Recristalização de Metais

Fulvio Siciliano

fulvio.siciliano@gmail.com

MICROALLOYED STEEL INSTITUTE L.P.

ITI International

1ª Parte-Fundamentos da Recristalização e Crescimento de Grão

- Encruamento;
- Nucleação e crescimento da recristalização;
- Crescimento de grão;
- Potenciais termodinâmicos e forças retardadoras;
- Cinética de recristalização e crescimento de grão;
- Efeito de partículas e impurezas.

2ª Parte-Recristalização em Temperaturas Altas

- Processamento mecânico em temperaturas elevadas;
- Introdução ao modelamento matemático da laminação a quente;
- Alguns tipos de laminadores industriais;
- Exemplo de processamento.

Fundamentos da Recristalização e Crescimento de Grão

O primeiro livro sobre metalurgia, publicado em 1540:

“ O trabalho de conformação do ouro, da prata e do cobre pode ser realizado tanto a quente como a frio, neste último caso você deve tomar o cuidado de reaquecer o material após cada deformação ou quando for necessário.”

De La Pirotechnia (1540)

Vannoccio Biringuccio (1480-1539)

Definição da recristalização:

Migração de contornos de grão sobre uma matriz metálica encruada (deformada) de modo a diminuir a quantidade de defeitos cristalinos.

Definições (F. Haessner):

"As mudanças microestruturais que ocorrem durante o recozimento de um metal deformado a frio acontecem de maneira a diminuir a energia armazenada na deformação. Essa diminuição de energia se dá por mecanismos de rearranjo e eliminação de defeitos cristalinos. As principais mudanças microestruturais que ocorrem durante o recozimento são:

Eventos microestruturais durante o recozimento de um metal encruado

(1) reação entre defeitos puntiformes levando a uma diminuição da quantidade dos mesmos;

(2) aniquilação de discordâncias de sinais opostos e encolhimento dos anéis de discordâncias;

(3) rearranjo de discordâncias de modo a formar configurações de menor energia (por exemplo, contornos de baixo ângulo);

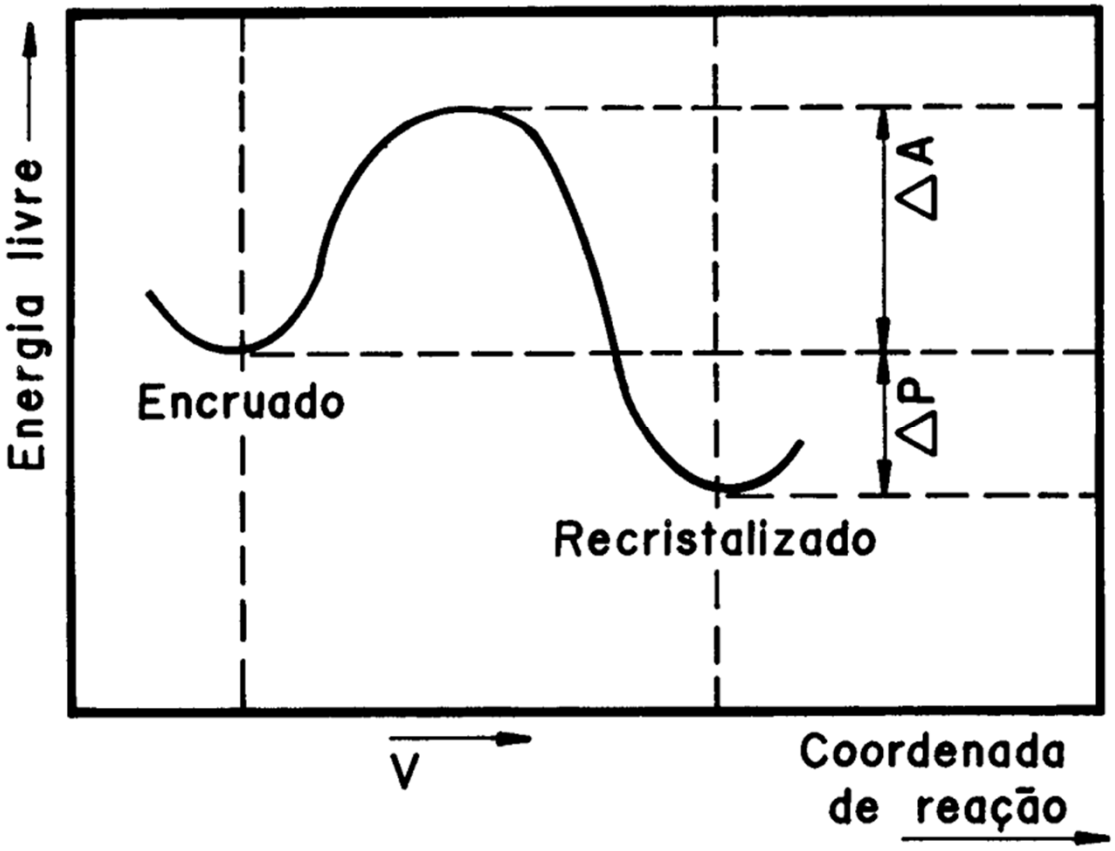
(4) formação de contornos de alto ângulo;

(5) absorção de defeitos puntiformes e discordâncias por contornos de alto ângulo em migração e

(6) redução da área total de contornos de grão.

Os processos (1), (2), (3) e (4) são definidos como recuperação e os processos (5) e (6) são definidos como recristalização e crescimento de grão, respectivamente.” (Haessner menciona apenas 5 processos. Processo (4) mencionado pela primeira vez na Tese de Livre Docência do Prof. Padilha).

Como a distribuição de defeitos cristalinos após a deformação é em geral muito heterogênea, cada região do material pode passar pela seqüência de mudanças microestruturais mencionadas em momentos (tempos) diferentes.


