacentes. Este molhamento estaria ocorrendo na direção normal à página, no sentido saindo da figura. Na Figura 36 (c) observa-se que os dois grãos anormais, presentes em (a) unem-se por um caminho que segue os contornos dos grãos vizinhos e, portanto, pertencem ao mesmo grão anormal. Baseado nestas imagens, é possível concluir que o grão anormal cresce por molhamento dos contornos dos grãos adjacentes. Os grãos-ilha presente nesta sequência de imagens não estavam isolados no interior do grão anormal. As imagens mostram que eles, em algum momento possuíam conexão com outros grãos.

A Figura 37(a) representa uma região próxima à frente de crescimento anormal contendo sete grãos, identificados numericamente, e também um grão com geometria delgada que possui contornos comuns aos grãos 1, 2, 3, 4 e 5. Este grão delgado é identificado por “d”. O grão “d” possui alguns contornos com curvatura no sentido do seu centro de massa e também alguns contornos com uma curvatura oposta ao centro. Todos os grãos identificados possuem contornos em comum com seus vizinhos próximos.

Na mesma região, porém após leve polimento (b), nota-se que o grão delgado pertence ao grão anormal. Nesta região não há mais contorno entre os grãos 1 e 2, bem como entre os grãos 3 e 4. No lugar existem dois contornos de grão que limitam o grão anormal e os grãos citados. Após outra etapa de polimento (c), percebe-se que o grão anormal está penetrando na região de análise. Nesta imagem não há mais nenhum dos contornos que existiam na Figura 37(a). Pode-se concluir que a frente de crescimento dos grãos anormais do fio de ferro apresenta características morfológicas de molhamento no estado sólido, assim como as identificadas na literatura (MESSINA et al., 1998; PARK et al., 2004).

Figura 36 - Seccionamento por polimento mecânico de uma área próxima ao grão anormal, revelando o molhamento dos contornos entre os grãos da matriz. A profundidade do polimento aumenta de (a) para (c). Direção de trefilação paralela à barra de escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 37 - Seccionamento por polimento mecânico de uma área adjacente ao grão anormal revelando o molhamento dos contornos de grão da matriz pelo grão anormal. A profundidade do polimento aumenta de (a) para (c). Direção de trefilação paralela à barra de escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3.6. Recozimento isotérmico em 1163 K

A Figura 38 mostra a evolução microestrutural das amostras recozidas em 1163 K por 600, 3600, 18000 e 86400 s. É possível afirmar que o crescimento normal de grão ocorre até 7200 s. Após este período surgem grãos anormais no centro radial do fio. Eles possuem as mesmas características dos encontrados nas amostras recozidas em 1123 K, com a presença de grãos-ilha e grãos-península, entretanto, os grãos encontrados nestas amostras não desenvolveram um crescimento radial tão expressivo quando comparado aos encontrados no recozimento em 1123 K.

A microestrutura encontrada neste grupo de amostras se mostrou heterogênea ao longo do comprimento do fio, podendo ser resumida por um padrão de intercalação composto por áreas com grãos ferríticos equiaxiais e algumas regiões com maior fração de grãos anormais. Também foram encontradas regiões com a presença de grãos ferríticos que possuem seus contornos disformes, não-poligonais, como os mostrados na Figura 39. Por meio de análise de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução foi possível verificar a presença de uma fase quase lamelar nos contornos entre grãos ferríticos, sendo esta fase proveniente de precipitação descontínua de cementita (Figura 40).

Devido ao fato da cementita encontrada nos contornos não poligonais ser descontínua, não lamelar e apresentar uma morfologia refinada, é possível prever que a fase cementita formou-se a partir da reação eutetóide $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ durante o rápido resfriamento imposto após os recozimentos e não pela esferoidização de cementita pré-existente no fio (SPEICH et al., 1981). Dados obtidos via Thermo-Calc® confirmam que nesta temperatura de recozimento o material encontra-se na região intercrítica, onde a coexistência de ferrita e austenita é possível. Os dados simulados apontam que a transformação alotrópica inicia em 973 K e, em temperaturas acima de 1173 K, ela seria completa. Como a cementita não foi identificada com grande frequência nas amostras analisadas, nem se encontra distribuída de modo uniforme, seria inviável confrontar por quantificação as frações volumétricas reais com aquelas previstas por simulação. Será dada a nomenclatura de perlita degenerada para estas regiões, uma vez que elas representam regiões que sofreram a sequência de transformações $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$.

Figura 38 - Microestruturas das amostras recozidas em 1163 K por (a) 600 (b) 7200, (c) 28800 e (d) 86400 s.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 39 - Microestrutura de um fio de ferro comercialmente puro recozido em 1163 K por 86400 s mostrando a presença de perlita degenerada nos contornos dos grãos ferríticos. Direção de trefilação paralela à barra de escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 40 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV) de um fio de ferro comercialmente puro recozido em 1163 K por 86400 s mostrando a presença de perlita degenerada nos contornos dos grãos ferríticos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3.7. Recozimento isotérmico em 1173 K

Os resultados do recozimento em 1173 K são resumidos na Figura 41. Os recozimentos nesta temperatura foram realizados a fim de verificar se, nestas condições, o material sofreria total transformação alotrópica. Nota-se, por microscopia ótica, que o material ainda não sofreu completa austenitização. A microestrutura em todos os tempos de tratamento é composta por grãos ferríticos poligonais. A partir de 7200 s, foi possível verificar a existência de grãos anormais circundados por grãos ferríticos poligonais, originários da recrystalização. Estes grãos anormais estão distribuídos heterogeneamente ao longo do comprimento do fio, aparecem com uma menor frequência que os encontrados no recozimento realizado em 1123 K e não desenvolvem os tamanhos encontrados nas amostras das temperaturas inferiores (comparar a Figura 41 (d) com a Figura 33 (g)).

Numa das amostras tratadas por 86400 s foi encontrada a microestrutura apresentada na Figura 42. Ela consiste de grãos ferríticos com contornos serrilhados, evidenciando a presença de perlita degenerada nestes contornos e caracterizando a ocorrência de transformação alotrópica nesta região. Esta microestrutura foi encontrada em uma pequena fração do comprimento. Pode-se deduzir que estas regiões transformadas aparecem devido à heterogeneidade na composição química ao longo do fio.

Figura 41 - Microestrutura das amostras recozidas em 1173 K por (a) 3600 (b) 7200, (c) 14400 e (d) 86400 s.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 42 - Microestruturas da amostra recozida em 1173 K por 86400 s mostrando a ocorrência de transformação alotrópica nos contornos dos grãos ferríticos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.4. Efeito do diâmetro do fio na microestrutura

Como a frente de crescimento anormal de grão apresentou características de molhamento no estado sólido, podemos considerar que qualquer diminuição energética, principalmente nos contornos de maior energia, desfavorecerá o fenômeno de molhamento. Alguns dos prováveis mecanismos de redução da energia livre de Gibbs são a formação de atmosferas de soluto, a precipitação nos contornos, o engrossamento seletivo de partículas nos contornos ou então a migração de contorno induzida pela redução de área superficial.

Com base neste argumento, três hipóteses simples são levantadas para explicar o motivo pelo qual o grão anormal não cresce até tocar a superfície livre: (1) a diminuição da energia dos contornos próximos à superfície por efeito de ranhuras térmicas (MULLINS, 1958), (2) a instabilidade local das partículas de segunda fase, presentes na região próxima à superfície livre (SWIFT, 1973b) e (3) a volatilização acentuada de átomos em solução sólida na região periférica do fio (NAKASHIMA et al., 1994). Qualquer uma destas hipóteses promoveria uma diminuição local da energia livre de Gibbs; em (1) pela migração dos pontos triplos formados pelo encontro dos contornos de grão com a superfície livre e em (2) e (3) pela movimentação local dos contornos próximos à superfície, facilitada pelo menor efeito de arraste gerado por partículas de segunda fase ou elementos em solução.

Estudar o efeito da geometria do fio na microestrutura formada após recozimento isotérmico significa entender os efeitos superficiais na busca pelo equilíbrio do sistema. Aqui foi realizado um procedimento de redução no diâmetro do fio por meio de polimento eletrolítico. Os resultados obtidos foram fios que possuem o diâmetro variando ao longo do comprimento. Com o posterior recozimento dos fios, foi possível estudar o comportamento de crescimento de grão ocorrente para diferentes diâmetros, em um mesmo fio. O recozimento em 1123 K por 86400 s foi realizado em quatro fios que passaram pela etapa de polimento eletrolítico. Análises por microscopia ótica revelam que a microestrutura apresenta evidência de crescimento anormal de grão nas seções do fio que possuem diâmetro maior que 150 μm , como verificado na Figura 43. Já as regiões com diâmetro inferior a este limite apresentaram microestrutura composta por grãos equiaxiais, oriundos de recristalização primária.

Figura 43 - Variação da microestrutura de um fio de ferro recozido em 1123 K por 86400 s, comparando as microestruturas encontradas em diferentes diâmetros. As imagens pertencem à mesma amostra de fio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pease et al. (1981), em seu estudo sobre a origem dos grãos Goss em chapas de Fe-3,25%Si laminadas a 0,33 mm, notaram características microestruturais similares após recozerem chapas anteriormente polidas quimicamente (até 0,13 mm). Eles notaram uma região abaixo da superfície com grãos que possuem maior probabilidade de crescimento anormal. Eles afirmam que os grãos anormais não surgiam nas amostras mais finas pois o polimento químico elimina a região preferencial para nucleação. Não há uma prova concreta de um local preferencial para nucleação dos grãos anormais no presente estudo, porém eles aparentam estar localizados na região central do fio, mesmo quando este apresenta diâmetro próximo ao limite proposto. Como a microestrutura recristalizada se mantém estável na região próxima à superfície do fio, mesmo após o crescimento anormal, fica obscuro se os grãos anormais aqui encontrados possuem origem igual à encontrada pelos autores.

No trabalho de Grenoble (1977) também foi encontrada uma microestrutura muito próxima a aqui verificada. Segundo o autor, os grãos oriundos de recristalização primária permanecem estáveis na região próxima à superfície. Ele mostrou, em ligas ferrosas saturadas com manganês, a ocorrência da diminuição do conteúdo de enxofre solubilizado, auxiliado pela precipitação de fase MnS na região central da chapa. Ao passo que, na região superficial, esta precipitação não é tão efetiva, pois esta região apresenta maior quantidade de S volatilizado durante o recozimento.

