

# CINÉTICA DO CRESCIMENTO ANORMAL DE GRÃO EM UMA LIGA Al-1%MASSA Mn<sup>1</sup>

Gláucio Soares da Fonseca<sup>2</sup>  
Paulo Rangel Rios<sup>3</sup>

## Resumo

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

**Palavras-chave:** Crescimento anormal de grão; Fração volumétrica, Cinética; JMAK.

## KINETIC OF THE ABNORMAL GRAIN GROWTH IN AN Al-1MASS% Mn ALLOY

### Abstract

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

**Key words:** Abnormal grain growth; Volume fraction; Kinetic; JMAK.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> *Engenheiro Químico, Mestre e Doutor em Engenharia Metalúrgica. Professor Adjunto da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense. glaucio@metal.eeimvr.uff.br*

<sup>3</sup> *Engenheiro Metalúrgico, Mestre em Ciências dos Materiais e Ph.D em Metallurgy and Materials Science. Professor Titular da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense. prrios@metal.eeimvr.uff.br*

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento anormal de grão, em policristais, é geralmente distinguido do crescimento normal de grão. No último fenômeno, todos os contornos de grão podem se movimentar livremente. Assim o crescimento de grão ocorre, e a distribuição do tamanho de grão permanece uniforme. Durante o crescimento anormal, somente poucos grãos grandes dominam o processo. São comuns trabalhos teóricos sobre o crescimento anormal de grão a aproximadamente 4 décadas.<sup>(1)</sup>

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

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

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

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

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

Os trabalhos referentes a crescimento anormal de grão, tanto usando o critério métrico ou topológico, são geralmente realizados analiticamente ou numericamente. Pois além das dificuldades das medidas experimentais relacionadas nas Equações 1 e 2, existem dificuldades com o próprio processo de crescimento anormal. Por exemplo, suponha uma amostra tratada termicamente por um determinado tempo e após o preparo da amostra para análise microscópica, nota-se que um grão anormal se destaca em relação aos grãos da matriz, podendo ser obtidas então medidas estereológicas referentes a esse grão. Supondo, novamente que a amostra seja tratada termicamente por um tempo subsequente. Pode ocorrer que o grão analisado anteriormente consuma toda a matriz, impedindo assim um estudo mais detalhado. Diante dessas dificuldades, o presente estudo tem como

objetivo analisar a cinética do crescimento anormal de grão em uma liga Al-1% massa Mn, através da medida da fração volumétrica dos grãos anormais em função do tempo e comparar os resultados obtidos com equações do tipo JMAK.<sup>(3-7)</sup>

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Material

A liga de Al-1% massa Mn foi produzida fundindo duas ligas puras, uma de Al e outra de Mn, num forno de indução. As impurezas eram: Mg, Si, Ca, Fe e Cu; o teor total de impurezas foi menor que 40 ppm. A liga foi fabricada, na forma de blocos cilíndricos, por lingotamento contínuo entre as temperaturas de 690°C a 740°C. Depois de serem removidos, os blocos sofreram recozimento a 600°C durante 24 horas e foram resfriados ao ar. Depois de serem reaquecidos a 500°C, os blocos foram extrudados na forma de tiras de seção transversal 60x40 mm<sup>2</sup>. Após a extrusão a quente, o material foi totalmente recristalizado.

Uma placa de 40x60x130mm foi recozida a 500°C por quatro dias em um forno de mufla, com sistema de ar circulatório, e depois resfriada a temperatura ambiente, com o objetivo de precipitar todo Al<sub>6</sub>Mn. As peças foram cortadas 20x60x130mm para fazer corpos-de-prova, laminados a frio (80%de redução) e seccionados para obter amostras de 4 X 60 X L mm ( L é o comprimento da amostra). As amostras de espessura 14x12 mm foram cortadas e recristalizadas a 500°C por 1 hora. Depois as amostras foram tratadas, respectivamente, em temperaturas de 500°C a 620°C, em passos de 10°C por 1 hora e resfriadas na água.