Energia livre
ΔA
ΔP
Encruado
Recristalizado
V
Coordenada
de reação

Encruamento

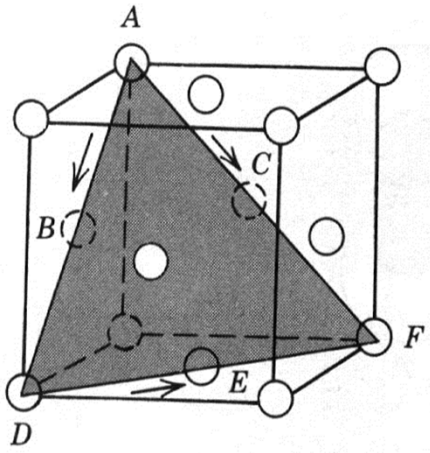
A deformação nos metais ocorre principalmente por movimentação de discordâncias.

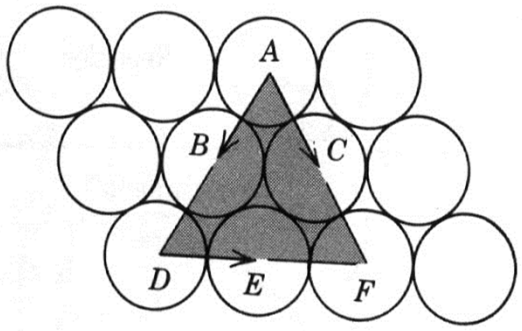
Sistemas de Escorregamento

- As discordâncias não se movem com a mesma facilidade em todos os planos cristalinos e em todas as direções cristalinas.

- A movimentação das discordâncias se dá preferencialmente através de planos com a maior densidade atômica de uma dada estrutura cristalina.

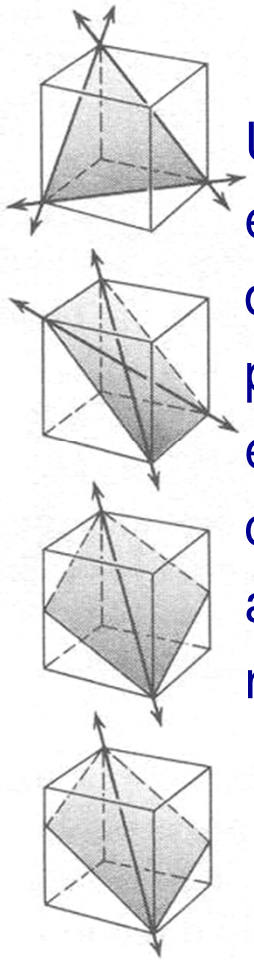
Sistemas de escorregamento nos cristais CFC





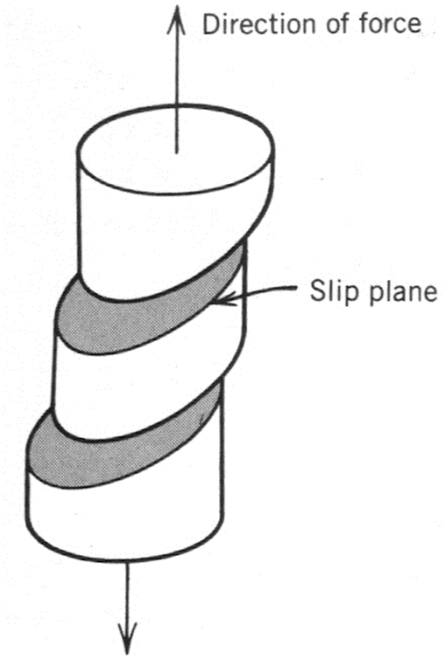
Sistemas de escorregamento observáveis em metais CCC e CFC

ESTRUTURA	PLANOS DE ESCORREGAMENTO	DIREÇÕES DE ESCORREGAMENTO	SISTEMAS DE ESCORREGAMENTO
CFC Cu, Al, Ni, Pb, Au, Ag, γFe, . . .	{111}	⟨110⟩	$4 \times 3 = 12$
CCC αFe, W, Mo, β Brass	{110}	⟨111⟩	$6 \times 2 = 12$
αFe, Mo, W, Na	{211}	⟨111⟩	$12 \times 1 = 12$
αFe, K	{321}	⟨111⟩	$24 \times 1 = 24$

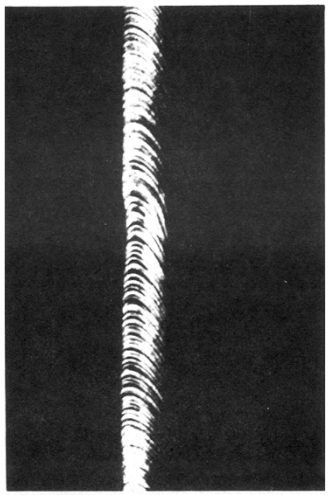


Um sistema de escorregamento é definido por um plano e por uma direção de escorregamento, ambos com a maior densidade atômica em um dado reticulado cristalino.