Nakashima et al. (1994) reportou uma diminuição do teor de enxofre solubilizado em chapas finas (0,18 mm), sem aumento da fração precipitada de MnS. Ele reporta que as amostras mais finas são mais sensíveis à vaporização de elementos em solução sólida, via superfície livre. Isso remete ao crescimento normal localizado nas regiões superficiais, pobres em enxofre, que inviabilizaria o crescimento anormal. Esta visão e a de Grenoble são complementares, mas descrevem o mesmo fenômeno. Pease et al. (1981) reportaram uma diferença no tamanho médio dos grãos próximos à superfície, em relação aos do centro antes do recozimento de um aço elétrico. Eles consideraram esta heterogeneidade como uma região preferencial para o surgimento de grãos anormais. Entretanto, os autores não estudaram a evolução desta heterogeneidade durante o recozimento. O fio de ferro em estudo apresenta a razão de concentração $Mn/S = 9$, maior que a razão 1,72 sugerida para favorecimento do crescimento anormal (GRENOBLE, 1977). Assim, há manganês suficiente liga para a formação de MnS nesta liga.

Com estas observações, foi realizado um levantamento estatístico que considerou a distribuição de tamanho de grão da região central com a dos grãos próximos à superfície. Para facilitar a análise, as medidas foram realizadas na seção longitudinal, na direção paralela à direção de trefilação dos fios. As amostras utilizadas não sofreram redução dimensional por polimento eletrolítico. A temperatura escolhida para o levantamento foi 1123 K, a menor temperatura onde foi verificado crescimento anormal.

A Figura 44 apresenta as médias de interceptos lineares em função do tempo de recozimento para as duas posições. No início do recozimento, os grãos da superfície possuem tamanho médio maior que os do centro, ao passo que em tempos prolongados há uma mudança neste padrão. Após 14400 s, os grãos do centro possuem tamanho médio maior que os da superfície. É notável como os grãos da superfície não demonstram mudanças durante todo o recozimento, enquanto que os grãos que compõem o centro apresentam uma atividade de crescimento já nos primeiros momentos de recozimento, que ultrapassam o tamanho dos grãos da superfície antes mesmo do surgimento dos grãos anormais.

O *inset* da Figura 44 apresenta apenas os dados obtidos em microestruturas sem a ocorrência de crescimento anormal, o que comprova a maior atividade dos grãos do centro sem interferência dos dados calculados em microestruturas com grãos anormais. Baseado nestes resultados, é possível verificar uma heterogeneidade de tamanho de grão nos momentos iniciais do recozimento, iguais às verificadas por Pease et al. (1981). Porém, a análise temporal mostra que o crescimento de grão não é favorecido na região próxima à superfície, ao menos nos tempos aqui analisados. Se o crescimento localizado dos grãos periféricos desfavorece o crescimento dos grãos anormais sobre esta região; este crescimento deve ocorrer no início do recozimento, ou seja, em tempo menor que 180 s. A teoria de Nakashima (1994) não poderia descrever o fenômeno aqui verificado, ao menos nos tempos estudados. A heterogeneidade de tamanhos de grão, visualizada por Pease et al. (1981) antes do crescimento anormal, não pode descrever uma região de grãos com maior probabilidade de crescimento. Os resultados sugerem um efeito das ranhuras térmicas sobre a microestrutura antes crescimento anormal, porém não descartam o efeito da volatilização acentuada nas regiões periféricas do fio, uma vez que o empobrecimento de enxofre propicia diminuição na cinética de engrossamento das partículas. (SWIFT, 1973a).

Figura 44 - Variação do comprimento médio dos interceptos lineares em função do tempo de recozimento em 1123 K para os grãos localizados na superfície e no centro.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.5. Efeito da atmosfera de recozimento na microestrutura

O efeito da atmosfera na evolução microestrutural é observado em diversas ligas que sofrem crescimento anormal de grão. Um bom exemplo é o rígido controle na composição atmosférica de fornos no recozimento final dos aços elétricos orientados (GO). Nestes aços é utilizada uma atmosfera composta pela mistura de $N_2 + H_2$ que interage fortemente com a liga durante o recozimento, via processos difusionais como volatilização ou incorporação de elementos (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004). No recozimento dos aços elétricos orientados, a mistura dos dois gases exerce influência na quantidade de nitretos precipitados durante a rampa de aquecimento. O N_2 presente na atmosfera garante uma maior pressão parcial de N, o que fará com que este elemento sofra volatilização durante o aquecimento e favorece a ligação química deste com outros elementos em solução como Al, Mn e Si (YOSHITOMI et al., 1993; BERNIER et al., 2013). A presença de N_2 também pode exercer efeito acelerador na volatilização de enxofre pela superfície (GRENOBLE, 1977). Nas ligas supersaturadas em Mn, a cinética de engrossamento de MnS é controlada pela difusão de enxofre na matriz ferrítica (SWIFT, 1973a). Como a presença destas partículas está intimamente ligada ao início do crescimento anormal das ligas de ferro (SWIFT, 1973b), presume-se que a mudança na atmosfera de recozimento pode modificar as características microestruturas do fio de ferro em estudo. Diante destas considerações, realizou-se um recozimento em 1123 K por 86400 s, utilizando para isso uma atmosfera 100% N_2 . Os tratamentos até então descritos foram realizados em baixa pressão atmosférica (10^{-2} mbar).

Os resultados de MO mostram a acentuada escamação, nas regiões periféricas do fio. Esta escamação não pode ser identificada como oxidação, uma vez que sua composição não é conhecida. Os grãos que compõem o policristal apresentam morfologia poligonal, com presença de grãos anormais localizados na região central, mas que se encontram dispersos ao longo comprimento, como os da Figura 45. Os grãos anormais apresentaram dimensões menores que às obtidas no recozimento realizado em vácuo (Figura 33 g,h).

Devido à baixa frequência de grãos anormais, aliados a seus reduzidos tamanhos, é possível prever que a atmosfera rica em N_2 dificulta, tanto o surgimento, quanto o crescimento dos grãos anormais. Ao analisar a microestrutura com maior ampliação, é possível verificar partículas de segunda fase presente no volume, mas principalmente nos contornos de grão, como evidenciado na Figura 45(b). Nesta há um pequeno grão da matriz sendo consumido pelo grão anormal, por um processo relacionado à migração do ponto

triplo. Os contornos mantêm-se ancorados, com partículas claramente exercendo força de arraste sobre eles.

Um método empregado na produção de chapas de aço elétrico orientado é a aplicação de um fluxo de amônia gasosa (NH_3) durante o recozimento (USHIGAMI et al., 1996). Os autores destacam que a quantidade de nitrogênio solúvel não deve exceder um valor máximo limite, pois, nestas condições, o crescimento anormal é impedido pelo excesso de partículas. A microestrutura aqui verificada, após o recozimento, evidencia que o crescimento anormal de grão ocorre mesmo na presença de uma atmosfera 100% N_2 . A partir destes resultados e de outros resultados reportados em literatura é possível concluir que a interação da atmosfera com a amostra influencia o crescimento anormal de grão. A microestrutura encontrada, quando se enriquece a atmosfera com N_2 é composta por grãos anormais na região central do fio que não se desenvolvem prontamente como os verificados em recozimento em vácuo devido à quantidade de partículas dispersas.

Figura 45 - Microestrutura de uma amostra de fio de ferro puro recozido em 1123 K por 86400 s em atmosfera 100% N_2 : (a) presença de escamação e ocorrência de crescimento anormal de grão; (b) presença de partículas de segunda fase nos contornos de grão.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.6. Precipitação durante os recozimentos isotérmicos

Foram realizadas análises qualitativas das partículas encontradas no material utilizando como ferramentas de análise MO, MEV e FEG-MEV. As inclusões encontradas estão dispersas, isoladas e possuem morfologia esférica. Isto indica que elas foram geradas durante a etapa de limpeza do metal. A Figura 46 mostra a seção longitudinal do fio “como recebido”, obtida por microscopia eletrônica de varredura em (a) elétrons retroespalhados e (b) elétrons secundários, o que confirma a presença de inclusões esféricas em sua microestrutura. Nesta imagem encontram-se duas delas, localizadas na região superior da amostra. Análise da composição química por meio de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), realizada em 10 destas inclusões, mostra que todas as inclusões analisadas possuem os mesmos picos característicos de alumina (Al_2O_3), como os apresentados na Figura 47. A desgaseificação em vácuo reduz as microinclusões em até 70 %, porém algumas inclusões são geradas neste processo como produto da reação de outras inclusões do meio com o alumínio metálico que é aplicado após desgaseificação (ZHANG et al., 2003).

Para demonstrar a versatilidade do EDS, foi realizada uma varredura linear numa das inclusões. Esta análise verifica a variação da energia característica dos elementos principais, em relação à posição de varredura (Figura 48). O comprimento total varrido foi de 56 μm . Os elementos encontrados foram Fe, Al e O. O sinal de energia de Al e O sobem quando a varredura adentra a região da inclusão, enquanto que o sinal de energia de Fe cai a níveis muito baixos, mostrando que não há presença deste elemento na inclusão analisada.

Em todas as amostras recozidas verificou-se, além das inclusões já citadas, a existência de partículas de coloração escura e geometria esférica, como às apresentadas na Figura 49. No princípio do estudo estas partículas foram interpretadas como sendo artefatos introduzidos pelo processo de lixamento e polimento (SiC) uma vez que elas foram encontradas com baixa frequência nas imagens. Entretanto, foi percebido que ocorre um aumento na fração volumétrica e no tamanho médio destas partículas nos recozimentos em elevadas temperaturas. As partículas formadas em elevadas temperaturas e prolongados tempos têm preferência a precipitarem nos contornos dos grãos de ferrita, como pode ser verificado na Figura 49(d).

Figura 46 - Microscopia eletrônica de varredura da seção longitudinal do fio de ferro comercialmente puro na condição “como recebido”: (a) elétrons retroespalhados; (b) elétrons secundários

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 47 - Espectro de dispersão da energia de raios X de uma inclusão esférica presente no fio de ferro na condição “como recebido”.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 48 - Varredura linear do sinal de energia dispersiva (EDS) ao longo de uma inclusão presente no material.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 49 - Presença de partículas de segunda fase em microestruturas de diferentes condições de recozimento: (a) 823 K por 3600 s (b) 923 K por 3600 s (c) 1073 K por 3600 s (d) 1073 K por 86400 s. As quatro imagens possuem a mesma ampliação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados da análise química qualitativa por EDS revelam que a maioria das partículas é rica em Mn e S. Um exemplo de espectro obtido é mostrado na Figura 50. A existência de teores residuais de S e Mn é algo inevitável nos processos metalúrgicos empregados nas ligas de ferro. A precipitação desta fase em aços elétricos ocorre em duas faixas de temperaturas diferentes. Durante o resfriamento, após etapa de recozimento de homogeneização do metal após lingotamento, ocorre a primeira precipitação de partículas micrométricas. Elas possuem forma esférica e diâmetro da ordem de dezenas de micrômetros e precipitam entre 1200 a 1500 K. Em temperatura abaixo de 1100 K ocorre a segunda precipitação, de algumas partículas finamente dispersas com diâmetro entre 0,01 e 0,5 μm . Esta última precipitação é auxiliada pelo excesso de defeitos no material, como o imposto por rápido resfriamento ou pela conformação a frio. Ela é prevista para ocorrer durante o recozimento final do metal (KIMURA et al., 2002).