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

**Tabela 1.** Temperatura e tempo de recozimento

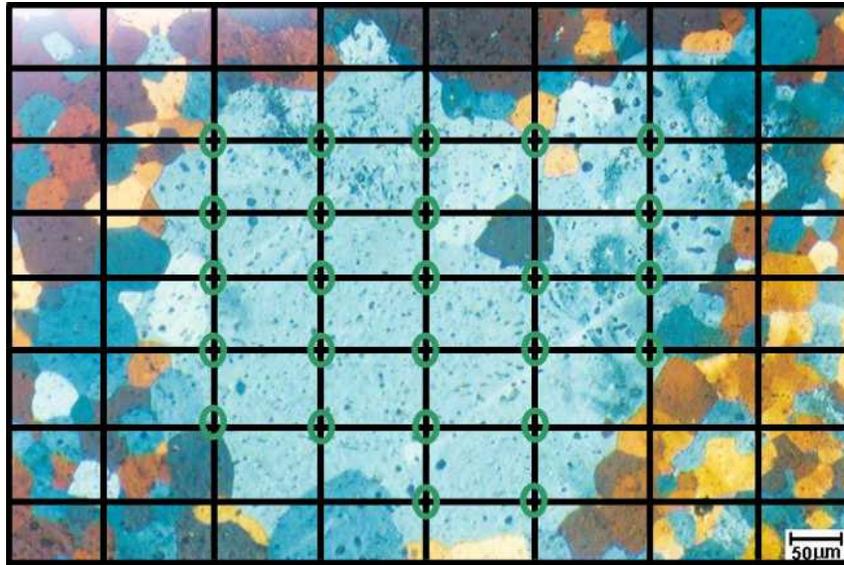
Temperatura (°C)	Tempo (h)
570	1, 10, 48, 96, 192
580	1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 24, 32, 48, 96, 240, 384
590	1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, 24, 32, 48

### 2.2 Método

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

$$V_V = P_P \quad 3$$

em que  $P_P$  é a porcentagem de pontos de interesse observados e  $V_V$  é a fração volumétrica. Adota-se o seguinte procedimento: sobrepor uma grade de pontos sobre a imagem; contar os grãos anormais que interceptam os pontos na grade, como apresentado na Figura 1:



**Figura 1.** Representação de um campo para medida da fração volumétrica dos grãos anormais.<sup>(9)</sup>

No exemplo apresentado na Figura 1, a grade tem 81 pontos e o grão anormal intercepta a grade em 25 pontos, representados por círculos. Assim, a fração volumétrica,  $V_V = 25/81 = 0,31$  ou 31%. Após  $n$  campos analisados, é realizada a média de  $V_V$ . Nesse trabalho, no total, foram utilizadas 29 amostras, como informado na Tabela 1. As análises foram realizadas manualmente, em média com 36 campos para cada amostra. A fotomicrografia (Figura 1), representa a microestrutura de uma amostra da liga Al-1% massa Mn, estudada nesse trabalho.

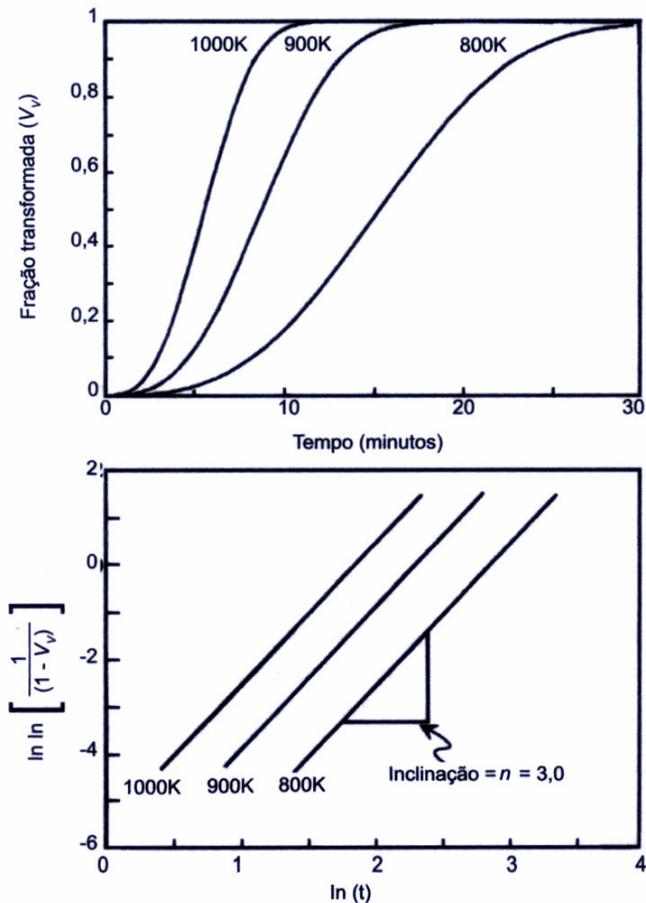
Após os experimentos para encontrar a fração volumétrica em cada temperatura, foram feitos gráficos da  $V_V$  versus tempo. Essas curvas foram comparadas com a Equação JMAK, abaixo:

$$V_V = 1 - e^{-kt^n} \quad 4$$

Em que  $k$  e  $n$  são determinados ajustando-se a Equação acima aos dados experimentais. A Equação JMAK possui a forma sigmodal e é mais frequentemente utilizar-se a forma linearizada:

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

O lado esquerdo da equação linearizada é plotado contra  $\ln(t)$  resultando em uma linha reta no caso de  $n$  e  $k$  serem independentes do tempo. A figura abaixo apresenta curvas típicas que seguem a Equação JMAK.



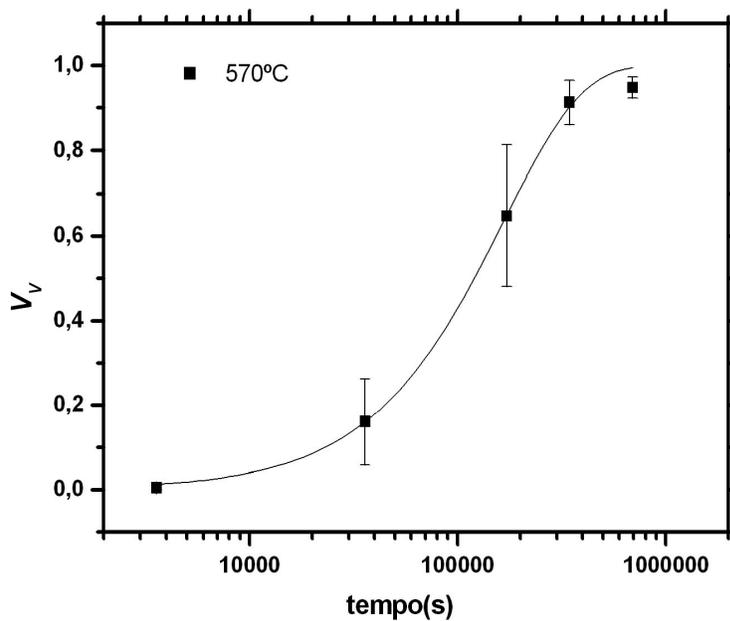
**Figura 2.** Curvas esquemáticas típicas para uma transformação de fase heterogênea que segue a Equação JMAK.<sup>(10)</sup>

### 3 RESULTADOS

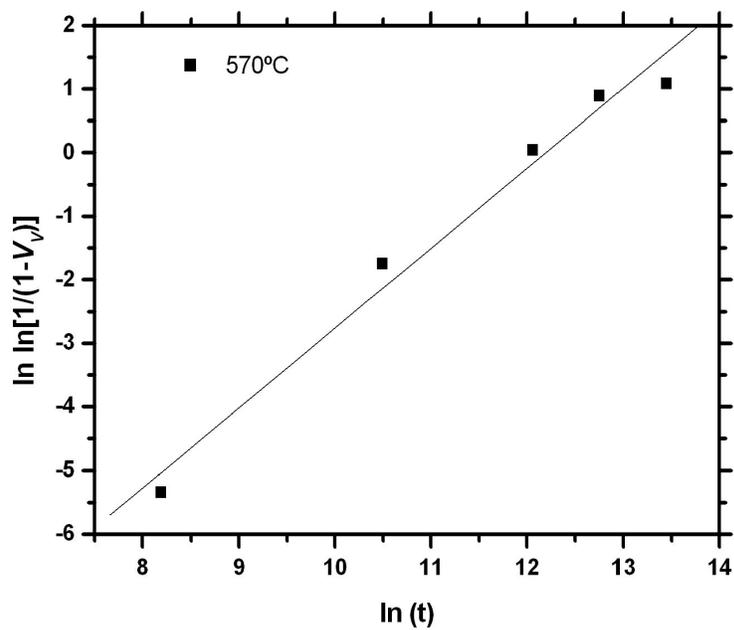
Na seqüência, as amostras da Tabela 1, por conveniência, serão referidas, nas Figuras e no texto como 570°C, 580°C e 590°C, respectivamente.