Deformação plástica em monocristais e policristais

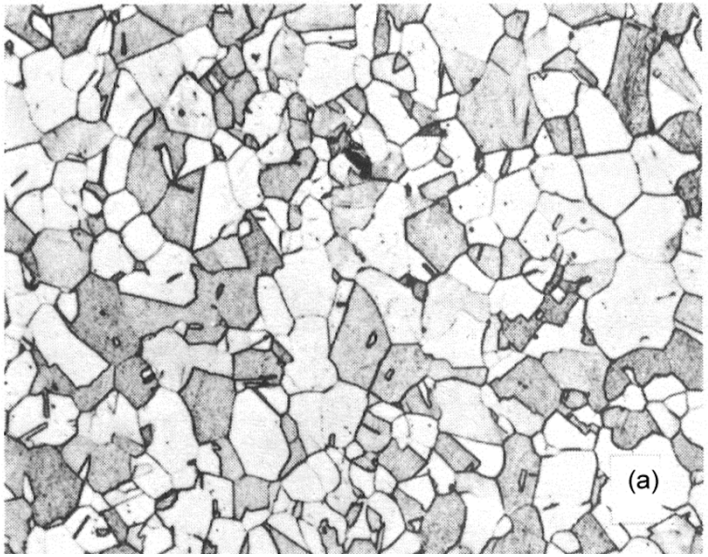


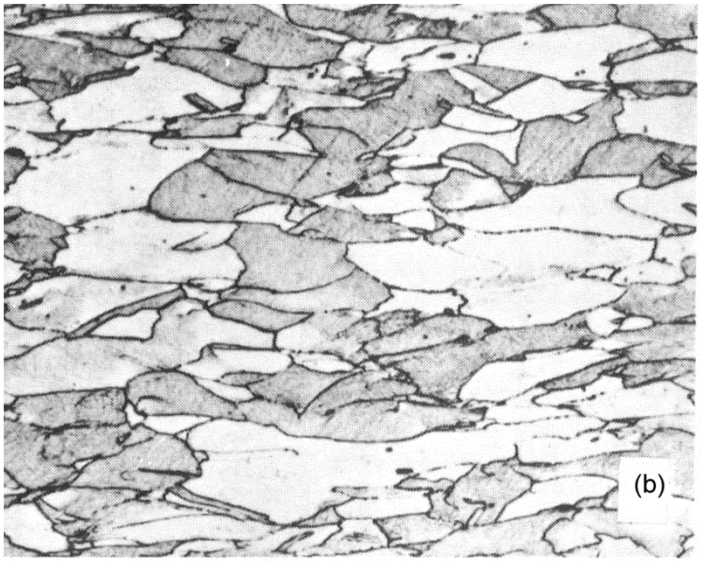
Escorregamento macroscópico em um monocristal



Escorregamento em um monocristal de zinco

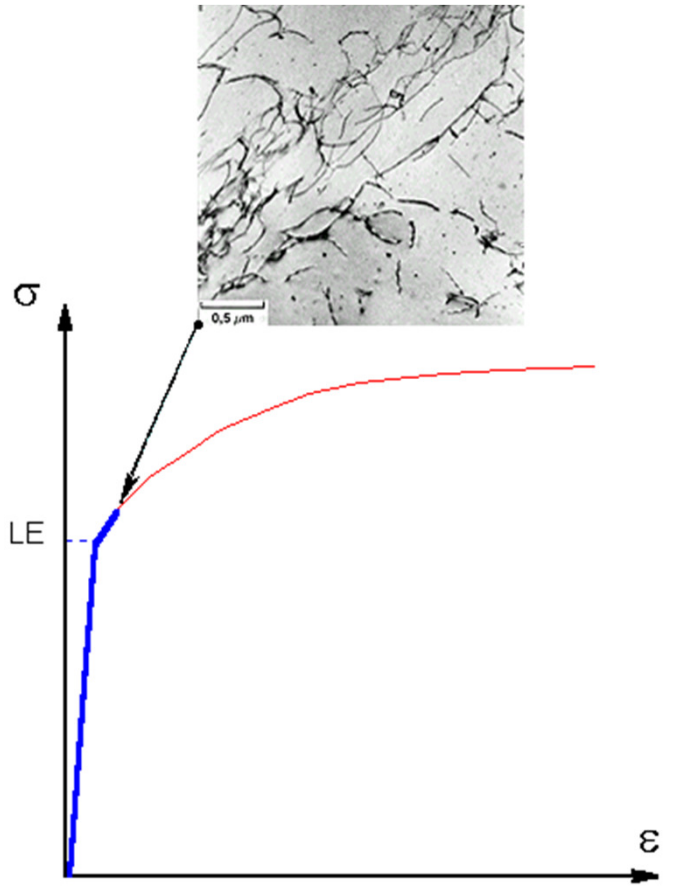
Alteração da microestrutura de um metal policristalino em conseqüência da deformação plástica.





Encruamento

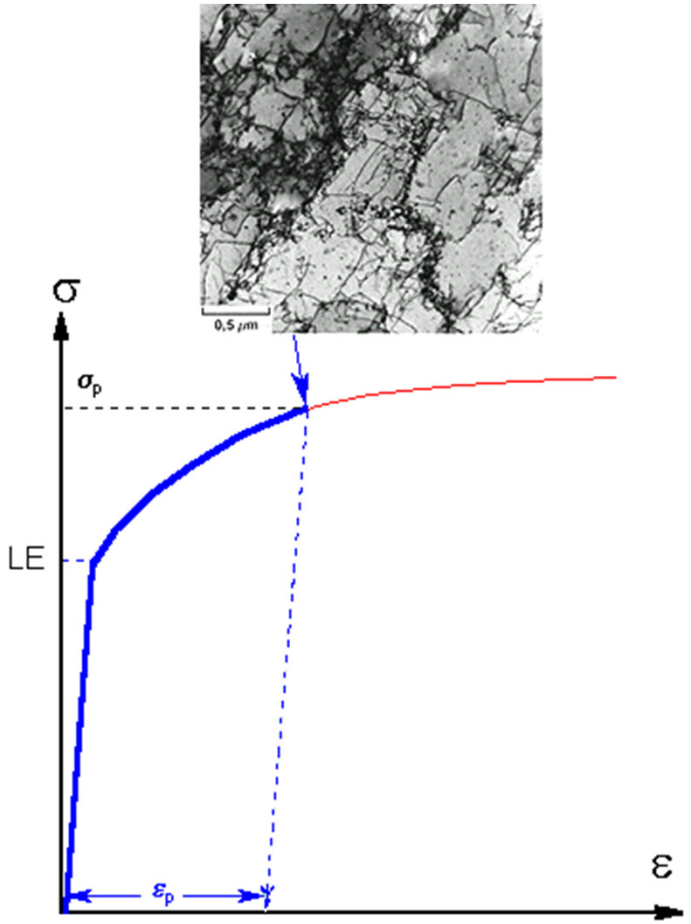
- É o mais antigo e provavelmente o mais utilizado dentre os mecanismos de endurecimento de metais.
- O encruamento é o mecanismo pelo qual um material dúctil se torna mais duro e resistente depois de ter sido submetido a uma deformação plástica.
- Durante a deformação plástica, as discordâncias movimentam-se, multiplicam-se, interagem entre si formando "emaranhados".
- Para que a movimentação das discordâncias ocorra passa a haver a necessidade de tensões crescentes.