As partículas, vistas por MO, são as mais grosseiras, formadas durante o resfriamento do lingote. Os métodos aqui empregados não possuem resolução suficiente para identificar a presença de partículas secundárias, que estão na faixa nanométrica. Qualquer tentativa de quantificação da fração volumétrica ou distribuição de tamanho médio de partículas, utilizando para isto imagens de microscopia ótica ou microscopia eletrônica de varredura, levaria a um erro sistêmico de medida. O ideal é realizar o estudo estatístico da distribuição de tamanhos de partículas utilizando para isto métodos avançados de análise como a microscopia eletrônica de transmissão auxiliada pela extração de réplicas em filme de carbono amorfo (SUN, 1992).

Figura 50 - Partículas de segunda fase: (a) imagem de MEV no modo de elétrons retroespalhados; (b) resultado de análise de EDS da partícula em destaque.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Mesmo com restrições experimentais, ainda é possível fazer algumas considerações qualitativas sobre a evolução das microestruturas em recozimento isotérmico, estas mostradas da Figura 51 à Figura 54. Nos tratamentos isotérmicos entre 1073 e 1123 K ocorre um aumento na densidade destas partículas na região dos contornos. Este aumento foi verificado a partir de 7200 s em ambas as temperaturas. Não é possível distinguir se há uma preferência para surgimento destas fases na região central ou periférica do fio. Estas partículas foram identificadas nas imagens por setas para facilitar sua visualização.

Quanto à microestrutura grãos anormais (Figura 54), as partículas presentes não mais se localizam nos contornos onde apenas alguns grãos próximos à superfície do fio apresentam partículas, como verificado na região inferior da Figura 50 (a). Isto sugere que houve movimentação dos contornos na ocorrência de crescimento anormal. Há uma maior fração destas partículas no interior dos grãos anormais, quando comparado com a fração de partículas no interior dos grãos “normais”. Na etapa inicial do crescimento do anormal, as partículas presentes no interior dos grãos anormais possuem um alinhamento que segue a posição dos contornos anteriormente existentes, o que sugere que estas partículas estavam presentes em contornos já consumidos. Após longos períodos de recozimento, os grãos anormais apresentam elevada fração de partículas no seu interior, como mostrado na Figura 54 (172800 s). Algumas partículas isoladas e grosseiras são vistas também nos contornos dos grãos anormais, como as mostradas na Figura 55.

Durante a laminação a frio de aços, ocorre a dissolução de uma quantidade de MnS que precipitará novamente na rampa de recozimento (MAO et al., 2010). Acredita-se que o aumento do número de partículas presentes, nas condições recozidas entre 1073 e 1123 K é produto do engrossamento das partículas presentes nos contornos.

Os resultados de simulação termodinâmica, novamente apresentados na Figura 56, apontam que as três partículas previstas pelo *software* sofrem mudanças nas frações em equilíbrio dentro da zona intercrítica de recozimento. As partículas ricas em Cr+Mo+N dissolvem totalmente em 1016 K, praticamente a mesma temperatura na qual a fase MnS inicia sua dissolução. Já a fase AlN apresenta uma diminuição da fração em equilíbrio em aproximadamente 1130 K, temperatura muito próxima à menor temperatura onde foi verificado crescimento anormal. Conclui-se que não é possível identificar, pelos métodos aqui aplicados, qual dos três tipos partículas possui maior influência na ocorrência do crescimento anormal. A resolução e ampliação limitada dos métodos aplicados impossibilitam o estudo morfológico e a quantificação destes constituintes.

Figura 51 - Evolução na precipitação de MnS na seção longitudinal do fio de ferro recozido em 973 K em diversos tempos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 52 - Evolução na precipitação de MnS na seção longitudinal do fio de ferro recozido em 1023 K em diversos tempos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 53 - Evolução na precipitação de MnS na seção longitudinal do fio de ferro recozido em 1073 K por diversos tempos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 54- Evolução na precipitação de MnS na seção longitudinal do fio de ferro recozido em 1123 K por diversos tempos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 55- Partículas de MnS presentes entre dois grãos anormais numa amostra recozida em 1123 K por 172800 s. A direção de trefilação é paralela à barra de escala.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 56 - Dados de simulação termodinâmica mostrando a fração de equilíbrio das fases em função da temperatura. Banco de dados TCFE7.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.7. Distribuição de tamanho de grão

A partir dos comprimentos dos interceptos lineares foi elaborada a distribuição de tamanhos de grão, $f(l_i)$, para cada condição de recozimento. As distribuições de frequência relativa são mostradas da Figura 57 à Figura 65. Esta representação não reproduz fielmente a distribuição espacial de grãos num policristal, entretanto, torna-se representativo quando o espaço amostral é grande (TWEED et al., 1985).

Existem formulações matemáticas que tentam descrever a distribuição discreta dos tamanhos de grão por meio de equações contínuas. Exemplos são as equações log-normais, propostas nos modelos de crescimento de grão de Feltham (1957) e Hillert (1965) e também a distribuição do tipo Rayleigh, suportada pelo modelo difusional de crescimento de Louat (1974). Vaz e Fortes (1988) propuseram que a distribuição tipo “*gamma*” é a que melhor descreve a microestrutura. A distribuição proposta por Hillert nunca foi verificada experimentalmente. As distribuições de Louat (1974) e Feltham (1965) são muito similares, sendo difícil afirmar qual delas melhor descreve os resultados experimentais. Pande (1987) utilizou métodos estocásticos para relacionar as duas teorias de movimentação de contornos. Ele encontrou uma fórmula descritiva da distribuição que possui um termo livre e possibilita que a curva de ajuste permeie entre os dois tipos de distribuição. Um tratamento muito similar foi proposto por Rios (1999a; 1999b; 2000).

As distribuições das amostras recozidas sem ocorrência de crescimento anormal apresentam formato não-simétrico, diferente da distribuição normal aplicada à estatística gaussiana. As distribuições apresentam uma grande dispersão dos valores superiores e também um limite inferior bem definido (DEHOFF; RHINES, 1968), por isso elas podem ser definidas distribuições log-normais, como proposto por Feltham (1957). A curva contínua log-normal não reflete exatamente as distribuições experimentais obtidas, como reportado em estudos anteriores (DeHOFF; RHINES, 1968; ZHANG et al., 2004) e em simulações do crescimento normal (SROLOVITZ et al., 1984; MARTHINSEN, 1996). Esta particularidade na distribuição de um agregado policristalino monofásico é verdadeira para medidas em qualquer dimensão de estudo (DEHOFF; RHINES, 1968).

Os esforços para descrever a distribuição discreta por uma equação contínua são justificáveis apenas quando se procura obter a distribuição espacial de tamanhos de grão a partir da distribuição de áreas obtidas em uma seção 2D. Um exemplo é o método de Schwartz-Saltykov que possibilita estimar a distribuição espacial de grãos a partir de valores medidos em 1D ou 2D (UNDERWOOD, 1985).

Como não há o intuito de verificar a distribuição espacial de tamanho de grão, a comparação da equação contínua que melhor descreve as distribuições apresentadas da Figura 57 à Figura 65 não será realizada. Ao invés, os dados médios serão utilizados para os cálculos cinéticos. Estes valores foram calculados a partir do banco de dados levantado, como sugerido pela norma E-112 da ASTM (2010).

Figura 57 - Distribuição relativa dos interceptos lineares (l_i) medidos no fio de ferro comercialmente puro recozido em 823 K durante 28800 s

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 58 - Distribuição relativa do interceptos lineares (l_i) no fio de ferro comercialmente puro recozido em 873 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 59 - Distribuição relativa dos interceptos lineares (l_i) no fio de ferro comercialmente puro recozido em 923 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 60 - Distribuição relativa dos interceptos lineares (l_i) no fio de ferro comercialmente puro recozido em 973 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 61 - Distribuição relativa dos interceptos lineares (l_i) no fio de ferro comercialmente puro recozido em 1023 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 62 - Distribuição relativa dos interceptos lineares (l_i) no fio de ferro comercialmente puro recozido em 1073 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 63 - Distribuição relativa dos interceptos lineares (l_i) no fio de ferro comercialmente puro recozido em 1123 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 64 - Distribuição relativa dos interceptos lineares (l_i) no fio de ferro comercialmente puro recozido em 1163 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 65 - Distribuição relativa dos interceptos lineares (l_i) no fio de ferro comercialmente puro recozido em 1173 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As médias aritméticas são apresentadas na Tabela 4. Os valores sublinhados representam microestruturas que apresentaram crescimento anormal de grão. A evolução da média aritmética, medida em relação ao tempo de processo, é demonstrada na Figura 66 em escala decimal e na Figura 67 utilizando escala logarítmica.

Nota-se, pela tabela e pelas figuras, um tímido aumento no tamanho médio dos grãos no início do recozimento que é logo inibido. Pelos dados da Tabela 4, nota-se que, para um mesmo tempo de tratamento (isócrono), há um aumento no tamanho médio dos grãos com o aumento da temperatura, mostrando o efeito da temperatura na mobilidade. Os dados apresentados nas Figura 66 e Figura 67 foram descritos matematicamente pela equação genérica de Beck (1954), utilizando como entradas a média aritmética e o intervalo de confiança de 95% dos dados de cada distribuição. Os valores obtidos para os termos “ k ” e “ n ” são mostrados na Tabela 5. Os valores de coeficiente de correlação (R^2) são mostrados para auxiliar a interpretação, uma vez que eles representam a qualidade de ajuste das curvas nos pontos experimentais. As temperaturas 923 e 973 K possuem R^2 negativo, com módulo inferior a 1. Portanto não é possível descrever a evolução das médias das distribuições a partir do modelo teórico de cinética de crescimento normal nestas temperaturas, além de que o valor de “ n^{-1} ” tende em ambas as temperaturas a valores nulos. Como nas imagens de microscopia ótica não foram identificadas quaisquer mudanças microestruturais nestas temperaturas, podemos dizer o crescimento normal de grão, nestas condições, praticamente não ocorre. As temperaturas mais elevadas apresentam um melhor ajuste, porém o “ n^{-1} ” está muito distante do valor teórico ($n^{-1} = 0,5$). A precipitação de partículas finamente dispersas durante o recozimento possivelmente é o fator que ocasiona o desvio do modelo cinético.

Embora o parâmetro “ k ” seja empírico, ele ainda possui relevância na interpretação dos dados, uma vez que este termo possui relação direta com a velocidade de migração dos contornos (PADILHA; JUNIOR, 2005). Para validação dos dados cinéticos é preciso que os valores de “ k ” sigam uma tendência de crescimento linear em relação à temperatura (HU, 1974a). Os valores de “ k ” encontrados não seguem esta tendência.

