

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Rodrigo José
Contieri E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 20.10.2009
Rubens Caram Junior
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Recristalização e Crescimento de Grãos do Titânio Comercialmente Puro: Simulação Computacional e Análise Experimental.

Autor: Rodrigo José Contieri
Orientador: Rubens Caram Junior

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Recristalização e Crescimento de Grãos do Titânio Comercialmente Puro: Simulação Computacional e Análise Experimental.

Autor: Rodrigo José Contieri
Orientador: Rubens Caram Junior

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2009
SP - Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

C767r Contieri, Rodrigo José
Recristalização e crescimento de grãos do titânio
comercialmente puro: simulação computacional e análise
experimental / Rodrigo José Contieri. --Campinas, SP:
(s.n.), 2009.

Orientador: Rubens Caram Junior.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Titânio. 2. Autômato celular. 3. Contorno de grão.
4. Recristalização (Metalurgia). 5. Simulação por
computador. I. Caram Junior, Rubens . II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Recrystallization and grain growth of the commercially pure
titanium: computational simulation and experimental Analyses.

Palavras-chave em Inglês: Titanium, Cellular automata, Grain growth,
Recrystallization, Microhardness

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: , João Batista Fogagnolo, Antônio José Ramirez Londoño

Data da defesa: 20/02/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

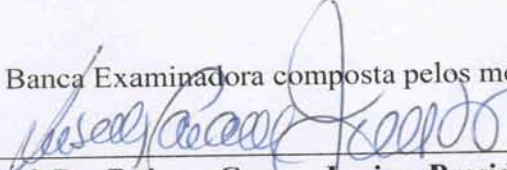
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

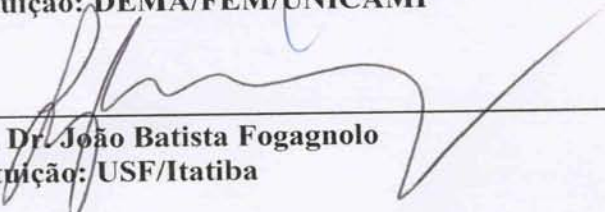
**Recristalização e Crescimento de Grãos do
Titânio Comercialmente Puro: Simulação
Computacional e Análise Experimental.**

Autor: Rodrigo José Contieri
Orientador: Rubens Caram Junior

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente
Instituição: DEMA/FEM/UNICAMP



Prof. Dr. João Batista Fogagnolo
Instituição: USF/Itatiba



Prof. Dr. Antonio Jose Ramirez Londoño
Instituição: LNLS/Campinas

Campinas, 20 de fevereiro de 2009

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus.

Aos meus pais, Wilma e Jair pela dedicação, conselhos, incentivo e por terem me apoiado em todos os caminhos que escolhi percorrer, desde os meus primeiros passos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rubens Caram Jr. pela oportunidade, amizade, confiança, dedicação, orientação e pelo exemplo de profissionalismo e conduta.

Ao Prof. Dr. Marcelo Zanotello pela fundamental dedicação e orientação no desenvolvimento deste trabalho, e por sua confiança e amizade.

A minha irmã Mariana, avó Benedita, tio Valmir e aos demais familiares pelo incentivo de sempre.

A Rafaela, pelo carinho, apoio, compreensão e paciência nos momentos necessários.

A meus grandes amigos: Deive, Ibsen, Marcos, Nelson, Pedro, Régis e Rogério pela torcida e justificativas aceitas nas minhas ausências nos compromissos sociais da presidência.

Aos técnicos e funcionários do DEMA: Rita Jacon, João Polis, Emilcio Cardoso e em especial a José Luis Lisboa e Fabio Gatamorta pela amizade de sempre.

A Claudinete Leal e Adelino Coelho pela amizade e auxílio em várias etapas do trabalho experimental.

Ao colegas de grupo: Alessandra Cremasco, Alexandra, Giorgia Taiacol, Juliana, Sandra A. Souza, Flávia Cardoso, Peterson Ferrandini, Thierry, Éder Lopez e a meu grande amigo Wilton Batista pela convivência diária e troca de idéias.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) pela utilização do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) e em especial aos colegas: Edwar Lopes, Jimmy, Conrado Ramos e Sidney.

A todos os professores da FEM, em especial aos do DEMA pelo conhecimento transmitido e pelo convívio.

A CAPES, FAPESP e CNPq, pelo apoio financeiro e a todos que, de uma forma geral, contribuíram para a realização de mais esta etapa da minha trajetória acadêmica.

“Se não posso imaginá-lo, não posso compreendê-lo”.

(Albert Einstein)

Resumo

CONTIERI, Rodrigo, *Recristalização e Crescimento de Grãos do Titânio Comercialmente Puro: Simulação Computacional e Análise Experimental*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009. 104 p. Dissertação (Mestrado)

A aplicação de tratamentos térmicos de recozimento a materiais metálicos encruados pode resultar em fenômenos de recuperação, de recristalização e de crescimento de grãos. Tal tipo de tratamento térmico resulta na transformação da microestrutura e, portanto, das propriedades físicas e mecânicas do material. O objetivo deste trabalho é determinar parâmetros característicos do processo de recristalização e de crescimento de grãos do titânio comercialmente puro (Ti C.P.) por meio do desenvolvimento e aplicação de um modelo teórico baseado no algoritmo autômatos celulares e em experimentos. Esse modelo teórico considera a redução da energia interfacial nos contornos de grão a cada intervalo de tempo como força motriz do processo, assim como a influência de uma barreira de potencial. Objetivando validar os resultados teóricos obtidos e também obter informações necessárias à simulação, foram executados experimentos associados à laminação, a tratamentos térmicos e à caracterização de amostras de Ti C.P. Os resultados obtidos mostram que o modelo concebido é capaz de simular processos de recristalização e de crescimento de grãos. Observou-se a dependência da cinética de crescimento em relação à energia de ativação, temperatura e energia interfacial nos contornos. Por outro lado, concluiu-se que a recristalização do Ti C.P. laminado à temperatura ambiente pode ser investigada através de análises quantitativas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e de microdureza. Finalmente, informações obtidas da aplicação do modelo teórico exibem boa concordância com dados obtidos experimentalmente e com outros disponíveis na literatura.

Palavras-chave: titânio, autômato celular, crescimento de grãos, recristalização e microdureza.

Abstract

CONTIERI, Rodrigo, *Recrystallization and Grain Growth of the commercially pure Titanium: Computational Simulation and Experimental Analyses*, Campinas, University of Campinas, Department of Materials Engineering, 2008. 104 p. Thesis (Mestrado)

Application of annealing heat treatments to strain hardened metallic materials may give rise to recuperation, recrystallization and grain growth phenomena. This heat treatment leads to microstructure transformation and hence, changes in physical and mechanical properties. The aim of this work is to determine parameters of recrystallization and grain growth processes of commercially pure titanium (C.P. Ti) by means of the development and application of a theoretical model based on Cellular Automata algorithm as well as on experiments. This model considers the decrease in the interfacial energy at grain boundaries every time step as the process driving force. In addition, it takes into account the influence of potential barrier. To validate theoretical results as well as to obtain essential information for the simulation, experiments related to rolling, heat treatments and characterization of C.P. Ti samples were carried out. The results obtained show the developed model is able to simulate recrystallization and grain growth processes. It was observed the growth kinetic depends on activation energy, temperature and interfacial energy at the boundaries. Also, it was concluded that recrystallization of the room temperature rolled C.P. Ti may be investigated by using results of differential scanning calorimetry and microhardness. Finally, information obtained by using the theoretical model well agrees with data experimentally obtained and with other available in literature.

Key-words: titanium, cellular automata, grain growth, recrystallization and microhardness.

Índice

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS.....	XV
NOMENCLATURA	XVI
INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações Iniciais.....	1
1.2. Objetivos.....	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Aspectos Fundamentais da Metalurgia Física do Titânio	5
2.2 Recozimento de Metais Encruados	7
2.3 Recuperação	9
2.4 Recristalização	9
2.5 Cinética de Recristalização.....	12
2.6 Crescimento de Grãos.....	15
2.7 O Autômato Celular	22
MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 Metodologia Experimental	29

3.2	Metodologia Computacional	39
RESULTADOS E DISCUSSÕES		46
4.1	Resultados Experimentais	46
4.2.	Resultados Computacionais	61
CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS		96
5.1.	Conclusões.....	96
5.2.	Sugestões para Trabalhos Futuros	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		99

Lista de Figuras

Figura 2.1: influência dos elementos de liga no diagrama de fases de ligas de titânio...	6
Figura 2.2: fração volumétrica recristalizada como função do tempo de tratamento térmico para o alumínio deformado a frio (gottstein, 2004).....	14
Figura 2.3: esquema de uma estrutura de grãos bidimensional (a) e a condição de equilíbrio mecânico num vértice (b).....	16
Figura 2.4: variação da energia livre de um átomo durante um salto através do contorno	18
Figura 2.5: dependência temporal da distribuição de tamanho de grãos para o crescimento normal (a) e para o crescimento anormal (b).	22
Figura 2.6: definição de vizinhanças conforme von neumann (a) e moore (b).....	24
Figura 3.1: fluxograma das etapas desenvolvidas no procedimento experimental	31
Figura 3.3: forno de tratamento térmico (a) vista frontal; (b) vista lateral.	33
Figura 3.4: resultado final da laminação.....	34
Figura 3.5: equipamento utilizado para análises de dsc (sta 409c marca netzsch)	36
Figura 3.6: ilustração dos principais itens encontrados no termograma de dsc.....	38
Figura 3.7: fluxograma representativo da regra de transição para crescimento de grão.	44
Figura 3.8: representação gráfica de uma matriz e sua dimensionalização.....	45
Figura 4.1: microestrutura de amostra de titânio no estado bruto de solidificação obtida em forno a arco voltaico com atmosfera controlada de argônio.....	47
Figura 4.2: microestrutura de amostra de titânio homogeneizada a 1000°C por 24 horas em forno resistivo com atmosfera controlada.....	47

Figura 4.3: microestrutura lamelar de amostra de titânio com 86% de redução laminada a frio. A seta indica a direção de laminação.....	48
Figura 4.4: micrografia de amostra recozida a 450°C: (a) por 15 minutos e (b) por 240 minutos. A seta indica à direção de laminação e o retângulo a região recuperada.	50
Figura 4.5: micrografia de amostras recozidas a 600°C (a) e 750°C (b) por 15 minutos. A seta indica a direção de laminação.	51
Figura 4.6: micrografia de amostra recozida a 600°C por 60 minutos. A seta indica à direção de laminação.	52
Figura 4.7: (a) termograma completo de dsc para taxa de 15°C/min. (b) termogramas de dsc para as amostras deformadas obtidos pelo aquecimento contínuo para taxas de aquecimento de 5, 15 e 25°C/minuto.	53
Figura 4.8: pico exotérmico associado com a recristalização (curva 1) e ausência de reação (curva 2).	54
Figura 4.9: curva linearizada para cálculos das energias.....	55
Figura 4.10: fração recristalizada em função da temperatura para as 3 taxas de aquecimento.....	56
Figura 4.11: curvas de amaciamento isotérmico das amostras de titânio com 86% de redução para diferentes temperaturas de recozimento.....	57
Figura 4.12: curva resultante da equação de arrhenius referente ao gráfico da figura 4.11	58
Figura 4.13: evolução do diâmetro médio dos grãos em função do logaritmo do tempo.	59
Figura 4.14: micrografia de amostra recozida a 675°C	60
Figura 4.15: estruturas de grãos obtidas em cas igual 500 para: i) $q_{\text{máx}} = 2$, ii) $q_{\text{máx}} = 4$, iii) $q_{\text{máx}} = 256$ e iv) $q_{\text{máx}} = 40000$	62
Figura 4.16: área média dos grãos, em número de células, em função do tempo de simulação para diversos valores do número máximo de orientações	63
Figura 4.17: efeito da temperatura sobre a cinética do crescimento de grãos.....	63
Figura 4.18: distribuição do tamanho médio dos grãos no decorrer do tempo	64
Figura 4.19: distribuição normalizada do tamanho médio dos grãos no decorrer do tempo	65

Figura 4.20: evolução temporal da estrutura de grãos na temperatura de 1000k, com 256 orientações iniciais distintas	66
Figura 4.21: evolução do diâmetro médio dos grãos em função do logaritmo do tempo.	67
Figura 4.22: evolução do tamanho médio dos grãos em função das energias de contorno e de ativação ($t=1000$ k, $q_{\text{máx}}=256$).	68
Figura 4.23: células nucleadas pelo caso n-1 para diferentes porcentagens de nucleação no instante inicial.....	69
Figura 4.24: influência da densidade de núcleos a cada passo no tempo para o caso de nucleação a uma taxa constante.....	70
Figura 4.25: influência do número de núcleos na cinética de recristalização para o caso de nucleação por saturação de sítios.....	71
Figura 4.26: influência do número de núcleos a cada passo no tempo na cinética de recristalização para o caso de nucleação a uma taxa constante	71
Figura 4.27: influência da energia de ativação na cinética de recristalização para o caso de nucleação por saturação de sítios.....	72
Figura 4.28: influência da energia de ativação na cinética de recristalização para o caso de nucleação a uma taxa constante.....	73
Figura 4.29: influência da temperatura na cinética de recristalização para o caso de nucleação por saturação de sítios.....	74
Figura 4.30: influência da temperatura na cinética de recristalização para o caso de nucleação a uma taxa constante.....	74
Figura 4.31: influência da força motriz na cinética de recristalização para o caso de nucleação por saturação de sítios.....	75
Figura 4.32: influência da força motriz na cinética de recristalização para o caso de nucleação a uma taxa constante.....	76
Figura 4.33: recristalização a partir de uma microestrutura inicial gerada pelo modelo de crescimento de grão para o caso de nucleação nos contornos de grão por saturação de sítios.	77

Figura 4.34: recristalização a partir de uma microestrutura inicial gerada pelo modelo de crescimento de grão para o caso de nucleação nos contornos de grão por saturação de sítios.	78
Figura 4.35: gráfico da fração recristalizada devido a nucleação por saturação de sítios	81
Figura 4.36: “plot de avrami” do gráfico da fração recristalizada.....	81
Figura 4.37: microestruturas obtidas ao final da recristalização devido a nucleação por saturação de sítios.	82
Figura 4.38: gráfico da fração recristalizada para o caso de nucleação a uma taxa constante ($n-2$)	83
Figura 4.39: “curva de avrami” do gráfico da fração recristalizada (figura 4.37)	84
Figura 4.40: microestruturas obtidas ao final da recristalização devido a nucleação a uma taxa constante	85
Figura 4.39: evolução do diâmetro médio dos grãos em função do logaritmo do tempo para o caso da recristalização devido a nucleação por saturação de sítios.....	88
Figura 4.40: evolução do diâmetro médio dos grãos em função do logaritmo do tempo para o caso da recristalização devido à nucleação a $n-2$	89
Figura 4.41: evolução temporal da estrutura de grãos na temperatura de 873 k, para o caso de nucleação por saturação de sítios	90
Figura 4.42: evolução temporal da estrutura de grãos na temperatura de 948 k, para o caso de nucleação por saturação de sítios	91
Figura 4.43: evolução temporal da estrutura de grãos na temperatura de 1023 k, para o caso de nucleação por saturação de sítios	92
Figura 4.44: evolução temporal da estrutura de grãos na temperatura de 873 k, para o caso de nucleação a uma taxa constante	93
Figura 4.45: evolução temporal da estrutura de grãos na temperatura de 948 k, para o caso de nucleação a uma taxa constante	94
Figura 4.46: evolução temporal da estrutura de grãos na temperatura de 1023 k, para o caso de nucleação a uma taxa constante	95

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Grau de pureza e procedência do material de partida utilizado para a preparação das amostras. _____	30
Tabela 3.2: Seqüência de passes utilizada durante a laminação a frio _____	33
Tabela 4.1 - Tipos de microestruturas obtidas após deformação por laminação a frio e posterior recozimento (86% de redução). _____	49
Tabela 4.2 – Valores encontrados para as Energias de Recristalização _____	55
Tabela 4.3: Valores de microdureza encontrados nas amostras recozidas. _____	56
Tabela 4.4: Valores de diâmetro médio de grão para cada temperatura e tempo de tratamento térmico. _____	59
Tabela 4.5: Configuração da dimensionalização do modelo _____	79
Tabela 4.6: Parâmetros de entrada para simulação. _____	79
Tabela 4.7: Resultados obtidos devido ao experimento e simulações de recristalização. _____	84
Tabela 4.8: Resultados obtidos devido ao experimento e simulações de recristalização. _____	86
Tabela 4.9: Resultados obtidos devido às simulações de crescimento de grãos para o caso de nucleação por saturação de sítios. _____	87
Tabela 4.10: Resultados obtidos devido às simulações de crescimento de grãos para o caso de nucleação a uma taxa constante. _____	87

Nomenclatura

Letras Latinas

Ti c.p. – titânio comercialmente puro

HC – Estrutura cristalina hexagonal compacta

CCC – Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado

t – tempo (s)

G – $\tilde{}$ módulo de cisalhamento (Pa)

$\tilde{b}$ – módulo do vetor de Burgers (m)

$\tilde{P}$ – força motriz (10^7 J/m³)

$\tilde{m}$ – mobilidade da interface (m³/s.N)

v – velocidade da interface (m/s)

T_p – valor máximo da temperatura no pico referente a recristalização (K)

R – constante dos gases (J/mol.K)

Q – energia de ativação (J/mol)

G_o – máxima energia de contorno de grão (J/mol)

Letras Gregas

α – fase do tipo hexagonal compacta

β – fase do tipo cúbica de corpo centrado

ω – fase metaestável do tipo hexagonal compacta ou trigonal

α' – estrutura martensítica de arranjo hexagonal compacto

α'' – estrutura martensítica de arranjo ortorrômbico

ρ – densidade de discordâncias (m^{-2})

k – é a constante de Boltzmann (J/K)

θ – ângulo que expressa a diferença de orientação entre células

γ – energia de contorno (J/m^2)

δ – delta de Kronecker

Abreviações

AC – autômato celular

ASTM – American Standard Testing Materials

CAS – Cellular Automaton Step

DSC – Calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry*)

EBSD – Difração de Elétrons Retroespalhados (*Electron Backscattering Diffraction*)

LME/LNLS – Laboratório de Microscopia Eletrônica /Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

MC – Monte Carlo

MO – Microscopia óptica

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

USF – Universidade São Francisco

USP – Universidade de São Paulo

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Iniciais

O titânio e suas ligas apresentam grande relevância tecnológica, sendo utilizados nas indústrias química e aeroespacial graças a excelente resistência à corrosão (fabricação de reatores, válvulas e revestimentos anticorrosivos) e a elevada relação resistência-peso. Além disso, a boa biocompatibilidade do titânio e suas ligas é um requisito essencial para sua utilização em implantes cirúrgicos e ortopédicos (Donachie, 1985).

O uso do titânio e de suas ligas pode envolver processos de laminação a quente e a frio (Williams, 2003), que acabam por acarretar transformações microestruturais que envolvem fenômenos de nucleação e crescimento (recuperação, recristalização e crescimento de grãos). Tais fenômenos influenciam as propriedades físicas e mecânicas dos materiais confeccionados. Portanto, a fim de evitar problemas decorrentes destas transformações, é necessário um rigoroso controle microestrutural. Tal controle não é simples, pois durante o processamento é necessário lidar com uma grande quantidade de variáveis que devem ser entendidas e controladas ao mesmo instante. Modelos para simulação podem auxiliar no entendimento dos mecanismos envolvidos e das relações entre as variáveis que governam o processo, evitando por vezes o desperdício de tempo e de material em práticas de pesquisa e produção.

Grande parte dos processos e fenômenos naturais é modelada por meio de equações diferenciais parciais. Na maioria dos casos, as soluções possíveis para tais equações são obtidas apenas numericamente, onde a formulação diferencial é transformada, por exemplo, em uma formulação de diferenças finitas para ser resolvida computacionalmente através de um algoritmo apropriado. Uma alternativa para descrever a evolução espaço-temporal de sistemas complexos é a utilização de um modelo aplicado a um algoritmo de autômatos celulares.

Wolfram sintetiza as características fundamentais que definem um autômato celular (Wolfram, 1984). Basicamente, o autômato consiste em uma rede de células, também denominadas de sítios, arranjadas em uma, duas ou três dimensões, podendo apresentar formas geométricas variadas e onde cada célula possui um número finito de propriedades que as caracterizam e definem seu estado. O autômato celular evolui em passos discretos no tempo, de modo que em cada nível de tempo o valor das propriedades associadas a cada célula é atualizado de acordo com uma regra de transformação bem definida. A regra determina o novo valor da propriedade a ser atribuído para um determinado sítio, em termos de seu próprio valor anterior e dos valores anteriores das propriedades de sítios localizados em alguma vizinhança em torno dele. Tal regra de transformação, que pode ser de natureza determinística ou probabilística, é aplicada simultaneamente a todas as células da rede em cada nível no tempo. Com essas características, autômatos celulares fornecem um método discreto para simular diretamente a evolução de sistemas dinâmicos complexos que contém um grande número de componentes similares, baseados em interações locais de curto ou longo alcance entre seus elementos.

A utilização de autômatos celulares em ciência dos materiais é possível mediante a conversão das regras e propriedades gerais abstratas dos autômatos em regras e propriedades associadas ao material e ao fenômeno em questão, sendo tais determinadas pela aplicação de leis físicas ou resultados experimentais. As células na rede podem representar átomos, grupos de átomos, segmentos de discordâncias ou pequenas porções de material cristalino com certa orientação. Raabe destaca que a versatilidade da formulação pelos autômatos celulares na simulação de transições microestruturais, especialmente em recristalização, crescimento de grãos

e transformações de fase, se deve a sua flexibilidade em considerar diversas variáveis de estado e regras de transição (Raabe, 2002).

Quanto ao estudo da recristalização e crescimento de grãos em 1991, Hesselbarth e Göbel, sugeriram um modelo para simulação da cinética de recristalização baseado no algoritmo dos autômatos celulares e assim, a partir deles, em 1996, Liu et al. aliaram algumas características do método de Monte Carlo às idéias de Hesselbarth e Göbel, propondo um modelo para simular o crescimento de grãos. (Liu, 19996)

1.2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho consiste em determinar parâmetros característicos do processo de recristalização e crescimento de grãos do titânio comercialmente puro por meio do desenvolvimento de um modelo computacional pelo algoritmo autômatos celulares e da realização de experimentos. A possível correlação entre os dados experimentais e os resultados das simulações também é objeto de investigação. Dentro do contexto, os seguintes objetivos foram definidos:

- a. Avaliação do fenômeno de recristalização e crescimento de grãos de amostras de titânio puro laminadas a quente e a frio e submetidas a tratamentos térmicos de recozimento;
- b. Desenvolvimento de um código computacional baseado no método dos autômatos celulares que permita simular processos de recristalização e crescimento de grãos.
- c. Confronto entre resultados fornecidos pelas simulações numéricas com dados obtidos experimentalmente e ainda, com resultados encontrados na literatura, visando avaliar o modelo desenvolvido.

O trabalho é apresentado com a seguinte estrutura: o capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica sobre os principais aspectos metalúrgicos do titânio comercialmente puro, dos

processos de recuperação, recristalização e crescimento de grãos e também a revisão do algoritmo dos autômatos celulares; no capítulo 3 é apresentada a metodologia utilizada para o levantamento dos dados experimentais e os da metodologia computacional empregada no desenvolvimento do código; no capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões a respeito dos dados obtidos e suas correlações com a literatura; e finalmente, no capítulo 5, as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Aspectos Fundamentais da Metalurgia Física do Titânio

O titânio é o quarto elemento mais abundante dentre os metais estruturais, sendo superado em quantidade apenas pelo alumínio, ferro e magnésio. As principais fontes de obtenção do titânio são os minerais ilmenita (FeTiO_3) e o rutilo (TiO_2).

Os primeiros indícios da existência do titânio remontam ao ano de 1791 quando esse elemento foi descoberto pelo mineralogista e químico William Gregor, na Inglaterra a partir do minério ilmenita (FeTiO_3). Pouco mais tarde, em 1795, o óxido desse metal foi identificado pelo químico alemão Martin Klaproth, que o denominou de titânio (“Titans” da mitologia grega) (Williams, 2003; Atkins, 2001). A obtenção do titânio puro ocorreu apenas em 1910, a partir da redução do TiO_2 pela ação de cloro e carvão em alta temperatura, obtendo o TiCl_4 , que podia ser reduzido com a adição de sódio.

O titânio é um metal branco e brilhante, possui baixa densidade e boa ductilidade, não é magnético e possui boas propriedades térmicas. É resistente ao ataque da maioria dos ácidos minerais e cloretos, não é tóxico e possui alta biocompatibilidade. É considerado um importante elemento de liga em aços, no entanto devido a sua alta reatividade possui um alto custo de extração. O titânio puro exibe transformação alotrópica, passando da estrutura cristalina hexagonal compacta

(HC) para a estrutura cúbica de face centrada (CCC) à temperatura de transformação (β -transus) de 882,5 °C. A fase de baixa temperatura é denominada de fase α , a de alta temperatura é a fase β . A manipulação dessa transformação alotrópica é de fundamental importância na concepção das ligas de titânio. Dependendo da forma que os elementos de liga influenciam a temperatura de transformação alotrópica, tais elementos são classificados como α -estabilizadores, β -estabilizadores ou neutros (figura 2.1). O elemento substitucional Al e os intersticiais O, N e C são conhecidos por aumentarem a temperatura β -transus. Ganham destaque neste grupo o Al por ter elevada solubilidade, tanto na fase α , como na fase β e o O, que é utilizado para aumentar a resistência mecânica do titânio. Os elementos β -estabilizadores permitem diminuir a temperatura β -transus e podem ser subdivididos, dependendo do diagrama de fase binário, em β -isomorfos, englobando os elementos Mo, Nb, Ta e V ou β -eutetóide, como Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, os quais propiciam a formação de compostos intermetálicos com o titânio. Elementos como o Zr e o Sn são designados como neutros por apresentarem pouca ou nenhuma influência na temperatura β -transus (Leyens, 2003) e possuem alta solubilidade em ambas as fases.

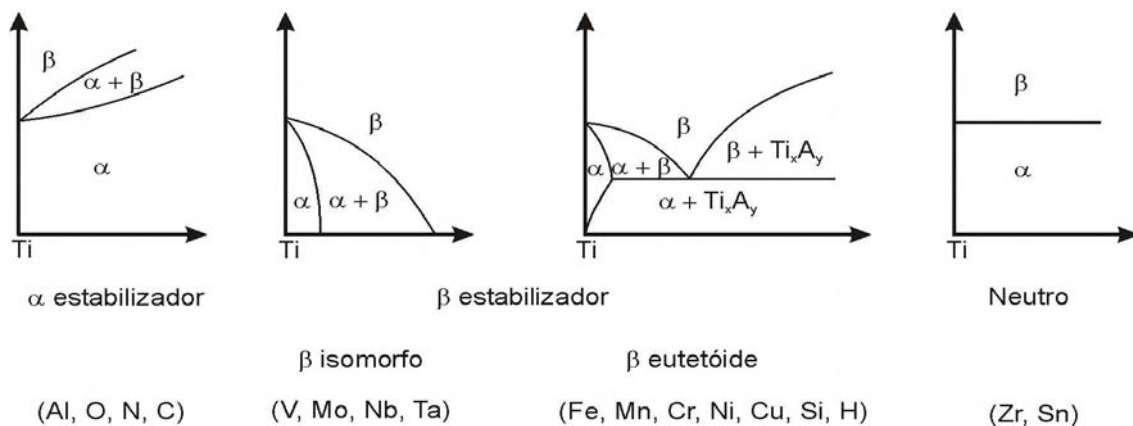


Figura 2.1: Influência dos elementos de liga no diagrama de fases de ligas de titânio (Williams, 2003).

Transformações do tipo cúbica→hexagonal, de natureza martensítica, ocorrem não somente em aços e ligas com efeito de memória de forma, mas também em elementos puros como o titânio e o zircônio (Christian, 2002; Aoki, 2001).

Reações martensíticas são possíveis apenas no estado sólido. Elas não envolvem difusão e a composição da fase produto é necessariamente a mesma da fase original. Essas reações ocorrem em velocidades muitas elevadas (Christian, 2002). Atribui-se a causa dessas transformações à diferença de energia livre entre as estruturas constituintes envolvidas no processo, tornando as transformações de fase de caráter essencialmente cristalográfico. Essas transformações apresentam como principais características a não-dependência do tempo e a forte dependência da temperatura (Christian, 2002; Reed-Hill, 1982; Pacheco, 2003).

O estudo das transformações de fase no titânio puro requer técnicas *in situ*, pois não é possível obter a fase β à temperatura ambiente, visto que ela não pode ser retida por resfriamento brusco. EBSD (*Electron Backscattering Diffraction*) *in situ* é uma técnica relevante para o estudo dessa transformação (Seward, 2004).

Geralmente, dois tipos de fase α , α primária e α secundária ou β transformada, estão presentes na transformação $\beta \rightarrow \alpha$. A fase α primária está presente durante prévia deformação a quente (Boyer, 1995). A fase α secundária ou β transformada é formada diretamente da fase β (Donachie, 1989), pode ocorrer no resfriamento a partir de temperaturas acima da temperatura de transição de β (882°C), ou dentro do campo de fase $\alpha + \beta$, ou por envelhecimento de β . Os termos serrilhado, acicular, em forma de plaquetas e Widmanstätten podem ser usados para descrever a estrutura β transformada (Boyer, 1995).

2.2 Recozimento de Metais Encruados

A deformação plástica de uma amostra de material metálico policristalino em baixas temperaturas em relação a sua temperatura de fusão, conhecida por deformação a frio, produz variações microestruturais e de propriedades no mesmo, tais como: mudanças na forma dos grãos, endurecimento, aumento na densidade de discordâncias, modificações na resistência à corrosão e nas condutividades elétrica e térmica. A razão para as referidas variações é que, apesar da maior parte da energia envolvida no processo de deformação ser dissipada sob a forma de calor, parcela considerável da energia é armazenada no material, sendo denominada energia de deformação. O mecanismo básico que produz as deformações nos metais consiste na geração e movimento de

discordâncias que favorecem o deslizamento relativo entre os planos atômicos. A energia de deformação está associada com a presença de zonas de tração, compressão e cisalhamento em torno das discordâncias recém geradas.

As propriedades e a estrutura original podem ser restabelecidas pela realização de um apropriado tratamento térmico do material em temperaturas elevadas devido à ocorrência dos fenômenos de recuperação e recristalização, que podem ser seguidos do crescimento de grãos e nos quais se dá a eliminação parcial ou total da energia armazenada durante a deformação. Como, devido à energia de deformação, o material deformado encontra-se em um estado de energia mais elevado em relação ao seu estado anterior à deformação, sua condição de equilíbrio é metaestável e torna-se possível a transição para um estado mais estável em condições termodinâmicas favoráveis, envolvendo certa energia de ativação.

A recuperação envolve fenômenos associados com o rearranjo e aniquilação de discordâncias, enquanto que a recristalização se refere à reconstrução da estrutura de grãos, em condições termodinâmicas favoráveis, que se processa pela geração e movimentação de contornos de grão de alto ângulo que concorrem e removem a microestrutura deformada. Se tais processos ocorrem durante a deformação, utiliza-se a denominação recristalização (ou recuperação) dinâmica. Os termos recristalização (ou recuperação) estática são empregados quando os processos se dão subsequentemente à deformação a frio, durante o tratamento térmico do material. Na recristalização estática observa-se inicialmente a geração de pequenos novos grãos que crescem à custa da microestrutura deformada até se tocarem e, eventualmente, substituem completamente a estrutura deformada. Esse processo, caracterizado por nucleação e crescimento de núcleos é chamado de recristalização primária. Se o tratamento térmico prosseguir após a recristalização primária se completar, o tamanho dos grãos usualmente irá aumentar em um fenômeno denominado crescimento de grãos.

2.3 Recuperação

Na ausência de tensões externamente aplicadas durante o estágio chamado de recuperação, a energia de deformação diminui em virtude do movimento e rearranjo de discordâncias, resultantes do aumento da difusão atômica com o aumento da temperatura.

Na recuperação, há alguma redução no número de discordâncias e são produzidas novas configurações de discordâncias que reduzem a energia de deformação. Propriedades físicas do material como as condutividades elétrica e térmica são restauradas nesse processo em níveis próximos aos observados antes da deformação a frio.

Um exemplo da produção de novas configurações de discordâncias que diminuem a energia de deformação ocorre no fenômeno da poligonização, observada principalmente em cristais que tenham sofrido flexão. O processo de poligonização consiste no alinhamento vertical das discordâncias de modo que os campos de tensão de tração e compressão cancelem-se parcialmente, diminuindo assim a energia do cristal. Durante tais reagrupamentos de discordâncias formam-se paredes poligonais que se constituem em contornos de grão de pequeno ângulo, também chamados de subcontornos. Estes separam regiões com diferença de orientação inferior a 10° . As regiões entre um subcontorno e outro são os subgrãos, que se situam no interior dos grãos originais. Com o decorrer do tempo de tratamento térmico, há a combinação de dois ou mais subcontornos, gerando eventualmente contornos de grão de alto ângulo, em um processo de coalescimento. (Humphreys, 2004)

2.4 Recristalização

A recristalização consiste na formação de um novo conjunto de grãos equiaxiais não deformados que apresentam baixa densidade de discordâncias e que são característicos da condição anterior à deformação. A força motriz para produzir essa nova estrutura de grãos é a diferença na energia interna do material em seus estados deformado e não deformado, resultante da eliminação de discordâncias. Os novos grãos originam-se como pequenos núcleos que crescem

até que eles substituam completamente a matriz deformada original. Os sítios preferenciais para o surgimento dos novos grãos localizam-se em regiões do material com maior densidade de energia livre, como nos contornos de grão (Humphreys, 2004).