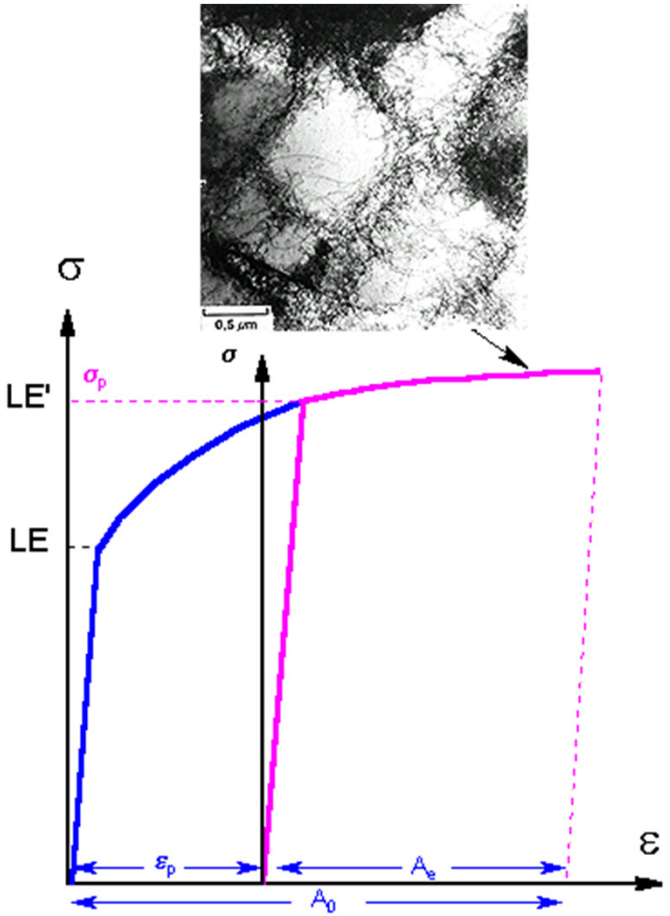
Metal policristalino dúctil - Ferro deformado plasticamente
Densidade de discordâncias :
2×10^8 cm/cm^3

Encruamento

Metal policristalino dúctil - Ferro deformado plasticamente.