As Figuras 3 e 4 apresentam a fração volumétrica dos grãos anormais em função do tempo para 570°C. Os dados experimentais são ajustados com a Equação JMAK na forma sigmodal, Equação 4 e na forma linearizada, Equação 5.

Nota-se, pela Figura 3 que com 10 h (36.000 s), tem-se em torno de 16% de grãos anormais e, nos tempos finais de tratamento, tem-se em torno de 90% de grãos anormais. Os parâmetros  $k$  e  $n$  da Equação JMAK, obtidos após o ajuste da curva com os dados foram,  $1,052 \cdot 10^{-6}$  e 1,145, respectivamente, com  $R^2$  igual a 0,99684

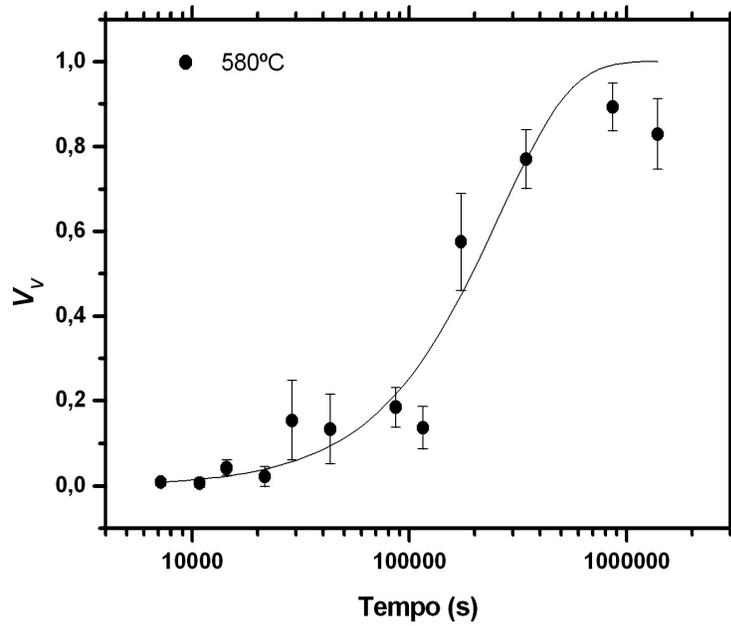


**Figura 3.** Fração volumétrica dos grãos anormais,  $V_V$ , em função do tempo para as amostras 570°C. Os dados experimentais foram comparados com JMAK sigmodal, Equação 4.