Pode-se considerar que, em geral, a recristalização tem início com a poligonização e o coalescimento de subcontornos, originando os subgrãos que se constituem em núcleos a partir dos quais os grãos recristalizados irão crescer, com orientação cristalográfica distinta dos grãos iniciais deformados. A taxa (ou velocidade) de recristalização depende da taxa de nucleação, dada em número de núcleos formados por unidade de volume por unidade de tempo e da taxa de crescimento, que pode ser avaliada pela variação no diâmetro médio do grão por unidade de tempo.

A extensão do processo de recristalização é função do tempo e da temperatura de tratamento térmico. A fração de material recristalizado aumenta em função do tempo. Costuma-se definir uma temperatura de recristalização como sendo a temperatura na qual o material se recristaliza completamente em um intervalo de tempo especificado, geralmente 1 hora. Tal definição é razoável, uma vez que a recristalização é um processo termicamente ativado e portanto, fortemente dependente da temperatura por um fator do tipo $\exp(-Q/RT)$. Assim sendo, pequenas variações na temperatura provocam grandes variações no tempo de recristalização e, reciprocamente, definir o tempo de recristalização em 0,5 h, 1 h ou 2 h produz pequenas variações na temperatura de recristalização.

De acordo com Callister (Callister, 2002), tipicamente a temperatura de recristalização se encontra entre um terço e metade da temperatura absoluta de fusão do material. Os fatores principais que a influenciam são a quantidade de deformação a frio a que o material fora submetido e a pureza do mesmo. Resultados experimentais mostram que quanto maior a deformação sofrida pelo material mais rápida é a recristalização, fazendo com que a temperatura de recristalização diminua e se aproxime de um valor limite para níveis de deformações mais elevados. A recristalização ocorre mais rapidamente em metais puros do que em ligas, sendo que

a razão provável para isso reside no fato de que os átomos de soluto dificultam o deslocamento dos contornos de grãos recristalizados.

Ao contrário dos detalhes atomísticos da recristalização, suas razões energéticas são bem entendidas. Basicamente, haverá sempre uma força motriz sobre um contorno de grão se a energia de Gibbs do cristal for reduzida pelo movimento do contorno. Se um elemento de área “dA” de um contorno de grão se deslocar por uma distância infinitesimal “dx”, a variação da energia de Gibbs será:

$$dE_G = -pdAdx = -pdV \Rightarrow p = -\frac{dE_G}{dV} \quad (2.1)$$

onde “dV” é o volume varrido pelo movimento do contorno e “p” é a força motriz cuja unidade pode ser expressa em J/m³ ou N/m² e que também pode ser interpretada como uma pressão sobre o contorno. (Gottstein, 2004)

A força motriz para a recristalização primária é a energia armazenada nas discordâncias. A energia por unidade de comprimento para uma discordância é dada por:

$$E_d = \frac{1}{2}Gb^2 \quad (2.2)$$

na qual “G” é o módulo de cisalhamento e “b” é o módulo do vetor de Burgers. Para uma densidade de discordâncias “p”, a força motriz para recristalização primária, desprezando-se a densidade de discordâncias remanescentes, é escrita como:

$$p = \rho E_d = \frac{1}{2}\rho Gb^2 \quad (2.3)$$

para $\rho = 10^{16} \text{ m}^{-2}$, $G = 5.10^4 \text{ MPa}$ e $b = 2.10^{-10} \text{ m}$, a força motriz resulta em $p = 10 \text{ MPa}$ (10^7 J/m^3), aproximadamente igual a 2 cal/cm^3 (Gottstein, 2004).

2.5 Cinética de Recristalização

A cinética da recristalização primária é determinada pela ativação térmica dos mecanismos de nucleação e crescimento de núcleos, que controlam o progresso da recristalização com o decorrer do tempo de tratamento térmico. A descrição quantitativa da cinética de recristalização é geralmente baseada no modelo de Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov (teoria JMAK) (Gottstein, 2004)., que resulta em uma equação do tipo:

$$X(t) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{t_R} \right)^n \right] \quad (2.4)$$

onde X é a fração volumétrica recristalizada, “ t ” é o tempo de tratamento térmico, “ n ” é denominado expoente de Avrami e “ t_R ” é um tempo característico de recristalização.

A relação 2.4 é conhecida como equação JMAK e considera a distribuição aleatória de sítios de nucleação através de toda a microestrutura (nucleação homogênea) e que os núcleos formados crescem a uma taxa constante até o contato e consecutiva interferência com outros núcleos em crescimento (*impingement*).

Intuitivamente, o tempo de recristalização está associado com o tempo necessário para que a recristalização se complete. De acordo com a equação 2.4, isso só aconteceria em um tempo infinitamente longo. Em termos práticos, é mais razoável definir o tempo de recristalização como o tempo necessário para se atingir uma determinada fração volumétrica recristalizada. Mais conveniente matematicamente é definir o tempo característico de recristalização como aquele para o qual $X(t_R) = 1 - (1/e) = 0,63$. Em princípio se poderia utilizar, por exemplo, $X = 0,99$ para

definir o tempo de recristalização, mas para valores de X próximos a 100% desvios com relação à equação 2.4 são usualmente observados, conforme indica Gottstein (Gottstein, 2004).

Sob certas condições, o tempo de recristalização, a fração volumétrica recristalizada e o expoente de Avrami podem ser deduzidos desde que a taxa de nucleação “I” definida pelo número de núcleos gerados por unidade de tempo por unidade de volume e a velocidade de crescimento dos núcleos “v” sejam conhecidas. Dois mecanismos básicos de nucleação costumam ser considerados. Um deles é a nucleação por saturação de sítios, na qual todos os núcleos são formados no instante inicial ($t = 0$), crescendo a partir de então dentro do material deformado a uma taxa “v” e assumindo a forma esférica (crescimento isotrópico) até que ocorra o contato entre núcleos em crescimento. A relação obtida nesse caso é dada pela equação 2.5:

$$X(t) = 1 - \exp \left[-\frac{4}{3} \pi N v^3 t^3 \right] \quad (2.5)$$

na qual “N” denota o número de núcleos formados por unidade de volume no instante inicial. O expoente de Avrami previsto para nucleação por saturação de sítios em uma análise tridimensional seria então igual a 3, enquanto que para duas dimensões o valor previsto seria 2.

O outro mecanismo básico consiste em considerar a nucleação a uma taxa constante “I” ao longo do tempo. Assumindo novamente o crescimento isotrópico de grãos até o *impingement*, a fração volumétrica recristalizada nesse caso pode ser escrita como:

$$X(t) = 1 - \exp \left[-\frac{\pi}{3} I v^3 t^4 \right] \quad (2.6)$$

e o tempo característico de recristalização seria dado por: $t_R = \left(\frac{\pi}{3} I v^3 \right)^{-1/4}$. O expoente de

Avrami previsto para nucleação a uma taxa constante em uma análise em três dimensões seria igual a 4 e para o caso bidimensional seria igual a 3.

A figura 2.2 mostra o comportamento da fração volumétrica recristalizada em função do tempo de tratamento térmico, obtida experimentalmente para o alumínio deformado a frio.

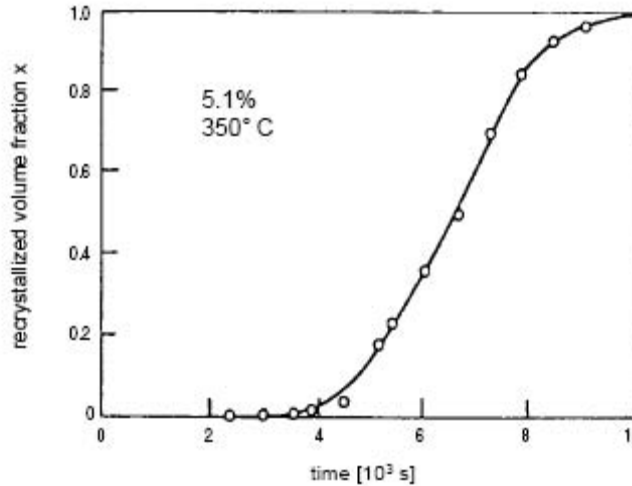


Figura 2.2: Fração volumétrica recristalizada como função do tempo de tratamento térmico para o alumínio deformado a frio (Gottstein, 2004).

A determinação experimental do expoente de Avrami e do tempo característico de recristalização é realizada a partir da equação 2.4, que pode ser escrita como:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-X} \right) \right] = \ln A + n \ln t \quad (2.7)$$

onde “A” é uma constante relacionada ao tempo característico de recristalização.

Medidas da fração recristalizada em função do tempo de tratamento permitem construir o gráfico da equação 2.7, cujo coeficiente angular é igual a “n”. Tal procedimento é denominado “curva de Avrami”.

Obviamente, os valores obtidos com a utilização de tais modelos são aproximados, uma vez que em microestruturas reais os grãos recristalizados em crescimento se tocarão, não podendo mais crescer livremente. Também, a nucleação geralmente não ocorre de forma homogênea pelo

volume do material. Esses desvios com relação à situação idealizada são notáveis em curvas de Avrami. Por exemplo, para uma taxa de nucleação constante, espera-se que a curva de Avrami resulte em uma reta com inclinação $n = 4$. Em contrapartida, para vários materiais de engenharia os resultados experimentais indicam $n \cong 2$. Isso significa que ou “v” ou “I” ou ambos não são constantes. Gottstein ressalta que a taxa de nucleação tende a se alterar com o decorrer do tempo de tratamento térmico, diminuindo sua intensidade a partir de certo intervalo de tempo.

Tanto a mobilidade dos contornos de grão quanto a taxa de nucleação refletem processos que são termicamente ativados. Em termos das respectivas energias de ativação “ Q_v ” e “ Q_n ”, pode-se escrever:

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{Q_v}{RT}\right) \quad \text{e} \quad I = I_0 \exp\left(-\frac{Q_n}{RT}\right) \quad (2.8)$$

nas quais os fatores pré-exponenciais são independentes da temperatura.

Considerando as equações 2.6 e 2.8, nota-se que o tempo de recristalização decresce exponencialmente com o aumento da temperatura, sendo o tamanho dos grãos recristalizados determinado pela relação entre as taxas de nucleação e crescimento. Elevados níveis de deformação da estrutura inicial aumentam “v” e “I”, principalmente “I”, diminuindo o tempo de recristalização e o tamanho médio dos grãos recristalizados.

2.6 Crescimento de Grãos

Segundo Gottstein, uma microestrutura policristalina consiste em um arranjo de grãos tridimensionais cuja morfologia pode ser descrita por poliedros em contato por suas faces, lados e vértices (Gottstein, 2004). A forma dos grãos resulta dos seguintes requisitos básicos: preenchimento completo do espaço na amostra material e equilíbrio mecânico das tensões superficiais nas junções de lados e vértices de grãos distintos. O tratamento matemático desse problema tridimensional é difícil, mas os processos físicos fundamentais podem ser descritos em

um modelo bidimensional. Em uma estrutura bidimensional, os contornos estão em equilíbrio estável somente se os grãos possuem 6 vértices, pois nessa situação todos os contornos são retos e todos os ângulos de contato nas junções são tais que garantem o equilíbrio mecânico da estrutura.

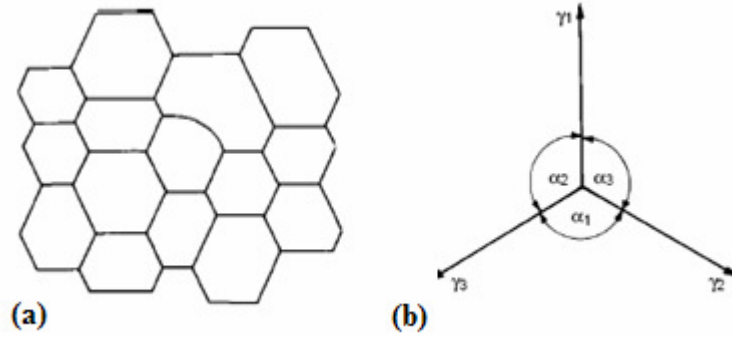


Figura 2.3: Esquema de uma estrutura de grãos bidimensional (a) e a condição de equilíbrio mecânico num vértice (b) (Gottstein, 2004).

Desprezando-se termos de torques referentes à anisotropia, o equilíbrio dos ângulos de contato devido às tensões superficiais dos contornos de grão nas junções é dado por:

$$\frac{\gamma_1}{\sin \alpha_1} = \frac{\gamma_2}{\sin \alpha_2} = \frac{\gamma_3}{\sin \alpha_3} \quad (2.9)$$

Em materiais monofásicos, a tensão superficial nos contornos de grão é praticamente a mesma para todos os contornos, de modo que os ângulos de contato são próximos de 120° . Em materiais polifásicos podem ocorrer grandes desvios em relação ao ângulo de 120° devido às diferentes tensões superficiais nas interfaces entre os grãos. Se em uma microestrutura um grão tem um número de lados diferente de 6, então o equilíbrio de forças nas junções, dado pela equação 2.9, pode ser alcançado somente se pelo menos um contorno de grão é curvo. Sobre um contorno curvo, atua uma força motriz para movê-lo em direção ao seu centro de curvatura a fim de minimizar a área do contorno de grão. Se o contorno de grão é deslocado, ocorre uma perturbação nos ângulos de equilíbrio nas junções. Para tentar se restabelecer o equilíbrio, outros contornos de grão nas junções devem se reajustar por migração, que novamente causa uma curvatura de contorno de grão, novos deslocamentos de contornos e assim, sucessivamente, de

modo que uma situação de equilíbrio estável nunca será restabelecida. Essa é uma descrição geométrica do processo, em uma escala espacial das dimensões do tamanho de grão.

Se o movimento de uma interface é analisado em nível atômico, o mecanismo pode ser considerado como o movimento de átomos se difundindo através de uma superfície limítrofe entre uma determinada estrutura de rede organizada e uma outra rede distinta. Conforme Thiessen e Richardson (Thiessen, 2006), o processo consiste na geração de sítios de rede no grão ou fase em crescimento com o desaparecimento associado de sítios de rede no grão ou fase que diminui. Na perspectiva desse mecanismo, a velocidade “v” da interface é função da distância de salto e da frequência de saltos atômicos, sendo escrita como:

$$v = d(\Gamma_+ - \Gamma_-) \quad (2.10)$$

Sendo que “d” é a distância de um salto (da ordem de um diâmetro atômico), Γ_+ é a frequência de salto de átomos para dentro do grão em crescimento e Γ_- é a frequência de salto de átomos para fora do grão. Tais frequências de salto são distintas se a energia livre de Gibbs não é a mesma em ambos os lados da interface. A força motriz “p” para o crescimento de um grão com menor energia livre de Gibbs é a diferença na energia livre por unidade de volume. A energia livre liberada por um átomo se movendo através de uma interface para um grão com menor energia é então pV_A , onde V_A é o volume atômico. De acordo com Geiger (Geiger, 2001), a probabilidade de um átomo saltar do grão 1 para o grão 2 é:

$$P_+ = \exp(-\Delta G_A / kT) \quad (2.11)$$

onde “k” é a constante de Boltzmann, “T” é a temperatura absoluta e “ ΔG_A ” é a altura da barreira de potencial entre os grãos. A probabilidade de que o átomo realize o salto inverso é expressa como:

$$P_- = \exp(-(\Delta G_A + pV_A) / kT) \quad (2.12)$$

A probabilidade de que ocorra a transição do átomo do grão 1 para o grão 2 é dada por:

$$P_+ - P_- = [1 - \exp(-pV_A / kT)] \exp(-\Delta G_A / kT) \quad (2.13)$$

A figura 2.4 mostra a variação da energia livre dos átomos durante um salto através do contorno.

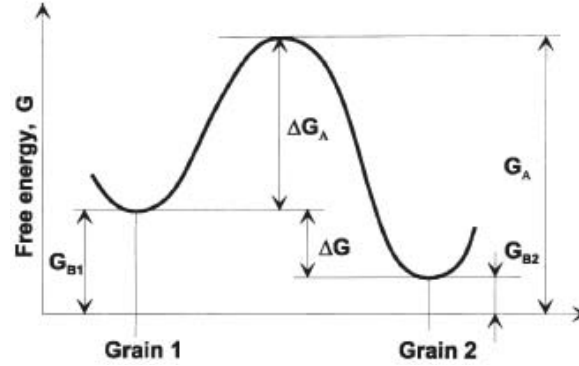


Figura 2.4: Variação da energia livre de um átomo durante um salto através do contorno (Geiger, 2001).

Devido as pequenas forças motrizes em temperaturas típicas dos processos de tratamentos térmicos, em geral se considera válida a aproximação $pV_A \ll kT$, o que permite escrever (Geiger, 2001):

$$1 - \exp(-pV_A / kT) \cong pV_A / kT \quad (2.14)$$

Admitindo-se $V_A \cong d^3$ e que as frequências dos saltos atômicos são baseadas na vibração característica da rede (frequência de Debye ν_D), a velocidade da interface é dada por (Gottstein, 2004):

$$v = \frac{cd^4\nu_D}{kT} \exp(-\Delta G_A / kT) p \Rightarrow v = mp \quad (2.15)$$

onde “c” é a concentração de vacâncias no contorno de grão, uma vez que somente saltos para um sítio vazio são possíveis. O coeficiente “m” é definido como a mobilidade da interface, de modo que:

$$m = m_o \exp(-\Delta G_A / kT) \quad \text{com} \quad m_o = \frac{cd^4 v_D}{kT} \quad (2.16)$$

A equação 2.15 estabelece que a velocidade de migração da interface entre os grãos é diretamente proporcional à força motriz que produz tal movimento. Em princípio, a força motriz pode englobar contribuições referentes às diferenças de energia livre nos volumes dos grãos (bulk) e referente à energia interfacial dos contornos propriamente ditos. Porém, fornecida suficiente energia térmica ao sistema, o crescimento de grão pode ocorrer mesmo na ausência de diferenças de energia livre nos volumes dos grãos, de tal modo que, nesse caso, a única contribuição para a força motriz seria devido à energia interfacial: somente a energia interfacial pode ser utilizada no movimento da interface, objetivando o alcance de uma configuração mais próxima ao equilíbrio, diminuindo a energia livre do sistema. Termodinamicamente, um sistema com grãos menores tem mais energia livre que um sistema com as mesmas dimensões, porém com grãos maiores. Tal fato se justifica devido a uma maior quantidade de energia interfacial por unidade de volume associada à estrutura com maior número de grãos. Em termos da energia interfacial, a força motriz para o crescimento de grão pela migração da interface é dada por:

$$p = \gamma\kappa \quad (2.17)$$

onde “ κ ” é a curvatura local da interface e “ γ ” denota a energia interfacial por unidade de área (tensão superficial) na interface.

A energia interfacial no contorno de grão pode ser relacionada com a diferença de orientação entre os grãos por meio da equação de Read e Schokley normalizada (Geiger, 2001):

$$\gamma = \gamma_m \frac{\theta}{\theta_m} \left(1 - \ln \frac{\theta}{\theta_m} \right) \quad (2.18)$$

onde γ_m e θ_m são a energia de contorno e a diferença de orientação quando o contorno torna-se de alto ângulo, ou seja, θ_m é o ângulo que expressa a diferença de orientação que resulta em uma máxima energia de contorno γ_m . Holm (Holm, 2001) coloca que, experimentalmente, os valores observados para θ_m residem no intervalo entre 10° e 30° , enquanto que Humphreys (Humphreys, 1997) adota $\theta_m = 15^\circ$ no desenvolvimento de seu modelo para descrição dos processos de recristalização e crescimento de grão.

Do ponto de vista metalúrgico, crescimento normal de grãos foi definido por Haessner (Haessner, 1992) como o aumento uniforme no tamanho médio dos grãos que ocorre durante o tratamento térmico de um agregado policristalino após a recristalização primária se completar. O aumento do tamanho médio de grãos durante um tratamento isotérmico pode ser modelado a partir das seguintes hipóteses: o raio de curvatura médio “R” de um contorno de grão é proporcional ao tamanho “D” do grão e a razão de migração média do contorno de grão (velocidade média da interface) “v” é proporcional à variação temporal do tamanho de grão “dD/dt”. Pelas equações 2.15 e 2.17, obtém-se:

$$\frac{dD}{dt} = mK_1 \frac{\gamma}{D} \Rightarrow D^2 - D_0^2 = K_2 t \quad (2.19)$$

K_1 e K_2 são constantes e D_0 é o tamanho de grão no instante $t = 0$, ou seja, imediatamente após o término da recristalização primária. Como geralmente $D_0 \ll D$, a equação 2.19 pode ser simplificada como (Gottstein, 2004):

$$D \cong Kt^n \quad \text{com } n = 0,5 \quad (2.20)$$

Gottstein (Gottstein, 2004) sugere que o expoente “n” com valor igual a 0,5 só se verifica experimentalmente para metais de alta pureza e em tratamento térmico a uma temperatura próxima de sua temperatura de fusão. Para metais de pureza comercial, valores típicos de “n” encontram-se entre 0,2 e 0,3. A equação 2.20 é empregada na descrição da cinética de crescimento de grãos experimentalmente, medindo-se o tamanho médio de grão em função do tempo de tratamento para cada temperatura específica e encontrando-se o correspondente valor de “n”.

Supondo que o diâmetro médio é proporcional à área média dos grãos é possível afirmar que $A = fD^2$, sendo “f” um fator de forma e a seguinte relação pode ser deduzida a partir da equação 2.19:

$$A = A_0 + K_3 t \quad (2.21)$$

É possível também a ocorrência do crescimento rápido de apenas alguns grãos durante o tratamento térmico, enquanto que os demais crescem muito lentamente ou até mesmo nem chegam a crescer. Tal processo é denominado crescimento descontínuo ou anormal de grãos, sendo algumas vezes empregado o termo recristalização secundária para designá-lo. Durante o crescimento de grão, não somente o tamanho médio de grão aumenta, mas a distribuição de tamanhos de grãos como um todo também aumenta. A figura 2.5 ilustra a dependência da distribuição de tamanhos de grão com o tempo para os crescimentos normal e anormal.

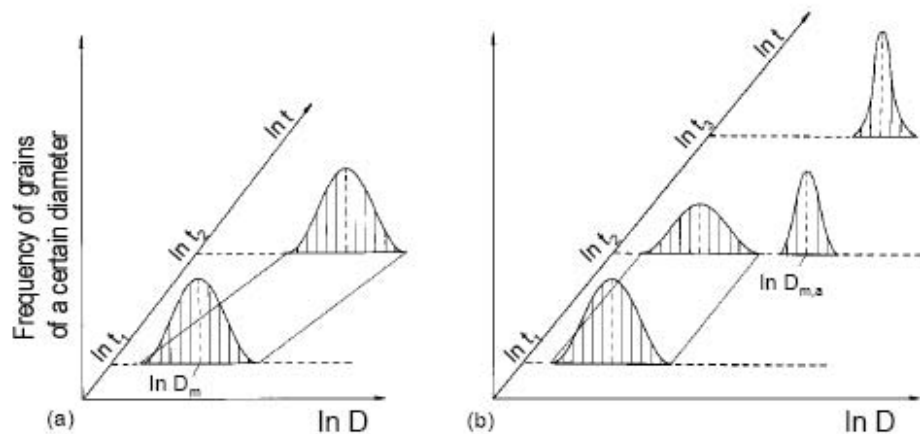


Figura 2.5: Dependência temporal da distribuição de tamanho de grãos para o crescimento normal (a) e para o crescimento anormal (b) (Gottstein, 2004).

No crescimento normal, a distribuição é auto-similar, indicando que o tamanho médio de grão é deslocado para valores maiores, mas a altura do máximo e o desvio padrão da distribuição não se alteram. No crescimento anormal, a distribuição não é auto-similar. Enquanto a recristalização secundária não se completa, desenvolve-se uma distribuição bimodal, na qual um modo se relaciona com os grãos crescendo lentamente e o outro com os poucos grãos que crescem rapidamente. Com o decorrer do processo, o modo referente aos grãos que crescem lentamente tende a desaparecer e seu tamanho médio de grão não varia. Ao contrário, a distribuição dos poucos grãos crescendo de modo anormal varia significativamente através do aumento do respectivo tamanho médio e da frequência máxima com o tempo de tratamento até que a recristalização secundária termine.

2.7 O Autômato Celular

2.7.1 O Algoritmo dos Autômatos Celulares

Processos e fenômenos naturais são geralmente modelados matematicamente por meio de equações diferenciais parciais que governam a evolução contínua no espaço e no tempo das grandezas relevantes que descrevem o sistema em estudo. Na maioria dos casos, as soluções possíveis para tais equações são obtidas apenas numericamente, onde a formulação diferencial é transformada, por exemplo, em uma formulação de diferenças finitas para ser implementada computacionalmente utilizando-se um algoritmo apropriado. Um modelo via autômatos celulares não necessita ser adaptado a um algoritmo numérico, pois os mesmos já se constituem essencialmente como um algoritmo capaz de descrever a evolução espaço-temporal de sistemas complexos, mediante a aplicação de um conjunto de regras de transição que alteram os atributos de cada célula do autômato em função dos atributos das células vizinhas.

Um autômato celular consiste em uma rede de células, também denominadas sítios, arranjadas em uma, duas ou três dimensões e podendo apresentar formas geométricas variadas,

como por exemplo: formas quadrangulares, retangulares, hexagonais ou cúbicas. Cada célula possui um número finito de atributos ou propriedades que as caracterizam. Os atributos de uma célula definem seu estado. O autômato celular evolui em passos discretos no tempo, de modo que em cada nível de tempo, o valor das propriedades associadas a cada célula é atualizado de acordo com uma regra de transformação definida. A regra determina o novo valor da propriedade a ser atribuído para um determinado sítio, em termos de seu próprio valor anterior e dos valores anteriores das propriedades de sítios localizados em alguma vizinhança em torno dele. Tal regra de transformação, que pode ser de natureza determinística ou probabilística, é aplicada simultaneamente a todas as células da rede em cada nível no tempo.

De acordo com Wolfram (Wolfram, 1984), os autômatos celulares apresentam cinco características fundamentais que os definem:

- 1) Consistem de um conjunto discreto de sítios;
- 2) Evoluem em passos discretos no tempo;
- 3) Cada sítio assume valores referentes a determinado atributo ou propriedade, a partir de um conjunto finito de valores possíveis;
- 4) Os atributos de cada célula evoluem conforme as mesmas regras e
- 5) As regras de transição dos atributos de uma célula dependem da definição de uma vizinhança de células em torno dela.

Com essas características, autômatos celulares fornecem um método discreto para simular diretamente a evolução de sistemas dinâmicos complexos que contém um grande número de componentes similares, baseados em interações locais de curto ou longo alcance entre seus elementos.

Existem diversas possibilidades para a definição da vizinhança de determinada célula. As definições de von Neumann e de Moore, ilustradas na figura 2.6 para uma rede bidimensional de células quadradas, estão entre as mais utilizadas no desenvolvimento de modelos baseados em autômatos celulares.

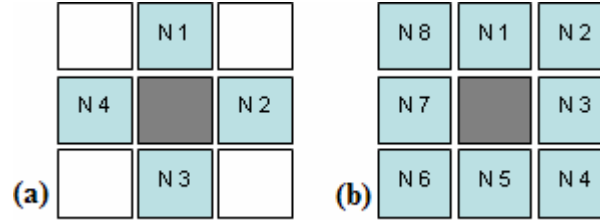


Figura 2.6: Definição de vizinhanças conforme von Neumann (a) e Moore (b).

Em um autômato celular bidimensional, o valor de uma variável de estado $\zeta_{x,y}$ em um sítio arbitrário da rede no instante $t + \Delta t$, empregando-se a definição de vizinhança de von Neumann, pode ser expresso como:

$$\zeta_{x,y}^{t+\Delta t} = f(\zeta_{x-1,y}^t, \zeta_{x,y-1}^t, \zeta_{x,y}^t, \zeta_{x+1,y}^t, \zeta_{x,y+1}^t) \quad (2.22)$$

onde “f” representa a regra de transformação que determina a evolução do sítio (x,y) com o decorrer do tempo e que depende das características do sistema de interesse.

Autômatos celulares (AC) foram introduzidos primeiramente por von Neumann para simulação de máquinas de Turing auto-reprodutoras e dinâmica populacional (Raabe, 2002). Segundo Wolfram, a natureza discreta dos AC permite estabelecer uma direta analogia com computadores digitais. Um AC poderia processar um grande número de *bits* em paralelo. Tal capacidade de processamento paralelo, além de crucial na arquitetura de novas gerações de computadores, é encontrada em muitos sistemas naturais. De acordo com Toffoli, os AC possibilitam a elaboração de modelos úteis para diversas investigações em física, química, biologia, matemática e computação, sendo uma alternativa à formulação de fenômenos físicos por equações diferenciais parciais (Toffoli, 1984).

Para praticamente qualquer configuração inicial de células e seus respectivos estados, os AC são frequentemente classificados em quatro classes fundamentais, de acordo com a configuração alcançada após um número suficiente de passos no tempo (Ilachinski, 2001). AC de classe 1 evoluem, após um número finito de níveis de tempo, para um estado final homogêneo e único a partir do qual eles não mais evoluem. AC de classe 2 originam padrões periódicos que podem se repetir em curtos intervalos de tempo. AC de classe 3 produzem padrões caóticos aperiódicos. O aumento do tamanho da vizinhança e do número de possíveis estados para as células, aumenta a probabilidade do AC resultar em um AC de classe 3 para uma regra de transformação arbitrariamente escolhida. AC de classe 4 resultam em estruturas propagantes, periódicas e estáveis que podem persistir por um intervalo de tempo indefinidamente longo. Em alguns AC de classe 4, um pequeno conjunto de figuras periódicas estáveis pode surgir, como observado no “jogo da vida” de John Conway (Raabe, 2002).

Além dos autômatos celulares existem outros métodos que fazem parte do âmbito da ciência dos materiais, que no tocante a recristalização e crescimento de grãos destacam-se o método de Monte Carlo (MC), que existe desde o século XIX, onde a principal aplicação era a simulação da difusão de nêutrons (Blikstein, 1999). A principal diferença com o método AC está na aleatoriedade, através de uma infinidade de testes aleatórios ele avalia quais estão de acordo ou não com as condições do problema. No entanto, tal método é carente quanto à realidade física quando comparado com AC, pois acaba sendo mais matemático do que físico (He, 2006).

2.7.2 Aplicação dos Autômatos Celulares em Ciência dos Materiais

A utilização de autômatos celulares em ciência dos materiais é possível mediante a conversão das regras e propriedades gerais abstratas dos autômatos em regras e propriedades associadas ao material e ao fenômeno em questão, sendo tais regras determinadas pela aplicação de leis físicas ou resultados experimentalmente comprovados. As células na rede podem representar átomos, *clusters* de átomos, segmentos de discordâncias ou pequenas porções de material cristalino com certa orientação. Raabe destaca que a versatilidade da formulação pelos AC na simulação de transições microestruturais, especialmente em recristalização, crescimento

de grãos e transformações de fase, se deve a sua flexibilidade em considerar uma grande variedade de variáveis de estado e regras de transição (Raabe, 2002). Por exemplo, em simulações de recristalização e crescimento de grãos pelos AC, a influência de energias e mobilidades de contornos de grão, forças motrizes e orientações cristalográficas preferenciais podem ser diretamente implementadas para se obter a cinética, textura e microestrutura resultantes em escalas realistas de tempo e espaço, permitindo comparações com dados experimentais e previsões quantitativas.

Deve ser enfatizado que em tais simulações as dimensões espaciais e o intervalo de tempo empregado não estão intrinsecamente calibrados por um comprimento físico característico ou uma escala de tempo. Isso significa que a simulação por AC de um sistema contínuo requer a definição de unidades elementares e regras de transição que reflitam adequadamente o comportamento do sistema no nível desejado, conforme destaca Raabe. Se algumas das regras de transição se referem aos fenômenos que ocorrem em diferentes escalas de tempo reais, é essencial encontrar uma adequada escala de tempo comum para o sistema inteiro. A necessidade de ajuste das possíveis diferentes escalas de tempo entre as diversas regras de transição torna-se particularmente importante na simulação de sistemas não lineares. Durante a simulação, pode ser útil refinar a escala de acordo com a cinética do fenômeno e a resolução espacial.

Hesselbarth e Göbel (Hesselbarth, 1991) introduziram um modelo para simulação da cinética de recristalização baseado no algoritmo dos autômatos celulares. A partir de uma estrutura inicial uniforme com todas as células no estado “não recristalizado”, os referidos autores impuseram uma taxa de nucleação ao sistema, de modo que algumas células aleatoriamente escolhidas tinham seu estado convertido para “recristalizado”, caracterizando-se como um núcleo da nova fase formada. Tais núcleos cresciam por meio da transição de seus vizinhos para o estado “recristalizado”, de acordo com regras específicas. Analisando o efeito de diferentes definições de vizinhanças, os autores mostraram que o modelo reproduz a cinética de transformação em concordância com a teoria de Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov (teoria JMAK) (Gottstein, 2004), com a curva da fração transformada em função do tempo apresentando um comportamento sigmoidal para cada temperatura, na descrição do processo de recristalização homogênea. Desvios

com relação à teoria JMAK foram obtidos com diferentes regras de transição para crescimento dos núcleos, simulando condições de recristalização heterogênea.

Apesar do sucesso do modelo de Hesselbarth e Göbel (Hesselbarth, 1991) em reproduzir o comportamento previsto pela teoria JMAK, a cinética de recristalização não estava calibrada ao tempo real do processo, bem como nenhuma escala espacial havia sido atribuída à microestrutura formada. Davies (Davies, 1997) modificou as regras de transição entre células vizinhas, utilizando modelos de crescimento relacionados com uma escala de tempo realística. Modelos de recristalização dinâmica usando autômatos celulares foram propostos por Goetz e Seetharaman (Goetz, 1998) e Ding e Guo (Ding, 2001) para simular a evolução microestrutural e o comportamento plástico de materiais durante o processamento termomecânico no qual ocorre a recristalização dinâmica.