Se for grosseiramente considerada a linearidade entre os dados das temperaturas 1023 e 1073 K, vemos que os valores de “ n^{-1} ” aqui encontrado são muito inferiores aos valores teóricos. Os baixos “ n^{-1} ” representam o restrito movimento dos contornos, que são rapidamente inibidos em recozimentos, realizados nestas temperaturas.

Uma análise muito relevante para o estudo cinético das transformações é calcular a energia de ativação aparente do processo. A literatura cita constantemente a falta de significado nas energias de ativação calculadas em materiais que possuem o expoente “ n ”

variando com a temperatura. Neste caso, a taxa de crescimento dos grãos é proporcional à temperatura e ao tamanho de grão (HU; RATH, 1970). Como foi observada uma variação de “n” e uma não linearidade de “k” com a temperatura, não foi possível calcular os valores de energia de ativação aparente a partir dos presentes dados experimentais.

Tabela 4 – Tamanho médio de grão (em μm) e respectivo intervalo de confiança (95%) nas amostras de fio de ferro recozidas nos tempos e temperaturas descritos.

Tempo (s)	Temperatura (K)								
	823	873	923	973	1023	1073	1123	1163	1173
180							9,2 $\pm$ 0,4		
600			8,9 $\pm$ 0,4	8,8 $\pm$ 0,4	9,0 $\pm$ 0,4	9,3 $\pm$ 0,4	10,5 $\pm$ 0,4	11,1 $\pm$ 0,5	
1800			8,9 $\pm$ 0,4	9,5 $\pm$ 0,4	9,2 $\pm$ 0,4	9,4 $\pm$ 0,4	10,0 $\pm$ 0,4	11,1 $\pm$ 0,5	
3600		6,4 $\pm$ 0,3	8,1 $\pm$ 0,4	8,4 $\pm$ 0,3	9,5 $\pm$ 0,4	11,0 $\pm$ 0,5	10,7 $\pm$ 0,5	11,0 $\pm$ 0,5	12,3 $\pm$ 0,5
7200		7,3 $\pm$ 0,3	9,4 $\pm$ 0,4	8,9 $\pm$ 0,4	9,5 $\pm$ 0,4	10,4 $\pm$ 0,4	11,0 $\pm$ 0,5		<u>13,7 $\pm$ 1,2*</u>
14400							12,0 $\pm$ 0,5		<u>13,7 $\pm$ 1,1*</u>
18000								<u>12,4 $\pm$ 0,9*</u>	
28800	6,7 $\pm$ 0,3	7,8 $\pm$ 0,3	8,2 $\pm$ 0,3	9,0 $\pm$ 0,3	10,4 $\pm$ 0,5	11,2 $\pm$ 0,5	<u>14,3 $\pm$ 0,7*</u>		
86400						11,7 $\pm$ 0,6	<u>29,8 $\pm$ 5,1*</u>	<u>11,6 $\pm$ 0,6*</u>	
172800						10,5 $\pm$ 0,5			

*microestrutura com presença de grãos anormais.

Tabela 5 - Valores calculados de “k” e “n”, utilizando a equação $\langle l_i \rangle = k \cdot t^{1/n}$. O coeficiente de correlação (R^2) também é apresentado.

Temperatura (K)	K ($\mu\text{m/s}$)	n ⁻¹	n	R ²
873	3,33	0,08	11,94	0,70
923	9,91	-0,02	-61,88	-0,15
973	8,99	0,00	-833,33	-0,33
1023	7,16	0,03	29,35	0,86
1073	7,77	0,03	31,51	0,50
1123	6,30	0,07	14,39	0,64
1163	10,08	0,01	74,35	0,26
1173	6,14	0,09	11,66	0,75

Figura 66 - Variação na média aritmética dos valores de interceptos lineares com o tempo de recozimento. A barra de erro equivale ao intervalo de confiança de 95%.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 67 - Variação na média aritmética dos valores de interceptos lineares com log (t). A barra de erro equivalente ao intervalo de confiança de 95%.

Fonte: Elaborada pelo autor

A distribuição log-normal cria restrições analíticas que fogem das considerações gaussianas, principalmente devido a sua assimetria. Para a análise da dispersão das distribuições, procedeu-se a normalização das mesmas, dividindo o valor de cada medida amostral pelo valor médio encontrado na respectiva distribuição, Eq. (12), e transformando as distribuições para a escala logarítmica, Eq. (13). As distribuições normalizadas são mostradas como frequências relativas e acumuladas da Figura 68 à Figura 75.

As distribuições normalizadas das amostras que não sofreram crescimento anormal apresentam uma distribuição próxima a uma distribuição gaussiana, que mantém seu padrão ao longo do tempo de recozimento. Uma ligeira variação nos grupos inferiores ocorre nos primórdios dos recozimentos em 923 e 973 K. Este desvio foi desconsiderado, uma vez que ele não apresenta relação com as microestruturas observadas. Uma variação na qualidade de preparação das amostras possivelmente gerou esta dispersão.

A teoria prevê que, no caso de crescimento normal, a distribuição normalizada não sofrerá mudanças com o tempo de processo (HILLERT, 1965). Foi identificado que, nas condições sem ocorrência de crescimento anormal, as distribuições normalizadas não apresentam variação com o tempo de recozimento. Entretanto, não é possível afirmar que o crescimento dos grãos ocorre de forma normal, uma vez que os valores médios também não sofrem variação com o tempo de recozimento. A autossimilaridade verificada representa a estagnação da microestrutura após recristalização.

As distribuições normalizadas das amostras que não sofreram crescimento anormal sofrem uma dispersão dos grupos superiores, que é melhor visualizada pela frequência acumulada das distribuições. No recozimento em 1123 K (Figura 73) os grãos anormais ultrapassam os valores de $\log(L_i) = 0,7$. Isto significa que os grãos anormais excedem o tamanho de cinco (5) vezes o comprimento médio. Para tempos mais longos, as medidas realizadas se estendem para os grupos ainda mais superiores, atingindo comprimentos até 25 vezes maiores que o tamanho médio dos grãos da matriz. A amostra recozida em 1123 K por 86400 s apresenta um deslocamento dos grupos mais frequentes em relação ao valor médio. Nesta distribuição, o valor médio aritmético já não representa a microestrutura. Este deslocamento aparenta estar relacionado à maior frequência de grãos anormais presentes. Nos recozimentos em temperaturas ainda mais elevadas a mesma dispersão para os grupos superiores é verificada. Neste caso, a frequência dos grãos anormais foi baixa e foi insuficiente para gerar um deslocamento do valor médio em relação aos mais frequentes.

Figura 68 - Distribuição normalizada, $f(\log(L_i))$, mostradas em frequência relativa e acumulada dos tamanhos de interceptos medidos nas amostras tratadas em 873 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 69 - Distribuição normalizada, $f(\log(L_i))$, mostradas em frequência relativa e acumulada dos tamanhos de interceptos medidos nas amostras tratadas em 923 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 70 - Distribuição normalizada, $f(\log(L_i))$, mostradas em frequência relativa e acumulada dos tamanhos de interceptos medidos nas amostras tratadas em 973 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 71 - Distribuição normalizada, $f(\log(L_i))$, mostradas em frequência relativa e acumulada dos tamanhos de interceptos medidos nas amostras tratadas em 1023 K durante os tempos descritos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 72 - Distribuição normalizada, $f(\log(L_i))$, mostradas em frequência relativa e acumulada dos tamanhos de interceptos medidos nas amostras tratadas em 1073 K durante os tempos descritos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 73 - Distribuição normalizada, $f(\log(L_i))$, mostradas em frequência relativa e acumulada dos tamanhos de interceptos medidos nas amostras tratadas em 1123 K durante os tempos descritos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 74 - Distribuição normalizada, $f(\log(L_i))$, mostradas em frequência relativa e acumulada dos tamanhos de interceptos medidos nas amostras tratadas em 1163 K durante os tempos descritos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 75 - Distribuição normalizada, $f(\log(L_i))$, mostradas em frequência relativa e acumulada dos tamanhos de interceptos medidos nas amostras tratadas em 1173 K durante os tempos descritos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A teoria prevê que o fenômeno de crescimento anormal gera uma distribuição bimodal de tamanho de grão. Entretanto, as distribuições levantadas não aparentam ser bimodais. Outra forma de visualizar a distribuição é representar os dados utilizando a fração linear de cada grupo. Este tipo de distribuição amplifica o efeito visual dos grãos anormais, produzindo uma distribuição claramente bimodal nos casos onde ocorre crescimento anormal (BRUNO; RIOS, 1995). Um exemplo deste tipo de distribuição é mostrado na Figura 76, onde é possível verificar, por meio da distribuição de fração linear, uma distribuição claramente bimodal.

Para caracterizar o crescimento anormal, calculou-se o chamado “coeficiente de variação” ou “CV”, descrito pela Eq. (14). Os valores de CV em função do tempo de recozimento são mostrados na Figura 77. Kurzydowski e Ralph (1995) calcularam o valor de CV pelo método dos interceptos lineares em diferentes agregados poliédricos. Eles verificaram que, quando o sistema é composto por poliedros com uma distribuição de tamanhos estreita, o valor de CV deve estar por volta de 0,5. Os resultados da Figura 77 mostram que nas distribuições onde o crescimento foi inibido o valor médio CV médio é 0,58. Este valor está próximo ao reportado para o crescimento normal de grão no ferro puro (ANTONIONE et al., 1980). Nas microestruturas que apresentaram crescimento anormal de grão o CV assume valores maiores que 0,7.

Figura 76 - Distribuições normalizadas de tamanho de grão da amostra recozida em 1173 K por 7200 s. (a) frequência relativa e (b) fração linear ponderada mostrando a distribuição bimodal de tamanho de grão.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Outra forma de visualizar a evolução de CV durante o recozimento é utilizar uma escala temporal que não possui medida unitária no eixo das abscissas. Pode-se utilizar o tempo relativo a um parâmetro da microestrutura, como exemplo, calculando CV como $f(\langle l_i \rangle / \langle l_0 \rangle)$ ao invés de $f(t)$, onde $\langle l_i \rangle$ representa o comprimento médio da microestrutura no instante analisado e $\langle l_0 \rangle$ representa o comprimento médio no primeiro instante experimental do recozimento. Esta relação é adimensional e representa a evolução do tamanho médio dos grãos da matriz, o que possibilita uma fácil comparação entre diferentes modos de crescimento e diferentes materiais. Três grupos de dados encontrados da literatura foram incorporados ao gráfico por representarem estudos onde ocorre crescimento normal de grão, portanto eles serão úteis no desenvolvimento da interpretação.