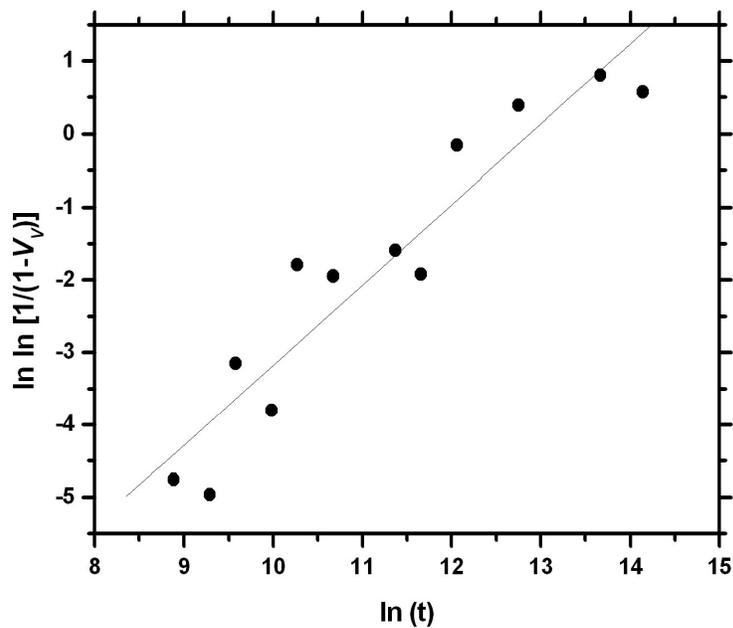


**Figura 4** Fração volumétrica dos grãos anormais,  $V_V$ , em função do tempo para as amostras 570°C. Os dados experimentais foram comparados com JMAK linear, Equação 5.

As Figuras 5 e 6 apresentam a fração volumétrica dos grãos anormais em função do tempo para 580°C. Os dados experimentais são ajustados com a Equação JMAK na forma sigmodal, Equação 4 e na forma linearizada, Equação 5.



**Figura 5** Fração volumétrica dos grãos anormais,  $V_v$ , em função do tempo para as amostras 580°C. Os dados experimentais foram comparados com JMAK sigmodal, Equação 4.

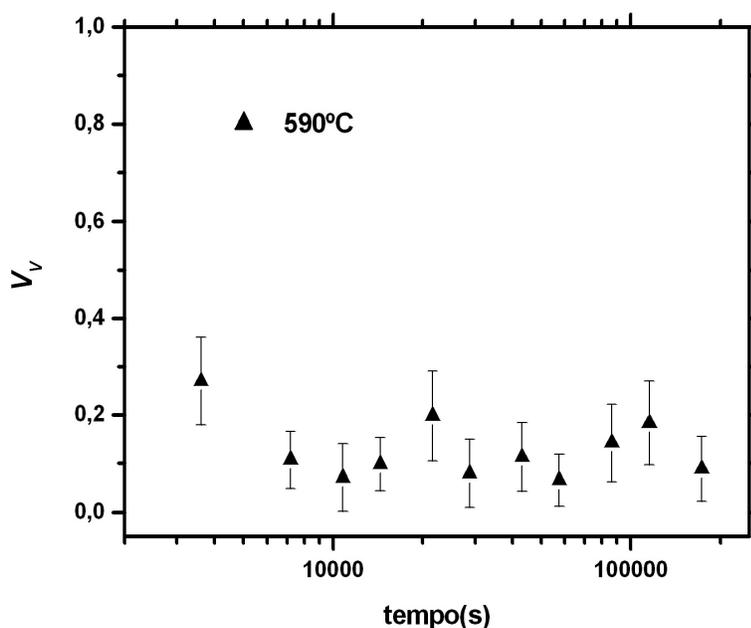


**Figura 6** Fração volumétrica dos grãos anormais,  $V_v$ , em função do tempo para as amostras 580°C. Os dados experimentais foram comparados com JMAK linear, Equação 5.

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

Os parâmetros  $k$  e  $n$  da Equação JMAK, obtidos após o ajuste da curva com os dados foram,  $9,073 \cdot 10^{-8}$  e 1,302, respectivamente, com  $R^2$  igual a 0,93001.

A Figura 7 apresenta a fração volumétrica dos grãos anormais em função do tempo para 590°C.



**Figura 7** Fração volumétrica dos grãos anormais,  $V_v$ , em função do tempo para as amostras 590°C.

Nota-se, pela Figura 7, que a 590°C, os grãos anormais não evoluem com o tempo. A fração volumétrica de grãos anormais, a 1 h, tem um valor relativamente alto, em torno de 27%, mas, com o crescimento normal de grão, o crescimento anormal de grão não ocorre. Analisando a Figura 7, evidentemente não é necessário o ajuste com Equação JMAK.

## 4 DISCUSSÃO

Após a apresentação das Figuras 3 a 7, duas questões precisam ser analisadas: 1<sup>o</sup>) Em relação as Figuras de 570°C e 580°C, porque o valor de  $n$  ficou em torno de 1?; 2<sup>o</sup>) Porque a 590°C, os grãos anormais não evoluem?