Rappaz e Gandin (Rappaz, 1993), baseados em um algoritmo bidimensional de autômatos celulares, propuseram um modelo para simulação da formação da estrutura de grãos em processos de solidificação. O modelo incluiu os mecanismos de nucleação heterogênea, tanto na interface do líquido com as paredes do molde como no interior do metal líquido e de crescimento de grãos dendríticos em direções preferenciais. A transição colunar-equiaxial e a superposição de grãos equiaxiais foram simuladas em concordância com os efeitos da concentração da liga e taxas de resfriamento sobre a microestrutura resultante observados experimentalmente. Nastac e Stefanescu (Nastac, 1997) englobaram efeitos de microsegregação de soluto e super-resfriamento em seu modelo estocástico de simulação da formação microestrutural durante a solidificação empregando autômatos celulares. Zhu e Hong (Zhu, 2002) desenvolveram um modelo de autômatos celulares para simular o crescimento eutético, mais especificamente a formação de morfologias lamelares em condições de solidificação direcional. Efeitos da velocidade de crescimento sobre a fração volumétrica e consequentemente sobre o espaçamento lamelar entre as fases de natureza eutética foram observados em domínios bidimensionais.

Em simulações de crescimento de grãos, Geiger et al (Geiger, 2001) desenvolveram um modelo AC que engloba a determinação de uma barreira de energia para transição celular

dependente da energia dos contornos de grão, que por sua vez depende da diferença de orientação entre os grãos adjacentes. He e seus colaboradores estudaram a morfologia e a cinética do crescimento de grãos em duas e três dimensões (He, 2006) por simulação computacional com um modelo de autômatos celulares baseados no princípio da menor energia. Através de um balanço entre a energia termodinâmica do sistema e a energia associada aos contornos de grão, o algoritmo por eles desenvolvido promove a transição de uma célula do autômato de modo a reduzir a energia do sistema. Raghavan e Sahay (Raghavan, 2007) propuseram um modelo de autômatos celulares que utiliza uma estimativa da curvatura do contorno de grão na avaliação da força motriz que governa o processo de crescimento de grãos.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Este capítulo descreve materiais e métodos empregados no presente trabalho. Para facilitar a apresentação, as informações foram divididas em duas partes principais, sendo a primeira referente aos materiais e métodos experimentais e a segunda a metodologia computacional.

3.1 Metodologia Experimental

A metodologia experimental envolveu a preparação de amostras de titânio de pureza comercial de grau II (Tabela 3.1) por refusão em forno a arco voltaico, processamentos termomecânicos, caracterização microestrutural e mecânica. As etapas desenvolvidas no procedimento experimental estão apresentadas no fluxograma da figura 3.1.

3.1.1 Preparação do Material de Partida

A primeira etapa do processo envolveu o corte do material de partida, ou seja, o titânio de grau de pureza e procedência indicados na tabela 3.1, em pedaços suficientemente pequenos para a acomodação no interior do cadinho do forno a arco.

Tabela 3.1: Grau de pureza e procedência do material de partida utilizado para a preparação das amostras.

Elemento	Grau de Pureza (%)	Procedência
Titânio	99,81	Titânio Brasil Ltda

Na sequência, o material passou por processo de decapagem para remoção de óxidos superficiais que, se não removidos, alterariam a qualidade do produto fundido, interferindo nos resultados. A solução de decapagem para titânio é composta de água destilada (H_2O), ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO_3) na proporção (1:1:1) em volume. Visando a padronização do processo de laminação, os produtos foram pesados visando obter lingotes de 80 g.

O forno de fusão a arco utilizado na preparação das ligas (figura 3.2) opera sob atmosfera controlada e é composto de três partes: sistema de vácuo e de injeção de gás inerte, que permite o controle da atmosfera na câmara de fusão; fonte de corrente contínua, que possibilita a abertura do arco responsável pela fusão e finalmente, a câmara de fusão, composta por parede dupla de aço inoxidável e cadinho de cobre por onde circula água para refrigeração. Antes de iniciar a fusão das amostras, a câmara era previamente limpa com acetona para a total eliminação de impurezas. O processo de purga iniciava-se pelo acionamento da bomba de vácuo por um período de 15 minutos. Após tal período, argônio (grau 5.0 analítico, White Martins) era inserido até atingir a pressão de 1.000 bar. Este procedimento foi repetido por três vezes consecutivas para garantir que a atmosfera residual no interior do forno se tornasse inerte (somente Argônio).

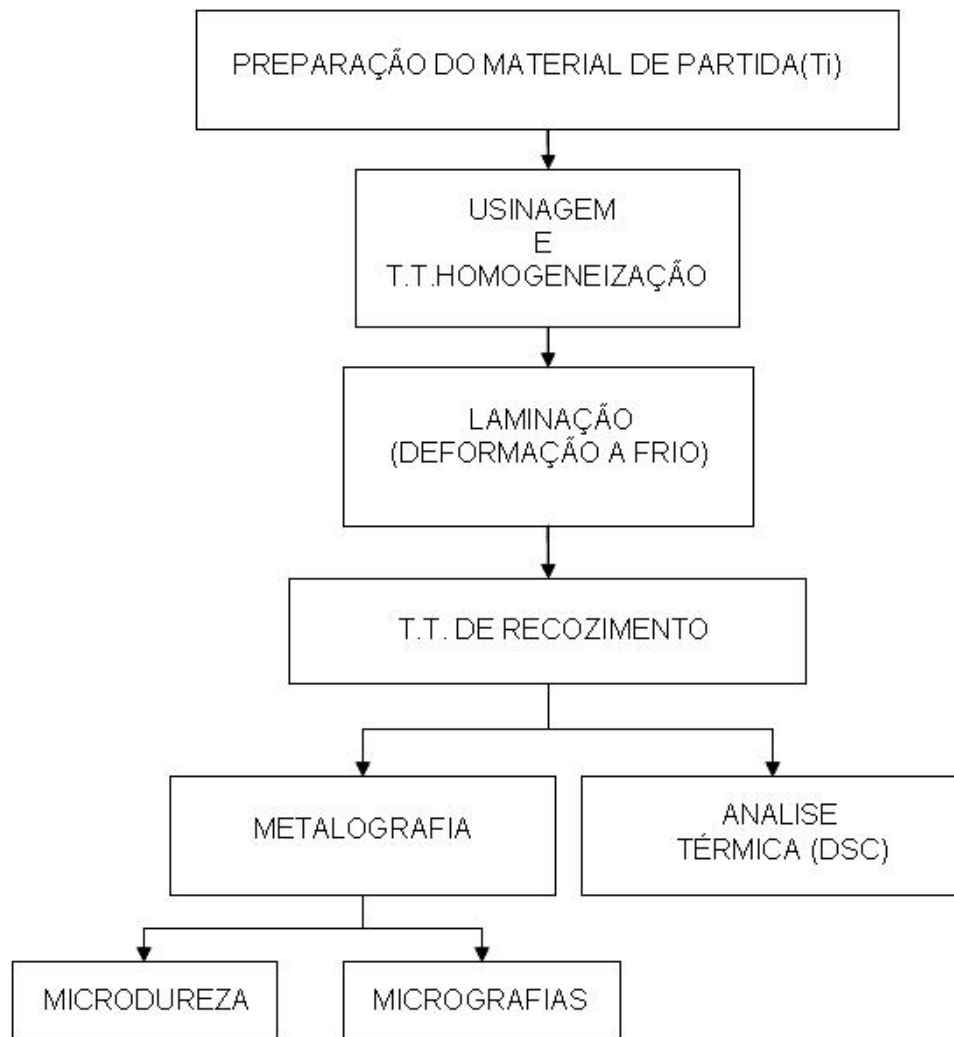


Figura 3.1: Fluxograma das Etapas desenvolvidas no Procedimento Experimental

A geração de arco voltaico junto ao cadinho de fusão é obtida por meio de eletrodo de tungstênio não consumível. A abertura do arco é realizada por intermédio de uma fonte de rádio-freqüência que ioniza o gás, permitindo o fluxo de elétrons entre o eletrodo e amostra. Um fole e um sistema de rolamentos permitem que o plasma gerado seja dirigido a toda extensão do cadinho, possibilitando a fusão homogênea da amostra. Ao término dessa fusão, o lingote é girado dentro do cadinho e repete-se o processo, de forma que a região que estava em contato com o cadinho possa ser fundida. Tal procedimento é repetido por cinco vezes, o que leva a completa homogeneização do lingote do ponto de vista macroscópico, assegurando, portanto que não existem regiões não fundidas.

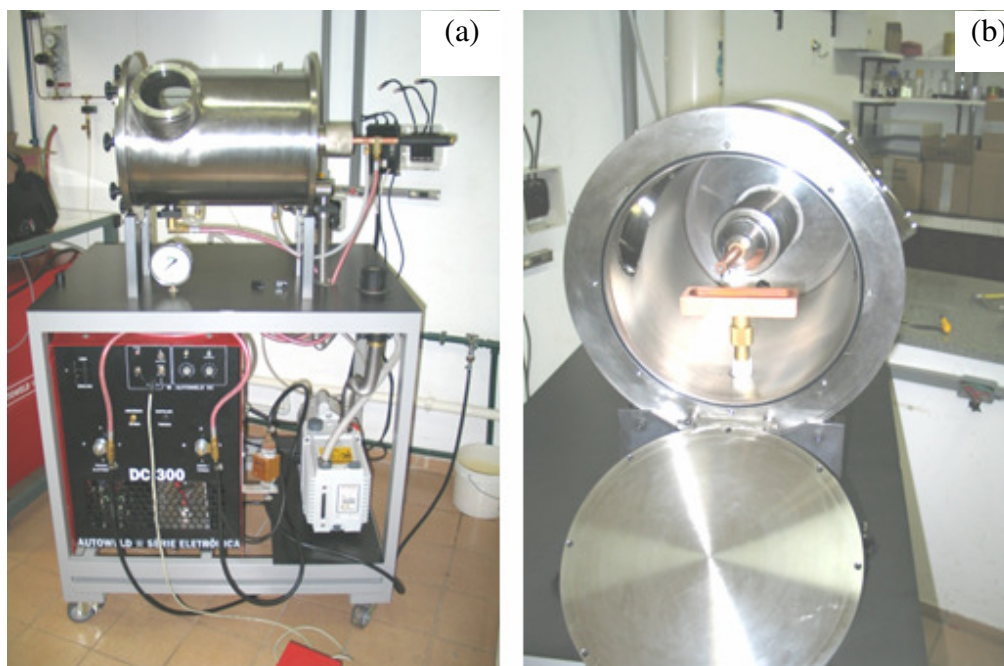


Figura 3.2: Forno de fusão a arco: (a) vista frontal; (b) vista do interior do equipamento.

3.1.2 Usinagem e Tratamento Térmico de Homogeneização.

Após a preparação dos lingotes no forno a arco voltaico, pelo fato dos lingotes terem a forma irregular devido ao processo de solidificação no cadinho, os mesmos foram usinados visando a padronização de suas dimensões para a etapa de laminação. Após tal etapa, as amostras foram submetidas a tratamento térmico de homogeneização em forno de aquecimento resistivo (figura 3.3) por 24 horas a temperatura de 1.000°C com resfriamento em forno.

O procedimento foi realizado para que os efeitos do processo de usinagem não influenciassem no decorrer do trabalho. Além disso, devido ao fato microestrutura do lingote ser heterogênea (mistura de grãos grandes e pequenos) devido ao sistema de resfriamento do cadinho de cobre, tal tratamento foi importante, pois devido à temperatura e ao tempo elevados os grãos cresceram e na média, a microestrutura tornou-se homogênea ou seja, todos grandes.

O forno de tratamento térmico é composto por um tubo de quartzo envolvido por resistência elétrica e isolado termicamente por manta cerâmica. O controle de temperatura é feito eletronicamente por sistema realimentado com o auxílio de um termopar tipo K, o que permite

atingir temperaturas de até 1.100°C. Tal equipamento conta ainda com sistema de vácuo e de injeção de gás inerte para controle da atmosfera.

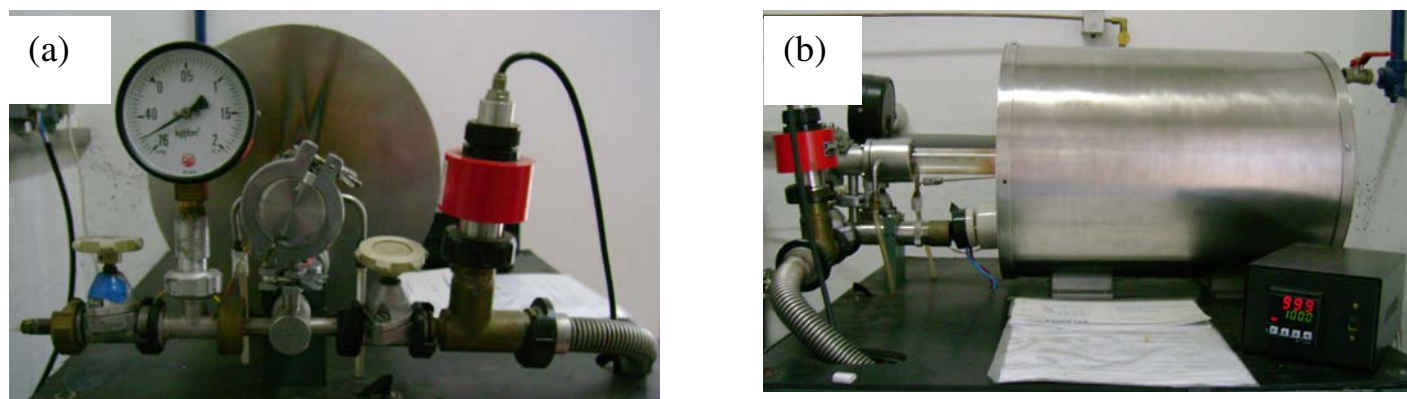


Figura 3.3: Forno de tratamento térmico (a) vista frontal; (b) vista lateral.

3.1.3 Laminação (Deformação a Frio)

As amostras foram processadas por meio de laminação a frio. A seqüência de passes utilizada durante a laminação a frio é mostrada na tabela 3.2, na qual são fornecidas, para cada passe, as espessuras inicial e final, a redução em espessura (RE).

Tabela 3.2: Seqüência de passes utilizada durante a laminação a frio

Seqüência	Espessura Inicial (mm)	Espessura Final (mm)	RE (%)
1	14	13	7
2	13	12	14
3	12	11	21
4	11	10	29
5	10	9	36
6	9	8	43
7	8	7	50
8	7	6	57
9	6	5	64
10	5	4	71
11	4	3	79
12	3	2	86

3.1.4 Tratamento Térmico de Recozimento (T.T. Recozimento)

Após a laminação, as chapas (figura 3.4) foram cortadas transversalmente à direção de laminação, obtendo-se assim amostras de dimensões (2x2x4) mm para o tratamento térmico de recozimento.



Figura 3.4: Resultado final da Laminação.

Todas as amostras submetidas aos tratamentos térmicos de recozimento foram encapsuladas em ampolas de quartzo evacuadas internamente. Esse procedimento foi adotado para evitar a contaminação por oxigênio e também por facilitar o processo de colocação e retirada das amostras do forno.

Os tratamentos térmicos foram realizados nas temperaturas de 450°C, 600°C, 675°C e 750°C durante intervalos de tempo de 1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 60, 120, 240 minutos.

3.1.5 Metalografia

A preparação metalográfica foi realizada com base na norma ASTM E3 (2001). As amostras foram seccionadas por meio de disco diamantado na cortadeira Buehler Isomet 2000 e embutidas em resina de poliéster a fim de facilitar o processo de lixamento e polimento. As amostras foram lixadas seguindo-se a seqüência de lixas de carboneto de silício com granulometria 360, 600, 800 e 1200. Em seguida, foram enxaguadas em água e detergente e lavadas em banho de ultrassom Brasonic 220 por 10 segundos para retirada de impurezas retidas durante o lixamento. Na seqüência, as amostras foram polidas. A suspensão de polimento utilizada foi a seguinte: 260 mL de sílica helicoidal (OP-S), 40 mL de H₂O₂, 1 mL de HNO₃ e 0,5 mL de HF. O pano utilizado foi do tipo OP-Chem (Struers).

A revelação da microestrutura foi obtida por ataque químico, constituído de solução aquosa contendo 6 mL de HNO₃, 3 mL de HF e 91 mL de H₂O (Kroll). A análise da microestrutura foi

efetivada em microscópio óptico (MO), modelo Olympus BX60M. Tal microscópio conta com câmera digital para aquisição de imagens (Evolution LC Color).

Para a realização das medidas de tamanho de grão nas amostras de titânio utilizou-se micrografias obtidas junto ao MO. Foram obtidas em média oito micrografias de cada amostra em vários campos e o método utilizado foi o do intercepto linear ASTM E112 (1996). Para a utilização deste método é necessário que os contornos de grão estejam bem definidos.

3.1.6 Análise Térmica (Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC)

Transformações termicamente ativadas no estado sólido podem ser estudadas através de experimentos não isotérmicos, realizados a uma taxa de aquecimento constante, como é o caso de investigações por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Uma energia de ativação média para a transformação pode ser determinada a partir de resultados experimentais de DSC pela utilização de métodos de isoconversão, que serão apresentados na seção seguinte.

A técnica de DSC envolve a determinação de fluxos de calor entre a amostra a ser analisada e outra de referência, ambas submetidas à mesma variação de temperatura (Flammershein, 1996). Assim, amostras de titânio deformado a frio foram ensaiadas em equipamento STA 409C, marca Netzsch (figura 3.5). Os parâmetros operacionais utilizados compreenderam dois ciclos de aquecimento/resfriamento até a temperatura máxima de 1000°C, em atmosfera de argônio e taxas de aquecimento/resfriamento de 5°C/min, 15°C/min e 25°C/min. Nesses experimentos, foram empregadas amostras com massa de aproximadamente 150 mg enquanto que a referência era o cadinho vazio, que no presente estudo eram de platina. Devido ao fato do titânio apresentar alta reatividade com o oxigênio as amostras foram envolvidas em um filme de Tântalo, para que esse atuasse como armadilha para o oxigênio preservando, portanto, a interface amostra cadinho.



Figura 3.5: Equipamento utilizado para análises de DSC (STA 409C marca Netzsch)

3.1.7 Métodos de Isoconversão para Obtenção da Energia de Ativação

Os métodos de isoconversão consistem basicamente na fixação de um observável, no caso o pico referente à transformação de recristalização e em sua medida para um certo número de razões de aquecimento. Através de modelos desenvolvidos e encontrados na literatura pode-se quantificar a energia de ativação para a recristalização. Os modelos utilizados foram os propostos por: Kissinger (Kissinger, 1957) (equação 3.1), Boswell (Boswell, 1980) (equação 3.2), Ozawa (Ozawa, 2002) (equação 3.3) e Starink (Starink, 1996) (equação 3.4).

$$\ln \frac{\alpha}{T_p^2} = -\frac{E_a}{RT_p} + C \quad (3.1)$$

$$\ln \frac{\alpha}{T_p} = -\frac{E_a}{RT_p} + C \quad (3.2)$$

$$\ln \alpha = -\frac{E_a}{RT_p} + C \quad (3.3)$$

$$\ln \frac{\alpha}{T_p^{1,8}} = -a \frac{E_a}{RT_p} + C \quad \text{com} \quad a = 1,0070 - 1,2 \cdot 10^{-5} E_a \quad (3.4)$$

Nas equações apresentadas, α é a taxa de aquecimento, R é a constante dos gases (8.314 Jmol⁻¹K⁻¹) e T_p é o valor máximo da temperatura no pico referente a recristalização. Detalhes são apresentados na figura 3.6.

Através de cada uma das equações apresentadas é possível obter uma reta cuja inclinação (coeficiente angular) corresponde à energia de ativação para a recristalização (Benchabane, 2008).

Ainda, utilizando os picos obtidos de cada termograma, encontra-se a fração recristalizada para cada taxa de aquecimento. O procedimento consiste em determinar as temperaturas T_i e T_f , que correspondem às temperaturas inicial e final da recristalização. A fração recristalizada a uma dada temperatura T é dada por:

$$X = \frac{A_T}{A} \quad (3.5)$$

onde A é a área total do pico exotérmico entre T_i e T_f e A_T é a área entre T_i e T .

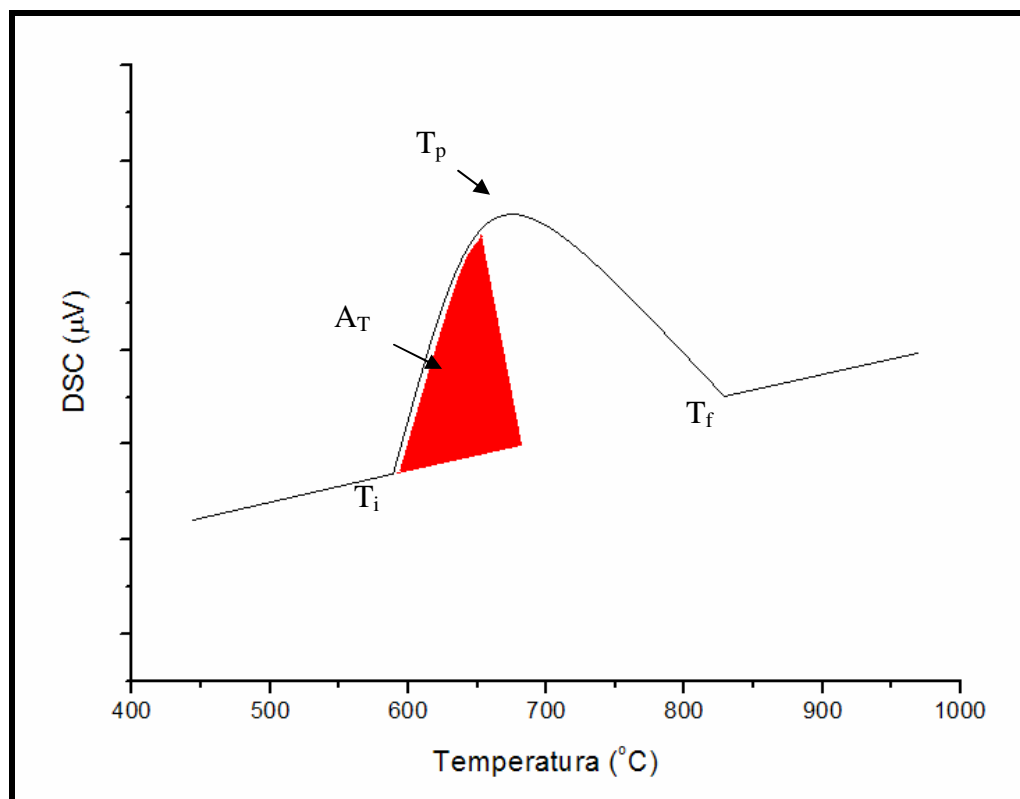


Figura 3.6: Ilustração dos principais itens encontrados no termograma de DSC.

3.1.8 Ensaio de Dureza Vickers

O ensaio de dureza Vickers foi realizado ao longo de todas as etapas do tratamento térmico de recozimento. Foi utilizado um equipamento da marca Buehler, modelo 2100. Esse equipamento conta com um penetrador de diamante de geometria piramidal, de base quadrada com ângulo de 136° entre as faces opostas. O penetrador é acoplado a um microscópio óptico, que permite a medida das diagonais da impressão resultantes do ensaio. Cada medida é resultado de 10 impressões utilizando carga de 300 gf aplicada por um período de 15 segundos.

3.1.9 Determinação da Densidade de Discordâncias e da Força Motriz para a Recristalização

Para o cálculo da densidade de discordâncias (ρ) contidas no material são utilizadas as medidas de microdureza feitas nas amostras tanto deformadas como recozidas (Stüwe, 2002).

Essas medidas de microdureza são transformadas de kgf/mm^2 para GPa. Pela equação 3.6 é possível calcular os valores de ρ das amostras.

$$\rho = \left(\frac{1}{3(AGb)} (H - H_i) \right)^2 \quad (3.6)$$

onde A é uma constante ($\approx 0,4$), G é o módulo de cisalhamento do material, b é o módulo do vetor de Burgers, H é a dureza do material após a deformação e H_i é a dureza inicial do material (amostra homogeneizada).

Para o titânio comercialmente puro o valor para o módulo de cisalhamento encontrado foi de 4,50 GPa (Callister, 2002). Pela ordem de grandeza, o vetor de Burgers b utilizado nos cálculos corresponde ao encontrado para o níquel puro, igual a $2,49 \times 10^{-10}$ m (Frost, 1982). Para o material na condição inicial (H_i) a dureza Vickers correspondente é 170,8 (1,708 GPa). A dureza do material após a deformação (H) é 2,630 GPa.

Calculado o valor da densidade de discordâncias, pode-se encontrar o valor da força motriz para a recristalização. Para tal, utilizamos a equação 2.3 descrita no capítulo 2. Maiores detalhes serão apresentados no capítulo 4.

3.2 Metodologia Computacional

O código, apresentado no anexo, foi desenvolvido com a linguagem de programação Fortran 90/95 (Ellis, 1994) através do software FORTRAN POWER STATION 4.0 e o editor gráfico Surfer versão 6.01 da Golden Software para geração de figuras (microestruturas), instalados em um computador INTEL PENTIUM IV de 1GB de memória RAM e disco rígido de 80GB.

3.2.1 Estrutura do Código

Para implementar computacionalmente o modelo para a recristalização e crescimento de grãos baseado no algoritmo de autômatos celulares foi utilizada uma matriz bidimensional com 300x300 células, ou seja, o modelo trabalha com o número de 90.000 células. A cada célula da rede foram atribuídas variáveis inteiras que as caracterizam.

No autômato celular desenvolvido, empregou-se a definição de vizinhança de Moore, na qual o estado de cada célula depende do estado das oito células vizinhas mais próximas e condições de contorno periódicas foram adotadas nas fronteiras do domínio.

O código foi estruturado em três blocos principais. O primeiro representado pela nucleação, ou seja, a parte do código responsável em atribuir células livres de defeitos. O segundo bloco sendo a recristalização, onde os núcleos instalados no primeiro bloco podem crescer sobre a matriz deformada e como terceiro, o bloco relativo ao crescimento de grão, que permite que os grãos recristalizados possam crescer de forma a minimizar a energia do sistema.

3.2.2 Regras de Transição e Aspectos referentes a cada Simulação

3.2.2.1 Recristalização: Nucleação

O princípio do modelo para a nucleação consiste em atribuir um estado, denotado por “nuclei”, para a célula que possibilite distinguir se ela é um núcleo para a recristalização. Para células nucleadas o valor do estado atribuído é um (1) e para as não recristalizadas o valor do estado é zero (0). Junto com o estado de recristalização é também atribuído um estado de orientação “q”, que varia de 1 a 256 e um de identificação “ide”. Detalhes da escolha desses valores são apresentados na validação do modelo de crescimento de grão no capítulo 4.

A nucleação no modelo foi realizada de duas formas distintas. A primeira baseada no modelo de saturação de sítios (N-1), que teoriza que os núcleos são criados apenas num primeiro

momento, ou seja, no processo de deformação e crescem posteriormente até que um “núcleo crescido” (grão recristalizado) toque em outro. O processo ocorre fazendo com que toda a matriz seja recristalizada. Para a validação do modelo a variação do número de núcleos foi de 1% a 100%, sendo a nucleação efetuada de forma aleatória sobre a matriz. Já para o estudo da correlação com os dados experimentais o número de núcleos foi obtido pelas curvas de cinética de recristalização. Maiores detalhes serão apresentados no item referente à dimensionalização do modelo computacional.

No outro modo de nucleação, os núcleos surgem a uma taxa (densidade de núcleos) constante no decorrer do processo de recristalização até que esta se torne completa. Neste método de nucleação, atribui-se valores à taxa ou seja, a densidade de núcleos é imposta. Para comparação com os resultados experimentais, igual ao caso da nucleação por saturação de sítios, o valor da densidade em cada passo no tempo foi atribuído em função dos dados experimentais.

3.2.2.2 Crescimento de Grãos Recristalizados

A simulação da recristalização consiste em fazer com que as células nucleadas em um certo instante cresçam até que a matriz seja completamente preenchida ou seja, todos os defeitos criados na deformação sejam eliminados. A regra de transição para este processo consiste em analisar a vizinhança da célula a ser recristalizada. Se a célula tiver ao menos um vizinho recristalizado ou seja, com o estado “nuclei” igual a um, ela possui certa probabilidade de recristalização, caso contrário seu estado de recristalização continua sendo zero.

A probabilidade de recristalização de cada célula depende da comparação da velocidade de crescimento com um numero aleatório gerado pelo modelo. Como demonstrado no capítulo 2 pela equação 2.15, a velocidade da interface, ou melhor, a velocidade de crescimento é dada pelo produto da mobilidade pela força motriz, logo, para compará-la com uma probabilidade é necessário transformá-la em um número adimensional pela relação abaixo (equação 3.7).

$$P_{CG} = \frac{\int v \cdot dt}{S_{AC}} \quad (3.7)$$

Para equação 3.7, S_{AC} é o tamanho da célula e v a velocidade da interface. Assim, se o número aleatório é menor ou igual à probabilidade de crescimento a célula tem seu estado transformado para recristalizado, caso contrario, ou seja, o número aleatório gerado é maior que a probabilidade de crescimento, a célula mantém seu estado, “nuclei” igual a zero.

3.2.2.3 Crescimento de Grãos

Para a simulação do crescimento de grãos os únicos estados que permanecem da simulação da recristalização são os estados de orientação e identificação, porém um novo estado é atribuído para cada célula, o estado de energia de contorno de grãos “gb”. Tal estado mostra-se necessário, pois a força motriz para o crescimento de grãos é a diminuição da energia interfacial, ou seja, da área de contornos.

Portanto, em cada passo no tempo, a regra de transição para a orientação de determinada célula baseia-se na diminuição de sua energia interfacial. Para cada célula, denotada por “i”, calcula-se inicialmente sua energia interfacial GB_i segundo a equação 3.8.

$$G_{Bi} = \sum_{j=1}^n \gamma_{ij} (1 - \delta_{qi,qj}) \quad (3.8)$$

O número de vizinhos “n” é igual a 8 devido à definição de vizinhança de Moore, δ_{ij} é o delta de Kronecker, igual a 1 se $i = j$ e igual a 0 caso contrário. A energia de contorno γ_{ij} entre duas células adjacentes é dada pela adaptação de Wolf (Wolf, 1989) à equação de Read e Schokley, dada pela equação (3.9).

$$\gamma_{ij} = G_0 \sin \theta_{ij} [1 - \ln(\sin \theta_{ij})] \quad (3.9)$$

O ângulo θ_{ij} representa a diferença de orientação entre as células.

$$\theta_{ij} = \frac{\pi}{2} \frac{|q_i - q_j|}{q_{\max}} \quad (3.10)$$

A orientação da célula é provisoriamente alterada, atribuindo-se a mesma a orientação de uma de suas oito vizinhas e a nova energia de contorno é calculada. Caso se verifique uma redução na energia interfacial, a nova orientação atribuída à célula pode ser mantida e a transição confirmada para o nível de tempo seguinte. No procedimento adotado calculam-se oito possíveis energias de contorno finais, atribuindo-se provisoriamente à célula em questão a orientação de cada uma de suas vizinhas. Se a atribuição das orientações de nenhuma das vizinhas reduzir a energia de contorno da célula, sua orientação original é mantida. Se mais de uma tentativa de reorientação resultar em uma diminuição na energia de contorno, o algoritmo atribuirá à célula a orientação que ocasionar a máxima redução possível da energia de contorno, com certa probabilidade. Desse modo, a força motriz para a migração de contornos de grão é a minimização da energia de contorno de células vizinhas de grãos adjacentes. Além da redução da energia interfacial nos contornos, o modelo considera também a influência de uma barreira de potencial a ser superada por uma célula para que sua orientação seja alterada. Isso somente será possível se sua energia térmica for suficiente. Essa condição é retratada pela mobilidade do contorno, dada pela equação 3.11.

$$m = m_o \exp(-Q_{cg} / R \cdot T) \quad (3.11)$$

Sendo possível reduzir a energia interfacial dos contornos, a mudança de orientação da célula será confirmada com probabilidade igual à probabilidade de crescimento (M), semelhante a recristalização exceto pelo termo referente a força motriz que agora é a diferença de energia interfacial dada por ΔGB . Em suma, a regra de transição utilizada é:

Se $\Delta GB > 0$, o estado da célula não é alterado. Se $\Delta GB \leq 0$, a mudança na orientação da célula terá uma probabilidade de ocorrência de modo que, se $P \leq M$, a transição é confirmada e se $P > M$, a orientação é mantida. Aqui, “P” é um número aleatório situado no intervalo (0,1) e “M” é o produto da mobilidade do contorno segundo a equação 3.11 com ΔGB , ou seja, a velocidade de crescimento (v). O fluxograma representativo dessa regra de transição pode ser observado na figura 3.7.

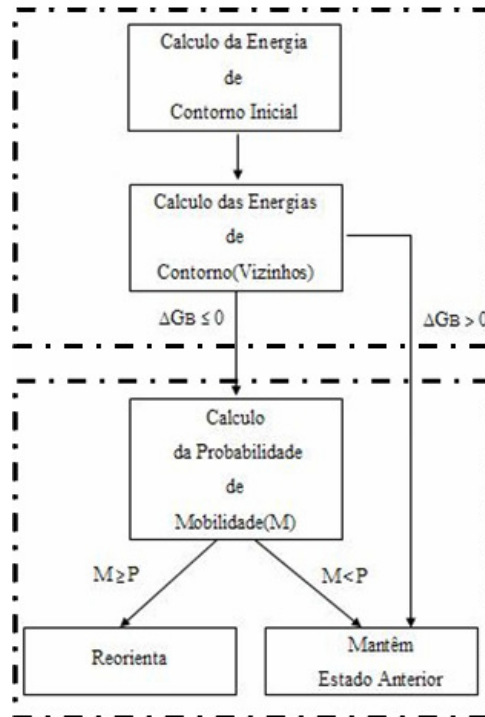


Figura 3.7: Fluxograma representativo da regra de transição para Crescimento de Grão.