Os dados apresentados na Figura 78 demonstram o crescimento anormal (eixo das ordenadas) e o crescimento normal dos grãos não consumidos (eixo das abscissas). Este modelo primeiramente se limitou à classificação do modo de crescimento pela inclinação linear dos pontos experimentais. Aqui o modelo é ampliado pela introdução dos dados para um crescimento inibido. Mais informações sobre os diferentes modos de crescimento de grão (normal, supernormal e anormal) podem ser encontradas em Łazęcki et al. (1993).

Nas curvas incorporadas da literatura, vemos que o comprimento médio relativo aumenta sem que haja um aumento em CV, caracterizando crescimento normal dos grãos. Na verdade, as curvas incorporadas apresentam uma tendência de diminuição do valor de CV com o aumento do comprimento médio relativo. Esta diminuição é mais acentuada no início do recozimento e parece estagnar quando o comprimento médio relativo é igual a 2. Os modelos do campo médio valem-se de simplificações que consideram a distribuição de tamanhos de grão como invariante com o tempo. O que vemos aqui é que o modo de crescimento de grão dos dados incorporados da literatura ocorre fora dos modelos teóricos propostos, ao menos no início do recozimento. Entretanto, a autossimilaridade surge quando o tamanho médio relativo é o dobro do tamanho médio inicial, algo muito próximo ao verificado pelas simulações de Marthinsen et al. (1996)

Os dados do presente estudo podem ser classificados em duas situações distintas. Nas temperaturas de recozimento onde o crescimento dos grãos é inibido os valores ficam restritos ao máximo $CV = 0,7$ e $\langle l_i \rangle / \langle l_0 \rangle = 3/2$, ao passo que nas microestruturas que apresentaram crescimento anormal o valor de CV excede o limite de $CV = 0,7$. Estes limites foram introduzidos no gráfico para auxiliar a interpretação e serão considerados como os limites para uma microestrutura imóvel. Os dados da Figura 78 podem ser divididos por

quatro regiões distintas: (CI) a região onde o crescimento é inibido; (CMN) a região onde ocorre crescimento normal; (CAMI) a região onde ocorre crescimento anormal sem ocorrência de crescimento normal dos grãos da matriz e (CAMN) a região onde ocorre crescimento anormal com ocorrência de crescimento normal dos grãos da matriz. É notória a diferença entre o padrão de crescimento das temperaturas que apresentaram crescimento anormal. Em 1123 K os valores apresentam $CV > 0,7$ e também os tamanhos médios ultrapassam o limite $\langle l_i \rangle / \langle l_o \rangle = 3/2$. Ou seja, nesta temperatura o crescimento anormal de grão acontece, acompanhado de um aumento no tamanho médio dos grãos que compõem a matriz. Algo diferente do que ocorre nos recozimentos em 1163 e 1173 K, onde as microestruturas com crescimento anormal não possuem variação no tamanho médio relativo dos grãos da matriz. Esta diferença pode estar relacionada às distorções verificadas nas distribuições normalizadas.

Figura 77 - Valores de coeficiente de variação (CV) das distribuições em função do tempo de recozimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 78 - Valores de coeficiente de variação (CV) das distribuições em função do tempo relativo.

- Fe-a 967 K (ANTONIONE et al., 1980)
- Fe-a (LAZECKI et al., 1993)
- ▲ Al (LAZECKI et al., 1993)

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.8. Textura e relações de orientação

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos a partir do mapeamento de orientação dos grãos via EBSD na amostra recozida em 1123 K por 172800 s. A microestrutura nesta condição apresentou a maior frequência de grãos com crescimento anormal e por isso foi selecionada para os estudos de orientação. Quanto à orientação de fios trefilados a frio, a literatura cita que este tipo de amostra possuir apenas um eixo de simetria. Com isso as orientações desenvolvidas por deformação são mais simplificadas do que as encontradas em sistemas com dois eixos de simetria como, por exemplo, na laminação a frio. As orientações, no caso de fios, invariavelmente se desenvolvem em texturas tipo fibra (RANDLE; ENGLER, 2000).

5.8.1. Microtextura

A área total mapeada é composta por 6411 grãos com diâmetro médio equivalente de 254 μm numa distribuição tipicamente bimodal. A Figura 79 mostra uma microestrutura que tem os grãos coloridos a partir da sua orientação, em relação à direção de trefilação (DT), seguindo a escala da figura de pólo inversa. Destaca-se nesta imagem a variação de coloração dos grãos anormais, que cobrem 52% da área efetiva de análise. Ao todo, foram contabilizados 47 grãos que atendem o critério dimensional e são classificados como grãos anormais (5 vezes o tamanho médio). A orientação dos diferentes tipos de grãos é descrita pelas figuras de pólo inversas reunidas na Figura 80.

A figura de pólo de todos os grãos analisados mostra a existência de duas fibras paralelas à direção de trefilação, $\langle 001 \rangle \parallel \text{DT}$ e também $\langle 111 \rangle \parallel \text{DT}$. A primeira é duas vezes mais intensa que a segunda, sendo, portanto, a componente majoritária. Informações complementares são geradas quando se analisa a figura de pólo inversa contendo apenas a orientação dos grãos anormais. Grande parte dos grãos anormais está orientada em torno da direção $\langle 001 \rangle \parallel \text{DT}$. Portanto, há uma forte relação entre a existência desta textura com o fenômeno de crescimento anormal. Possivelmente esta relação é a mesma encontrada na textura formada após recristalização secundária dos aços elétricos, que desenvolvem textura tipo Goss. Ao analisar a figura de pólo inversa dos grãos classificados como grãos da matriz primária recristalizada (menores que 5 vezes o valor médio), vê-se que o padrão de textura anteriormente verificado se mantém, porém com menor intensidade, podendo ser considerado que este grupo de grãos possui orientação aleatória.

Figura 79 - Mapeamento de EBSD na amostra recozida em 1123 K por 172800 s. A figura de pólo inversa refere-se à direção de trefilação (DT).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 80 - Figuras de pólo inversas em relação à direção de trefilação (DT) dos diferentes grupos de grãos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A literatura reporta que metais com estrutura ccc, sobre tensões uniaxiais trativas, formam uma textura simples de deformação tipo fibra com a direção $\langle 110 \rangle$ paralela à DT. Esta orientação se mantém após recristalização primária, podendo ser intensificada quando o recozimento propicia o engrossamento dos grãos da matriz (HU, 1974b; HUMPHREYS; HATHERLY, 2004). Porém, é importante lembrar que a textura final de um componente metálico é comandada principalmente pelo seu histórico termomecânico. Nas figuras de pólo aqui verificadas, não há nenhum indício de que a orientação $\langle 110 \rangle$ esteja presente na amostra recozida, porém deve-se recordar que também não é conhecido o histórico de processamento do fio antes deste estudo.

Outros estudos envolvendo crescimento anormal de fios de metais com estrutura ccc encontraram a textura tipo fibra em torno de $\langle 110 \rangle$ e relacionam sua intensificação com o crescimento anormal (OHBA, 1986; SZPUNAR; GANGLI, 1991; ZIDANI et al., 2007). A textura aqui encontra é muito diferente das citadas. As orientações aqui verificadas são comumente encontradas em peças metálicas solicitadas por tensões uniaxiais compressivas (RANDLE; ENGLER, 2000). A presença de grãos recristalizados com orientação dentro das fibras verificadas provém ou do tratamento termomecânico a quente imposto no fio máquina e/ou pela deformação redundante na trefilação a frio (DIETER JR, 1961). Como não se sabe o histórico termomecânico do fio antes deste estudo, qualquer tentativa de descrever a existência desta fibra seria especulação científica.

A análise na disposição dos grãos com direções $\langle 001 \rangle \parallel$ DT e $\langle 111 \rangle \parallel$ DT na seção mapeada (Figura 81) mostra que ambas as orientações estão presentes no material como grãos recristalizados e também como grãos anormais. A tolerância de 10° foi utilizada para caracterizar os grãos a partir da sua orientação. Como o crescimento de grão não cria novas orientações, podemos concluir que as fibras $\langle 111 \rangle \parallel$ DT e $\langle 001 \rangle \parallel$ DT estavam presentes nas amostras antes do recozimento e deram origem a grãos recristalizados que carregaram estas orientações. A fibra $\langle 001 \rangle$ ganhou intensidade devido ao crescimento anormal ao passo que a fibra $\langle 111 \rangle$ é mais encontrada nos grãos da matriz recristalizada.

Uma análise dos grãos que apresentaram as duas fibras mostra que os 8 grãos anormais da fibra $\langle 001 \rangle$ compreendem um valor total de 87% no somatório das áreas dos grãos desta orientação ao passo que os 13 grãos anormais orientados na fibra $\langle 111 \rangle$ representam 47,5% da área total ocupada. A técnica de análise de orientação por EBSD faz uma análise pontual sobre uma seção, portanto os valores de frações de área ocupadas pelos grãos anormais refletem diretamente as intensidades verificadas nas figuras de pólo inversas.

Figura 81 - Disposição de diferentes grupos de grãos com relação as orientações $\langle 001 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. São mostrados na parte superior todos os grãos da seção analisada e na parte inferior apenas os grãos que atendem o requisito de grão anormal.

TODOS OS GRÃOS

GRÃOS ANORMAIS

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.8.2. Desorientação dos contornos e pontos triplos (mesotextura)

Os contornos de grão, em geral, são descritos por cinco parâmetros macroscópicos. Três deles ligados à desorientação dos grãos adjacentes e dois relacionados à inclinação do plano do contorno (GLEITER; CHALMERS, 1972). Como os métodos empregados para obtenção dos cinco parâmetros são sofisticados e trabalhosos (SAYLOR, 2004), a análise de desorientação dos contornos pode ser simplificada pelas medidas de desorientação fornecidas pelo *software* TSL®. Esta medida atribui o menor ângulo de desorientação relativa entre as redes dos grãos como medida de desorientação. Um exemplo da reconstrução dos contornos pelo *software* é mostrado na Figura 82. Os contornos que possuem ângulo de desorientação menor que 15° são contornos de baixo ângulo, porém, devido à baixa resolução empregada nesta análise e por limitações do método, não se deve confiar nos valores que possuem desorientação menor ou igual a 2° . Foi verificado que, de todos os contornos, 14% são classificados como contornos de baixo ângulo, como mostrado na distribuição de desorientação da Figura 83. Outros 16,55% são classificados como contornos especiais (*CLS boundaries*), seguindo o critério de Brandon (BRANDON, 1966). A distribuição destes contornos é mostrada na Figura 84.

Além disso, realizou-se um estudo estatístico das características dos contornos específicos do grupo dos grãos anormais e também dos grãos da matriz recristalizada. Os contornos foram reconstruídos com a ajuda do *software* TSL®.