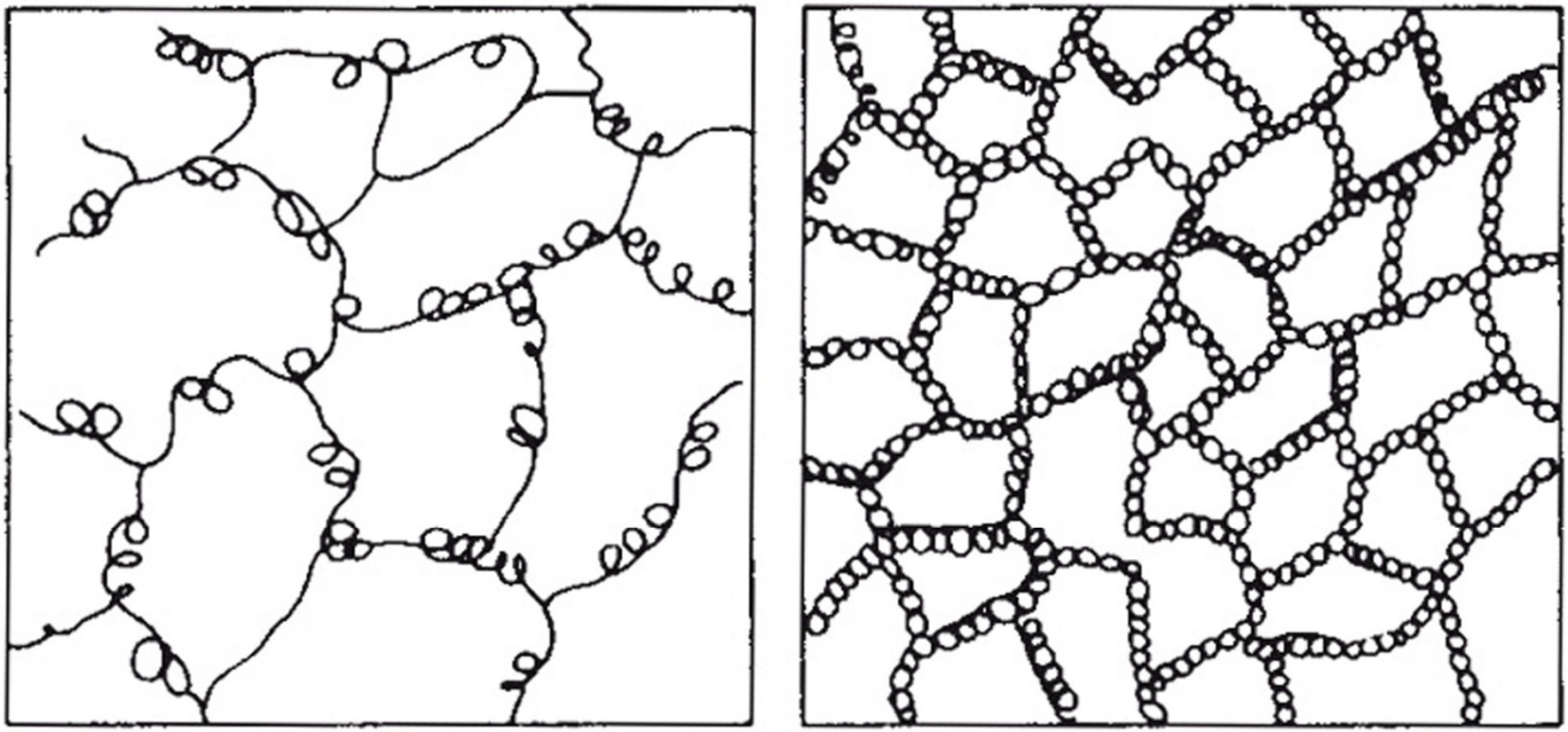


Densidade de discordâncias : 2 x 10^{10} cm/cm^3

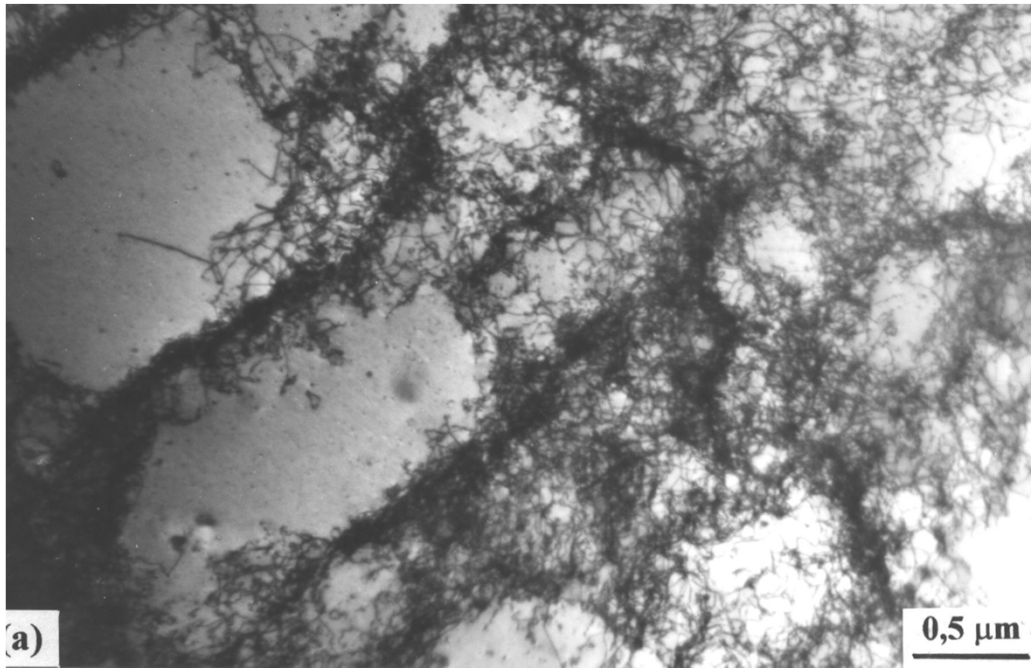


Densidade de discordâncias : 2 x 10^{11} cm/cm^3

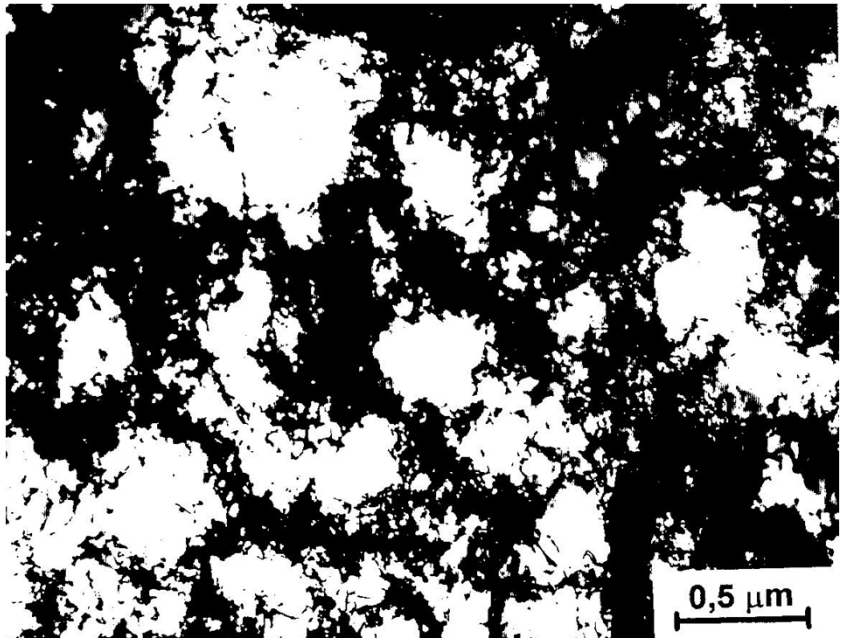
Formação de células de discordâncias com o aumento da deformação (desenho esquemático)



Células de discordâncias (MET)