3.2.3 Dimensionalização do Modelo

3.2.3.1 Dimensionalização do Espaço

Todos os resultados gerados pelo modelo computacional são adimensionais, portanto, para correlacionar os dados computacionais com os experimentais é necessário dimensioná-los. O método proposto para a dimensionalização é baseado nos trabalhos de Salazar (Salazar, 2007).

A dimensionalização do espaço se faz atribuindo a cada célula um tamanho real. Como um núcleo para a recristalização ocupa uma célula, o tamanho dessa célula deveria ter um tamanho aproximado do tamanho do núcleo real.

Para isso, cada aresta da célula recebeu um valor em micrometro A (figura 3.8). Assim, se a matriz utilizada possui 300x300 células, ou seja, 90.000 células, dimensionalizada teria $300A \times 300A$, portanto, $90.000A^2$ micrometros quadrados.

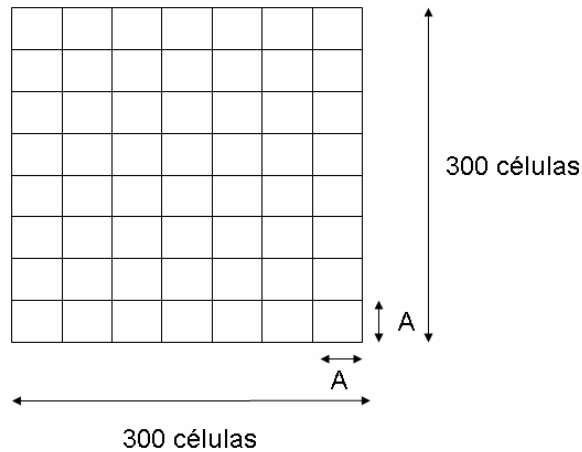


Figura 3.8: Representação gráfica de uma matriz e sua dimensionalização.

A densidade inicial de núcleos utilizada no presente trabalho foi estimada por análises de DSC, mais especificamente, dos resultados obtidos da fração recristalizada para as diferentes taxas de aquecimento. Maiores detalhes serão apresentados no capítulo 4 na sessão referente a dimensionalização.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Resultados Experimentais

4.1.1 Caracterização dos Estados Inicial e Deformado

Conforme descrito na metodologia experimental, o material de partida originou-se de fusão em forno a arco voltaico com cadinho de cobre refrigerado a água. Devido a alta troca de calor metal/cadinho, tal processo gera uma microestrutura bastante heterogênea quanto à granulometria, pois se pode encontrar em tal estado, denominado bruto de solidificação (EBS), grãos finos e grosseiros, que podem ser observados na figura 4.1.

A fim de reduzir a heterogeneidade de granulometria, foi realizado um tratamento térmico de homogeneização. A figura 4.2 mostra a micrografia referente a esse estado. Nota-se que o tamanho de grão aumentou consideravelmente tornando-se em média uniforme ou seja, todos grosseiros. Portanto, é possível caracterizar o material de partida para o estudo da recristalização e crescimento de grão como sendo monofásico de diâmetro médio de grão da ordem de milímetros.

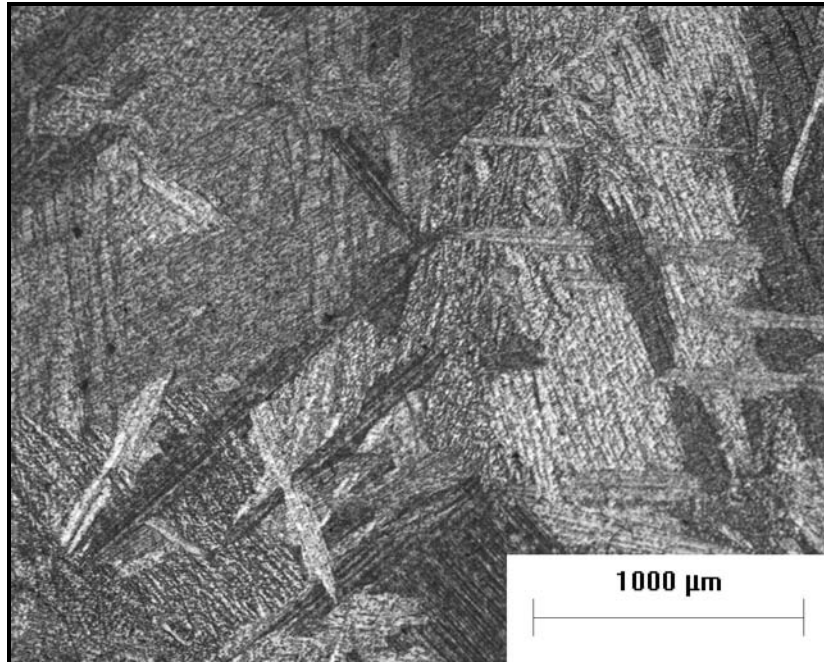


Figura 4.1: Microestrutura de amostra de titânio no estado bruto de solidificação obtida em forno a arco voltaico com atmosfera controlada de argônio (imagem de MO com luz polarizada).

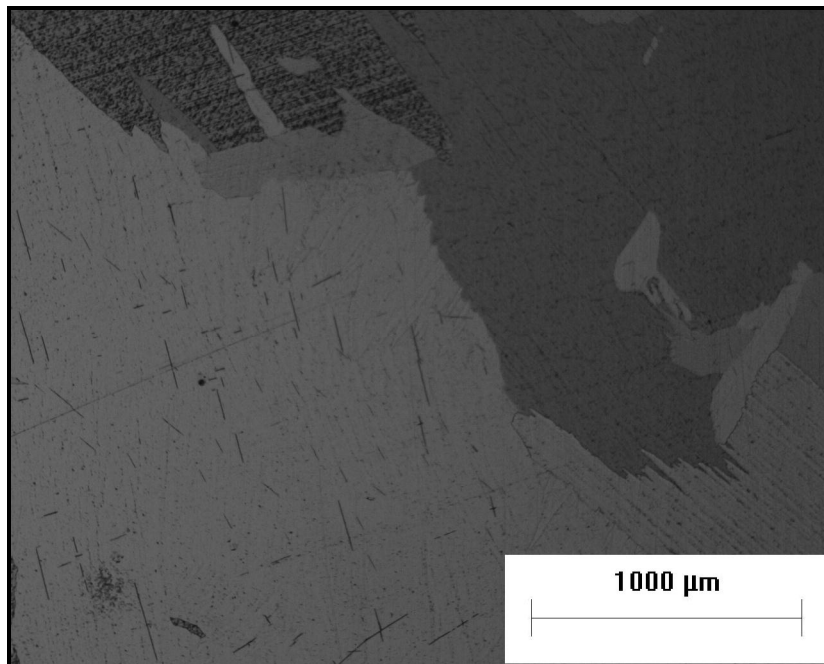


Figura 4.2: Microestrutura de amostra de titânio homogeneizada a 1000°C por 24 horas em forno resistivo com atmosfera controlada (imagem de MO com luz polarizada).

A deformação a frio do material inicial por laminação não apresentou problemas de qualquer natureza, embora o grau de deformação tenha sido elevado. O estado deformado obtido pela laminação a frio está de acordo com o trabalho sobre titânio puro de Blicharski e colaboradores (Blicharski, 1979), com a microestrutura após o trabalho a frio tornando-se majoritariamente lamelar para deformações próximas a 90%, com os contornos alinhando-se paralelamente à direção de laminação (figura 4.3).

O grau de deformação alcançado encontra-se no patamar de saturação, ou seja, atingiu-se o valor máximo de densidade de discordâncias, conforme a curva de encruamento reportada por Blicharski para o titânio policristalino.

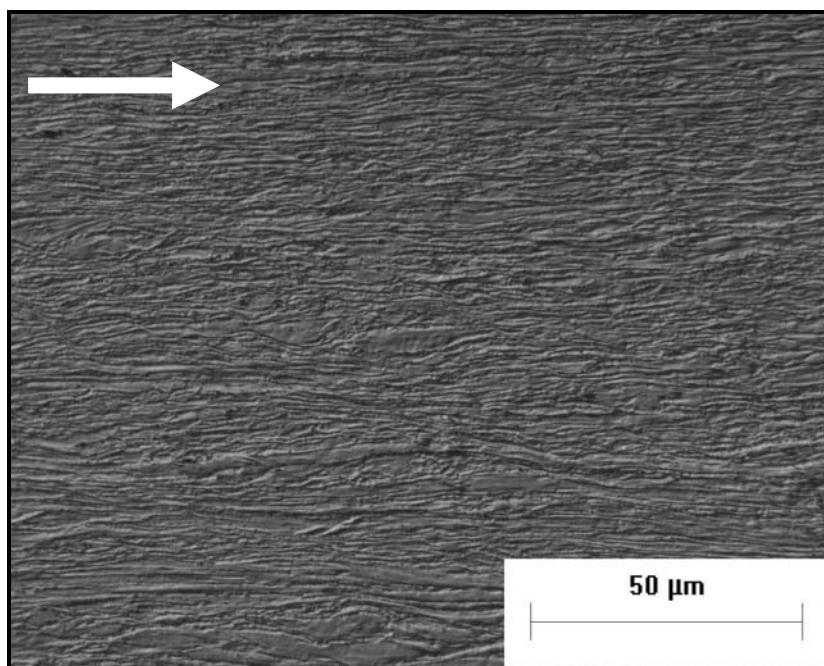


Figura 4.3: Microestrutura lamelar de amostra de titânio com 86% de redução laminada a frio. A seta indica a direção de laminação (MO).

4.1.2 Caracterização dos Estados Recuperado e Recristalizado

Nesta parte, são apresentados os principais resultados referentes às amostras laminadas a frio com 86% de redução e posteriormente, recozidas a 450°C, 600°C, 675°C e 750°C.

As amostras recozidas foram observadas ao microscópio óptico para a classificação da microestrutura em termos da fração recristalizada após cada tratamento térmico. Para a classificação das microestruturas, empregou-se a seguinte nomenclatura: parcialmente recristalizada (PR) e totalmente recristalizada (TR). A Tabela 4.1 apresenta os tipos de microestruturas obtidas pelo recozimento das amostras após a deformação por laminação a frio.

Tabela 4.1 - Tipos de microestruturas obtidas após deformação por laminação a frio e posterior recozimento (86% de redução).

	Temperatura(°C)			
Tempo(min)	450	600	675	750
1	PR	PR	PR	PR
3	PR	PR	PR	PR
5	PR	PR	PR	PR
7	PR	PR	PR	PR
10	PR	PR	PR	TR
15	PR	PR	PR	TR
30	PR	PR	TR	TR
60	PR	TR	TR	TR
120	PR	TR	TR	TR
240	PR	TR	TR	TR

De acordo com as microestruturas observadas por microscopia óptica e reportadas na Tabela 4.1, a maioria das amostras no estado recozido encontra-se nas condições parcialmente ou totalmente recristalizada. Entretanto, devem ser feitas as seguintes ressalvas:

✓ Para pequenos intervalos tempo de recozimento, próximos de 1 minuto, os grãos recristalizados são pequenos, sendo a observação por microscópio ótico muito difícil.

✓ Para o recozimento a 450°C todas as amostras encontram-se parcialmente recuperadas até o tempo estudado, 240 minutos (figura 4.4).

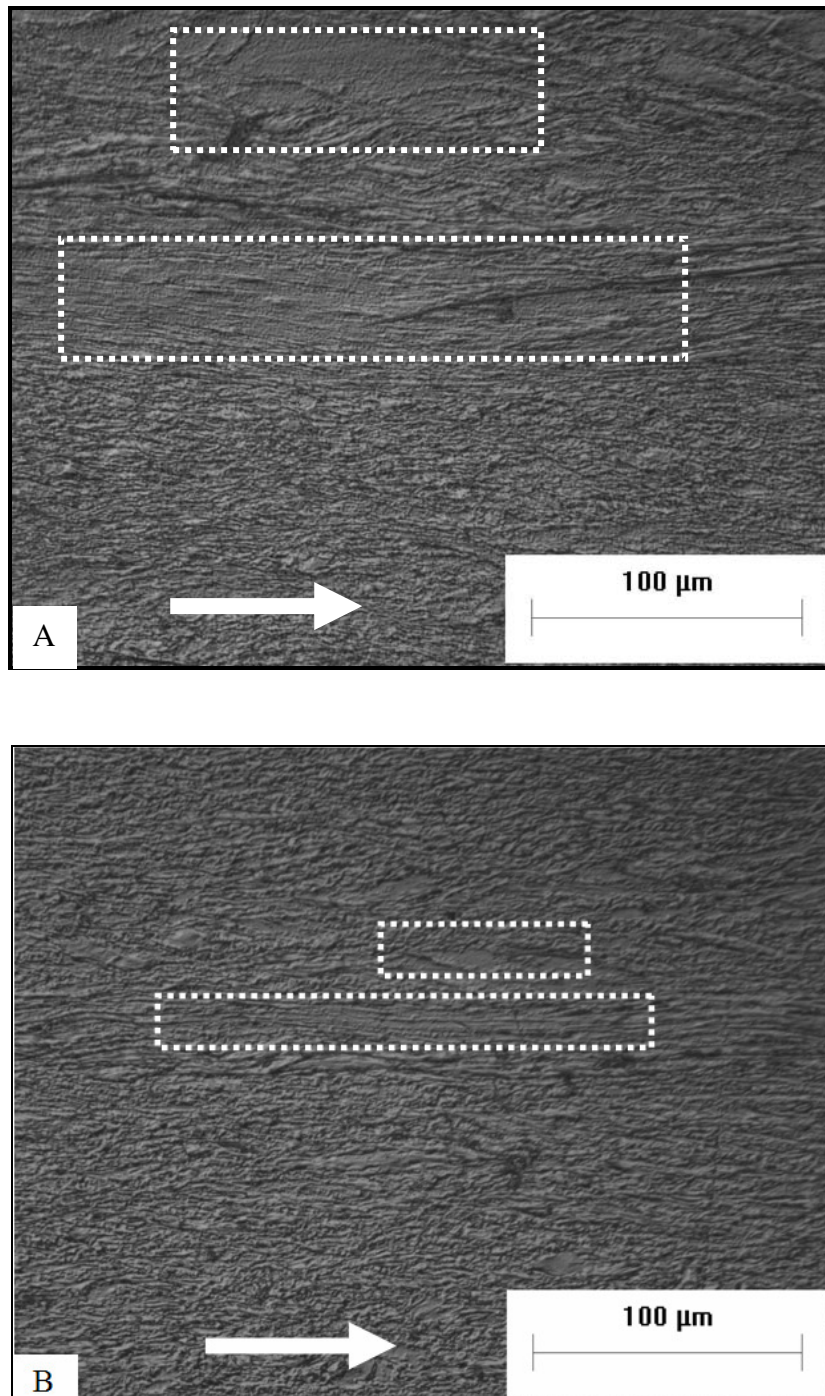


Figura 4.4: Micrografia de amostra recozida a 450°C: (a) por 15 minutos e (b) por 240 minutos. A seta indica à direção de laminação e o retângulo a região recuperada.

✓ Observa-se que quanto maior a temperatura de recozimento menor é o tempo que as amostras levam para se recrystalizarem totalmente. A figura 4.5 exemplifica tal aspecto.

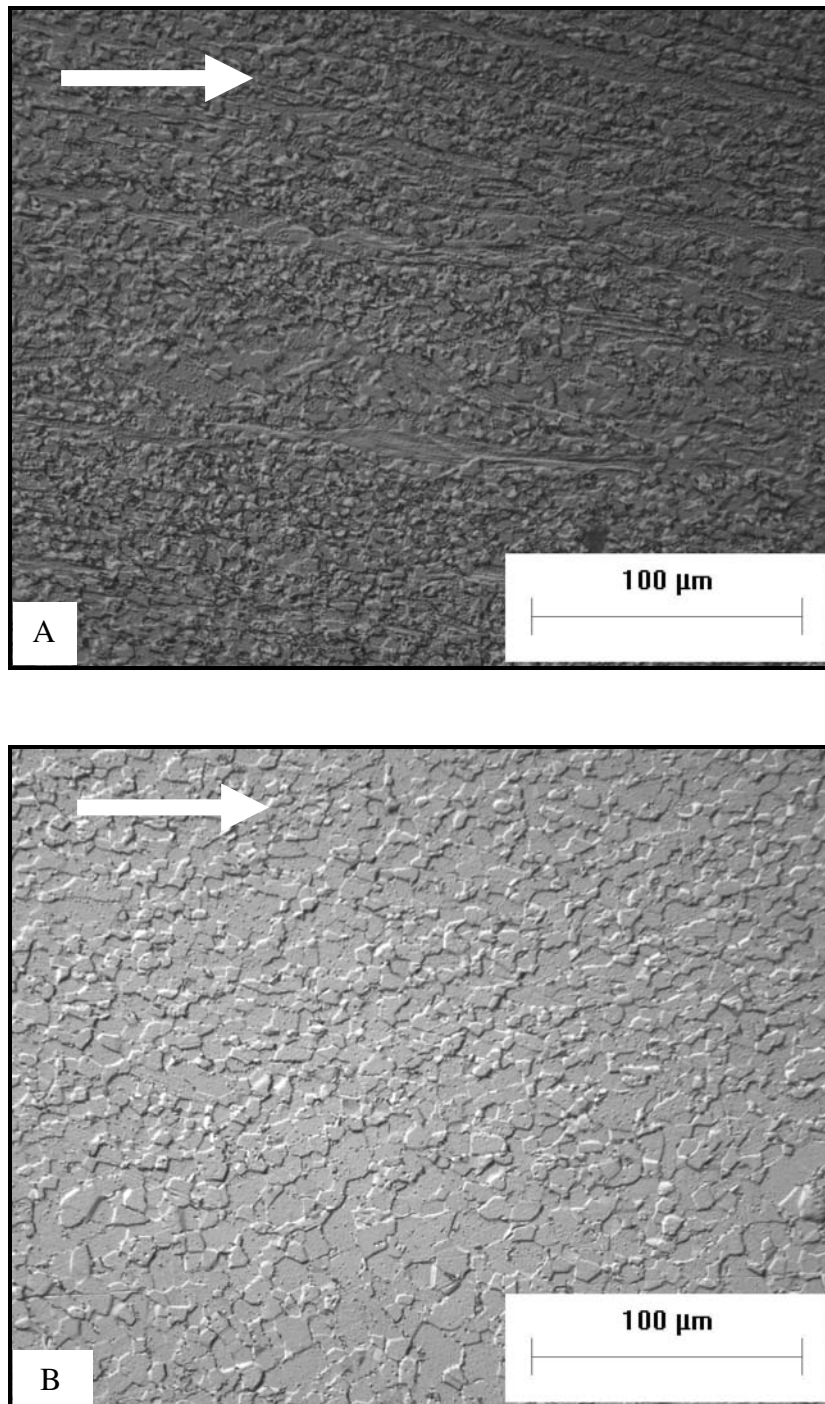


Figura 4.5: Micrografia de amostras recozidas a 600°C (a) e 750°C (b) por 15 minutos. A seta indica a direção de laminação.

Quanto à tabela 4.1, cabe ainda uma importante ressalva do ponto de vista metalúrgico sobre a temperatura de recristalização, definida como a temperatura na qual a amostra torna-se totalmente recristalizada em um intervalo de tempo de 60 minutos. A micrografia correspondente

pode ser observada na figura 4.6. Logo, por meio de análises metalográficas pode-se inferir que a temperatura de recristalização para o Ti-CP grau 2 é de aproximadamente 600°C. Porém, tal temperatura não pode ser estabelecida precisamente, pois para tal necessita-se de um estudo estatístico mais rigoroso, em um maior espaço amostral, com vários intervalos de tempo e temperaturas, o que tornaria o trabalho bastante extenso. No entanto, através de análises de microdureza e calorimetria diferencial de varredura é possível estimar com maior precisão e com poucas amostras a temperatura de recristalização.

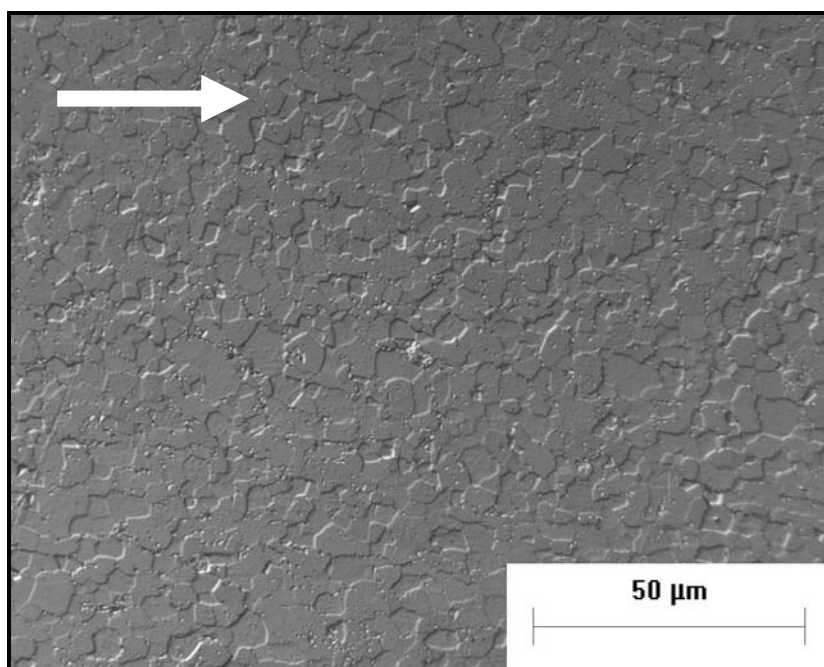


Figura 4.6: Micrografia de amostra recozida a 600°C por 60 minutos. A seta indica à direção de laminação.

A figura 4.7 (a) representa uma curva típica de DSC onde o primeiro e o segundo picos exotérmicos são referente à energia liberada na recuperação e na recristalização respectivamente. Já o terceiro pico, endotérmico, é devido à transformação α/β . A figura 4.7 (b) representa os termogramas de DSC para as amostras laminadas a frio obtidas pelo aquecimento contínuo para diferentes taxas de aquecimento (5, 15 e 25)°C/minuto. Cada termograma mostra um pico exotérmico, com sua correspondente energia armazenada de deformação liberada pelo processo de recristalização.

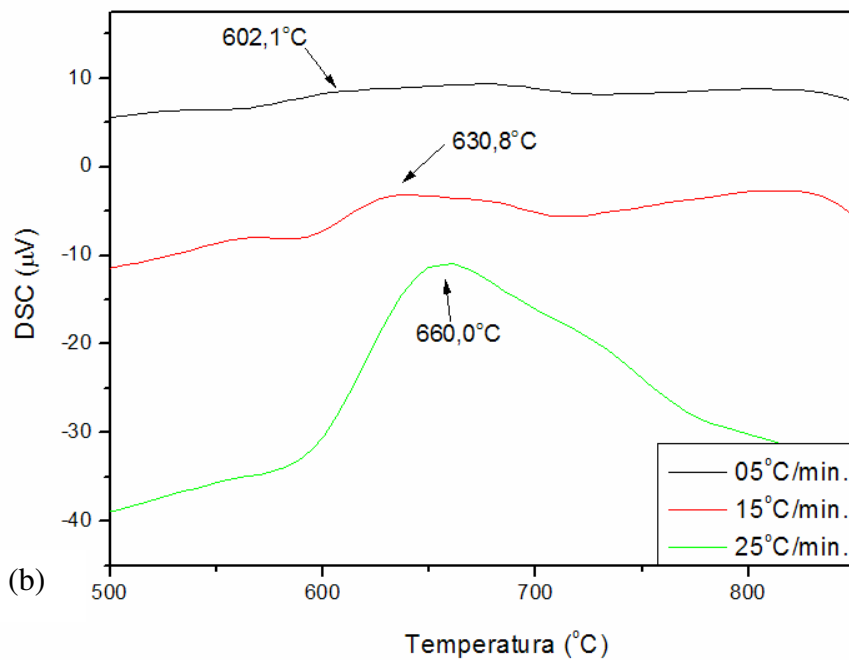
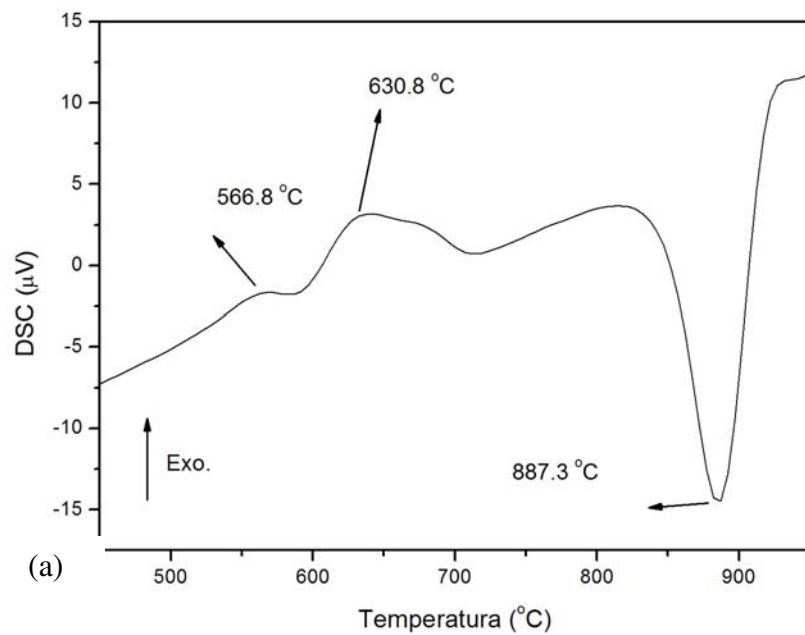


Figura 4.7: (a) Termograma completo de DSC para taxa de 15°C/min. (b) Termogramas de DSC para as amostras deformadas obtidos pelo aquecimento contínuo para taxas de aquecimento de 5, 15 e 25°C/minuto.

A temperatura de recristalização corresponde a 50% da fração recristalizada (Humphreys, 1997), sendo assim identificada para cada curva da figura 4.7. Nota-se que a temperatura de recristalização é deslocada para valores mais altos com o aumento da taxa de aquecimento. Tal efeito é comum em análises de DSC, pois um aumento na taxa de aquecimento constitui em um atraso na resposta de detecção do sinal.

Para verificar que o pico exotérmico está associado com a recristalização, um segundo aquecimento (ciclo) foi realizado com a mesma amostra e taxa de aquecimento. A figura 4.8 mostra os dois consecutivos aquecimentos para uma taxa de 25°C/minuto. O pico observado em 660,0°C para o primeiro ciclo de aquecimento não é visível durante o segundo. Assim, todos os picos associados com a recristalização são consistentes do ponto de vista termodinâmico ou seja, devido ao fato da recristalização ser uma transformação irreversível, em um segundo ciclo de aquecimento não mais se observa o pico de recristalização.

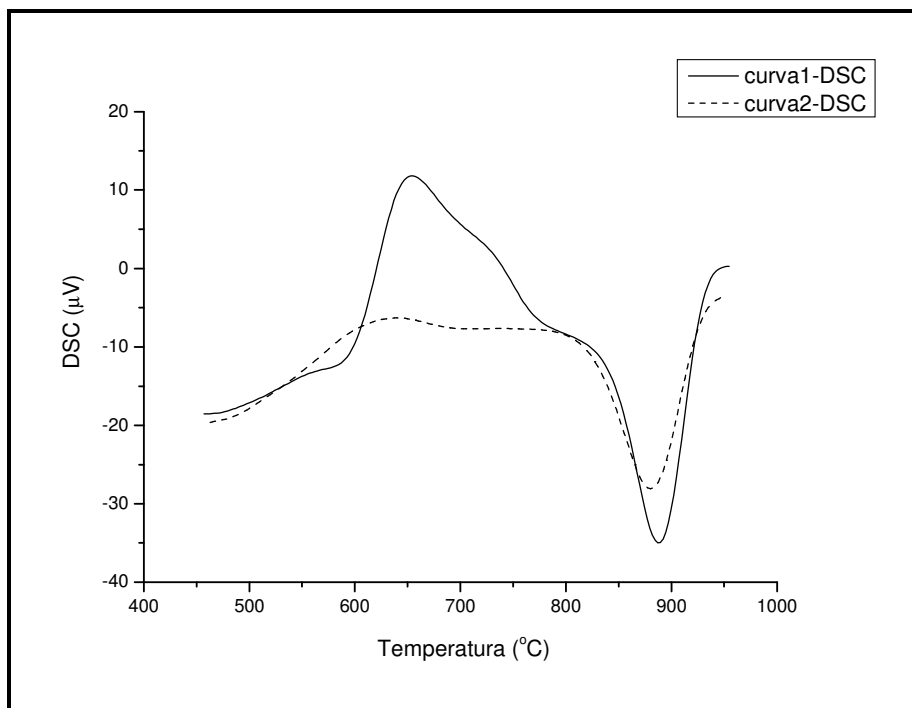


Figura 4.8: Pico exotérmico associado com a recristalização (curva 1) e ausência de reação (curva 2).

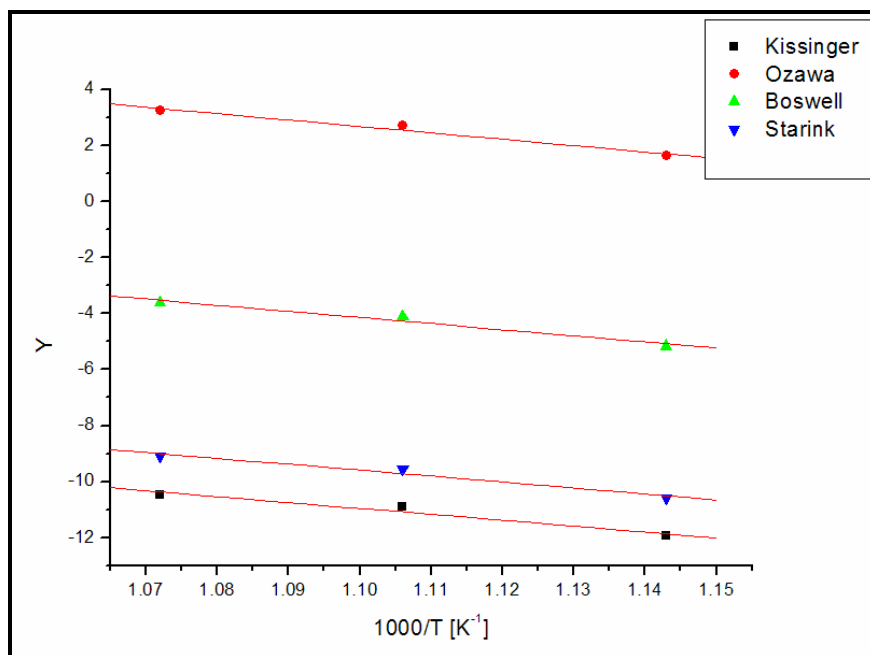


Figura 4.9: Curva linearizada para cálculos das energias

De posse das taxas e picos de recristalização, podemos calcular a energia de ativação do processo de recristalização, Q_A , pelos métodos de Kissinger, Ozawa, Boswell e Starink citados anteriormente.

Traçando as curvas linearizadas correspondentes aos quatro métodos citados, a energia de ativação pôde ser determinada. Os detalhes são apresentados na figura 4.9. Os valores obtidos para o titânio laminado a frio são apresentados na tabela 4.2. Nota-se que os resultados apresentam boa correlação, sendo a energia de ativação média dos quatro métodos de 156,76 kJ/mol .

Tabela 4.2 – Valores encontrados para as Energias de Ativação para a Recristalização

Método	Kissinger	Ozawa	Boswell	Starink
Energia de Ativação (kJ/mol)	149,21	164,37	156,87	158,25

Conhecendo a temperatura de recristalização, que nos métodos de isoconversão é associada com a máxima temperatura do pico (T_R), obtém-se a curva da fração recristalizada em função da temperatura para cada taxa de aquecimento. (figura 4.10).

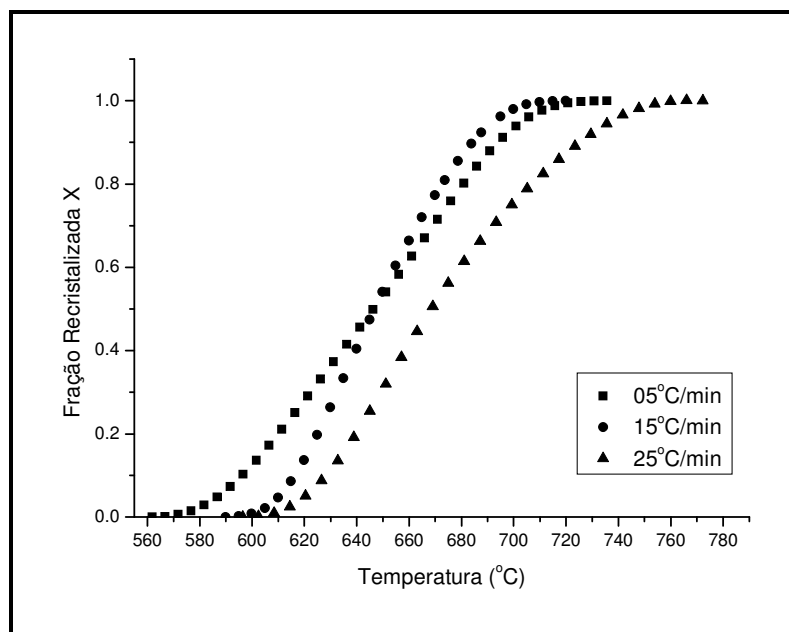


Figura 4.10: Fração recristalizada em função da temperatura para as 3 taxas de aquecimento.

A fim de complementar os resultados para a recristalização, medidas de microdureza para diferentes tempos e temperaturas de recozimento foram realizadas. A tabela 4.3 mostra os valores obtidos.

Tabela 4.3: Valores de microdureza encontrados nas amostras recozidas.