A Figura 83 mostra que as distribuições de desorientação fogem do modelo de orientações aleatórias proposto por Mackenzie para materiais com estrutura cúbica, havendo aqui uma grande fração concentrada nos altos ângulos de desorientação.

A distribuição de desorientação dos contornos entre grãos matriz-matriz possui a mesma característica encontrada na distribuição de toda a amostragem. Este grupo de contornos representa 87% da fração linear de contornos. Já a distribuição de desorientação dos contornos entre matriz e grãos anormais apresenta uma característica parecida com as distribuições anteriores, havendo uma ligeira elevação na quantidade de contornos de baixo ângulo (15,7%), acompanhado da dispersão dos contornos de alto ângulo para ângulos acima de 55° .

Figura 82 - Mapeamento da seção longitudinal da amostra recozida em 1123 K por 172800 s mostrando os diferentes tipos de contornos existentes na microestrutura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 83 - Distribuição de desorientação dos contornos presentes em toda a amostra e os encontrados em algumas posições específicas.

Fonte: Elaborada pelo autor

As distribuições também mostram que a maior fração acumulada de contornos de baixo ângulo está localizada nos contornos entre grãos anormais. Analisando o maior grão orientado na fibra $\langle 001 \rangle \parallel \text{DT}$, constata-se que de seus 119 contornos, 17 são contornos de baixo ângulo. Dos 47 grãos anormais, 90% possuem ao menos um contorno em comum com outro grão anormal, chegando até o máximo de quatro grãos anormais vizinhos.

A distribuição de contornos coincidentes é mostrada na Figura 84, os contornos coincidentes com maior fração são os de alta coincidência, do tipo $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ e $\Sigma 11$, sendo que o primeiro representa mais de 7% dos contornos existentes. Quanto aos grãos-ilha encontrados na seção, 99% deles apresentaram contorno coincidente tipo $\Sigma 3$ com os grãos anormais, o que corrobora com estudos da literatura (SAMAJDAR et al., 1999). Esta informação sugere a baixa mobilidade destes contornos durante o crescimento anormal.

Como houve indícios de molhamento no estado sólido dos contornos e pontos triplos próximos à frente de crescimento anormal, procedeu-se uma análise visual sobre os mapeamentos reconstruídos, utilizando o nível de qualidade (IQ) para visualização. As regiões de interesse, próximas à frente de crescimento dos grãos anormais, apresentam características morfológicas de molhamento como grãos convexos de 3 ou 4 lados, contornos que possuem os ângulos diedrais em desequilíbrio e outras características morfológicas que são muito bem explicadas na literatura (PARK et al., 2004) e simplificadas na Figura 12. Após a identificação destas regiões, foram caracterizados os contornos que compõem os pontos triplos em potencial molhamento. Os dados foram divididos entre contornos penetrantes e aqueles que estão sendo penetrados.

Foram encontradas apenas 29 regiões que apresentaram características de molhamento, pois a microestrutura analisada já se encontra no meio do processo de crescimento anormal, onde que a área ocupada por grãos anormais é maior que metade da área efetiva de análise. Nesta condição, muitos dos grãos anormais já cessaram seu molhamento devido à proximidade com a superfície do fio ou então pelo contato mútuo com outro grão anormal. Uma análise idêntica foi realizada no artigo citado, sendo os dados incorporados à figura para comparação. O resultado é mostrado na Figura 85 na forma de distribuição de desorientação.

Figura 84 - Fração linear dos diferentes tipos de contornos coincidentes (CSL).

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 85 - Distribuição de desorientação de 29 regiões identificadas como possíveis frentes de molhamento. Os dados de PARK et al. (2004) (colunas tracejadas) foram incorporados para fins de comparação.

Fonte: Elaborada pelo autor

Dos 29 pontos triplos identificados, apenas um apresentou contorno penetrado de baixo ângulo. Este mesmo ponto triplo é caracterizado por possuir um dos contornos penetrantes coincidente, de natureza $\Sigma 3$ (baixa energia), portanto ele continua sendo um grande candidato a sofrer molhamento. Há uma tendência aos grãos penetrados possuírem maior ângulo de desorientação. A maior diferença está na faixa entre 20 e 40°. Dos 58 contornos penetrantes analisados, 14 foram classificados como sendo CSL, sendo os do tipo $\Sigma 3$ os mais encontrados. Outros 15 contornos possuem ângulo de desorientação menor que 20°. A literatura identifica esta característica dos pontos triplos como sendo uma evidência estatística de que o crescimento anormal de grão ocorre por molhamento no estado sólido. Porém, devido à natureza subjetiva desta análise, a limitação de informações dos contornos reconstruídos pelo *software* e pela dificuldade em se obter dados representativos, não é possível concluir de forma inequívoca se o crescimento anormal de grão é regido pelo molhamento no estado sólido. Apesar desta consideração, é verificada uma similaridade entre os dados aqui obtidos e os reportados por Park et al. (2004).

Propõe-se outra forma de se verificar a ocorrência do fenômeno de molhamento no estado sólido. Para isto, foi realizada uma estratificação dos tipos de pontos triplos encontrados na microestrutura a partir da reconstrução realizada pelo *software* TSL®. Embora nesta análise persista a pobreza de informações para a classificação dos contornos, a estratificação aqui é feita sobre toda a amostragem de pontos triplos mapeados e, portanto, há uma maior relevância estatística nestes resultados. Para esta análise, os dados crus foram exportados, limpos e então foi realizada uma série de considerações lógicas para identificar o tipo dos contornos que compõem cada ponto triplo. O resultado é mostrado na Figura 86.

Nota-se que os pontos triplos compostos por três contornos de alto ângulo (AAA) são os mais frequentes. Entretanto, deve-se considerar que o acumulado dos outros grupos representa a maioria dos pontos triplos existentes. Após uma série de observações sobre frentes de crescimento anormal, Hwang (1998) defende que o modelo de crescimento anormal induzido por molhamento no estado sólido (*solid-state wetting*) é facilitado quando há forte textura no material de partida. Existem, nestes materiais, diferentes tipos de pontos triplos. Alguns com contornos de baixo ângulo como também aqueles com contornos de alta coincidência. Este universo de pontos triplo constitui uma microestrutura fora de equilíbrio após a recristalização. A anisotropia de energia de contornos é a força motriz para a migração dos pontos triplos por molhamento. Aqui, vemos que há mais pontos triplos compostos por, no mínimo, um contorno de alto ângulo e outros contornos considerados de baixa energia do que pontos triplos compostos por três contornos com caráter de alta energia. Considerando

os comprimentos totais dos tipos de contornos, mostrados na Figura 83, e também as distribuições de desorientação propriamente ditas, pode-se concluir que a grande parcela dos pontos triplos, mostrados na Figura 86, representa a distribuição de pontos triplos entre os grãos da matriz. Haveria assim grande probabilidade de o fenômeno de molhamento no estado sólido continuar neste material. É necessário o estudo da evolução dos pontos triplos com o tempo de recozimento para então ter condições de tomar conclusões a respeito do mecanismo de crescimento anormal. Além disso, deve-se considerar que os pontos triplos utilizados para os cálculos vieram de um banco de dados classificados pelo *software*. Estes devem ser compreendidos antes de serem considerados. Os argumentos apresentados pelo *software* parecem convincentes do ponto de vista do autor, porém não há acesso à fontes mais detalhadas como algoritmo usado.

Como o grupo de pontos triplos do tipo “AAC” apresenta uma frequência expressiva no material, foi realizada uma estratificação neste grupo de dados para verificar qual o tipo de contorno especial (CSL) é o mais frequente. A distribuição dos contornos especiais deste grupo de pontos triplos é idêntica à distribuição da Figura 84, onde a maior frequência encontrada é a de pontos triplos com dois contornos de alto ângulo e um contorno tipo $\Sigma 3$.

Figura 86 - Frequência relativa dos diferentes pontos triplos que compõem o sistema mapeado: A = alto ângulo, B = baixo ângulo e C = CSL.

Fonte: Elaborada pelo autor.

6. CONCLUSÕES

Amostras de um fio de ferro comercialmente puro e trefilado a frio com 0,3 mm de diâmetro foram recozidas entre 823 K e 1173 K (550°C a 900°C). As seguintes conclusões foram obtidas, baseadas nos resultados experimentais deste trabalho:

- As amostras recozidas até 973 K apresentaram uma microestrutura composta por grãos equiaxiais oriundos de recristalização primária. As amostras recozidas entre 1023 e 1073 K apresentaram ligeiro crescimento de grão, logo inibido pela presença de partículas. Este efeito inibidor pode perdurar por tempos de até 172800 s. A partir de 7200 s, a amostra recozida em 1073 K passa a exibir o engrossamento das partículas de MnS.
- A microestrutura da amostra recozida em 1123 K apresentou ligeiro crescimento de grão que foi inibido nos primeiros estágios do recozimento. A partir de 86400 s observou-se a ocorrência de crescimento anormal de grão, caracterizada pela presença de grãos de alta razão de aspecto, nucleados na região central da seção radial que crescem até regiões próximas à superfície externa do fio. Estes grãos anormais apresentam características morfológicas de crescimento anormal por molhamento no estado sólido (*solid-state wetting*).
- A microestrutura da amostra recozida em 1163 K apresentou as mesmas características da amostra recozida em 1123 K. Além disso, nesta temperatura foram observadas colônias perlíticas nos contornos dos grãos ferríticos. O crescimento de grão nesta temperatura foi detectado após 18800 s.
- A microestrutura da amostra em 1173 K apresentou menor frequência de grãos anormais, que só puderam ser observados após 7200 s. Nesta temperatura foi possível identificar uma grande área ocupada por perlita advinda da transformação eutetóide.
- A dimensão da amostra (diâmetro do fio) e a atmosfera de recozimento (vácuo ou nitrogênio) influenciam o resultado final de recozimento. Amostras com menor diâmetro (abaixo de 150 μm) não exibiram crescimento anormal. O uso de nitrogênio como atmosfera de recozimento propiciou a precipitação de nitretos e limitou o crescimento anormal.
- As partículas encontradas no material podem ser divididas em duas classes: as inclusões esféricas e dispersas ao longo do comprimento do fio e as partículas finas de MnS, que apresentaram engrossamento a partir de 1073 K. O primeiro grupo não demonstra ter eficiência no impedimento da movimentação dos contornos, enquanto que o segundo aparenta ter influência direta na inibição do movimento dos contornos e na ocorrência do crescimento anormal.

- As microestruturas das amostras sem crescimento anormal apresentaram distribuições do tipo log-normal que se mostraram invariantes com o tempo de recozimento (autossimilar). Esta informação não caracteriza a ocorrência de crescimento normal neste grupo de amostras.