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

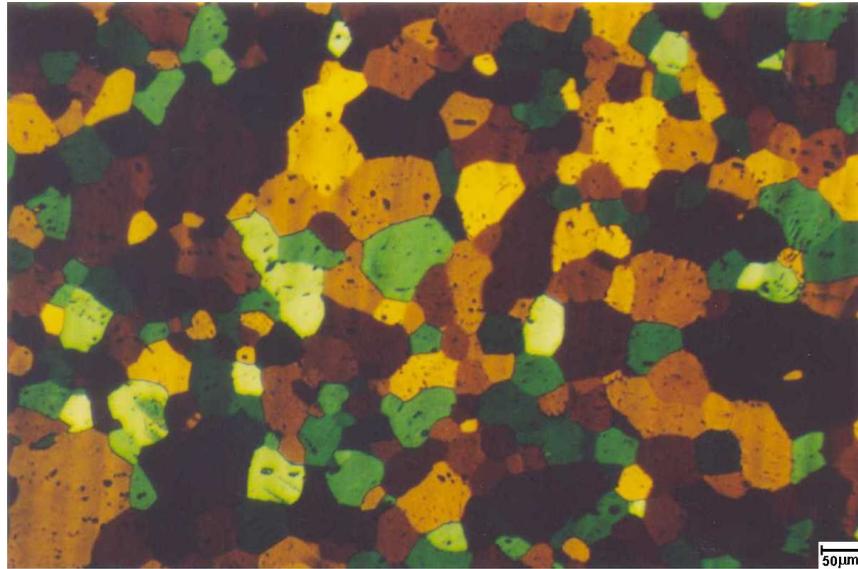
$$\frac{dR_A}{dt} = k \left( \frac{1}{R_M} - \frac{1}{R_A} - \frac{Z}{\alpha} \right) \quad 6$$

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

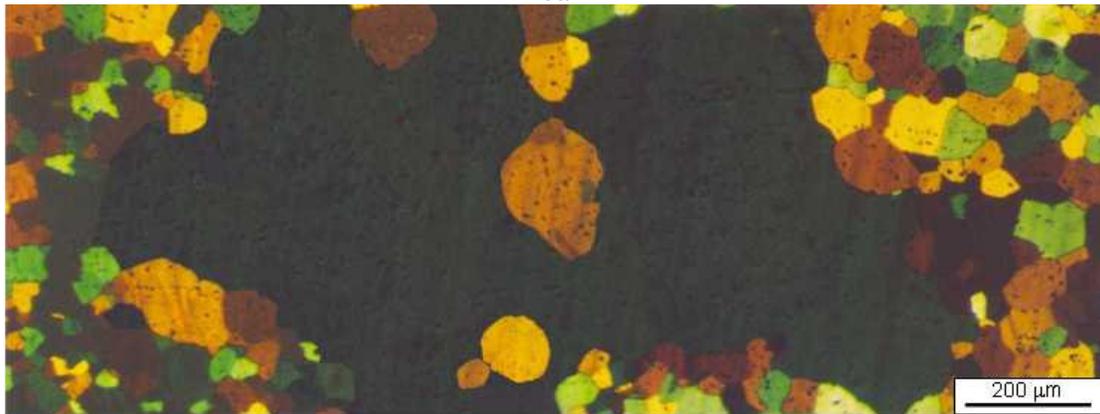
Para 570°C, o grão normal inicial tem o tamanho médio em torno de 35  $\mu\text{m}$  e, após 192h de tratamento, por volta de 50  $\mu\text{m}$ . Para 580°C, o grão normal inicial tem o tamanho médio em torno de 45  $\mu\text{m}$  e, após 384 h de tratamento, o tamanho médio do grão ficou em torno de 70  $\mu\text{m}$ . Analisando os valores de  $\lambda$  inicial e final para as temperaturas 570°C e 580°C, nota-se que ocorreu um leve crescimento normal de grão. Evidentemente um maior crescimento normal de grão foi impedido pelo crescimento anormal de grão. Como o grão anormal é muito grande a Equação acima se torna:

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

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



8a



8b

**Figuras 8** Representam campos analisados a 580°C em diferentes tempos: a – 1 h e b – 6 h. <sup>(9)</sup>

A Figura 8 b, é a representação de dois campos analisados em seqüência. A Figura da direita é a continuação horizontal da Figura da esquerda, a partir do grão normal laranja isolado. A Figura apresenta que o grão anormal evolui, mas não consome o grão normal laranja. Ou seja, o grão anormal consome os grãos menores da matriz e precisaria de mais energia para consumir o grão normal laranja.

