# ESTUDO DA CINÉTICA DE RECRISTALIZAÇÃO PRIMÁRIA EM FERRO PURO<sup>1</sup>

Augusto César Lacerda de Oliveira<sup>2,3</sup> Jefferson Fabrício Cardoso Lins<sup>2</sup> Paulo Rangel Rios<sup>2</sup> Hugo Ricardo Zschommler Sandim<sup>4</sup>

#### Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a cinética de recristalização primária de ferro puro. O material foi laminado a frio até aproximadamente 80% de redução e recozido a 500 e 550 °C com tempos variando de 1 até 120 min. A avaliação da cinética foi possível com o auxílio de metalografia quantitativa realizada num microscópio ótico. A partir destas técnicas foram obtidos, para cada combinação de temperatura e tempo de recozimento, os valores das frações volumétricas recristalizadas (V<sub>v</sub>) que descrevem a cinética global do fenômeno. Os resultados demonstraram que esta pôde ser bem descrita pelo modelo analítico para a análise da cinética global da recristalização proposto por Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov (modelo JMAK). **Palavras-chave:** Ferro puro; Laminação a frio; Recristalização; Modelo JMAK.

### ASSESSMENT OF THE PRIMARY RECRYSTALLIZATION IN PURE IRON Abstract

We evaluated the primary recrystallization kinetics of pure iron. The material was cold rolled up to approximately 80% in thickness and annealed at 500 and 550°C with soaking times varying between 1 and 120 min. The recrystallization kinetics has been evaluated by means of quantitative metallography of planar sections in optical microscopy. The values of the recrystallized volumetric fractions (V<sub>v</sub>) used to describe the global kinetics of the process were obtained for each combination of temperature and annealing time. The results demonstrated that the recrystallization kinetics in pure iron could be fairly described by the analytic model proposed by Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov (JMAK model).

Key words: Pure iron; Cold rolling; Recrystallization; JMAK model.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Contribuição técnica ao 62° Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica – Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda – Universidade Federal Fluminense, Av. dos Trabalhadores 420, Vila Santa Cecília, CEP 27255-125, Volta Redonda, RJ. augusto.oliveira@csn.com.br

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Centro de Pesquisas da CSN, Companhia Siderúrgica Nacional, Rua 4, nº 33, Bairro Conforto, CEP 27269-900, Volta Redonda, RJ.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Departamento de Engenharia de Materiais – Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, Caixa Postal 116, CEP 12600-970, Lorena, SP.

## 1 INTRODUÇÃO

O objetivo da determinação da cinética de recristalização de um metal ou liga é permitir prever a obtenção de microestruturas adequadas para cada tipo de aplicação. Contudo, para atingir este objetivo, deve-se conhecer a cinética da transformação, as alterações da textura cristalográfica e do tamanho de grão após a recristalização. A análise da cinética de recristalização, englobando os estágios de nucleação e crescimento, poderia ser facilmente realizada se fosse possível acompanhar o fenômeno ocorrendo in situ. Todavia, a característica opaca dos metais e o estado da arte da ciência da recristalização dificultam este tipo de estudo.<sup>[1]</sup> A recém-desenvolvida técnica de difração de raios-X em três dimensões parece bastante promissora. Ela utiliza uma fonte de luz síncrotron de alta energia capaz de ser transmitida através de metais como o alumínio e o cobre, por exemplo, permitindo determinar a cinética de recristalização in situ em metais deformados.<sup>[2,3]</sup> Como esta técnica ainda não está disponível para a maioria dos grupos de pesquisa, técnicas convencionais mais simples e, também, confiáveis, tais como o estudo em seções planas com o auxílio de microscopia e estereologia, podem ser utilizadas.<sup>[1,3]</sup> Para o estágio da nucleação, como ressaltado por Vandermeer,<sup>[4]</sup> o procedimento experimental é extremamente difícil, lento e impreciso na maioria das vezes. Todos estes aspectos corroboram para a ausência de um modelo analítico, até os dias atuais, capaz de prever a taxa de nucleação da recristalização.<sup>[1,4]</sup> Para a etapa de crescimento do novo grão, mesmo persistindo os problemas experimentais e de interpretação, é possível obter a taxa média global da migração do contorno de grão avancando sobre a matriz deformada/recuperada.