- O crescimento anormal de grão pode ser identificado pela dispersão na distribuição de tamanho de grão por meio do “coeficiente de variação” (CV). Os padrões de crescimento anormal possuem uma ligeira diferença em função da temperatura de recozimento, o que foi detectado pelas medidas de CV em função da escala de tempo adimensional.

- O material recozido em 1123 K por 172800 s possui duas componentes de textura principais do tipo fibra, $\langle 001 \rangle \parallel \text{DT}$ e $\langle 111 \rangle \parallel \text{DT}$, sendo a primeira majoritária. O fortalecimento da orientação $\langle 001 \rangle \parallel \text{DT}$ parece estar relacionado ao crescimento anormal.

- Aproximadamente 14% dos contornos da amostra recozida em 1123 K por 172800s foram classificados como de baixo ângulo. Outros 17% foram classificados como contornos especiais, com maior frequência daqueles de baixa mobilidade. A alta frequência de pontos triplos formados por, pelo menos, um destes contornos de baixa energia é um indício de que o crescimento anormal ocorre por molhamento no estado sólido. Esta última característica é fortalecida por evidências morfológicas e pelos dados de mesotextura.

- Diversas teorias tentam explicar o crescimento anormal de grão em materiais ferríticos, em especial nos aços elétricos. Alguns deles são a preponderância de contornos de alto ângulo com elevada mobilidade entre 20-45°, a existência de contornos especiais e o molhamento no estado sólido. Os resultados apresentados nesta Dissertação mostram que a teoria com maior aderência para explicar o crescimento anormal de grão no fio de ferro investigado é a do molhamento no estado sólido.

REFERÊNCIAS

- ABBRUZZESE, G. C.; LÜCKE, K. Theory of grain growth in the presence of second phase particles. **Materials Science Forum**, v. 94, p. 597, 1992.
- ABBRUZZESE, G.; LÜCKE, K. Statistical theory of grain growth- A general approach. **Materials Science Forum**, v. 204, p. 55, 1996.
- AK STEEL INTERNATIONAL. **The ARMCO pure iron**, Gênova, Itália: s.d.
- ANTONIONE, C. et al. A statistical investigation of normal and abnormal grain growth in iron. **Journal of Materials Science**, v. 15, n. 7, p. 1730, 1980.
- ARAÚJO, L.A. de. **Siderurgia**. São Paulo: Editora FTD SA, 1967.
- ARMCO®. **The story of commercially pure iron and why it resists rust**. Ohio, EUA: The American Rolling Mill Company, 1924.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E-112**: Standard test methods for determining average grain size. West Conshohocken, EUA: 2010.
- ATKINSON, H. V. Overview no. 65: theories of normal grain growth in pure single phase systems. **Acta Metallurgica**, v. 36, n. 3, p. 469, 1988.
- PALUMBO, G.; AUST, K. T. Solute effects in grain boundary engineering. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 34, n. 3, p. 165, 1995.
- BAE, I. J.; BAIK, S. Abnormal grain growth of alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 5, p. 1149, 1997.
- BARRETT, C. J. Influence of lubrication on through thickness texture of ferritically hot rolled interstitial free steel. **Ironmaking; Steelmaking**, v. 26, n. 5, p. 393, 1999.
- BÄURER, M. et al. Abnormal grain growth in undoped strontium and barium titanate. **Acta Materialia**, v. 58, n. 1, p. 290, 2010.
- BECK, P.A. Comments on "Grain Growth in Alpha-Brass". **Journal of Applied Physics**, v. 18, p. 1028, 1947.
- BECK, P. A. Annealing of cold worked metals. **Advances in Physics**, v. 3, p. 245, 1954.
- BERNIER, N. et al. Structure analysis of aluminium silicon manganese nitride precipitates formed in grain-oriented electrical steels. **Materials Characterization**, v. 86, p. 116, 2013.
- BRANDON, D. G. The structure of high-angle grain boundaries. **Acta Metallurgica**, v. 14, n. 11, p. 1479, 1966.

BRUNO, J.; RIOS, P. R. The grain size distribution and the detection of abnormal grain growth of austenite in an eutectoid steel containing niobium. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 32, n. 4, p. 601, 1995.

BURKE, J. E.; TURNBULL, D. Recrystallization and grain growth. **Progress in Metal Physics**, v. 3, p. 220, 1952.

CAHN, J. W. Critical point wetting. **The Journal of Chemical Physics**, v. 66, n. 8, p. 3667, 1977.

CHEN, N et al. Effects of topology on abnormal grain growth in silicon steel. **Acta Materialia**, v. 51, n. 6, p. 1755, 2003.

CZUBAYKO, U. et al. Influence of triple junctions on grain boundary motion. **Acta Materialia**, v. 46, p. 5863, 1998.

DEHOFF, R. T.; RHINES, F.N. **Quantitative microscopy**. Nova Iorque, EUA: McGraw-Hill, 1968.

DENNIS, J. et al. Abnormal grain growth in Al–3.5%Cu. **Acta Materialia**, v. 57, n. 15, p. 4539, 2009.

DIETER JR. G. E. **Mechanical Metallurgy**. Nova Iorque, EUA: McGraw-Hill, 1961.

EXNER, H. E. Analysis of grain-and particle-size distributions in metallic materials. **International Metallurgical Reviews**, v. 17, p. 25, 1972.

FÁTIMA VAZ, M.; FORTES, M. A. Grain size distribution: The log-normal and the gamma distribution functions. **Scripta Metallurgica**, v. 22, p. 35, 1988.

FELTHAM, P. Grain growth in metals. **Acta Metallurgica**, v. 5, p. 97, 1957.

GLADMAN, T. The theory and inhibition of abnormal grain growth in steels. **Journal of the Minerals, Metals and Materials**, v. 44, n. 9, p. 21, 1992.

GLEITER, H; CHALMERS, B. Grain Boundary Energy. **Progress in Materials Science**, v. 16, p. 13, 1972.

GLICKSMAN, M. E et al. Regular N-hedra: A topological approach for analyzing three-dimensional textured polycrystals. **Acta Materialia**, v. 55, n.12, p. 4167, 2007.

GOTTSTEIN, G. et al. The effect of triple-junction drag on grain growth. **Acta Materialia**, v. 48, n. 2, p. 397, 2000.

GOTTSTEIN, G; SHVINDLERMAN, L. S. **Grain boundary migration in metals: Thermodynamics, kinetics, applications**. Boca Raton, Flórida: CRC Press, 2011.

GRAY, R. J. et al. Color metallography **In: ASM Handbook -Metallography and Microstructures**. ASM International, v. 9, p. 135, 1985.

GRENOBLE, H. E. The role of solutes in the secondary recrystallization of silicon iron. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 13, n. 5, p. 1427, 1977.

GREY, E. A.; HIGGINS, G. T. Solute limited grain boundary migration: a rationalisation of grain growth. **Acta Metallurgica**, v. 21, n. 4, p. 309, 1973.

HARASE, J. Coincidence boundary and secondary recrystallization in fcc and bcc metals. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 34, n. 3, p. 185, 1995.

HILLERT, M. On the theory of normal and abnormal grain growth. **Acta Metallurgica**, v. 13, p. 227, 1965.

HONG, S. H.; KIM, D. Y. Effect of liquid content on the abnormal grain growth of alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 7, p. 1597, 2001.

HWANG, N. M. Simulation of the effect of anisotropic grain boundary mobility and energy on abnormal grain growth. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 23, p. 5625, 1998.

HWANG, N. M. et al. Abnormal grain growth by solid-state wetting along grain boundary or triple junction. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 7, p. 1153, 2001.

HU, H. Grain growth in zone-refined iron. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 13, p. 275, 1974.

_____. Texture of metals. **Texture, Stress, and Microstructure**, v. 1, n. 4, p. 233, 1974.

HU, H.; RATH, B. B. On the time exponent in isothermal grain growth. **Metallurgical Transactions**, v. 1, n. 11, p. 3181, 1970.

HUMPHREYS, F. J.; HATHERLY, M. **Recrystallization and related annealing phenomena**. Oxford, UK: Editora Elsevier, 2004.

INAGAKI, H. Fundamental Aspect of Texture Formation in Low Carbon Steel. **ISIJ International**, v. 34, p. 313, 1994.

JANSSENS, K. G. et al. **Computational materials engineering: an introduction to microstructure evolution**. Londres, UK: Elsevier Academic Press, 2010.

JO, W. et al. Effect of interface structure on the microstructural evolution of ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 8, p. 2369, 2006.

KIMURA, S. et al. In-situ observation of the precipitation of manganese sulfide in low-carbon magnesium-killed steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n. 2, p. 427, 2002.

KLEMM, H. Uses of sodium thiosulphate - Klemms reagent- as an etchant. **Praktische Metallographie**, v. 5, p. 163, 1968.

KO, K. J. et al. Morphological evidence that Goss abnormally growing grains grow by triple junction wetting during secondary recrystallization of Fe–3% Si steel. **Scripta Materialia**, v. 59, n. 7, p. 764, 2008.

KOHLER, D. M. Production and properties of grain-oriented commercially pure iron. **Journal of Applied Physics**, v. 38, p. 1176, 2004.

KOO, J. B., et al. Island grains of low misorientation angles formed during abnormal grain growth in Cu. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, n. 5, p. 1489, 2000.

KOR, G. J. W.; GLAWS, P. C. Ladle refining and vacuum degassing. **In: Fruehan, R.J. The Making, Shaping and Treating of Steel**. The AISE Steel Foundation, v. 11, p. 661, 1998.

KURTZ, S. K.; CARPAY, F. M. A. Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics. Part I. Theory. **Journal of Applied Physics**, v. 51, p. 5725, 2008.

KURZYDLOWSKI, K. J.; RALPH, B. (1995). **The quantitative description of the microstructure of materials**, Boca Raton, Flórida, EUA: CRC Press, v. 3, 1995.

ŁAZEŃCKI, D. et al. Grain geometry evolution during grain growth in polycrystalline materials: Variation in the degree of grain size uniformity. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 29, n. 8, p. 1055, 1993.

LEE, S. B. et al. Formation of islands and peninsulas of fine grains during the secondary recrystallization of an Fe-3wt% Si steel. **Scripta Materialia**, v. 39, n. 6, p. 825, 1998.

LI, J.; BAKER, I. An EBSP study of directionally recrystallized cold-rolled nickel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 392, n. 1, p. 8, 2005.

LIFSHITZ, I. M.; SLYOZOV, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 19, p. 35, 1961.

LOUAT, N. P. On the theory of normal grain growth. **Acta Metallurgica**, v. 22, p. 721, 1974.

MANOHAR, P. A.; FERRY, M.; CHANDRA, T. Five decades of the Zener equation. **ISIJ International**, v. 38, p. 913, 1998.

MAO, W. et al. Influence of MnS particles inside grains on the boundary migration before secondary recrystallization of grain oriented electrical steels. **Solid State Phenomena**, v. 160, p. 247, 2010.