Temperatura (°C)				
Tempo (min.)	450	600	675	750
0	263 ±10	263 ±10	263 ±10	263 ±10
1	256 ±6	260 ±5	197 ±5	195 ±16
3	242 ±6	226 ±7	194 ±3	188 ±5
5	245 ±3	199 ±7	189 ±2	182 ±7
7	243 ±7	197 ±6	183 ±2	179 ±6
10	241 ±4	196 ±5	176 ±4	175 ±7
15	236 ±5	193 ±4	174 ±5	172 ±6
30	226 ±5	190 ±4	174 ±3	172 ±4
60	229 ±5	190 ±5	173 ±4	170 ±5

A figura 4.11 mostra a cinética da evolução da microdureza. Percebe-se que no início, uma leve diminuição da dureza é observada devido ao processo de recuperação. Em seguida, os valores de dureza decaem subitamente permanecendo praticamente constantes com o decorrer do tempo, caracterizando assim a recristalização.

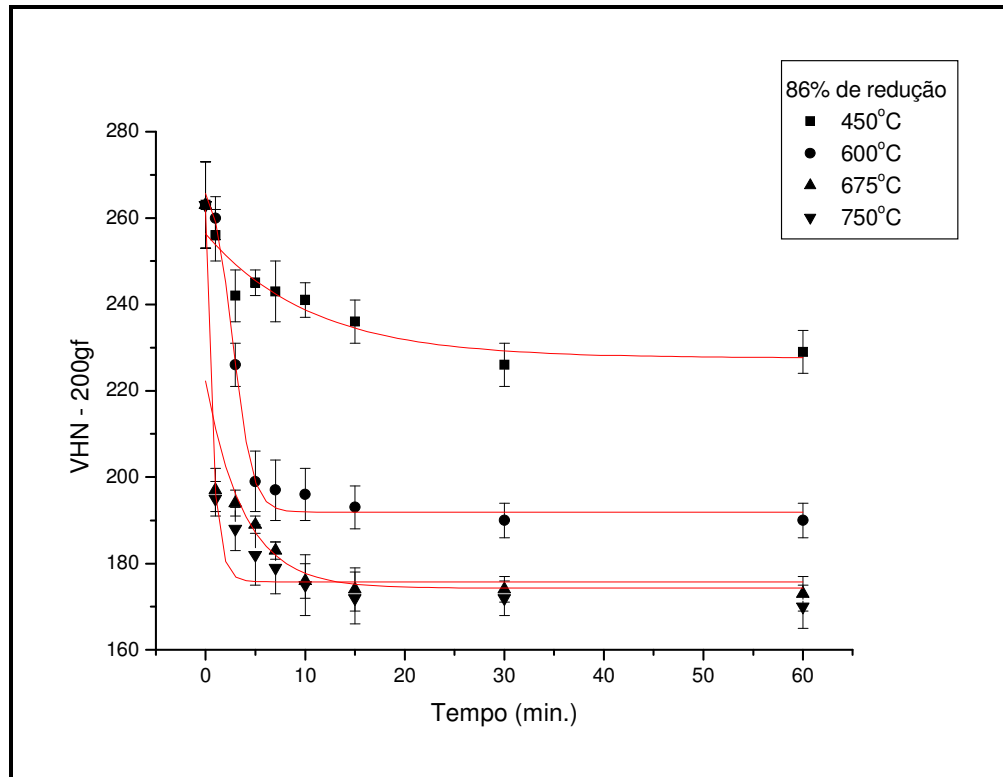


Figura 4.11: Curvas de amaciamento isotérmico das amostras de titânio com 86% de redução para diferentes temperaturas de recozimento.

Através da equação de Arrhenius (Güçlü, 2005) pode-se quantificar a energia de ativação a fim de comparar com os dados obtidos através do DSC. Considerando t_R como o tempo necessário para que ocorra a recristalização nas suas respectivas temperaturas de recozimento (T_R), obtém-se a energia de ativação pela inclinação da curva resultante da equação de Arrhenius representado na figura 4.12. A energia de ativação encontrada é 123,46 kJ/mol.

O valor obtido é próximo do valor encontrado pelos métodos de isoconversão aplicados aos dados de DSC, mas devido à dificuldade em se determinar qual o tempo de recristalização para

cada temperatura de recozimento diretamente do gráfico da microdureza em função do tempo, este método pode não ser o mais preciso para obtenção da energia de ativação.

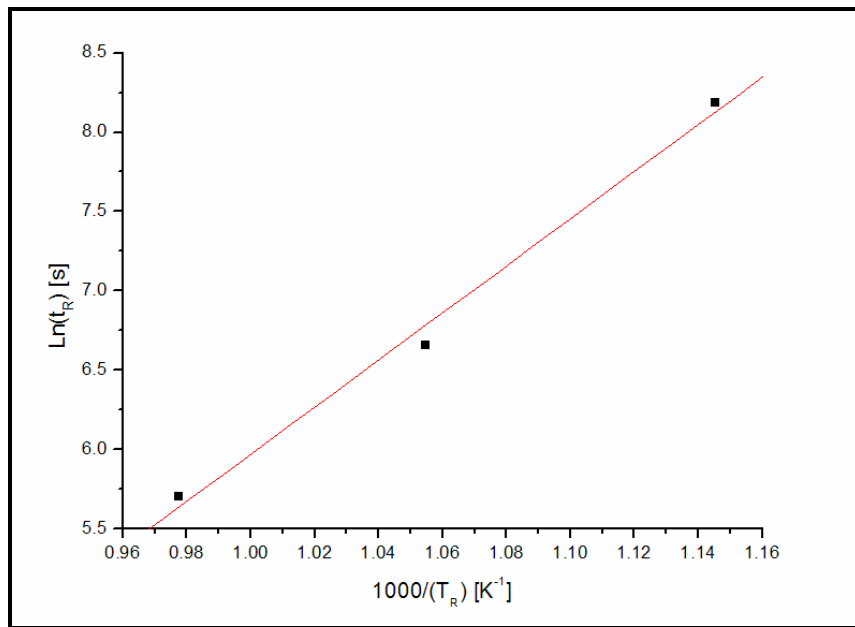


Figura 4.12: Curva resultante da equação de Arrhenius referente ao gráfico da Figura 4.11 para as temperaturas $T_R = 600^{\circ}\text{C}$, 675°C e 750°C .

Ainda quanto aos valores obtidos de microdureza, através do método descrito no capítulo 3 podemos estimar o valor da densidade de discordância em $7,42 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$ para material avaliado, obtendo conseqüentemente, pela equação 2.3, o valor da força motriz de $6,67 \times 10^6 \text{J/m}^3$.

4.1.3 Caracterização da Etapa de Crescimento de Grãos

Para a caracterização do processo de crescimento de grão foram realizadas medidas de tamanho de grão avaliando-se assim o diâmetro médio para cada tempo e temperatura empregados nos tratamentos térmicos de recozimento. Logo, é possível analisar os resultados obtidos pelo valor do coeficiente de crescimento, assim como, pela morfologia dos grãos.

Pelas análises em microscópio óptico, exemplificada pela figura 4.14, percebe-se que os grãos possuem formato equiaxial, sendo a evolução microestrutural normal ao longo dos tempos estudados, o que implica em uma microestrutura homogênea quanto ao tamanho de grão. Ainda

quanto ao tamanho de grão, nota-se que ele variou pouco de uma temperatura a outra (tabela 4.4), ficando evidente pelos valores do expoente de crescimento encontrados (figura 4.13), todos muito próximos, sendo a diferença entre eles de menos 5% aproximadamente.

Tabela 4.4: Valores de diâmetro médio de grão para cada temperatura e tempo de tratamento térmico.

Tempo (min.)	Temperatura (°C)		
	600	675	750
	$D_{\text{médio}} (\mu\text{m})$	$D_{\text{médio}} (\mu\text{m})$	$D_{\text{médio}} (\mu\text{m})$
60	$5,9 \pm 0,2$	$8,7 \pm 0,4$	$11,0 \pm 0,3$
120	$8,7 \pm 0,4$	$11,1 \pm 0,6$	$14,2 \pm 0,3$
240	$13,4 \pm 0,5$	$18,8 \pm 0,2$	$22,2 \pm 0,2$

Outro dado importante quanto ao expoente de crescimento é que ficou muito próximo do valor teórico de “n” igual a 0,50 (Gottstein, 2004). No entanto, especificamente para o titânio de grau 2, o mais próximo encontrado na literatura foi para o de grau 1, sendo o valor do expoente encontrado entre 0,30 e 0,45 (Planell, 2000), que quando comparado aos dados experimentais é obtido um erro relativo da ordem de 10%.

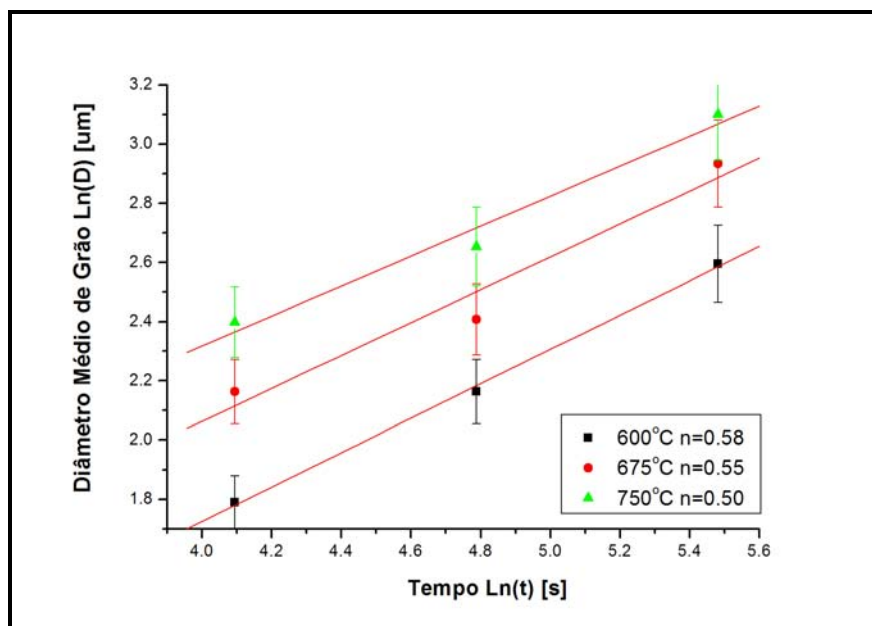


Figura 4.13: Evolução do diâmetro médio dos grãos em função do logaritmo do tempo.

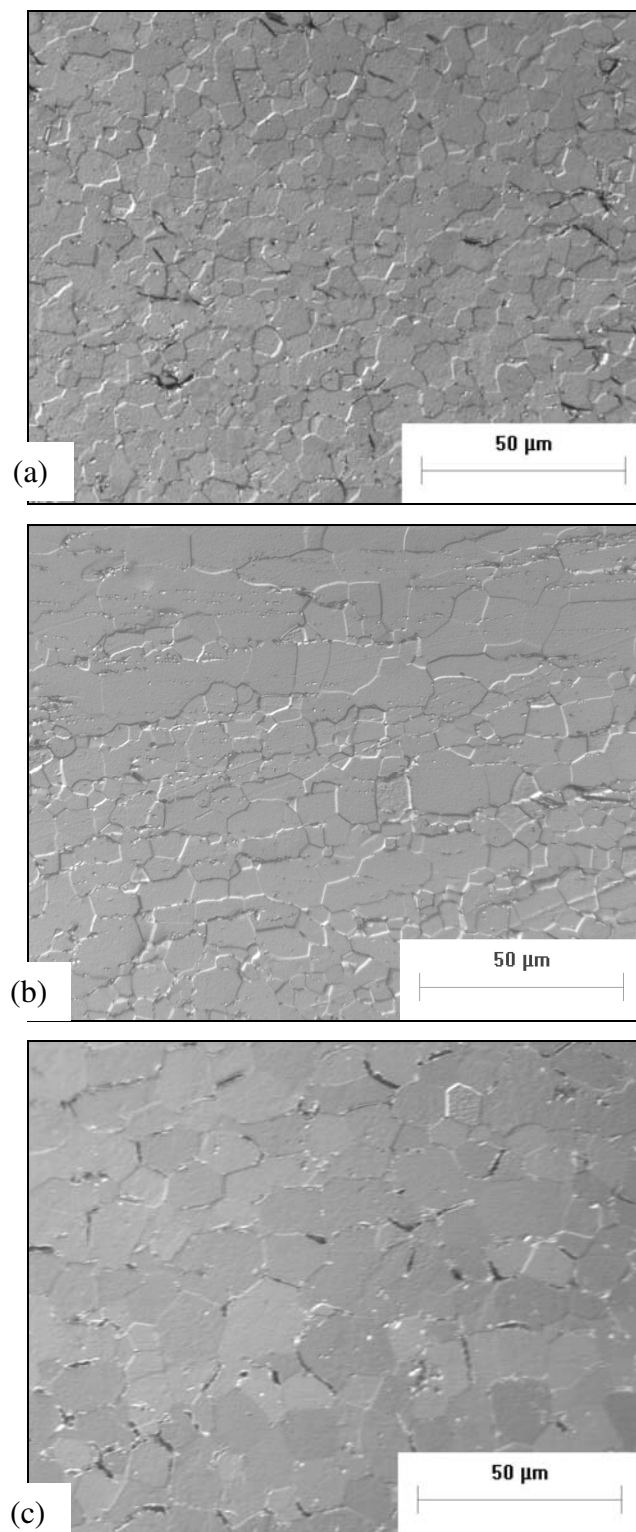


Figura 4.14: Micrografia de amostra recozida a 675°C por: (a) 60 minutos, (b) 120 minutos e (c) 240 minutos (imagem de MO com contraste de interferência).

4.2. Resultados Computacionais

4.2.1 Avaliação dos Parâmetros do Modelo Computacional

O objetivo desta seção é avaliar o modelo, determinando a resposta do mesmo às variações dos parâmetros envolvidos nas simulações. O primeiro algoritmo desenvolvido é o que simula o crescimento normal de grãos. Os resultados por ele gerados são analisados à luz das características e propriedades físicas conhecidas para o fenômeno.

4.2.1.1 Crescimento de Grão

• Determinação do número inicial de orientações na estrutura

O primeiro passo na implementação do modelo consiste em investigar a influência do número máximo de orientações sobre a evolução microestrutural, mantendo-se os demais parâmetros como a temperatura e as energias de contorno e de ativação fixos. Tal resultado também é importante para a simulação da recristalização, pois o estado de orientação “ q ” também faz parte de seu desenvolvimento. O teste se faz necessário a fim de se determinar a partir de qual número de orientações serão geradas microestruturas com morfologias realistas, quando comparadas com aquelas obtidas experimentalmente durante o crescimento de grãos. O valor de “ $q_{\text{máx}}$ ” nas primeiras simulações variou de 2 até 40000. A figura 4.15 ilustra a estrutura de grãos resultante após 500 CAS (Cellular Automaton Step) para alguns valores de “ $q_{\text{máx}}$ ” no referido intervalo, enquanto que a figura 4.16 mostra a variação da área média dos grãos (em número de células) em função do tempo para todos os valores de “ $q_{\text{máx}}$ ” testados.

Um pequeno número inicial de orientações (2, 4, 8, e 16) conduz à formação de estruturas irreais como as representadas por A e B na figura 4.15, uma vez que ocorre o rápido coalescimento artificial de grãos adjacentes com a mesma orientação. Para valores de $q_{\text{máx}}$ maiores ou iguais a 32, a morfologia da estrutura de grãos obtida e a evolução temporal da área média dos grãos, conforme observada na figura 4.16, tornam-se praticamente independentes do

número máximo de orientações escolhidas para a simulação, originando nos instantes iniciais uma estrutura equiaxial de grãos que posteriormente crescerão. Devido a tal comportamento, para os experimentos computacionais seguintes emprega-se o valor de $q_{\text{máx}}$ igual a 256, constituindo-se em um parâmetro de entrada para o programa.

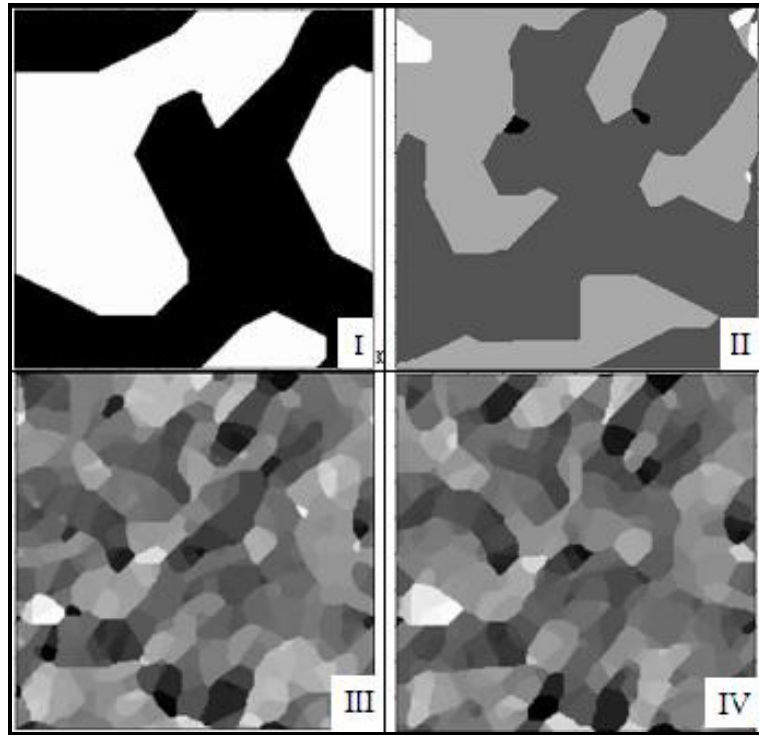


Figura 4.15: Estruturas de grãos obtidas em CAS igual 500 para: I) $q_{\text{máx}} = 2$, II) $q_{\text{máx}} = 4$, III) $q_{\text{máx}} = 256$ e IV) $q_{\text{máx}} = 40000$ ($T=1000$ K, $G_A=10000$ J/mol, $G_o=3000$ J/mol).

• Efeito da Temperatura sobre a Cinética de Crescimento de Grãos

No tratamento térmico de materiais que apresentam agregados cristalinos, a temperatura é um dos fatores que influenciam a velocidade com que os contornos de grão migram. Quanto maior a temperatura, mais rapidamente se dará o crescimento dos grãos. O modelo utilizado na simulação do fenômeno deve reproduzir tal comportamento. A verificação foi realizada fixando-se os demais parâmetros e variando a temperatura no intervalo escolhido de 400 K a 1600 K.

A figura 4.17 mostra os resultados obtidos, para um mesmo número inicial de grãos em todas as simulações. Observa-se que em baixas temperaturas os grãos crescem lentamente. Para um mesmo tempo de crescimento, a estrutura submetida a temperaturas mais elevadas apresenta grãos com tamanho médio maior que a estrutura submetida a temperaturas inferiores.

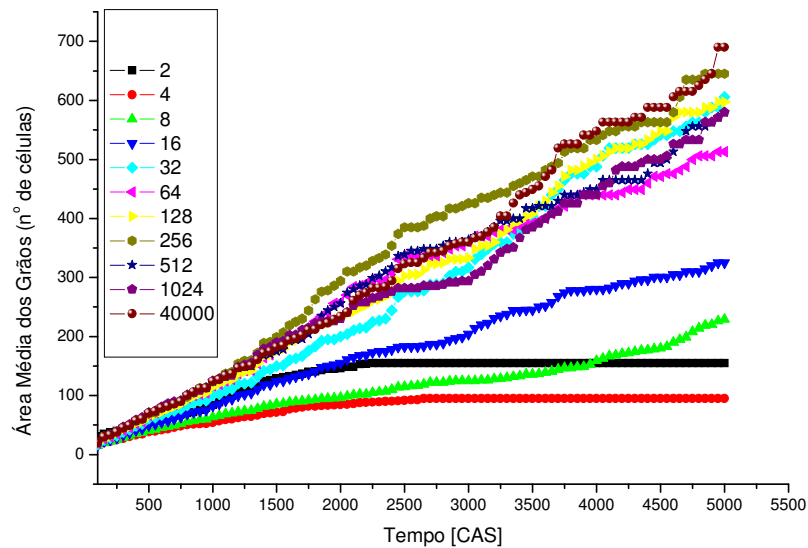


Figura 4.16: Área média dos grãos, em número de células, em função do tempo de simulação para diversos valores do número máximo de orientações ($T=1000$ K, $G_A=10000$ J/mol).

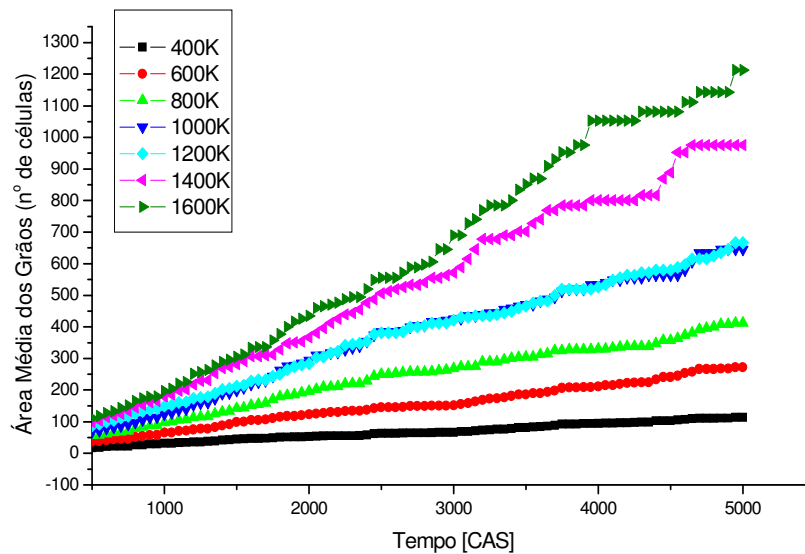


Figura 4.17: Efeito da temperatura sobre a cinética do crescimento de grãos ($G_A=10000$ J/mol).

• Cinética e Modo de Crescimento

Para uma temperatura de 1000 K, analisa-se a evolução da estrutura durante um intervalo de tempo de 5000 CAS, com o intuito de caracterizar o modo e a cinética de crescimento. O modo de crescimento é determinado a partir do comportamento da distribuição de tamanhos de grão com o decorrer do tempo. A figura 4.18 sintetiza os resultados obtidos, mostrando a frequência relativa dos tamanhos médios dos grãos em vários instantes.

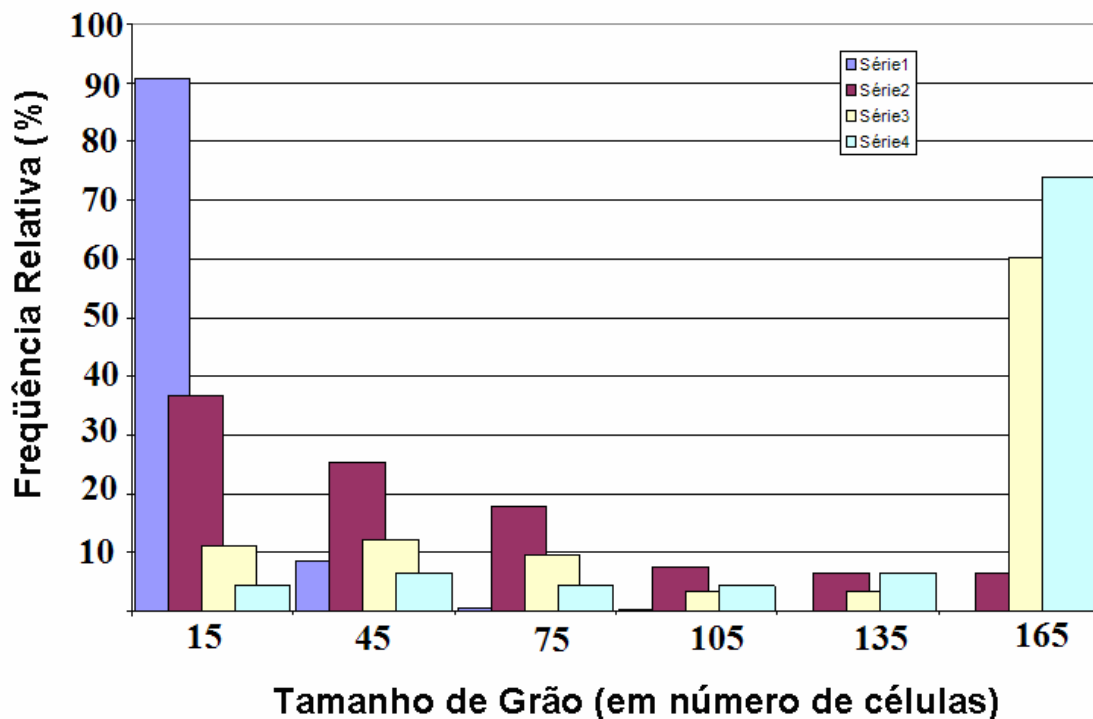


Figura 4.18: Distribuição do tamanho médio dos grãos no decorrer do tempo: série 1) 100 CAS, série 2) 500 CAS, série 3) 2000 CAS e série 4) 5000 CAS ($T=1000$ K, $GA=10000$ J/mol, $Go=3000$ J/mol, $q_{\text{máx}}=256$).

Em cada instante a distribuição apresenta um único pico em evidência. No início da simulação, há um número elevado de grãos com tamanho médio pequeno. Conforme se evolui no tempo, a estrutura passa a apresentar um número menor de grãos com tamanho médio elevado. Como não há o aparecimento de um segundo pico pronunciado no perfil da distribuição em função do tempo e nem na distribuição normalizada (devido ao tamanho de grão médio) mostrada na figura 4.19, fato que a tornaria bimodal, caracteriza-se o modo de crescimento dos grãos como

normal. Nesse sentido, não se nota alteração significativa na forma do perfil da distribuição na medida em que ocorre o crescimento.

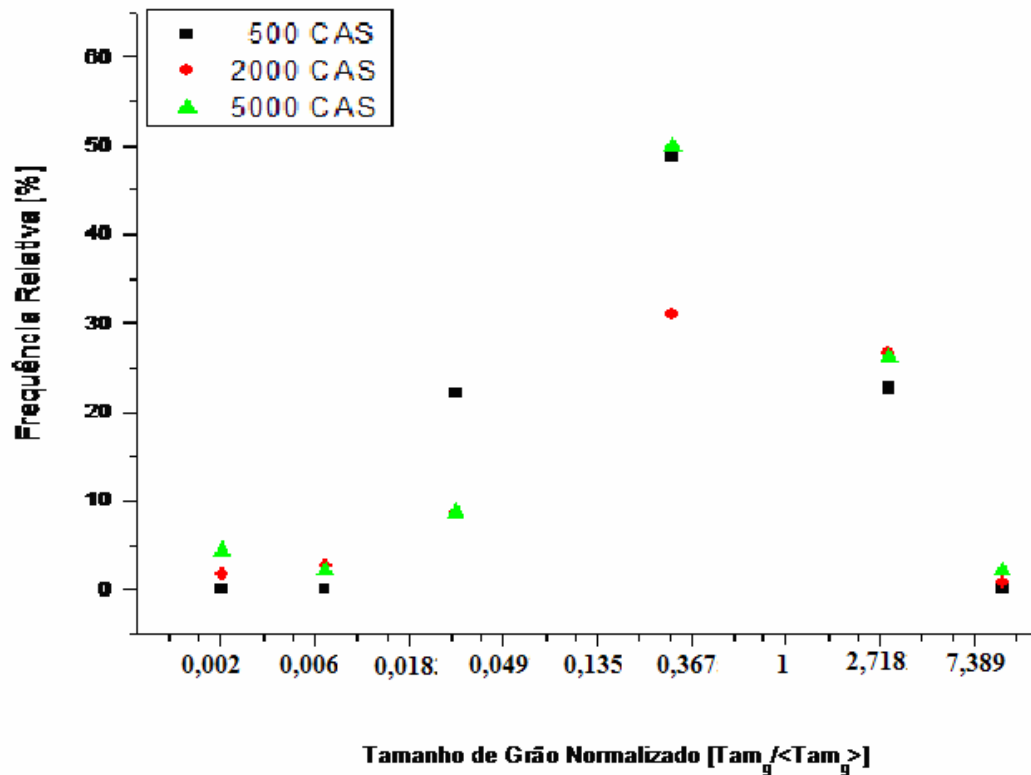


Figura 4.19: Distribuição normalizada do tamanho médio dos grãos no decorrer do tempo ($T=1000$ K, $G_A=10000$ J/mol, $G_o=3000$ J/mol, $q_{\text{máx}}=256$).

A figura 4.20 ilustra a evolução da estrutura para a temperatura de 1000 K em diferentes instantes. Nota-se que ao longo do processo de crescimento, os grãos se enquadram em uma faixa estreita de tamanhos, de modo que apesar da distribuição de tamanhos de grão permanecer praticamente inalterada, o tamanho médio dos grãos aumenta.

A eliminação de determinadas orientações cristalográficas se deve à redução da energia do sistema conforme se processa o crescimento. No presente modelo, tal energia é composta principalmente pela energia interfacial dos contornos de grão, dependente da diferença de orientação entre grãos vizinhos. No algoritmo implementado, as orientações predominantes na estrutura ao término da simulação são tais que asseguram a redução, em média, da energia interfacial devida aos contornos, resultando em uma microestrutura em caráter metaestável. O

comportamento assintótico do modelo para intervalos de tempo suficientemente longos, indica que o número de contornos se reduziria cada vez mais, exibindo a tendência de formação de um monocristal ou seja, apenas um único grão com uma única orientação se desenvolveria. A partir dessa situação, mais nenhuma alteração seria possível e a estrutura se encontraria em um estado estável de equilíbrio termodinâmico.

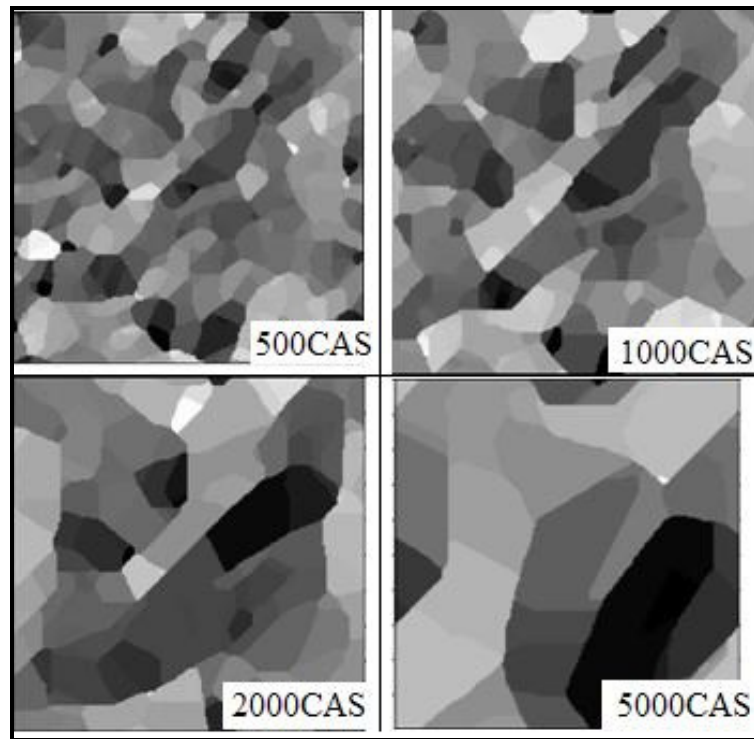


Figura 4.20: Evolução temporal da estrutura de grãos na temperatura de 1000K, com 256 orientações iniciais distintas ($T=1000$ K, $G_A=10000$ J/mol, $G_o=3000$ J/mol, $q_{\text{máx}}=256$).

No estudo da cinética de crescimento de grãos é possível determinar o valor do expoente “n”, conforme dado pela equação 2.20. O valor previsto teoricamente para tal expoente é 0,5. A figura 4.21 mostra a evolução temporal do diâmetro médio dos grãos para diferentes temperaturas. Os valores obtidos para “n” a partir dos resultados das simulações mostram que os mesmos situam-se no intervalo entre 0,38 e 0,50, fato que concorda com a previsão dada por Gottstein (Gottstein, 2004), considerando o crescimento de grãos em um metal puro.

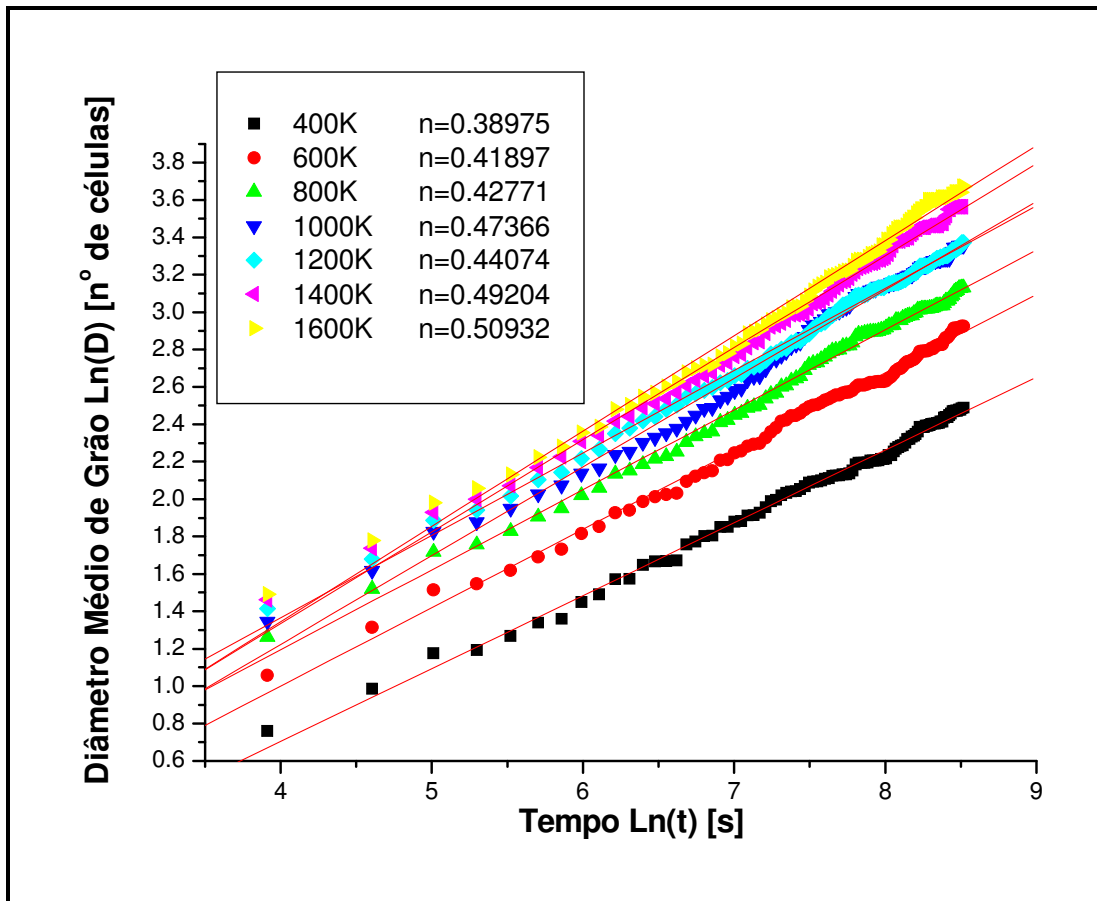


Figura 4.21: Evolução do diâmetro médio dos grãos em função do logaritmo do tempo ($G_A=10000$ J/mol, $G_o=3000$ J/mol, $q_{m\acute{a}x}=256$).