Devido às restrições experimentais para a análise das etapas de nucleação e crescimento em separado no processo de recristalização, em muitos casos têm se utilizado a taxa global de recristalização. Os métodos que possuem este fim são chamados indiretos. O método indireto mais conhecido, o qual será utilizado neste trabalho para ajustar os dados experimentais, é o de JMAK (Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov). Este método se propõe a descrever, matematicamente, por meio da Equação generalizada (1), a cinética de recristalização partindo da etapa de nucleação, passando pelo crescimento das regiões recristalizadas até, por fim, a microestrutura recristalizada final.

$$V_v = 1 - \exp\left(-Bt^k\right) \tag{1}$$

Na Equação (1), V<sub>v</sub> é a fração volumétrica recristalizada, t é o tempo de recozimento e B e k são constantes. Com este método, pode-se inferir sobre os estágios de nucleação e crescimento dos novos grãos durante o processo de recristalização. No presente trabalho, a generalização do modelo JMAK (Equação 1) é aplicada para a representação da cinética global de recristalização do ferro puro e, ainda, para permitir inferir sobre as taxas de nucleação e crescimento dos novos grãos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O ferro utilizado neste trabalho foi obtido via fusão a vácuo do ferro puro eletrolítico comercial. A análise química do ferro puro realizada por espectrometria de plasma revelou a presença de 41 ppm-C, 940 ppm-Mn, 160 ppm-Si e, ainda, outros elementos residuais com teores abaixo de 20 ppm (em peso). O tarugo de ferro puro foi então cortado e laminado a frio em um laminador piloto da marca FENN do tipo

*two-high/four-high* modelo 4-105 até 80% de redução na espessura. Para a determinação da cinética de recristalização foram realizados tratamentos térmicos com as temperaturas de 500 e 550°C e intervalos de tempo de acordo com cada temperatura. Para a temperatura de encharque de 500 °C, foram utilizados tempos de 1, 5, 10, 30 e 60 min., e, para 550 °C, 1, 5, 10, 30, 45 e 60 min.. Todos os tratamentos térmicos foram realizados em um forno *Lindberg Blue* com as amostras devidamente encapsuladas em vidros de quartzo. A análise metalográfica foi realizada com um microscópio ótico *Zeiss Axiophot*.

#### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A primeira etapa da metodologia de análise da cinética de recristalização foi a construção dos gráficos de Avrami. Estes gráficos permitem, com precisão, obter as constantes B e k da Equação 1, onde os coeficientes angulares são iguais aos valores de k e os coeficientes lineares definem os valores de B. A Figura 1 mostra os gráficos de Avrami para as temperaturas de 500 e 550°C, respectivamente.



Figura 1 – Gráficos de Avrami para as temperaturas de (a) 500 e (b) 550 °C.

A análise dos gráficos mostrados na Figura 1 permite afirmar que as regressões lineares foram bem sucedidas, uma vez que os índices de correlação ficaram acima de 80%. Neste caso, para compreender a variação encontrada nos gráficos de Avrami, é importante salientar que a determinação da fração volumétrica recristalizada,  $V_v$ , além de possuir um erro experimental intrínseco, não é simples, pois requer que todas as interfaces entre as regiões recristalizadas e não-recristalizadas estejam bem delineadas, ou seja, a micrografia deve possuir alto padrão de qualidade. A Tabela 1 sumariza os resultados obtidos de B e K.

**Tabela 1** – Valores obtidos de B e k pela regressão da fração volumétrica recristalizada ( $V_v$ ) aos gráficos de Avrami.