Para responder a segunda questão: Porque a 590°C, os grãos anormais não evoluem? É importante conhecer a fração volumétrica,  $V_V$ , dos precipitados  $Al_6Mn$ .  $V_V$  foi determinada experimentalmente, nas amostras tratadas, em temperaturas de 500°C a 620°C, em passos de 20°C por 1 hora e apresentada em trabalhos anteriores <sup>(11-12)</sup>. Para efeito de ilustração, a 500°C,  $V_V$  (%) encontrada foi de 2,15; a 580°C,  $V_V$  foi de 1,38 e a 620°C,  $V_V$  foi de 0,61, ou seja, com o aumento da temperatura, uma quantidade maior de precipitados se dissolve, fazendo com que as frações volumétricas diminuam.

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

impedidos de crescer pelo ancoramento ainda restante dos precipitados. E ao final do processo de crescimento, a distribuição de tamanho de grãos anormais volta a pertencer a distribuição de tamanho dos grãos normais.

## 5 CONCLUSÃO

A cinética do crescimento anormal de grão em uma liga Al-1% massa Mn foi estudada através da fração volumétrica dos grãos anormais em função do tempo. Os dados experimentais foram ajustados a equações do tipo JMAK. O parâmetro  $n$  com valor em torno de 1, indica que o início do crescimento anormal de grão ocorreu na interface entre os grãos anormais e os grãos menores da matriz, restando assim nos tempos finais de tratamento, grãos médios e grãos anormais na matriz.

## Agradecimentos

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

## REFERÊNCIAS

- 1 HILLERT, M. On the theory of normal and abnormal grain growth. *Acta Metallurgica*, v.13, n.3, p.227 -238, mar. 1965.
- 2 RIOS, P.R.; GLICKSMAN, M.E. Topological theory of abnormal grain growth. *Acta Materialia*, v.54, n.19, p.5313-5321, nov. 2006.
- 3 JOHNSON, W.A.; MEHL, R.F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Transactions of the Metallurgical Society of American Institute of Mining and Engineers*, v.135, p.416-441, feb. 1939.
- 4 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I General theory. *Journal of Chemical Physics*, v.7, n.12, p.1103-1112, dec. 1939
- 5 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *Journal of Chemical Physics*, v.8, n.2, p.212-224, feb. 1940
- 6 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. III Granulation, phase change, and microstructure. *Journal of Chemical Physics*, v.9, n.2, p.177-184, feb. 1941
- 7 KOLMOGOROV, A.N. On the statistical theory of metal crystallization. *Izvestiia Akademii Nauk SSSR – Serii Matematicheskaja*, v.1, n.3, p.355-359, 1937.
- 8 RUSS, J.C.; DEHOFF R.T. *Practical stereology*. New York. Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2000.
- 9 FONSECA G.S. O estudo do crescimento de grão em uma liga Al-1% massa Mn. Tese de Doutorado. Universidade Federal Fluminense, 2007, Volta Redonda.
- 10 RIOS, P.R.; PADILHA A.F. Cinética global de transformações de fase. In:\_\_\_\_\_. *Transformações de fase*. São Paulo. Artliber, 2007. cap. 4, p.107-130
- 11 RIOS, P.R.; FONSECA, G.S. Grain boundary pinning by  $Al_6Mn$  precipitates in an Al-1wt%Mn alloy. *Scripta Materialia*, v.50, n.1, p.71-75, jan. 2004
- 12 FONSECA, G.S.; RIOS, P.R. Ancoramento dos contornos de grão em uma liga Al-1% massa Mn: Comparação de experimentos com modelos analíticos. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, v.2, n.2, p.29-32, out-dez. 2005.