• Efeito das energias de Contorno de Grão e de Ativação

A influência da máxima energia de contorno G_o sobre o crescimento dos grãos é dada na figura 4.22, para diferentes energias de ativação. Para cada valor de G_o escolhido (1000 J/mol e 3000 J/mol), consideram-se três valores da energia de ativação (10000 J/mol, 15000 J/mol e 20000 J/mol), para a estrutura crescida a 1000 K.

Uma vez que a força motriz para o processo é diretamente proporcional a G_o , quanto maior seu valor mais rápido é o crescimento. Por outro lado, altas energias de ativação tornam o crescimento mais lento, refletindo o fato de que, em nível atômico, aumentar a energia de

ativação faz com que os saltos de átomos de um grão para outro sejam menos prováveis, já que se elevam as barreiras energéticas a serem superadas.

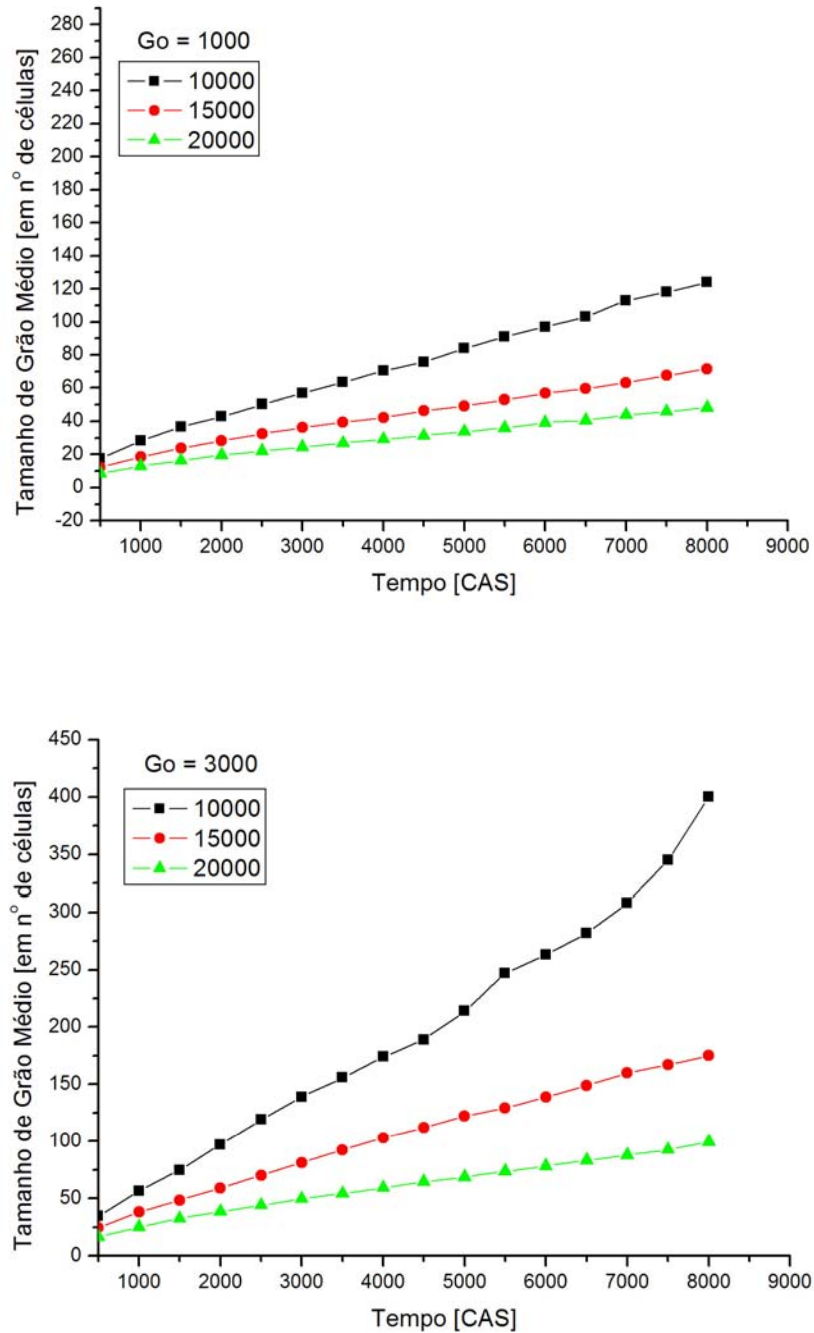


Figura 4.22: Evolução do tamanho médio dos grãos em função das energias de contorno e de ativação ($T=1000$ K, $q_{\text{máx}}=256$).

4.2.1.2 Recristalização

O fenômeno da recristalização envolve a nucleação e o crescimento dos grãos nucleados até que toda matriz original seja substituída pelos novos grãos. O modelo desenvolvido para simulação da recristalização considera os casos de nucleação por saturação de sítios (N-1) e de nucleação a uma taxa constante imposta (N-2).

• Influência da densidade de núcleos

A densidade de núcleos é um importante parâmetro de entrada do modelo. O estudo da influência de tal parâmetro inicia-se para o caso N-1, nucleação por saturação de sítios. Percebe-se que com o aumento do número de núcleos para casos extremos - taxas de nucleação acima de 30% - ocorre crescimento dos núcleos indiscriminadamente devido a maior probabilidade de uma célula nucleada ter como vizinhança células também nucleadas de mesma orientação. No entanto, para uma margem razoável de nucleação, 0 a 30% dos sítios da matriz, tais efeitos são desprezíveis. Detalhes podem ser observados na figura 4.23.

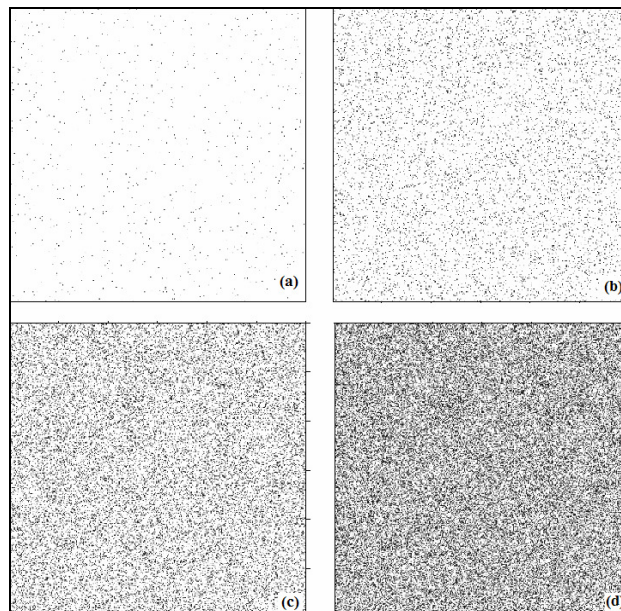


Figura 4.23: Células nucleadas pelo caso N-1 para diferentes porcentagens de nucleação no instante inicial (Tempo = 0 CAS). Para (a) 1% das células nucleadas (900 células); (b) 10% das células nucleadas (9000 células); 30% das células nucleadas (27000 células) e 60% das células nucleadas (54000 células). ($Q_A=100$ kJ/mol, $T=800$ K, $\Delta P = 6,67$ MJ/m³ e $q_{\text{máx}}=256$)

A influência da densidade de núcleos também foi avaliada para o caso de nucleação a uma taxa constante como se pode observar pela figura 4.24. Nota-se que o sistema responde normalmente a variação do parâmetro. O número de células aumenta também a uma taxa constante, pois diferentes taxas produzem retas de diferentes inclinações, variando da maior para a menor igualmente com o número da taxa de nucleação.

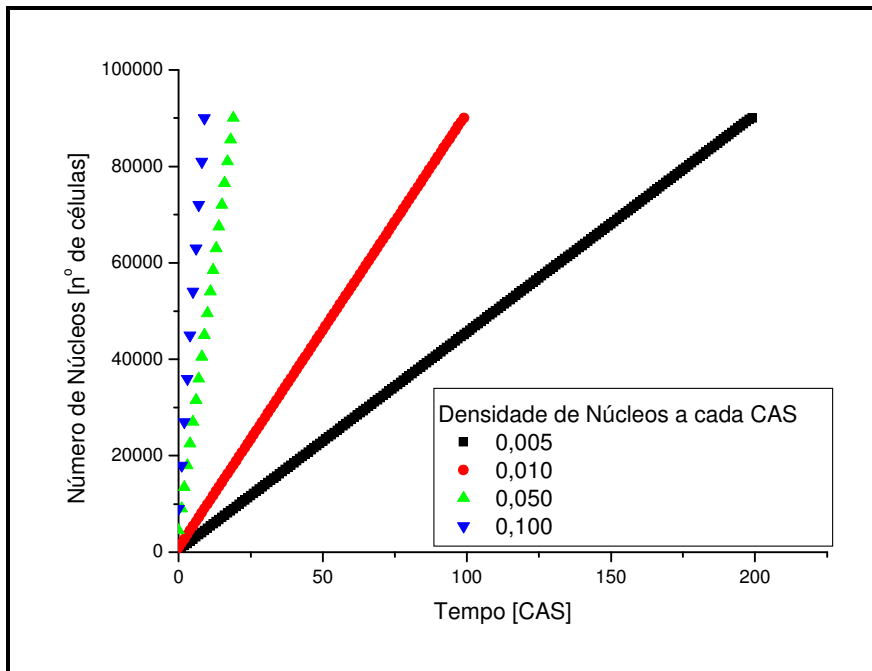


Figura 4.24: Influência da densidade de núcleos a cada passo no tempo para o caso de nucleação a uma taxa constante (N-2). ($Q_A=100$ kJ/mol, $T=800$ K, $\Delta P = 6,67$ MJ/m³ e $q_{m\acute{a}x}=256$)

A variação do número de núcleos, tanto para o caso de saturação de sítios quanto para o da nucleação a uma taxa constante, como esperado, influencia diretamente na cinética de recristalização. Quanto maior a densidade de núcleos, mais rápida é a recristalização da matriz. Para o primeiro caso, figura 4.25, percebe-se que o tempo de recristalização passou de 18 passos no tempo (CAS) para 5 CAS para 900 e 9000 células respectivamente. Já para o segundo caso, figura 4.26, nota-se que com 900 núcleos a cada passo no tempo o sistema leva 40 CAS para torna-se 50% recristalizado, enquanto que para 9000 núcleos leva 6 CAS.

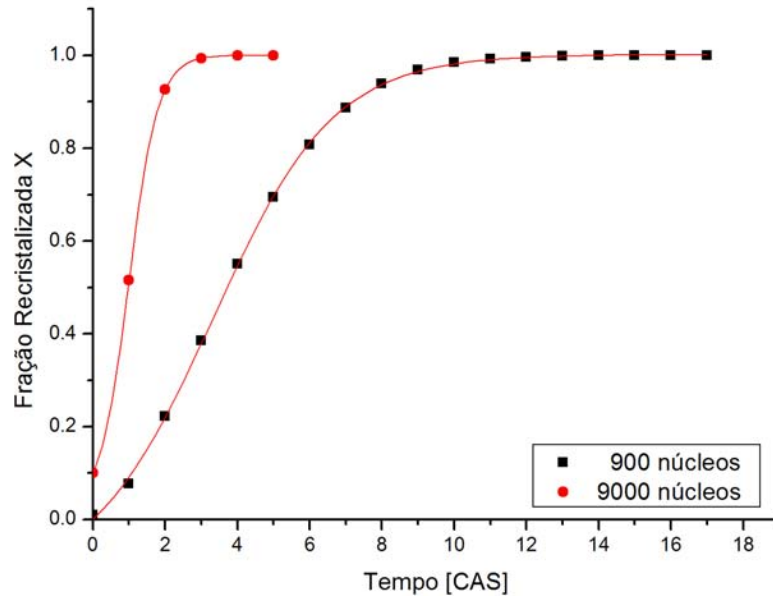


Figura 4.25: Influência do número de núcleos na cinética de recristalização para o caso de nucleação por saturação de sítios (N-1). ($Q_A=100\text{kJ/mol}$, $T=800\text{K}$, $\Delta P = 6,67\text{MJ/m}^3$ e $q_{\text{máx}}=256$)

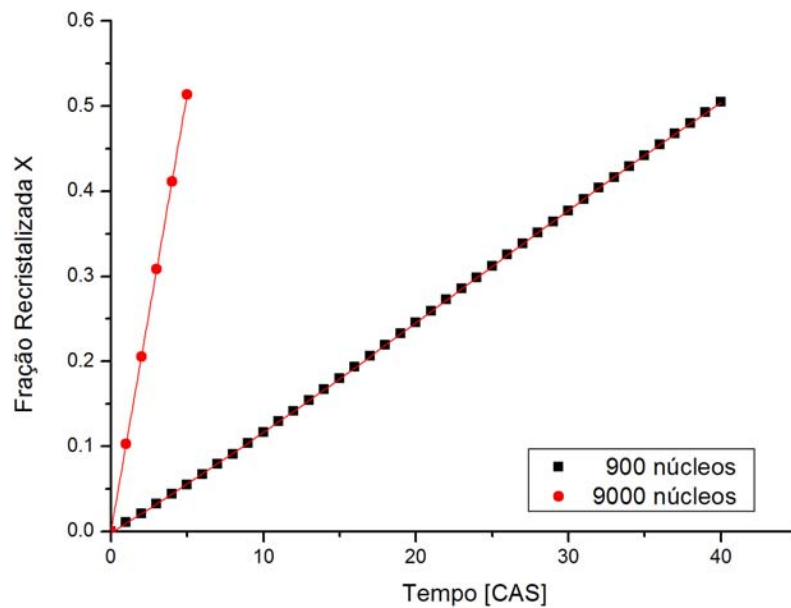


Figura 4.26: Influência do número de núcleos a cada passo no tempo na cinética de recristalização para o caso de nucleação a uma taxa constante (N-2). ($Q_A=100\text{ kJ/mol}$, $T=800\text{ K}$, $\Delta P = 6,67\text{ MJ/m}^3$ e $q_{\text{máx}}=256$)

• Influência da Energia de Ativação para a Recristalização

A influência da Energia de ativação para a recristalização foi avaliada para os valores de 150, 155 e 160 kJ/mol, mantendo-se os demais parâmetros fixos. Nota-se nas figuras 4.27 e 4.28, tanto para o caso de nucleação por saturação de sítios quanto para o caso por nucleação a uma taxa constante, que pequenas diferenças na energia de ativação produzem grandes variações no comportamento da cinética de recristalização. Quanto maior o valor da energia de ativação necessária para a recristalização, mais lenta é a velocidade de recristalização da matriz.

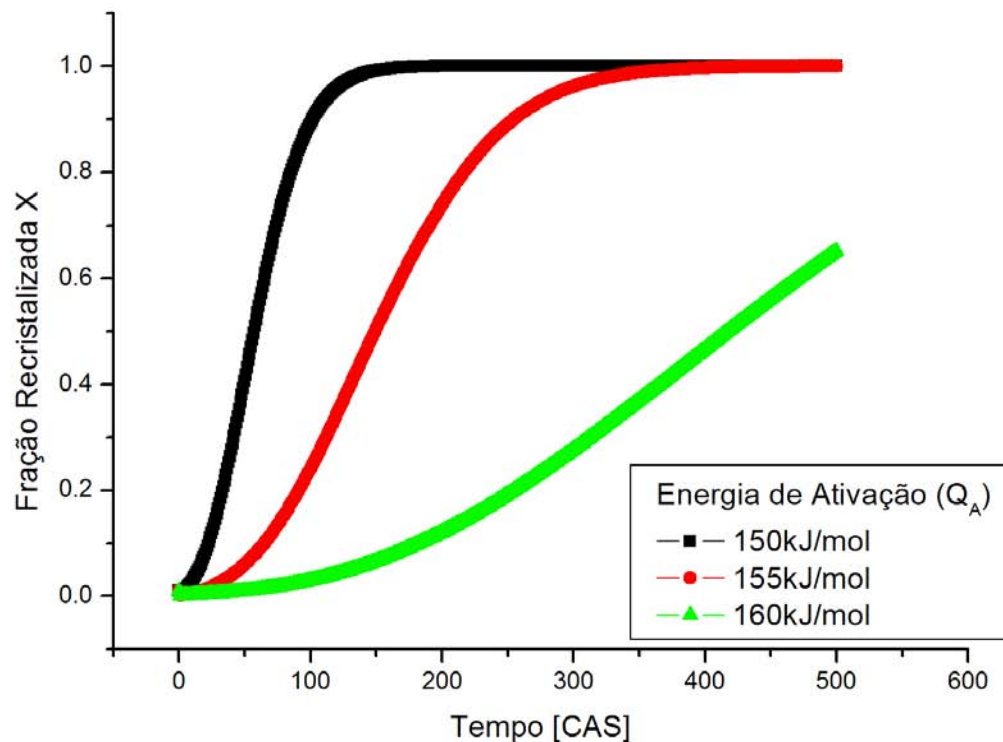


Figura 4.27: Influência da energia de Ativação na cinética de recristalização para o caso de nucleação por saturação de sítios (N-1). ($T=900$ K , $\rho_N = 0,01$ núcleos/ μm^2 , $\Delta P = 6,67\text{MJ/m}^3$ e $q_{\text{máx}}=256$)

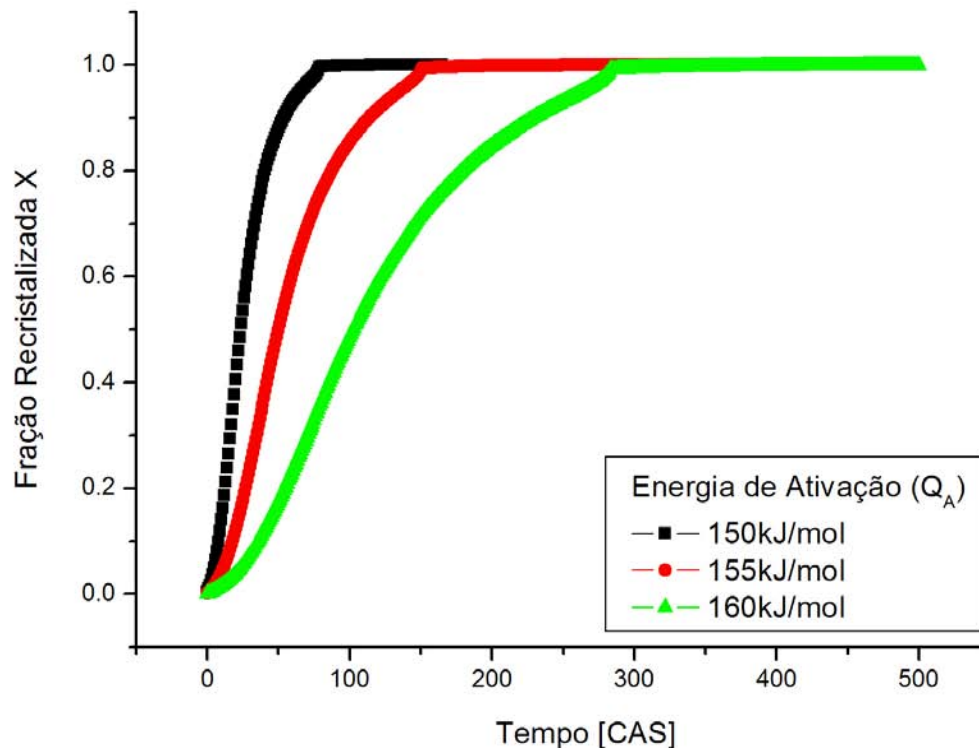


Figura 4.28: Influência da energia de Ativação na cinética de recristalização para o caso de nucleação a uma taxa constante (N-2). ($T=900 \text{ K}$, $\rho_N = 0,01 \text{ núcleos}/\mu\text{m}^2$, $\Delta P = 6,67 \text{ MJ}/\text{m}^3$ e $q_{\text{máx}}=256$)

• Influência da Temperatura

A influência da temperatura foi avaliada pela comparação de simulações realizadas a 800 K com simulações a 1200 K sendo os demais parâmetros fixados. Para os dois casos estudados, N-1 e N-2, a resposta do sistema foi a que se esperava. Quanto maior a energia térmica do sistema, mais rápida é a recristalização. Tais resultados podem ser observados nas figuras 4.29 e 4.30. Assim como na energia de ativação, a brusca variação da cinética de transformação deve-se ao fato da mobilidade dos grãos recristalizados serem proporcionais a uma função exponencial da energia de ativação e da temperatura, proporcionando tal comportamento.

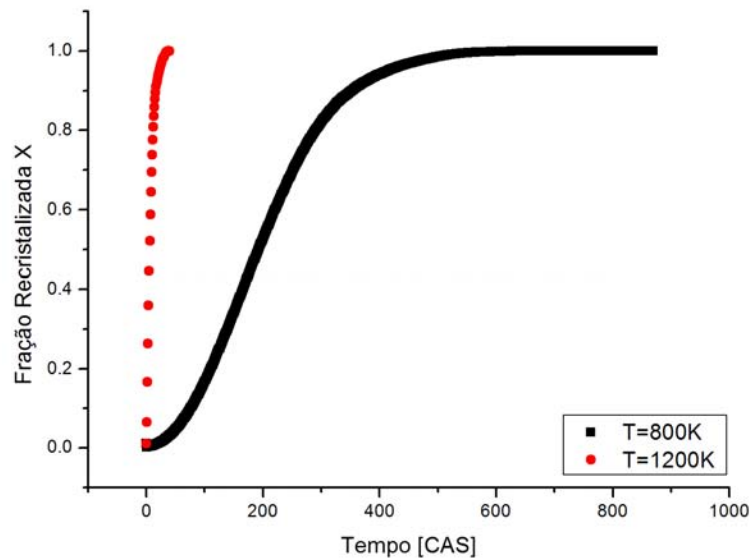


Figura 4.29: Influência da Temperatura na cinética de recristalização para o caso de nucleação por saturação de sítios (N-1). ($Q_A=100$ kJ/mol, $\rho_N = 0,01$ núcleos/ μm^2 , $\Delta P=6,67$ MJ/ m^3 e $q_{\text{máx}}=256$)

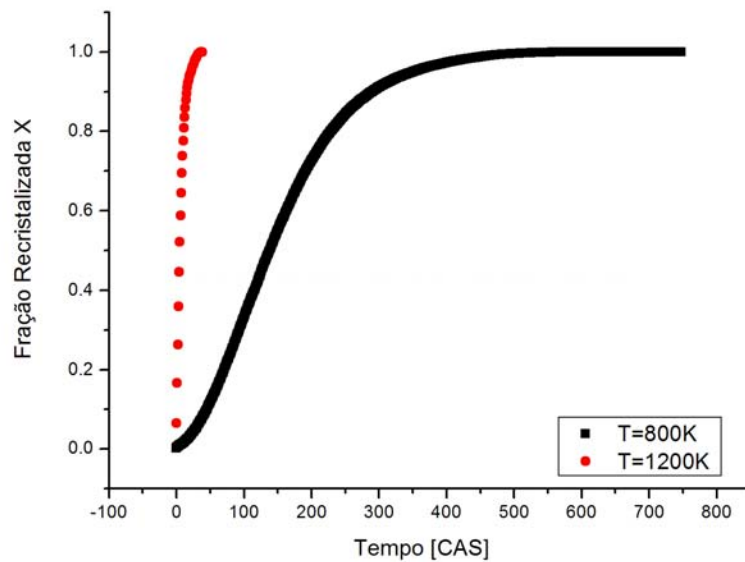


Figura 4.30: Influência da Temperatura na cinética de recristalização para o caso de nucleação a uma taxa constante (N-2). ($Q_A=100$ kJ/mol, $\rho_N = 0,01$ núcleos/ μm^2 , $\Delta P = 6,67$ MJ/ m^3 e $q_{\text{máx}}=256$)

• Influência da Força Motriz

Sabe-se que a densidade de defeitos gerados pela deformação a frio do material se constitui na força motriz para a recristalização estática. A influência de tal parâmetro para o sistema foi estudada para valores de 1 MJ/m^3 e 10 MJ/m^3 com os demais parâmetros constituintes idênticos e fixados. Como esperado, nota-se que quanto maior a força motriz das células, maior é a velocidade de transformação das mesmas. Logo o sistema responde corretamente a influência do parâmetro. Detalhes são observados nas figuras 4.31 e 4.32.

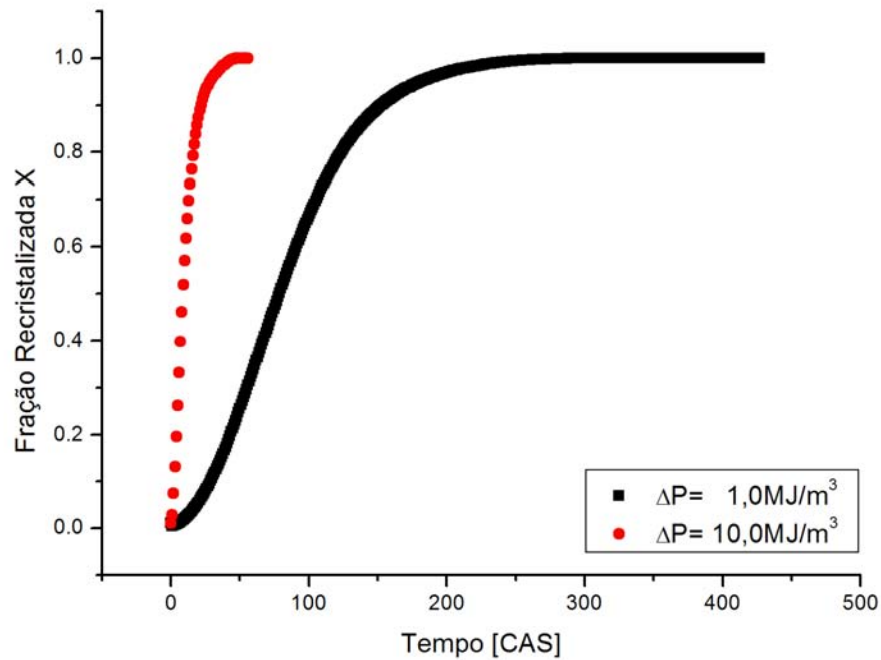


Figura 4.31: Influência da Força Motriz na cinética de recristalização para o caso de nucleação por saturação de sítios (N-1). ($T=900 \text{ K}$, $Q_A=100 \text{ kJ/mol}$, $\rho_N = 0,01 \text{ núcleos}/\mu\text{m}^2$ e $q_{\text{máx}}=256$)

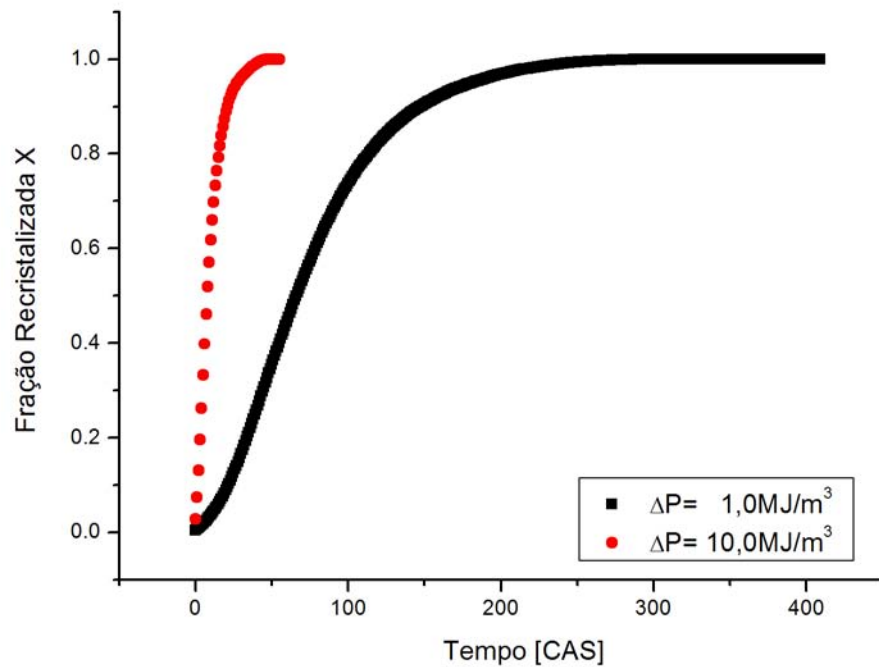


Figura 4.32: Influência da Força Motriz na cinética de recristalização para o caso de nucleação a uma taxa constante (N-2). ($T=900\text{ K}$, $Q_A=100\text{ kJ/mol}$, $\rho_N = 0,01\text{ núcleos}/\mu\text{m}^2$ e $q_{\text{máx}}=256$)

• Recristalização a partir do Modelo de Crescimento Normal de Grãos

Partindo de uma microestrutura gerada pelo algoritmo de crescimento normal de grãos é possível simular ambos os mecanismos de nucleação em sítios preferenciais. Como o modelo não considera heterogeneidades de deformação, os locais preferenciais para a nucleação dos novos grãos recristalizados são os contornos de grão, nos quais é maior a energia armazenada.

As figuras 4.33 e 4.34 mostram que somente as células situadas nos contornos de grãos foram nucleadas. Com o decorrer do tempo as células nucleadas, tanto para o caso de saturação de sítios quanto para o caso de nucleação a uma taxa constante, cresceram somente sobre a matriz antiga, nunca uma sobre as outras. Tal característica esperada proporcionou que células nucleadas em grãos de tamanho extenso crescessem de forma aparentemente não equiaxial, demonstrando claramente a importância do local de nucleação na morfologia da microestrutura gerada.

Porém, devido a elevada taxa de deformação aplicada à amostra real, 86% de redução de espessura e ao fato do modelo não possuir ainda uma rotina que possibilite a deformação da microestrutura inicial, a comparação entre resultados experimentais e computacionais inicia-se de uma matriz “limpa”, ou seja, sem a apresentação de uma microestrutura característica. Porém, as células dessa matriz possuem suficiente quantidade de informações e estados para que os resultados e comparações com os experimentos sejam validados.