Constantes da Equação (1)	500°C	550 °C	Média
k	2,53	4,12	3,32
В	4,04E-5	3,86E-5	3,95E-5

Com o objetivo de inferir sobre a forma de nucleação da recristalização, valores de k são fornecidos pelo método de JMAK. Desta forma, para uma recristalização ocorrendo em um sistema tridimensional, a constante k pode assumir dois valores, dependendo das seguintes premissas: (1) Para casos onde a nucleação ocorre por saturação de sítios, ou seja, não ocorre nucleação durante a fase de crescimento das regiões recristalizadas, k é igual a 3; e (2) Para casos onde existe uma taxa de nucleação constante, k é igual a 4. De acordo com os valores de k mostrados na Tabela 1 e os pré-definidos pelo método de JMAK, observa-se que o método não pode ser utilizado com exatidão para se inferir sobre a forma de nucleação dos novos grãos, pois a constante k exibe valores iguais a 2,53 e 4,12 para 500 e 550°C. respectivamente. Este fato, a priori, impossibilita situar a forma de nucleação como saturação de sítios ou nucleação constante. No presente estudo, a impossibilidade do método prever o modo de nucleação pode estar correlacionada com as suas hipóteses simplificadoras não completamente satisfeitas. Por exemplo, a taxa de nucleação para o ferro puro deste trabalho pode não ser constante, a taxa de crescimento dos novos grãos pode não ser linear, o crescimento pode não ser isotrópico e, ainda, a nucleação pode não ser aleatória nem homogênea.

Mesmo com a impossibilidade da inferência da forma de nucleação, a partir dos valores de B e k apresentados na Tabela 1, foi possível construir as curvas sigmoidais que descrevem a cinética global do processo de recristalização. As curvas sigmoidais são apresentadas na Figura 2 que, ainda, exibe as frações volumétricas recristalizadas médias e os seus respectivos desvios padrão para cada tempo e temperatura correspondente.



**Figura 2** – Curvas sigmoidais obtidas a partir dos valores de B e k para as temperaturas de (a) 500 e (b) 550 °C. Os dados da fração volumétrica recristalizada, para cada tempo e temperatura, são apresentados simultaneamente.

De acordo com a Figura 2, é possível observar que a cinética da recristalização é mais rápida a 550°C. Observa-se ainda que para a temperatura de 500°C, a recristalização termina para um tempo de 154 min. e, para a temperatura de 550 °C, o tempo necessário para o término do processo é de apenas 25 min.. Estes efeitos podem ser explicados, segundo Vandermeer,<sup>[4]</sup> pelo maior tempo necessário de incubação da fase de nucleação da recristalização quando se utiliza uma baixa temperatura ou, ainda, se deve à "perda" de energia associada ao processo de recuperação em metais de alta energia de defeito de empilhamento (EDE), como é o caso do ferro puro.<sup>[1,4]</sup> A energia de defeito de empilhamento é gerada por um defeito planar e, como seu próprio nome diz, é uma região no cristal onde a seqüência regular de empilhamento atômico foi interrompida. Em geral, os valores de EDE podem variar de 1-1000 mJ/m<sup>2</sup>.

A partir das temperaturas do tratamento isotérmico, 500 e 550°C, e, ainda, uma terceira temperatura auxiliar de 450°C, e dos tempos necessários para que o ferro puro atingisse a fração recristalizada de 50%, foi possível determinar a energia de ativação aparente ( $Q_{ap}$ ) para a recristalização do ferro puro, o que significa considerar os fenômenos recuperação e recristalização. A Figura 3 mostra o gráfico de ln (1/t<sub>0,5</sub>) *versus* 1/T, o qual permite a determinação da energia de ativação aparente.



**Figura 3** – Gráfico de ln  $(1/t_{0,5})$  versus 1/T, o qual permite a determinação da energia de ativação aparente para o processo global de recozimento do ferro puro. O valor do coeficiente angular da reta é igual a  $-Q_{ap}/RT$ .