MARSHALL, B. G. **The making of Armco Iron: qualities other than high purity which have an important bearing on rust-resistance**. EUA: The National Corrugated Culvert. Mfg. Co., 1914.

MARTHINSEN, K et al. The influence of spatial grain size correlation and topology on normal grain growth in two dimensions. **Acta Materialia**, v. 44, p. 1681, 1996.

MAY, J. E.; TURNBULL, D. Secondary recrystallization in silicon iron. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 212, n. 12, p.769, 1958.

MESSINA, R. et al. Observations of and model for insular grains and grain clusters formed during anomalous grain growth in N18 superalloy. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 11, p. 6366, 1998.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical behavior of materials**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2009.

MORAWIEC, A. Grain misorientations in theories of abnormal grain growth in silicon steel. **Scripta Materialia**, v. 43, n. 3, p. 275, 2000.

MULLINS, W. W. The effect of thermal grooving on grain boundary motion. **Acta Metallurgica**, v. 6, p. 414, 1958.

NAKASHIMA, S. et al. Effect of thickness on secondary recrystallization of Fe-3% Si. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 42, n. 2, p. 539, 1994.

OHBA, Y. Secondary recrystallization of pure molybdenum wires. **Acta Metallurgica**, v. 34, n. 7, p. 1329, 1986.

OLIVEIRA, V. B (2014). **Avaliação da estabilidade microestrutural do aço ferrítico-martensítico Eurofer-97 recozido isotermicamente até 1350° C**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena, 2014.

OKAZAKI, K.; CONRAD, H. Recrystallization and grain growth in titanium: I. characterization of the structure. **Metallurgical Transactions**, v. 3, p. 2411, 1972.

PADILHA, A. F.; JUNIOR, F. S. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. São Paulo: ABM, 2005.

PALIS NETO, R. L. **Influência do recozimento isotérmico na resistividade elétrica e na dureza do ferro comercialmente puro**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena, 2013.

PALMER, J. E. et al. Grain growth and grain size distributions in thin germanium films. **Journal of Applied Physics**, v. 62, n. 6, p. 2492, 1987.

PALMER, M. A. et al. Experimental assessment of the Mullins-von Neumann grain growth law. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 30, n. 5, p. 633, 1994.

PALUMBO, G. et al. Applications for grain boundary engineered materials. **Journal of the Minerals, Metals and Materials**, v. 50, p. 40, 1998.

PANDE, C. S. On a stochastic theory of grain growth. **Acta Metallurgica**, v. 35, p. 2671, 1987.

PARK, C. W.; YOON, D. Y. Abnormal grain growth in alumina with anorthite liquid and the effect of MgO addition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 6, p. 1585, 2002.

PARK, H.; LEE, D. N. The evolution of annealing textures in 90 pct drawn copper wire. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, n. 3, p. 531, 2003.

PARK, H. et al. Microstructural evidence of abnormal grain growth by solid-state wetting in Fe-3% Si steel. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 10, p. 5515, 2004.

PARK, H. K. et al. Ex situ observation of microstructure evolution during abnormal grain growth in aluminum alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 43, n. 13, p. 5218, 2012.

PEASE, N. C et al. (1981). SEM study of origin of Goss texture in Fe-3.25 Si. **Metal Science**, v. 15, n. 5, p. 203, 1981.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. Crystal interfaces and microstructure. **In: Phase Transformations in Metals and Alloys**. Londres, UK: Editora Springer, 1992.

RADETIC, T. et al. Mechanism and dynamics of shrinking island grains in mazed bicrystal thin films of Au. **Acta Materialia**, v. 60, n. 20, p. 7051, 2012.

RAJMOHAN, N.; SZPUNAR, J. A. An analytical method for characterizing grain boundaries around growing Goss grains during secondary recrystallization. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 10, p. 2387, 2001.

RALPH, B. Grain growth. **Materials Science and Technology**, v. 6, p. 1136, 1990.

RANDLE, V.; ENGLER, O. **Introduction to texture analysis: macrotexture, microtexture and orientation mapping**. Boca Raton, Flórida, EUA: CRC Press, 2000.

RAY, A.; DHUA, S. K. Microstructural manifestations in color: some applications for steels. **Materials Characterization**, v. 37, p. 1, 1996.

READ, W. T.; SHOCKLEY, W. Dislocation models of crystal grain boundaries. **Physical Review**, v. 78, n. 3, p. 275, 1950.

RIOS, P. R. Overview no. 62: A theory for grain boundary pinning by particles. **Acta Metallurgica**, v. 35, n. 12, p. 2805, 1987.

RIOS, P. R. Abnormal grain growth in pure materials. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 40, n. 10, p. 2765, 1992.

_____. Comparison between a computer simulated and an analytical grain size distribution. **Scripta Materialia**, v. 40, p. 665, 1999.

_____. Comparison between a grain size distribution obtained by a Monte Carlo Potts model and by an analytical mean field model. **Scripta Materialia**, v. 41, p. 1283, 1999.

_____. Comment on “steady-state grain-size distributions resulting from grain growth in two dimensions”. **Scripta Materialia**, v. 42, p. 349, 2000.

_____. Crescimento de grão e recristalização secundária **In: Textura e Relações de Orientação 2**. São Paulo: EPUSP, 2002.

RIOS, P.R; GLICKSMAN, M.E. Topological theory of abnormal grain growth. **Acta Materialia**, v. 54, n. 29, p. 5313, 2006.

RIOS, P.R; PADILHA, A. F. **Transformações de fase**. São Paulo: Editora Artliber, 2007.

ROLLETT, A. D. et al. Simulation and theory of abnormal grain growth—anisotropic grain boundary energies and mobilities. **Acta Metallurgica**, v. 37, n. 4, p. 1227, 1989.

SAKUMA, T. Grain growth in ceramics. **Materials Science Forum**, v. 204, p. 109, 1996.

SAMAJDAR, I. et al. Secondary recrystallization in non-sag W filament wires—on the possible role of relative grain boundary character distribution. **Scripta Materialia**, v. 40, n. 11, p. 1263, 1999.

SAYLOR, D. M. et al. Measuring the five-parameter grain-boundary distribution from observations of planar sections. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n. 7, p. 1981, 2004.

SMITH, C. S. Grains, phases, and interphases: an interpretation of microstructure. **Metals Technology**, v. 15, p. 15, 1948.

SNOW, D. B. The recrystallization of heavily-drawn. **Metallurgical Transactions A**, v. 7, n. 6, p. 783, 1976.

SPEICH, G. R et al. Formation of austenite during intercritical annealing of dual-phase steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 12, n. 8, p. 1419, 1981.

SROLOVITZ, D. J. et al. Computer simulation of grain growth—II. Grain size distribution, topology, and local dynamics. **Acta Metallurgica**, v. 32, p. 793, 1984.

SROLOVITZ, D. J. et al. Computer simulation of grain growth— V. Abnormal grain growth. **Acta Metallurgica**, v. 33, n. 12, p. 2233, 1985.

STRAUMAL, B. et al. Grain growth and grain boundary wetting phase transitions in the Al-Ga and Al-Sn-Ga alloys of high purity. **Le Journal de Physique IV**, v. 5, n. C7, p. 233, 1995.

SUN, W. P et al. Strain-induced nucleation of MnS in electrical steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 23, n. 3, p. 821, 1992.

SWIFT, W. M. Kinetics of MnS precipitate coarsening in 3pct Si-Fe sheet. **Metallurgical Transactions**, v. 4, n. 1, p. 153, 1973.

_____. Breakdown of primary grain boundary inhibition in 3 pct si-fe sheet. **Metallurgical Transactions**, v. 4, n. 3, p. 841, 1973.

SZPUNAR, J. A.; GANGLI, P. Development of texture in low-carbon steels for cold heading. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 26, n. 3, p. 305, 1991.

TAGUSHI, S.; SAKAKURA, A. The effects of AlN on secondary recrystallization textures in cold rolled and annealed (001) [100] single crystals of 3% silicon iron. **Acta Metallurgica**, v. 14, n. 3, p. 405, 1966.

THOMPSON, C. V et al. The relative rates of secondary and normal grain growth. **Acta Metallurgica**, v. 35, n. 4, p. 887, 1987.

TWEED, C. J. et al. Methods of assessing grain-size distribution during grain growth. **Metallography**, v. 18, n. 2, p. 115, 1985.

UNDERWOOD, E. E. Quantitative metallography. **In: ASM Handbook -Metallography and Microstructures**. ASM International, v. 9, p. 123, 1985.

USHIGAMI, Y. et al. Precipitation behaviors of injected nitride inhibitors during secondary recrystallization annealing in grain oriented silicon steel. **Materials Science Forum**, v. 204, p. 593, 1996.

VALIEV, R. Z. et al. Structure and deformation behaviour of Armco iron subjected to severe plastic deformation. **Acta Materialia**, v. 44, p. 4705, 1996.

VANDER VOORT, G.F. Color etching. **In: ASM Handbook -Metallography and Microstructures**. ASM International, v. 9, p. 139, 1995.

VANDER VOORT, G.F. et al (2004). **ASM Handbook - Metallography and Microstructures**. ASM International, v. 9, p. 4073, 2004.

VOGEL, S. et al. Effect of texture on the development of grain size distribution during normal grain growth. **Scripta Materialia**, v. 34, n. 8, p. 1225, 1996.

WAGNER, C. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). **Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 65, p. 581, 1961.

WATANABE, T.; TSUREKAWA, S. The control of brittleness and development of desirable mechanical properties in polycrystalline systems by grain boundary engineering. **Acta Materialia**, v. 47, p. 4171, 1999.

WILLIAMS, R. E. Space-filling polyhedron: its relation to aggregates of soap bubbles, plant cells, and metal crystallites. **Science**, v. 161, p. 276, 1968.

YOSHITOMI, Y. et al. Role of inhibitor for secondary recrystallization texture evolution in Fe-3% Si alloy. **Materials Science Forum**, v. 113, p. 281, 1993.

ZHANG, L et al. Inclusion investigation during clean steel production at Baosteel. **In: ISSTech-conference proceedings 2003**. Indiana, USA: p. 141, 2003.

ZHANG, C. et al. Characterization of three-dimensional grain structure in polycrystalline iron by serial sectioning. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n. 7, p. 1927, 2004.

ZHANG, Z. W. et al. Microstructural evolution of commercial pure iron during directional annealing. **Materials Science and Engineering: A**, v. 422, n. 1, p. 241, 2006.

ZIDANI, M. et al. Temperature and deformation effects on the recrystallization microstructure and texture of wire draw steel. **Materials Science Forum**, v. 550, p. 447, 2007.

ZILNYK, K. D. et al. Grain growth inhibition by connected porosity in sintered niobium. **Acta Materialia**, v. 61, n. 15, p. 5821, 2013.