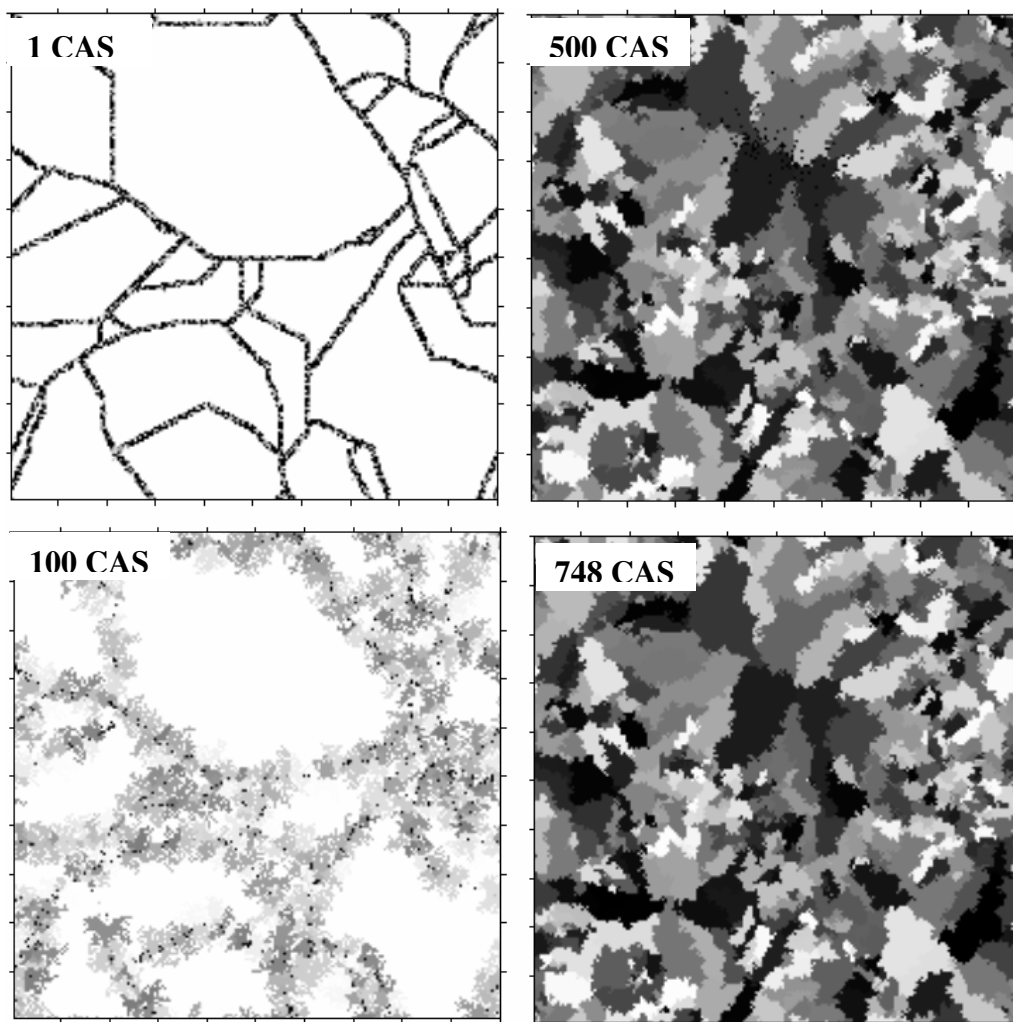


Figura 4.33: Recristalização a partir de uma microestrutura inicial gerada pelo modelo de crescimento de grão para o caso de nucleação nos contornos de grão por saturação de sítios. ($T=900\text{K}$, $Q_A=100\text{kJ/mol}$, $\rho_N = 0,01\text{núcleos}/\mu\text{m}^2$, $\Delta P = 6,67\text{MJ}/\text{m}^3$ e $q_{\text{máx}}=256$)

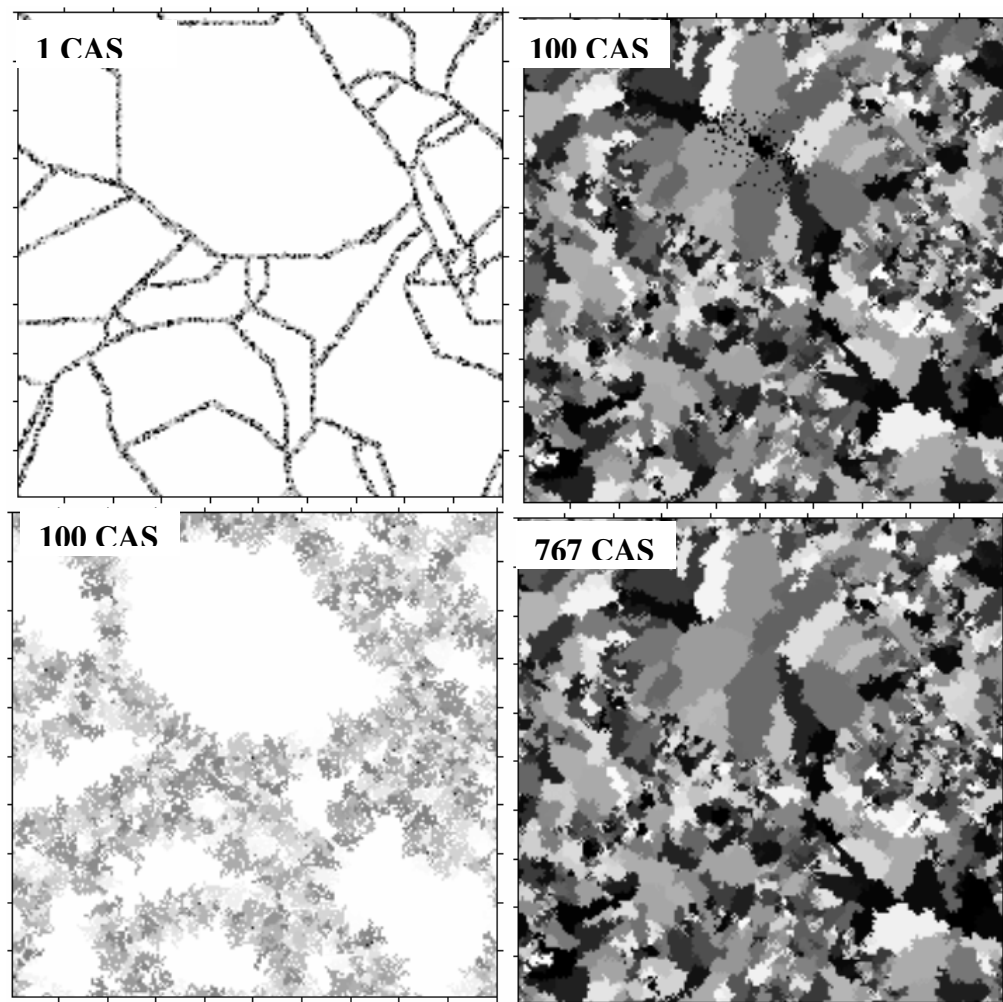


Figura 4.34: Recristalização a partir de uma microestrutura inicial gerada pelo modelo de crescimento de grão para o caso de nucleação nos contornos de grão por saturação de sítios. ($T=900$ K, $Q_A=100$ kJ/mol, $\rho_N = 0,01$ núcleos/ μm^2 , $\Delta P = 6,67$ MJ/ m^3 e $q_{\text{máx}}=256$)

4.2.2 Dimensionalização do Modelo

Como citado no capítulo 3, para dimensionar o modelo pelo método proposto por Salazar, é necessário conhecer a densidade de núcleos iniciais real. Para isso, através das curvas da fração recristalizada (figura 4.10) obtidas pela análise de DSC, determinou-se um valor comum para as três taxas de aquecimento de $0,00586$ núcleos por μm^3 . Tal valor foi encontrado na curva de fração recristalizada a partir do primeiro instante em que a fração recristalizada era maior que zero, ou seja, do início da recristalização. Tal densidade inicial indica que no instante inicial, o material começa a recristalizar-se a partir de aproximadamente 527 núcleos para o caso de saturação de sítios. Para o caso N-2, a cada passo no tempo eram atribuídos a 527 células não

recristalizadas o status de núcleos, ou seja, eram alterados os estados de não recristalizado para recristalizado.

Para o tamanho do núcleo real observado, foi encontrado na literatura valores variando de 0,5 μm a 1,5 μm (Chun, 2006; 2007). Logo, atribuiu-se um valor médio ao núcleo de 1 μm , sendo a matriz fixada em 300X300 células e consequentemente, atribuído a A o valor de 1 μm . Com essa configuração, o modelo foi iniciado conforme a tabela abaixo (tabela 4.5).

Tabela 4.5: Configuração da dimensionalização do modelo

Matriz (células)	Aresta A (μm)	Área Real (μm^2)	Núcleos
300 ²	1,0	300 ²	527

4.2.3 Comparações com os Resultados Experimentais e da Literatura

Para correlacionar os resultados experimentais e computacionais o programa foi executado com os dados obtidos dos experimentos e encontrados na literatura, listados na tabela abaixo.

Tabela 4.6: Parâmetros de entrada para simulação.

Parâmetros	Valores
Q_A (recristalização)	156,76 kJ/mol
Q_A (cresci/o de grão)	100,00kJ/mol (Planell, 2000)
ΔP	$6,67 \times 10^6 \text{ J/m}^3$
M_0	5×10^{-5} (Raghavan, 2007)
G_0	3000J/mol(Geiger, 2000)
$Q_{\text{máx}}$	256
R	8,314 J/mol.K
A	1,0 μm (Chun, 2007)

4.2.3.1 Recristalização

Para correlacionar os dados da recristalização, foi construído o gráfico da fração recristalizada pelo tempo para as seguintes temperaturas estudadas experimentalmente: 600°(873K), 675°(948K) e 750°(1023K) para os dois casos de nucleação: nucleação por saturação de sítios e nucleação a uma taxa constante. A fim de avaliar os resultados obtidos com a teoria de JMAK, ou seja, avaliar o coeficiente de Avrami “n”, foi realizado a “Curva de Avrami”. Combinado a isso, gerou-se a microestrutura resultante das simulações avaliando a morfologia dos grãos.

Para o caso da recristalização devido à nucleação por saturação de sítios nota-se pela figura 4.35 que a curva apresenta a característica sigmoidal esperada. Com relação à cinética de recristalização, assim como os resultados experimentais, a transformação ocorreu mais rapidamente para temperaturas elevadas, sendo que para as temperaturas de 948 K e 1023 K o comportamento e velocidade de transformação foram semelhantes. Ainda para tal caso, fazendo a “curva de Avrami” para a curva de fração recristalizada (figura 4.36), foi obtido o valor do coeficiente “n” em aproximadamente 1,8 que quando comparado com o teórico ($n=2$) denota um erro relativo de 10%, muito próximo do esperado.

As microestruturas geradas (figura 4.37) apresentam grãos equiaxiais uniformes ao longo de toda malha. O tamanho de grão (diâmetro médio) encontrado para tal caso para as três temperaturas estudadas está em torno de 16 μm , o que implica na afirmação quanto à morfologia, que a temperatura não altera o tamanho de grão final da recristalização. Tal efeito era previsto, pois o tamanho de grão é muito mais sensível ao grau de deformação do que à temperatura (Padilha, 2005). A diferença entre o tamanho de grão experimental e o simulado é de aproximadamente 6 μm , muito pequena quando se leva em conta as dificuldades de controle do processo de recristalização.

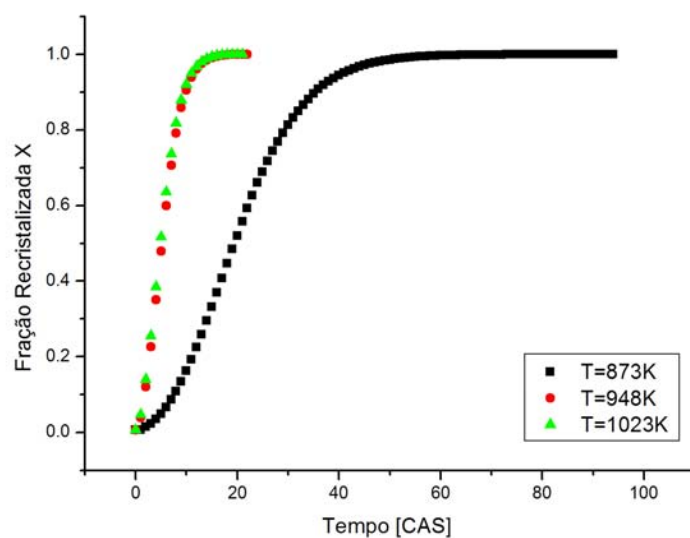


Figura 4.35: Gráfico da fração recristalizada devido a nucleação por saturação de sítios (N-1) ($Q_A=156$ kJ/mol, $\rho_N=0,00586$ núcleos/ μm^2 , $\Delta P=6,67$ MJ/ m^3 e $q_{m\acute{a}x}=256$)

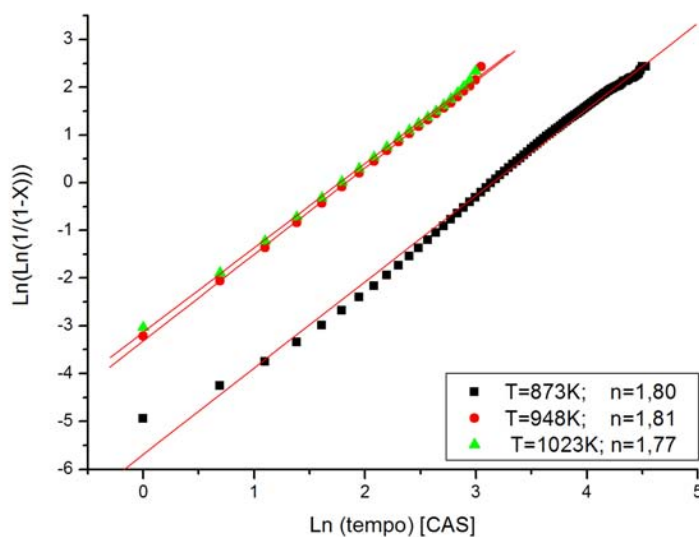


Figura 4.36: “Plot de Avrami” do gráfico da fração recristalizada (figura 4.34) . ($Q_A=156$ kJ/mol, $\rho_N=0,00586$ núcleos/ μm^2 , $\Delta P=6,67$ MJ/ m^3 e $q_{m\acute{a}x}=256$)

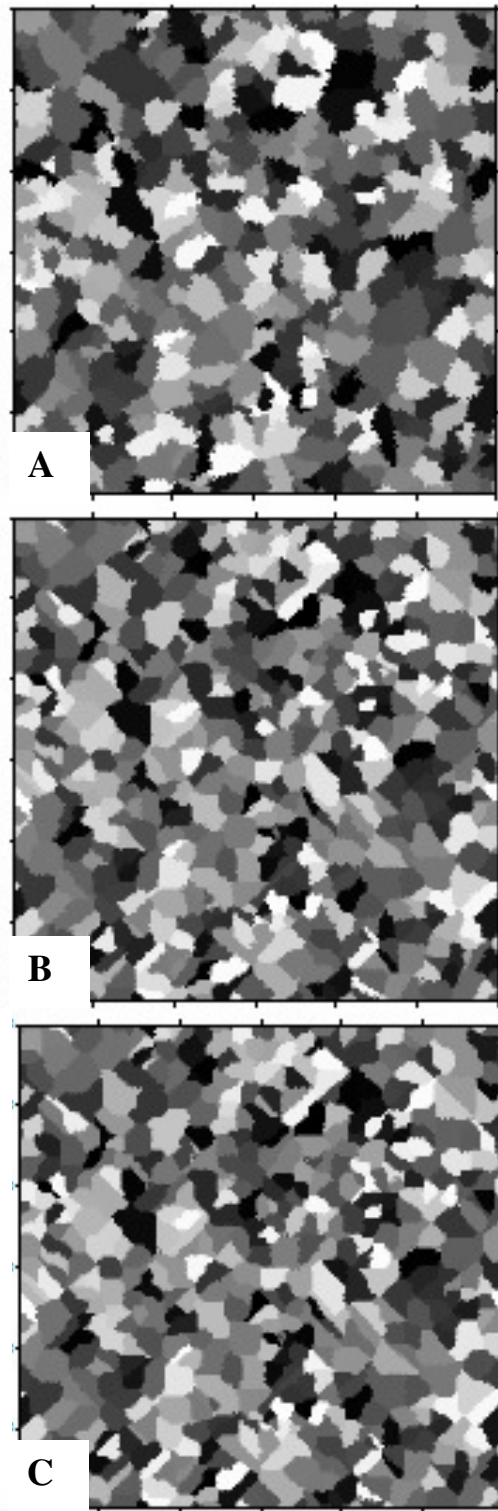


Figura 4.37: Microestruturas simuladas obtidas ao final da recristalização devido a nucleação por saturação de sítios, sendo: (a) para a temperatura de 873 K, (b) 948 K e (c) 1023 K. . ($Q_A=156$ kJ/mol, $\rho_N = 0,00586$ núcleos/ μm^2 , $\Delta P = 6,67$ MJ/ m^3 e $q_{\text{máx}}=256$)

Para o caso da recristalização devido à nucleação por uma taxa constante, percebe-se pela figura 4.38 que assim como no caso anterior, a curva apresenta a característica sigmoidal. Semelhanças na cinética de recristalização também ocorreram para as duas temperaturas mais elevadas, 948 K e 1023 K sendo o comportamento e velocidade de transformação semelhantes. Fazendo o “plot de Avrami” para a curva de fração recristalizada (figura 4.39), foi obtido o valor do coeficiente “n” entre aproximadamente 1,60 e 1,85 que comparado ao valor teórico acarreta um erro relativo pouco maior que 10%.

Quanto à morfologia, as microestruturas geradas (figura 4.40) apresentam grãos equiaxiais uniformes ao longo de toda malha, demonstrando crescimento isotrópico para todas as células. O tamanho de grão (diâmetro médio) encontrado para tal caso para as três temperaturas estudadas está em torno de 6 μm , o que implica, assim como no caso anterior de saturação por sítios, que a temperatura não altera o tamanho de grão final. Pelo valor do diâmetro médio de grão encontrado nota-se grande proximidade com os resultados experimentais, sendo o erro relativo entre eles de pouco mais de 1%, ficando tal erro a cargo não da simulação, mais sim dos aspectos relativos à quantificação do diâmetro médio. Maiores detalhes podem ser observados na tabela 4.7.

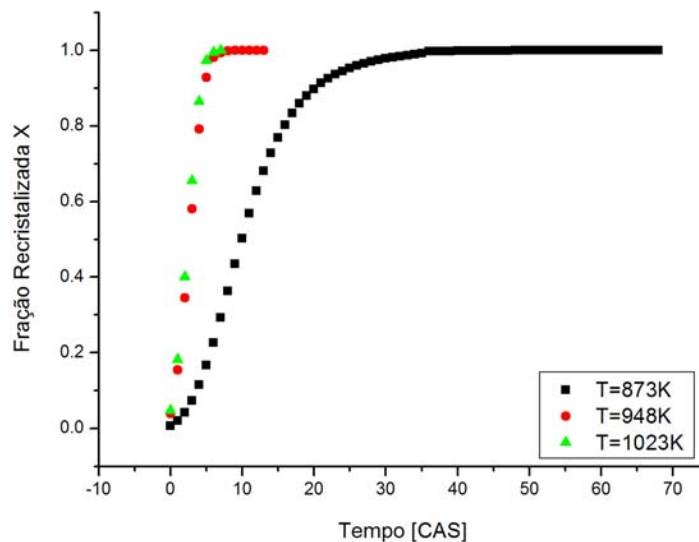


Figura 4.38: Gráfico da fração recristalizada para o caso de nucleação a uma taxa constante (N-2) ($Q_A=156 \text{ kJ/mol}$, $\rho_N = 0,00586 \text{ núcleos}/\mu\text{m}^2$, $\Delta P = 6,67 \text{ MJ/m}^3$ e $q_{\text{máx}}=256$)

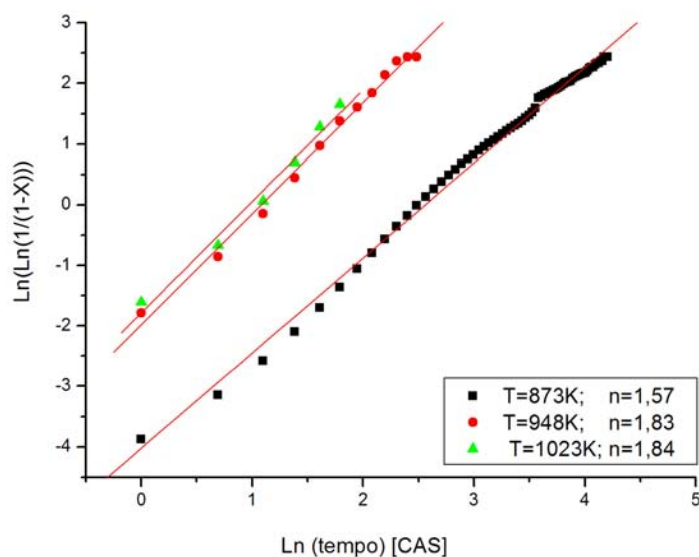


Figura 4.39: “Curva de Avrami” do gráfico da fração recrystalizada (figura 4.37) . ($Q_A=156$ kJ/mol, $\rho_N=0,00586$ núcleos/ μm^2 , $\Delta P=6,67$ MJ/ m^3 e $q_{\text{máx}}=256$)

Tabela 4.7: Resultados obtidos devido ao experimento e simulações de recrystalização.

	Temperatura (°C)	Tempo (CAS)	Tempo (min)	$\langle D \rangle$ (μm)
Experimental	600 (873K)	-	60 ± 1	$5,9 \pm 0,2$
	675 (948K)	-	30 ± 1	$8,2 \pm 0,4$
	750 (1023K)	-	10 ± 1	$10,0 \pm 0,5$
Nucleação por saturação de sítios	600 (873K)	94	-	$16,3 \pm 0,8$
	675 (948K)	22	-	
	750 (1023K)	21	-	
Nucleação a uma taxa constante	600 (873K)	68	-	$6,1 \pm 0,3$
	675 (948K)	13	-	
	750 (1023K)	07	-	

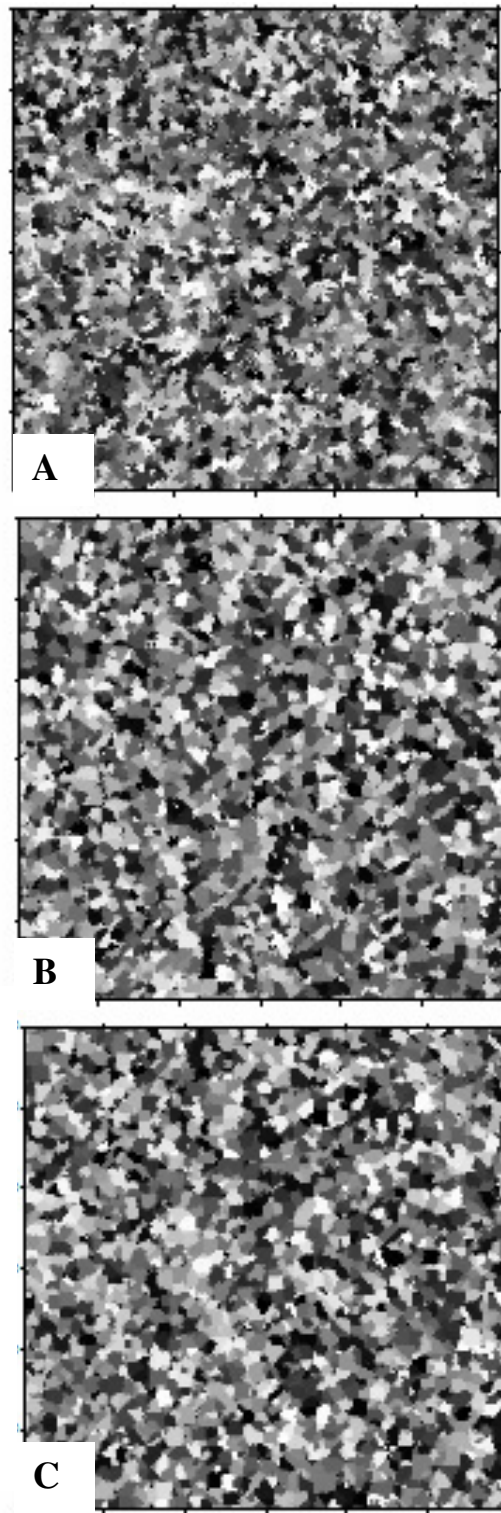


Figura 4.40: Microestruturas simuladas obtidas ao final da recristalização devido a nucleação a uma taxa constante, sendo: (a) para a temperatura de 873 K, (b) 948 K e (c) 1023 K. ($Q_A=156$ kJ/mol, $\rho_N=0,00586$ núcleos/ μm^2 , $\Delta P=6,67$ MJ/ m^3 e $q_{\text{máx}}=256$)

Devido à necessidade de avaliação do modelo com os resultados experimentais, foi realizada uma tentativa de dimensionalização do tempo a partir dos resultados obtidos pela simulação da recristalização. Para isso, atribuiu-se o valor que uma simulação a determinada temperatura levou em CAS ao valor experimental do tempo de recristalização em minutos para a mesma temperatura, obtendo-se assim o tempo correspondente em minutos para 1 CAS para cada simulação. Ou seja, se uma simulação teve o tempo de 50 CAS e experimentalmente, o material levou 100 minutos para recristalizar-se, tem-se que 1 CAS corresponde a 2 minutos. Logo, pode-se tentar correlacionar os tempos experimentais e simulados a partir da recristalização. A tabela 4.8 apresenta a relação CAS/minutos para todas as temperaturas e casos de nucleação estudados.

Tabela 4.8: Resultados obtidos devido ao experimento e simulações de recristalização.

	Temperatura (°C)	Tempo (CAS)	Tempo (min)	1CAS(min.)
Nucleação por saturação de sítios	600 (873K)	94	60	0,63
	675 (948K)	22	30	1,36
	750 (1023K)	21	10	0,47
Nucleação a uma taxa constante	600 (873K)	68	60	0,88
	675 (948K)	13	30	2,30
	750 (1023K)	07	10	1,42

4.2.3.2 Crescimento de Grão

A partir dos resultados das simulações de recristalização, seguiu-se a simulação de crescimento de grãos. É importante ressaltar que as simulações de crescimento de grão foram realizadas a partir da microestrutura gerada pelo modelo recristalização tanto para a nucleação por saturação de sítios quanto para a nucleação a uma taxa constante.

Para correlacionar os dados do crescimento de grãos, traçou-se o gráfico do logaritmo do tamanho médio dos grãos pelo logaritmo do tempo para cada temperatura, semelhante ao

realizado experimentalmente. Ainda, a fim de registrar a evolução microestrutural nos tempos e temperaturas envolvidos, foram geradas figuras das simulações desde o início do processo de recristalização até o final do processo de crescimento de grão, ou seja, até o tempo de 240 minutos.

Tabela 4.9: Resultados obtidos devido às simulações de crescimento de grãos para o caso de nucleação por saturação de sítios.

Tempo (min.)	Temperatura (°C)		
	600	675	750
	D _{médio} (μm)	D _{médio} (μm)	D _{médio} (μm)
60	13,4 ± 0,5	15,0 ± 0,7	19,8 ± 0,9
120	14,8 ± 0,7	18,1 ± 0,9	24,5 ± 0,9
240	20,0 ± 0,9	22,2 ± 0,9	29,9 ± 0,9

Tabela 4.10: Resultados obtidos devido às simulações de crescimento de grãos para o caso de nucleação a uma taxa constante.

Tempo (min.)	Temperatura (°C)		
	600	675	750
	D _{médio} (μm)	D _{médio} (μm)	D _{médio} (μm)
60	5,4 ± 0,2	9,1 ± 0,5	12,1 ± 0,6
120	9,0 ± 0,4	12,2 ± 0,6	16,4 ± 0,4
240	14,8 ± 0,7	16,4 ± 0,8	22,1 ± 0,9

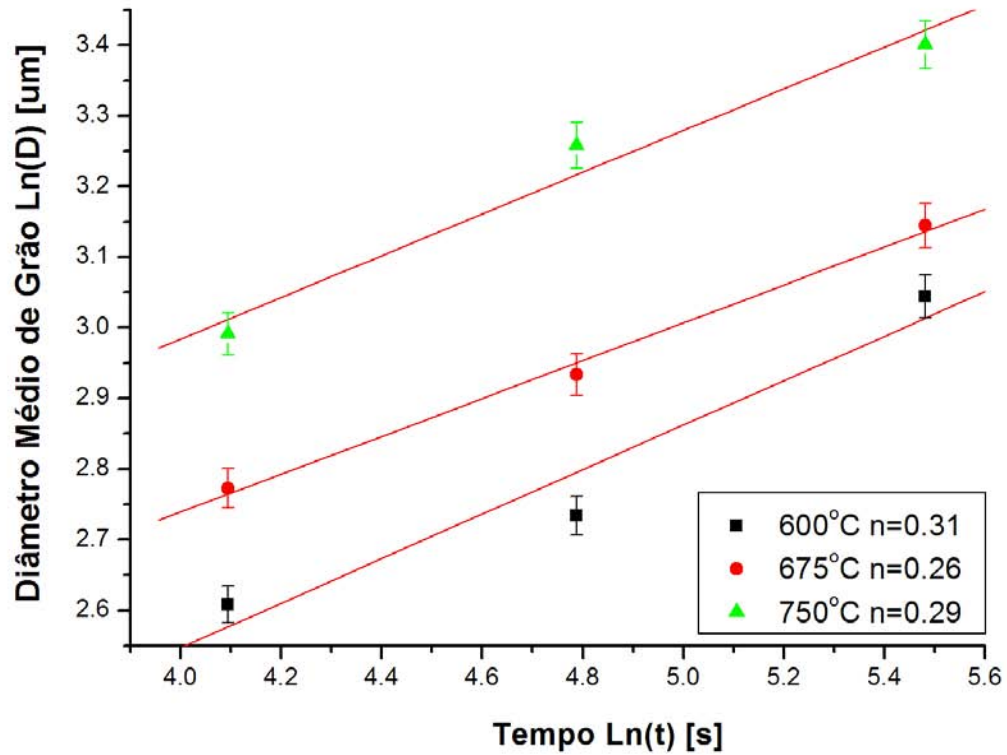


Figura 4.39: Evolução do diâmetro médio dos grãos em função do logaritmo do tempo para o caso da recristalização devido a nucleação por saturação de sítios. ($Q_A=100$ kJ/mol, $\rho_N = 0,00586$ núcleos/ μm^2 , $\Delta P = 6,67$ MJ/ m^3 e $q_{\text{máx}}=256$)

Para o caso da recristalização devido à nucleação por saturação de sítios os valores do coeficiente “n” de crescimento encontrado para as três temperaturas empregadas estão próximos da faixa de valores teóricos para metais puros, porém não estão próximos dos valores experimentais encontrados. Outro aspecto similar ao observado experimentalmente é quanto à morfologia dos grãos. Eles cresceram equiaxialmente na matriz, com exceção de poucos. Como na recristalização, o diâmetro médio de grão não foi exatamente o mesmo, existindo uma diferença do valor simulado para o experimental de aproximadamente 10 μm . Maiores detalhes podem ser observados na tabela 4.9 assim como nas microestruturas geradas encontradas nas figuras 4.41 a 4.43.

Já para o caso da recristalização devido à nucleação por taxa constante os valores do coeficiente “n” de crescimento encontrados para as três temperaturas empregadas, assim como no caso anterior, estão próximos da faixa de valores teóricos para metais puros e ao contrário da recristalização pelo caso N-1, os valores obtidos para o coeficiente de crescimento “n” estão próximos do observado experimentalmente, principalmente para as temperaturas de 600°C e 675°C. Quanto à morfologia dos grãos, eles cresceram equiaxialmente na matriz. Quanto ao diâmetro médio dos grãos encontrados, assim como na recristalização, a diferença com os resultados obtidos experimentalmente é pouco maior que 1% para a maioria das simulações. Maiores detalhes podem ser observados na tabela 4.10 assim como nas microestruturas geradas encontradas nas figuras 4.44 a 4.46.