De acordo com a teoria de Gottstein e Shvindlerman,<sup>[5]</sup> a energia de ativação da recristalização pode ser comparada à energia de autodifusão para os metais puros somente como o limite superior. Ainda de acordo com esta teoria, a energia de ativação da recristalização equivale à energia de ativação para a difusão pelo contorno de grão. Algumas medidas experimentais ratificam esta afirmação, por exemplo, a energia de ativação para a recristalização do cobre é de cerca de 71 kJ/mol e a sua energia para a difusão pelo contorno de grão é de aproximadamente 73 kJ/mol, enquanto que a energia de ativação para autodifusão é da ordem de 200 kJ/mol. Para o ferro puro deste trabalho, a energia de ativação encontrada para o processo global de recozimento foi de 130 kJ/mol e, ratificando a teoria exposta acima, este valor concorda melhor com a energia de ativação para a difusão pelo contorno de grão do ferro, 174 kJ/mol. Similarmente aos valores encontrados para o cobre, o valor da energia de autodifusão do ferro puro, 239 kJ/mol, pode somente ser tomado como um limite superior. A explicação para este fenômeno se apóia na dissipação de volume que ocorre durante a recristalização, ou seja, ocorre a transformação de uma região de baixa densidade em outra de alta devido à presença de discordâncias.<sup>[4,5]</sup> Assim, a acomodação necessária de vazios ou lacunas acima do valor de equilíbrio pode ser resumida na presença de caminhos de alta difusividade.

A diferença encontrada entre a energia de ativação aparente (Q<sub>ap</sub>) para o recozimento do ferro puro e a sua energia de ativação pelo contorno de grão, aproximadamente 44 kJ/mol, *a priori*, pode ser atribuída à presença de impurezas em solução sólida. Para ligas onde impurezas estão presentes, a energia de ativação parece concordar melhor com a energia de difusão da impureza pelo solvente,<sup>[4,5]</sup> como é o caso da impureza de cobre em alumínio.<sup>[5]</sup> No caso do ferro puro, devido às diferentes soluções sólidas, mesmo em quantidades pequenas, deve-se esperar uma situação complexa, pois várias energias de difusão tomarão parte durante a transformação.

A evolução da recristalização do ferro puro, para a temperatura de 500°C, é apresentada na Figura 4. Excetuando-se as diferentes taxas de reação, intrínsecas às temperaturas de recozimento, a evolução microestrutural concorda bem com os

resultados obtidos por outros autores, como Carvalho<sup>[6]</sup> e Réglé *et al.*<sup>[7]</sup> para os aços ultrabaixo- C, Zhang *et al.*<sup>[8]</sup> e Driver *et al.*<sup>[9]</sup> para o ferro de ultra-alta pureza. O processo de recristalização se inicia com a nucleação de novos grãos junto às bandas de deformação e, progressivamente, a banda vai sendo consumida, tanto pela nucleação de novos grãos quanto pelo crescimento dos mesmos.

De acordo com Driver et al.<sup>[9]</sup> as bandas que exibem nucleação preferencial no ferro de ultra-alta pureza possuem orientação cristalográfica {111}<uvw>, ou seja, pertencentes à chamada fibra gama. Ainda segundo Driver et al, [9] as bandas de deformação que permanecem sem a presença de novos grãos possuem orientação cristalográfica {100}<uvw> ou fibra alfa. O comportamento microestrutural obtido para o ferro puro deste trabalho é bastante similar e, mesmo sem a realização de medidas diretas de textura, a partir das informações acima e observações quanto aos locais preferenciais de nucleação, foi possível inferir sobre a orientação preferencial dos grãos presentes nos estados deformado e recristalizado. Neste caso, a taxa de nucleação foi maior onde o ataque químico foi mais pronunciado (regiões escuras ao microscópio óptico). Desta forma, pode-se inferir que as regiões na microestrutura que apresentam coloração escura fazem parte da fibra gama e, por outro lado, as regiões mais claras fazem parte da fibra alfa. Em resumo, o processo de recristalização do ferro puro deste trabalho pode ser descrito como: (i) Novos grãos são nucleados preferencialmente nas regiões escuras ou, de acordo com as hipóteses acima, nas fibras gama; (ii) os novos grãos recristalizados consomem as fibras gama com uma taxa de crescimento pequena e. finalmente: (iii) alguns grãos pertencentes à fibra gama, adjacentes às fibras alfa, "invadem" estas regiões e se inicia o seu consumo com taxa maior do que era apresentada na fibra gama. Todo este processo faz com que a microestrutura seja heterogênea em termos de tamanho de grão recristalizado, ou seja, nos locais onde existia a fibra gama (maior energia armazenada) a nucleação é mais intensa e o tamanho de grão médio é menor. Ao contrário, nas regiões onde não houve marcada nucleação (fibra alfa), o tamanho de grão é maior. Desta forma, para o ferro puro deste trabalho, no estado recozido, a distribuição de tamanhos de grão exibe comportamento bimodal, onde se esperaria comportamento monomodal após a recristalização primária.