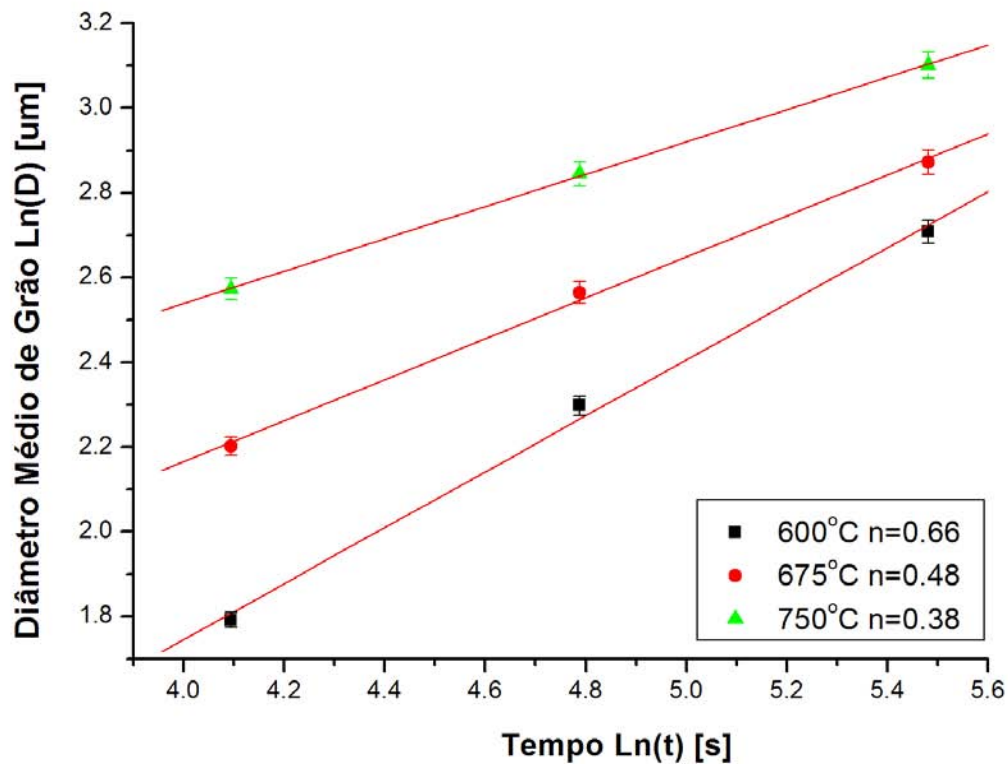


Figura 4.40: Evolução do diâmetro médio dos grãos em função do logaritmo do tempo para o caso da recristalização devido à nucleação a uma taxa constante. ($Q_A=100$ kJ/mol, $\rho_N = 0,00586$ núcleos/ μm^2 , $\Delta P = 6,67$ MJ/ m^3 e $q_{\text{máx}}=256$)

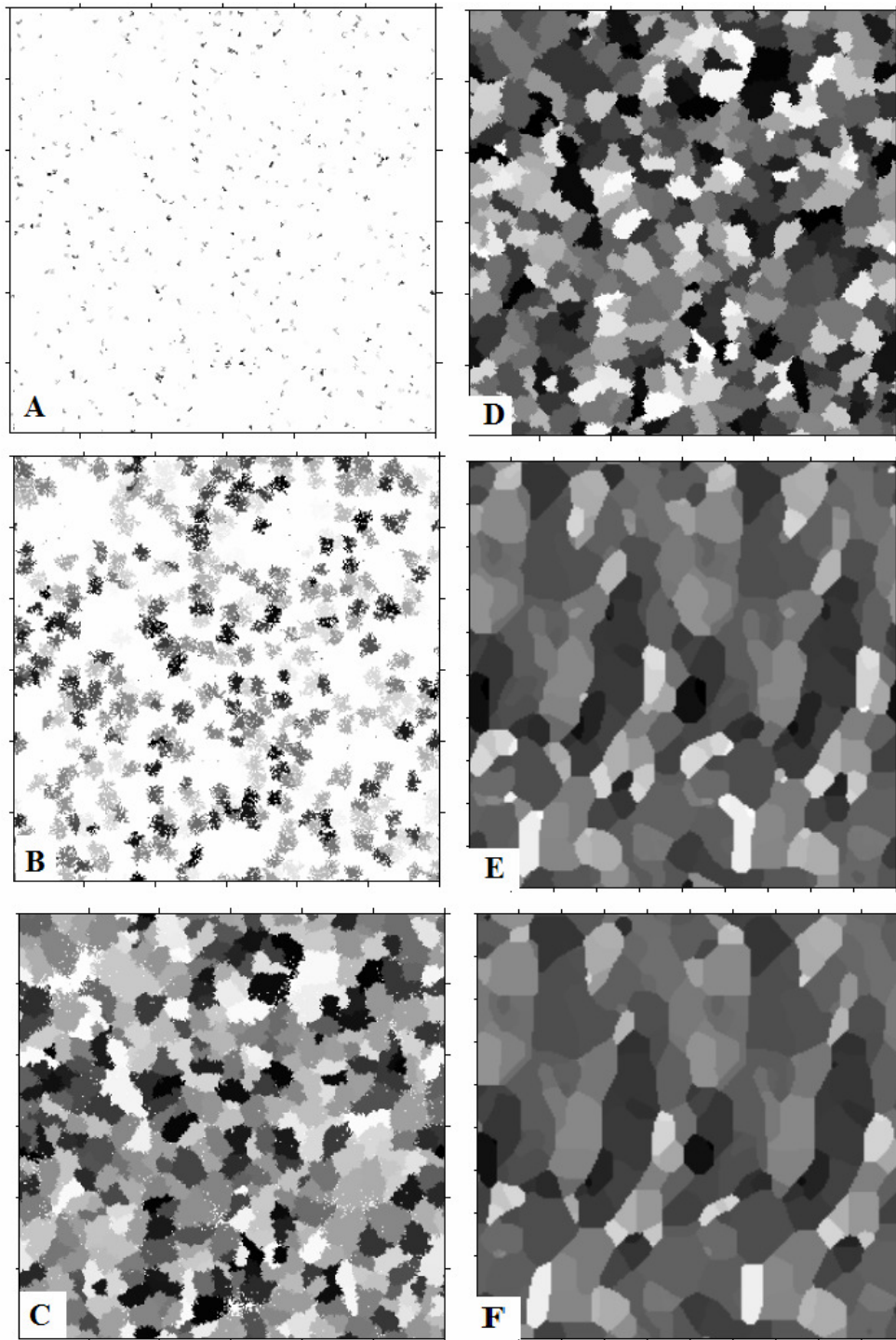


Figura 4.41: Evolução temporal da estrutura de grãos na temperatura de 873 K, para o caso de nucleação por saturação de sítios, para os seguintes valores de tempo normalizados: (a) 1 min, (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min. ($\rho_N = 0,00586$ núcleos/ μm^2 , $\Delta P = 6,67$ MJ/ m^3 e $q_{\text{máx}}=256$)

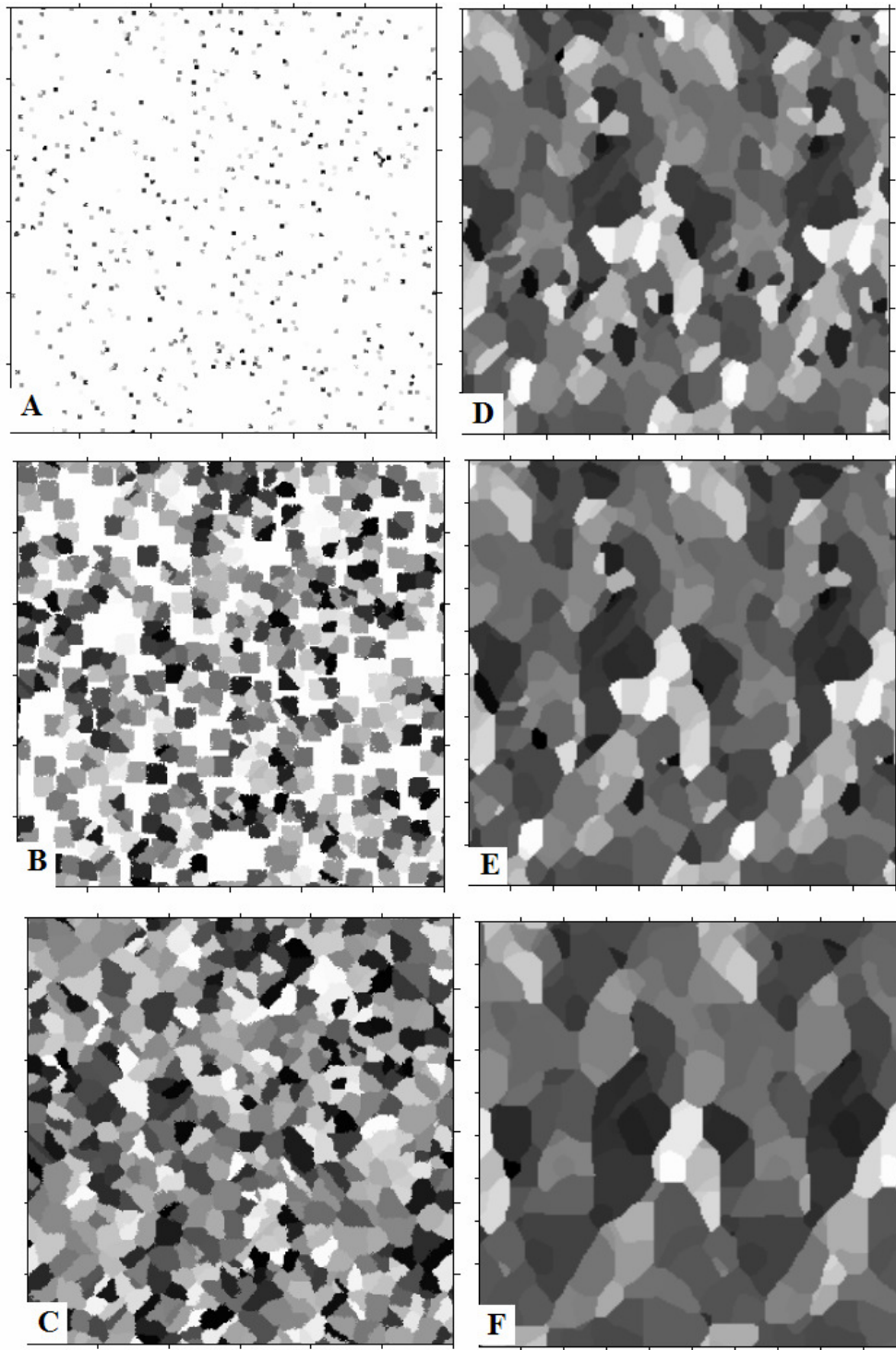


Figura 4.42: Evolução temporal da estrutura de grãos na temperatura de 948 K, para o caso de nucleação por saturação de sítios, para os seguintes valores de tempo normalizados: (a) 1min, (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min. ($\rho_N = 0,00586$ núcleos/ μm^2 , $\Delta P = 6,67$ MJ/ m^3 e $q_{\text{máx}}=256$)

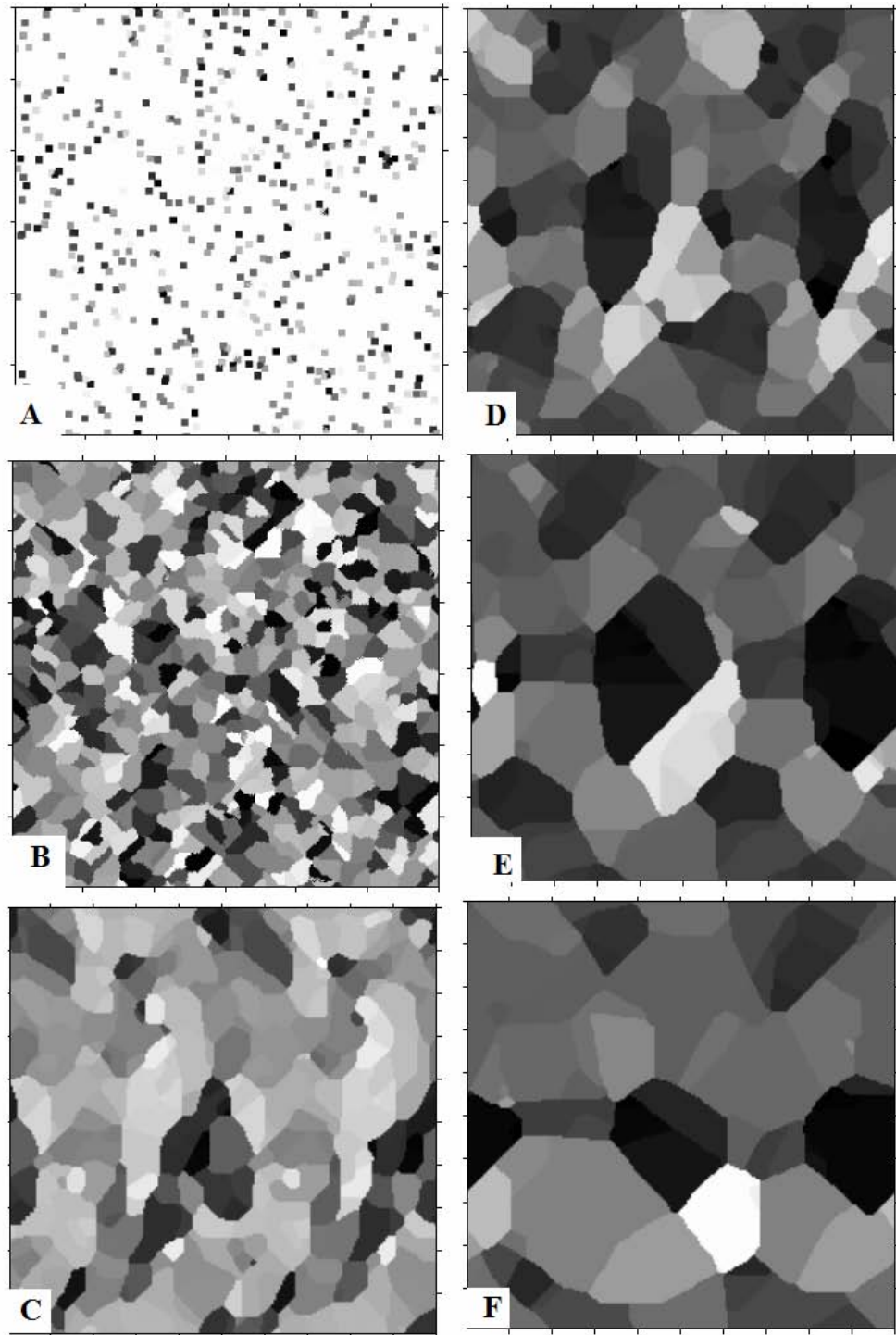


Figura 4.43: Evolução temporal da estrutura de grãos na temperatura de 1023 K, para o caso de nucleação por saturação de sítios, para os seguintes valores de tempo normalizados: (a) 1 min, (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min. ($\rho_N = 0,00586$ núcleos/ μm^2 , $\Delta P = 6,67$ MJ/ m^3 e $q_{\text{máx}}=256$)

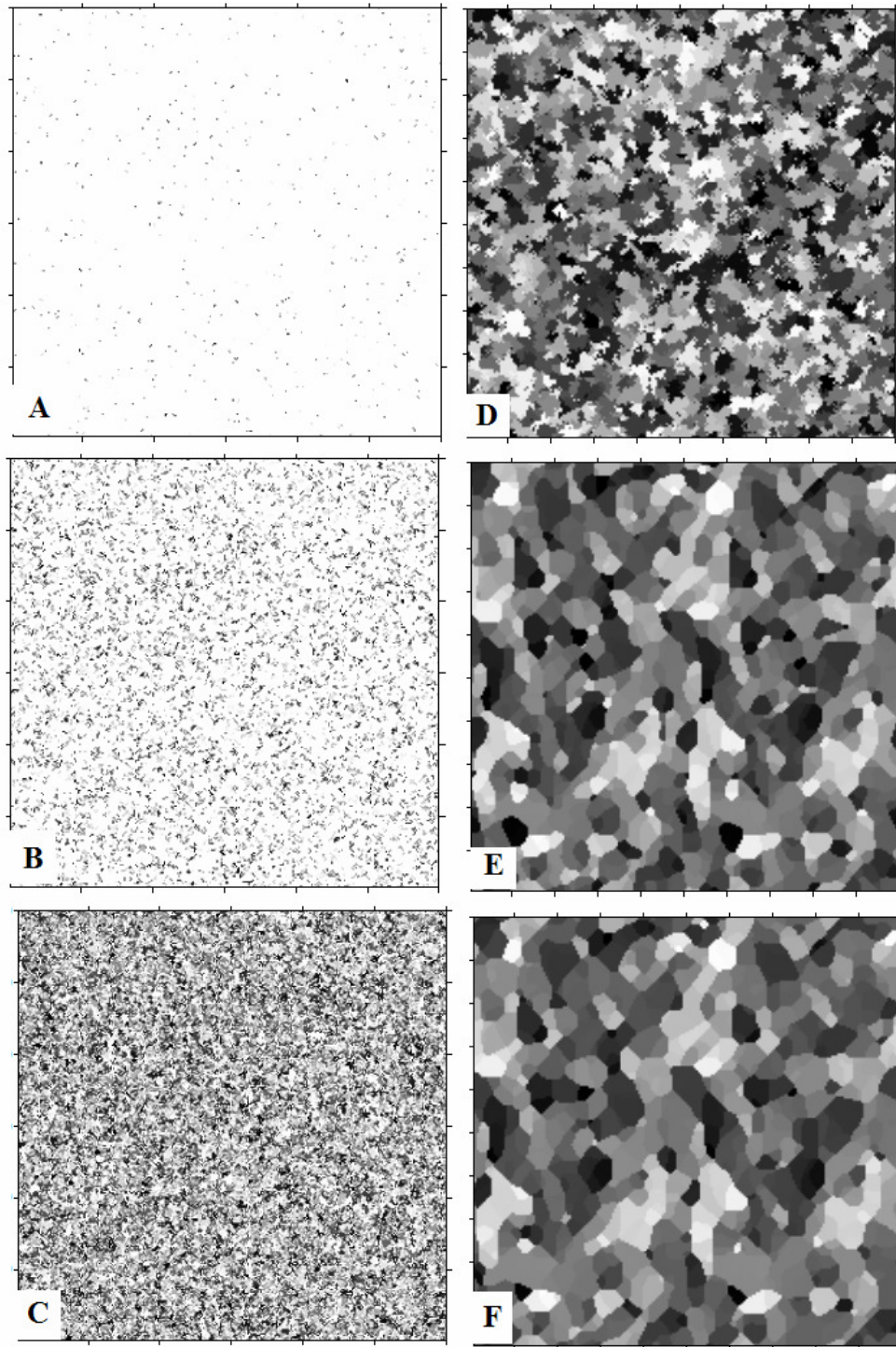


Figura 4.44: Evolução temporal da estrutura de grãos na temperatura de 873 K, para o caso de nucleação a uma taxa constante, para os seguintes valores de tempo normalizados: (a) 1 min, (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min. ($\rho_N = 0,00586$ núcleos/ μm^2 , $\Delta P = 6,67$ MJ/ m^3 e $q_{\text{máx}}=256$)

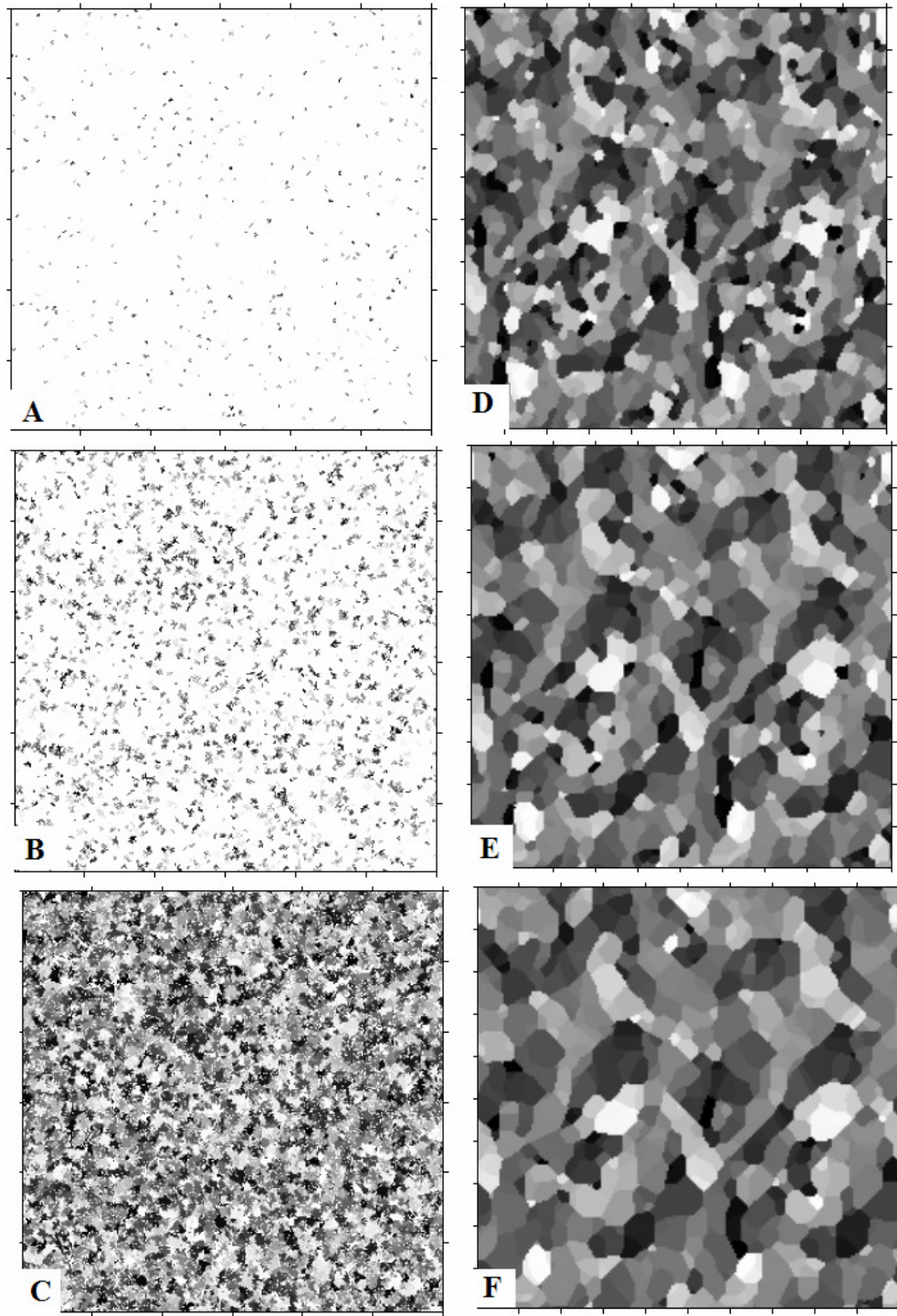


Figura 4.45: Evolução temporal da estrutura de grãos na temperatura de 948 K, para o caso de nucleação a uma taxa constante, para os seguintes valores de tempo normalizados: (a) 1 min, (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min. ($\rho_N = 0,00586$ núcleos/ μm^2 , $\Delta P = 6,67$ MJ/ m^3 e $q_{\text{máx}}=256$)

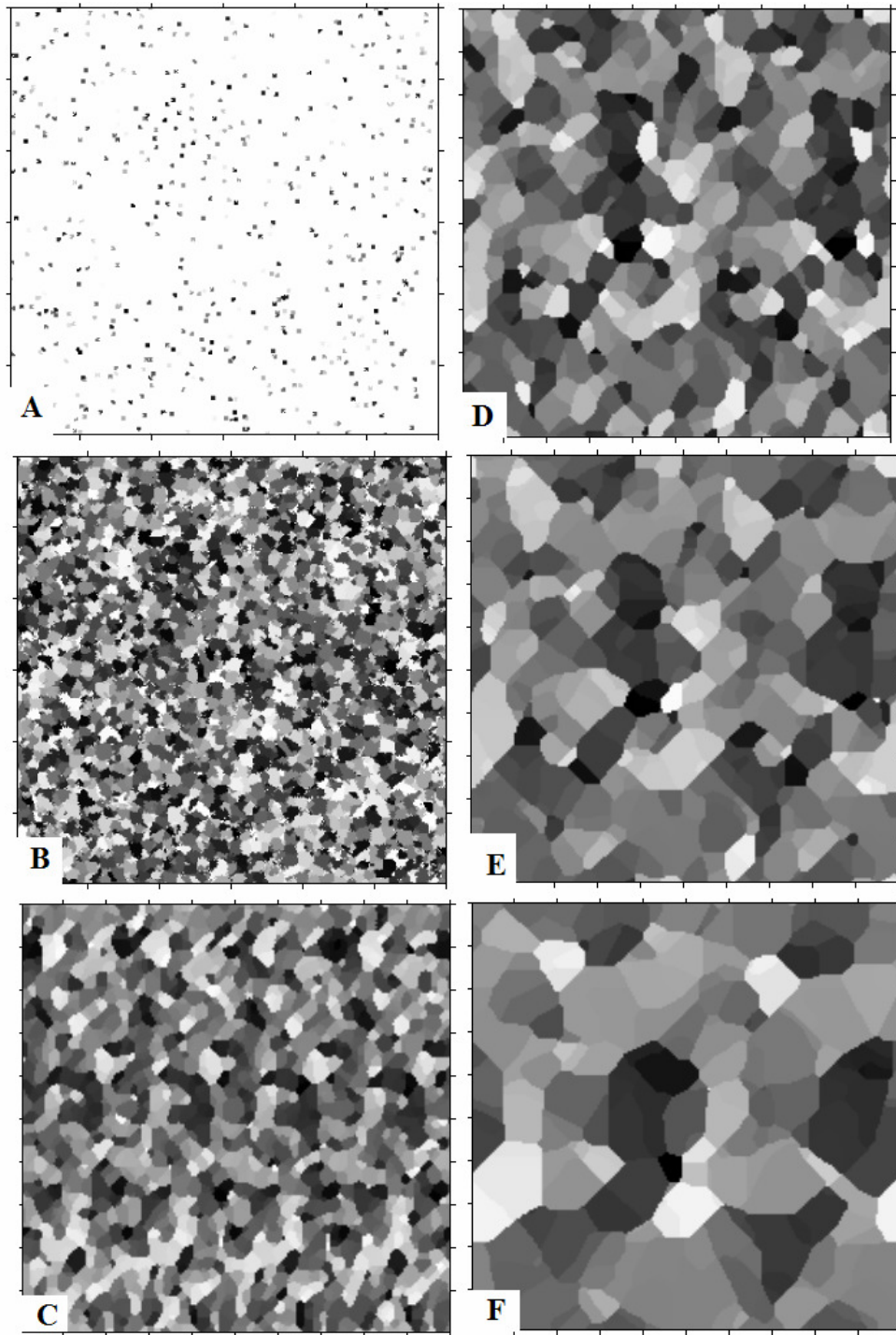


Figura 4.46: Evolução temporal da estrutura de grãos na temperatura de 1023 K, para o caso de nucleação a uma taxa constante, para os seguintes valores de tempo normalizados: (a) 1 min, (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min e (f) 240 min. ($\rho_N = 0,00586$ núcleos/ μm^2 , $\Delta P = 6,67$ MJ/m³ e $q_{\text{máx}}=256$)

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1. Conclusões

Em vista dos objetivos estabelecidos e dos resultados obtidos é possível formular as seguintes conclusões:

1. A recristalização do titânio comercialmente puro de grau 2 laminado à temperatura ambiente pode ser investigada através de análises quantitativas de DSC e microdureza. A energia de ativação para a recristalização pode ser determinada pelos modelos de Kissinger, Ozawa, Boswell e Starink utilizando medidas de DSC e comparada por medidas de microdureza combinadas à equação de Arrhenius. Utilizando a técnica de DSC, o valor da energia de ativação média foi encontrado como 156,76 kJ/mol enquanto que por meio de microdureza, obteve-se 123,46 kJ/mol. Os resultados obtidos demonstraram que a técnica de DSC é eficiente para o estudo da recristalização devido à precisão da análise e pela pequena quantidade de amostras necessárias;

2. Ainda em vista dos resultados experimentais obtidos, foi possível determinar a temperatura de recristalização para o titânio puro de grau 2 em 600 °C por análises metalográficas e em 630 °C por análises de DSC. Logo, pela natureza das análises é possível estabelecer a faixa de temperatura de recristalização para o material entre 600 °C e 630 °C;

3. Quanto ao algoritmo dos autômatos celulares, é possível concluir que trata-se de uma excelente alternativa frente aos algoritmos tradicionais para simular processos e fenômenos de nucleação e crescimento. O código desenvolvido no presente trabalho, apesar de ser uma versão inicial, mostrou-se capaz de simular processos de recristalização e crescimento de grãos de maneira eficiente, reproduzindo características observadas através de experimentos em laboratório;

4. O código desenvolvido para o estudo da recristalização tanto para a nucleação por saturação de sítios quanto para a nucleação devido a uma taxa constante mostraram grande proximidade com a realidade experimental. Os valores para o coeficiente de Avrami encontrados estão muito próximos do valor teórico, sendo o erro relativo de aproximadamente 10%. Quanto à morfologia dos grãos, eles cresceram de forma isotrópica por toda a malha e o tamanho final dos grãos recristalizados concentrou-se na faixa entre 6 μm e 16 μm , muito próxima da experimental que foi entre 6 μm e 10 μm ;

5. Para as simulações de crescimento de grãos, assim como na recristalização, os valores e características obtidas pela simulação foram muito próximos do experimental e reportado pela literatura. Os valores do coeficiente de crescimento obtidos foram semelhantes ao esperado, o que proporcionou boa correlação quanto à morfologia dos grãos. Os valores de diâmetro médio de grãos simulados compreenderam a faixa de 13 μm a 30 μm , que quando observados pela pior medida obtida pela simulação obtém-se uma diferença de apenas 10 μm .

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Com relação ao modelo desenvolvido, por ser um modelo inicial, implementações são necessárias a fim de fornecer mais informações a respeito das transformações de recristalização e crescimento de grão. Com o intuito de aumentar o grau de comparação do modelo com os experimentos, é necessário:

1. Expandir o código criado para três dimensões, adicionar uma rotina que leve em conta a curvatura dos grãos e a existência de elementos de liga, fazendo assim, com que o modelo tenha mais proximidade a realidade experimental;

2. Implementar o modelo de maneira a simular a microestrutura inicial, ou seja, a microestrutura gerada pelos processos de deformação. Assim, o modelo não partiria mais de uma “matriz limpa” e sim, de uma microestrutura realista. Logo, seria possível simular o efeito das heterogeneidades de deformação, criando estados específicos para tal fenômeno. Tais estados podem ser caracterizados através de técnicas de EBSD. Com um mapa de deformação seria possível simular a recristalização e crescimento de grãos a partir da estrutura real.

Referências Bibliográficas

ASTM E112, 1996. American Society for Testing Materials, Philadelphia. E112; *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. 1996.

ASTM E3, 2001. American Society for Testing Materials, Philadelphia. E3; Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. 2001.

Atkins, P., Jones, L. Princípios de Química – Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. Bookman, Porto Alegre, 914p, 2001.

Benchabane, G. Recrystallization of pure copper investigated by calorimetry and microhardness. *Materials Characterization*, V. 59, p. 1425-1428, 2008.

Blicharski, M., Nourbakhsh, S., Nutting, J. Structure and properties of plastically deformed α -Ti. *Metal Science*, p. 516-522, 1979

Blilstein, P. Monte Carlo simulation of grain growth. *Materials Research*, V.2, p.133-137, 1999.

Boswell, P.G. On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method. *Journal of Thermal Analysis*, v.18, p. 353-358, 1980.

Boyer, R. R. Titanium and titanium alloys. In: ASM Handbook. Materials Park: ASM International, vol. 9, p. 458-475, 1995.

Bozzolo, N. Texture evolution during grain growth in recrystallized commercially pure titanium. Materials Science and Engineering A, V.397, p.346-355, 2005.

Callister Jr., W.D. Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução, , LTC Ed. 5ª Ed., Rio de Janeiro, 2002.

Christian, J. W. The theory of transformations in metals and alloys – Part I and Part II. Pergamon, 2002.

Chun, Y. B. Monte Carlo modeling of microstructure evolution during the static recrystallization of cold-rolled, commercial-purity titanium. Acta Materialia, V.54, p.3673-3689, 2006.

Chun, Y. B. Static recrystallization of warm-rolled pure Ti influenced by microstructural inhomogeneity. Acta Materialia, V.56, p.369-379, 2007.

Davies, C. H. J. Growth of Nuclei in a Cellular Automaton Simulation of Recrystallization. Scripta Materialia, v.36, n.1, p.35-40, 1997.

Davies, C. H. J. The effect of neighbourhood on the kinetics of a cellular automaton recrystallization model. Scripta Metallurgical et Materialia, V. 33, p.1139-1143, 1995.

Ding, R.; Guo, Z.X. Coupled Quantitative Simulation of Microstructural Evolution and Plastic Flow During Dynamic Recrystallization. Acta Materialia, v.49, p.3163-3175, 2001.

Donachie Jr., M. J. Titanium. In: Metals Handbook. American Society for Metals, p.9.1-9.12, 1985.

Donachie Jr., M. J. Titanium: a technical guide. ASM International, 1989.

Geiger, J. et al. Simulation of Grain Coarsening in Two Dimensions by Cellular Automata. Acta Materialia, v. 49, p.623-629, 2001.

Goetz, R. L. Modeling dynamic recrystallization using cellular automata. Scripta Materialia, V.38, p.405-413, 1998.

Gottstein, G. Physical foundations of Materials Science, Springer-Verlag, 2004.

Güçlü, F. M. The recrystallization and thermal oxidation behavior of CP-Titanium. Materials Science and Engineering C. V.26, p.1367-1372, 2006.

Hayama, A. O. F. Annealing behavior of coarse-grained titanium deformed by cold rolling. Materials Science and Engineering A, V.418, p.182-192, 2005.

Hayama. A. O. F. Comportamento da superliga PM 1000 durante o recozimento. 2003. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena. 2003.

Hayama. A. O. F. Estudo da recristalização do titânio comercialmente puro com microestrutura oligocristalina laminado a frio. 2006. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena. 2006.

He, Y. Computer simulation of 2D grain growth using a cellular automata model based on the lowest energy principle. Materials Science and Engineering A, V. 429, p.236-246, 2006.

Hesselbarth, H.W.; Göbel, I.R. *Acta Metall. Mater.* v.39, n.9, p.2135-2143, 1991.

Holm, E. A. On abnormal subgrain growth and the origin of recrystallization nuclei. *Acta Materialia*. V. 51, p.2701-2716, 2003.

Humphreys, F. J., Hatherly, M. *Recrystallization and related annealing phenomena*. 2nd ed., Elsevier, 2004

Ivasishin, O. M. A 3D Monte-Carlo (Potts) model for recrystallization and grain growth in polycrystalline materials. *Materials Science and Engineering A*, V.433, p.216-232, 2006.

Kissinger, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, v.29, n.11, p.1702-1706, 1957.

Leyens, C., Peters, M. *Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications*. DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research, Wiley-VCH, Köln, Germany, p. 379, 2003.

Liu, Y. et al. Simulation of Normal Grain Growth by Cellular Automata. *Scripta Materialia*, 34, n.11, p.1679-1683, 1996.

Marx, V. Simulation of primary recrystallization using a modified three-dimensional cellular automaton. *Acta mater*, V.47, p.1219-1230, 1999.

Ozawa, T. Estimation of activation energy by isoconversion methods. *Thermochimica Acta*, n.203, p.159-165, 1992. Raabe, D. *Annual Review of Materials Research*, 32, p.53-76, 2002.

Padilha, A. F., Siciliano Jr, F. *Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura*. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), 2 ed., São Paulo, 2005.

Planell, J. A. Behaviour of normal grain growth kinetics in single phase titanium and titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, V.283, p.17-24, 2000.

Raabe, D. Cellular Automata in Materials Science with Particular Reference to Recrystallization Simulation. *Annual Review of Materials Research*, 32, p.53-76, 2002.

Raghavan, S. Modeling the grain growth kinetics by cellular automaton. *Materials Science and Engineering A*, V.445-446, p.203-209, 2007.

Reed-Hill, R. E., *Princípios de Metalurgia Física*. Rio de Janeiro : Guanabara Dois, 1982

Saito, Y. Monte Carlo simulation of microstructural evolution in metals. *Materials Science and Engineering A*, V.223, p.114-124, 1997.

Salazar, T. Comparação do modelamento da recristalização 3D pelo método do autômato celular com resultados experimentais. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda. Universidade Federal Fluminense. 2007.*

Seward, G. G. E., Celotto, S., Prior, D. J., Wheeler, J., Pond, R. C. In situ SEM-EBSD observations of the hcp to bcc phase transformation in commercially pure titanium. *Acta Materialia*, vol. 52, p. 821-832, 2004.

Siciliano, F. Estudo comparativo entre a recristalização do Nióbio puro e da liga Nb-1%Zr. *Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da USP - Universidade de São Paulo. 1989.*

Starink, M.J. A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate. *Thermochimica Acta*, n.288, p. 97-104, 1996.

Thissen, R. G. A Physically based model for microstructure development in a macroscopic heat-affected zone: grain growth and recrystallization. Metallurgical and Materials Transactions B. V.37, p.655-663, 2006.

Vandermeer, R. A. Modeling Recrystallization Kinetics in a Deformed Iron Single crystal. Metallurgical Transactions A, V. 20A, p. 391-397, 1989.

Weiss, I. Thermomechanical processing of alpha titanium alloys – an overview. Materials Science and Engineering A, V.263, p.243-256, 1999.

Wolf, D. A Read-Shockley Model for High-Angle Grain-Boundaries. Scripta Materialia., v.23, p.1713, 1989.

Zachary, T. Interface mobility from interface random walk. Science Reports, V.314, p. 632-635, 2006.