(a)

(b)





(e)

**Figura 4** – Evolução microestrutural após recozimento isotérmico (500 °C) para os tempos de (a) 1, (b) 5, (c) 10, (d) 30 e (e) 60 min.

# 4 CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos a partir dos procedimentos experimentais realizados para o estudo da cinética de recristalização do ferro puro, pode-se concluir:

- O modelo JMAK não pôde ser utilizado com exatidão para inferir sobre a forma de nucleação dos novos grãos, pois a faixa de valores da constante k variou desde 2,53 até 4,12.
- Para o ajuste dos dados experimentais em estudos de recristalização, o modelo JMAK se mostrou eficiente.
- O valor da energia de ativação aparente (Q<sub>ap</sub>) do processo global de recristalização do ferro puro concordou mais com o valor da difusão do ferro pelo contorno de grão do que para a autodifusão.
- A evolução microestrutural durante o processo de recristalização do ferro puro deste trabalho concordou com a evolução microestrutural em ferros puro de ultra-alta pureza.<sup>[8]</sup>

#### AGRADECIMENTOS

A.C.L. de Oliveira gostaria de agradecer à Villares Metals pela elaboração e doação do ferro puro deste trabalho, à CSN por fazer do Desenvolvimento de Produtos fator preponderante e decisivo em seus negócios e, finalmente, à EEIMVR-Coordenação de Pós-Graduação, pelo apoio no curso de Doutoramento em Engenharia Metalúrgica.

# REFERÊNCIAS

- 1 DOHERTY, R.D.; HUGHES, D.A.; HUMPRHEYS, F.J.; JONAS, J.J.; JUUL JENSEN, D.; KASSNER, M.E.; KING, W.E.; McNELLEY, T.R.; McQUEEN, H.J.; ROLLET, A.D. Current issues in recrystallization: a review. Materials Science and Engineering A238, 1997, 219-274 p.
- 2 LARSEN, A.W.; POULSEN, H.F.; MARGULIES, L.; GUNDLACH, C.; XING, Q.; HUANG, X.; JENSEN, D. J.. Nucleation of recrystallization observed in situ in the bulk of a deformed metal. Scripta Materialia 53 (2005). 553-557 p.
- 3 LAURIDSEN, E.M.; SCHMIDT, S,; NIELSEN, S.F.; MARGULIES, L.; POUSEN, H.F.; JENSEN, D.J.. Non-destructive characterization of recrystallization kinetics using three-dimensional X-ray diffraction microscopy. Scripta Materialia 55 (2006). 51-56 p.
- 4 VANDERMEER, R.A. Kinetic Aspects of Nucleation and Growth in Recrystallization. Proceedings of the 21st Riso International Symposium. 2000. Fundamental Aspects and Relations to deformation microstructure.
- 5 GOTTSTEIN, G.; SHVINDLERMAN, L.S. Grain Boundary Migration in Metals. CRC Press, Boca Raton, 1999. 1-233 p.
- 6 CARVALHO, C.R.G.. Estudo da cinética de recristalização num aço IF estabilizado ao Ti com adição de Si. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia Química de Lorena. 2004. 160 p.
- 7 PETITGAND, F.J.; REGLE, H.; ZIMMERMMANN, U.. Recrystallization and Grain Growth in Batch Annealed Ti-IF steels. Materials Science Forum, Vol. 467-470. 24-32p.
- 8 ZHANG, Z.W.; CHEN, G.L.; CHEN, G.. Microstructural Evolution of Commercial Pure Iron during Directional Annealing. Materials Science and Engineering A, 422, 2006. 241-251 p.
- 9 JOUFREY, P. ; DRIVER, J.H.. The influence of Nb and Ti on the Recrystallization of UHP Iron. Journal de Physique IV 5 (C7), 1995. 259-264 p.