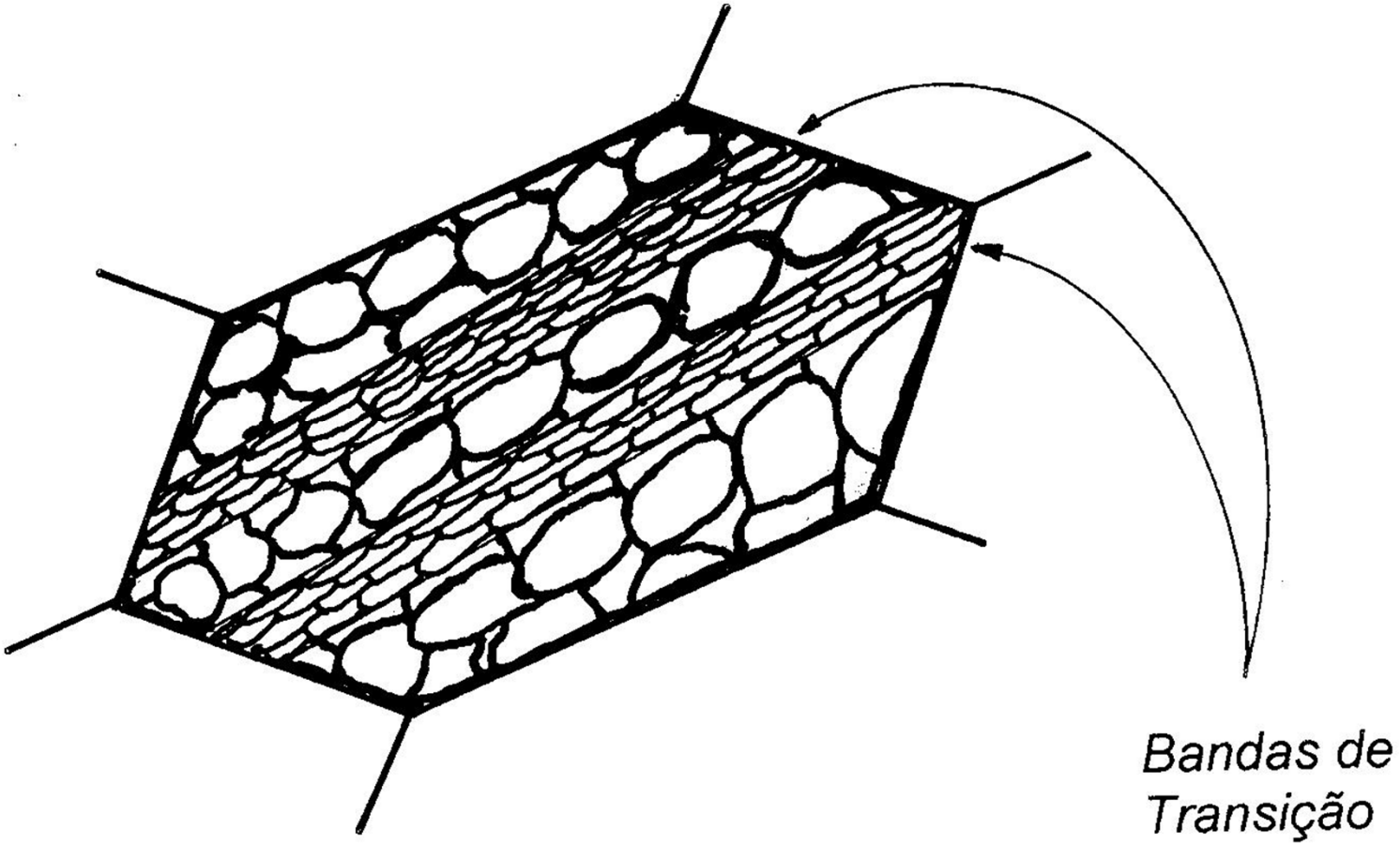
Cobre OFHC (Ensaio de tração; 10% deformação. (H.-J. Kestenbach, UFSCar)



Fe-15Cr-15Ni-1,2Mo-Ti (Swaging; 15% redução em área. (A. F. Padilha, EPUSP)

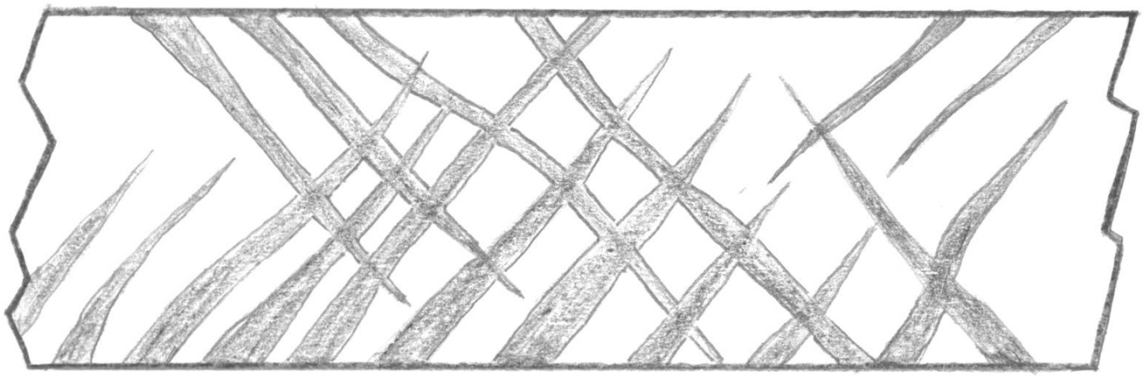
Heterogeneidades de deformação

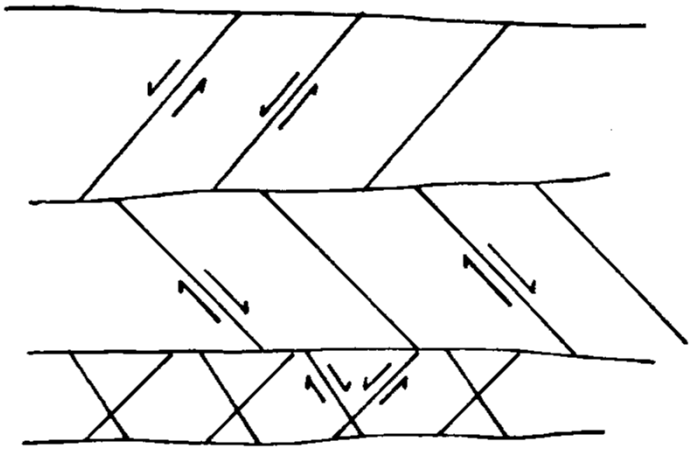
Bandas de transição:



Heterogeneidades de deformação

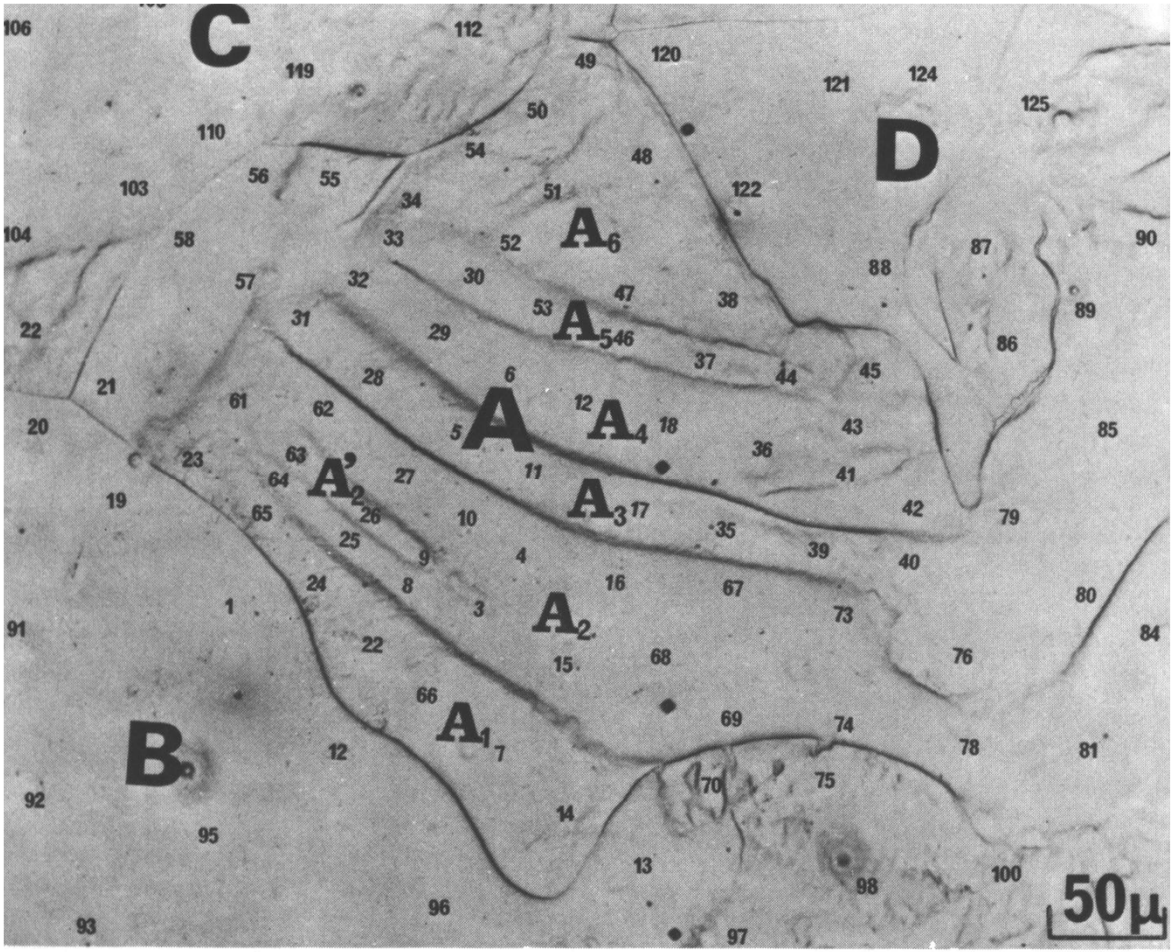
Bandas de cisalhamento:





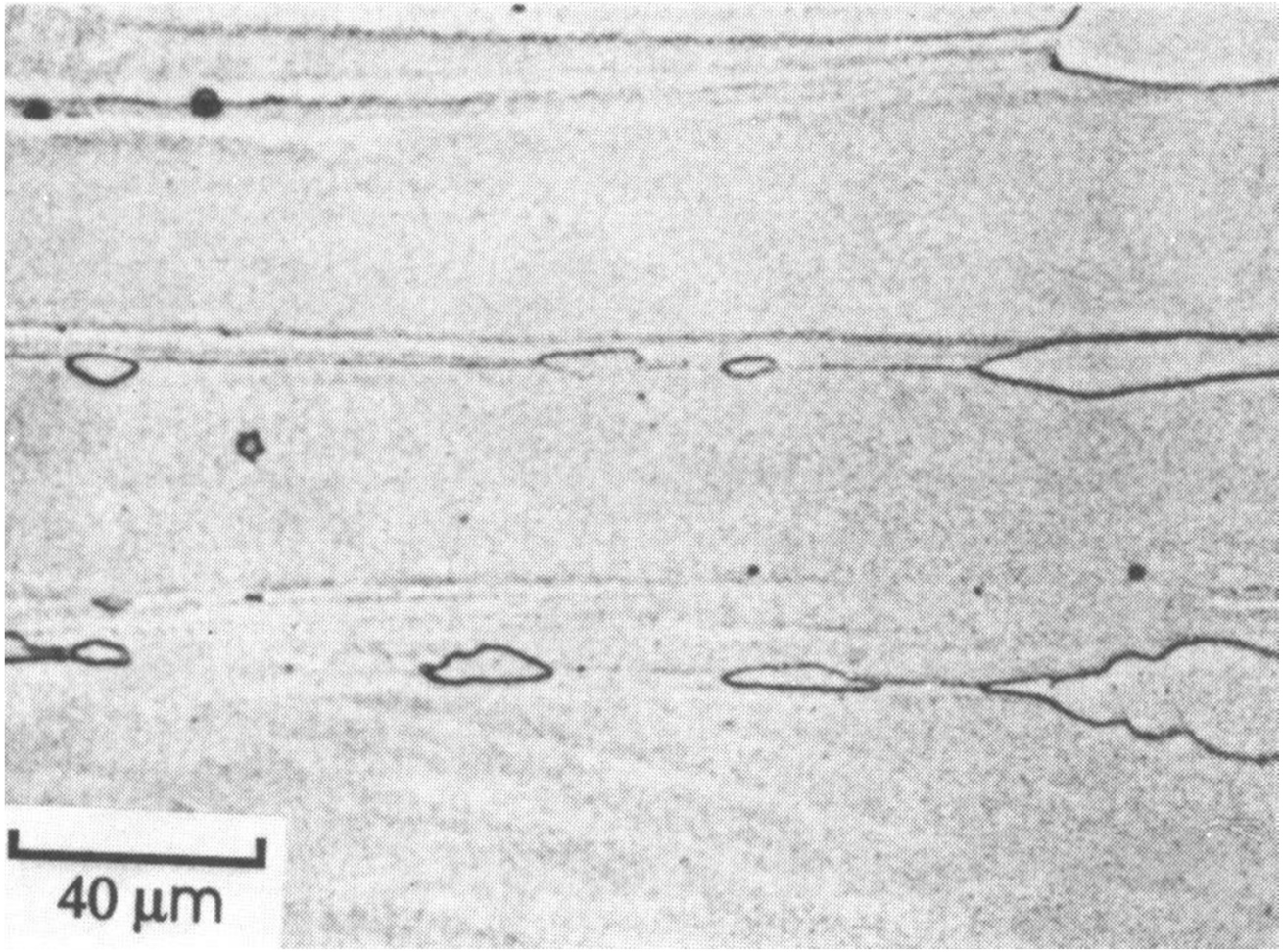
Bandas de deformação

Ferro puro deformado 40% em compressão (R. D. Doherty):



Nucleação em bandas de deformação

Fe-3%Si laminado a frio, recozido a 600ºC-25 min (H. Hu):



Durante a deformação plástica:

- Os grãos mudam de forma;
- A orientação dos grãos muda e eles geralmente adquirem orientação preferencial (textura de deformação);
- A quantidade (área) dos contornos de grão por unidade de volume aumenta e
- As quantidades de defeitos puntiformes e de discordâncias por unidade de volume aumentam de várias ordens de grandeza.

Energia armazenada na deformação

- Durante a deformação plástica, uma pequena parte (2 a 10%) da energia utilizada na deformação fica armazenada dentro do material na forma de defeitos cristalinos.

- A energia armazenada é o potencial termodinâmico para a recristalização.

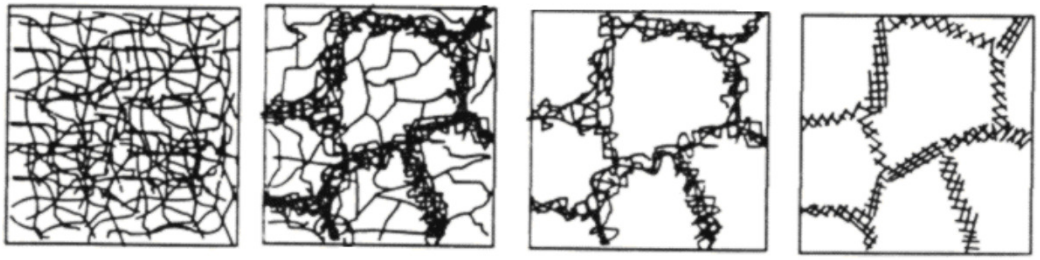
Potenciais termodinâmicos para algumas transformações de fases

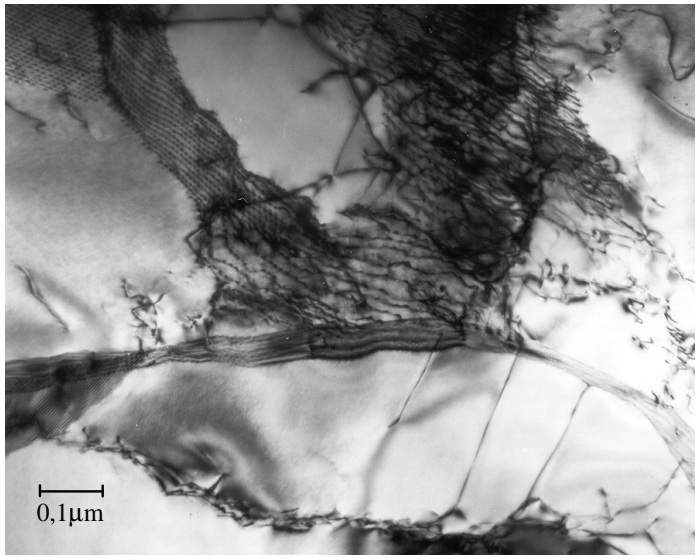
- Solidificação do cobre - 13.000 J/mol
- Precipitação no estado sólido - 2.100 J/mol
- Homogeneização de Cu-40% Ni zonado- 1.900 J/mol
- Tranformação polimórfica do ferro (1183 K)- 900 J/mol
- Recristalização do cobre encruado- 10,5 a -50,6 J/mol
- Energia de contornos de grão do cobre com diâmetro médio de grão 30μm - 0,5 J/mol.

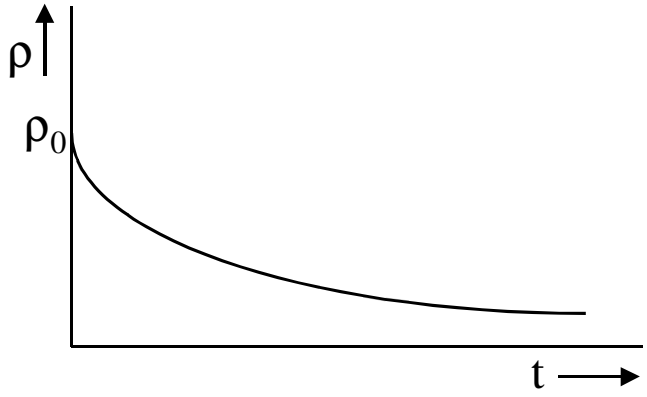
Fatores que afetam a microestrutura do "estado encruado":

- O metal base (estrutura cristalina e EDE);
- Soluto em solução sólida;
- Precipitados;
- Tamanho de grão inicial;
- Quantidade, temperatura, velocidade e modo de deformação.

Recuperação – Primeiro estágio de "restauração" da microestrutura com ativação térmica: aniquilação de defeitos sem a migração de contornos de grão.







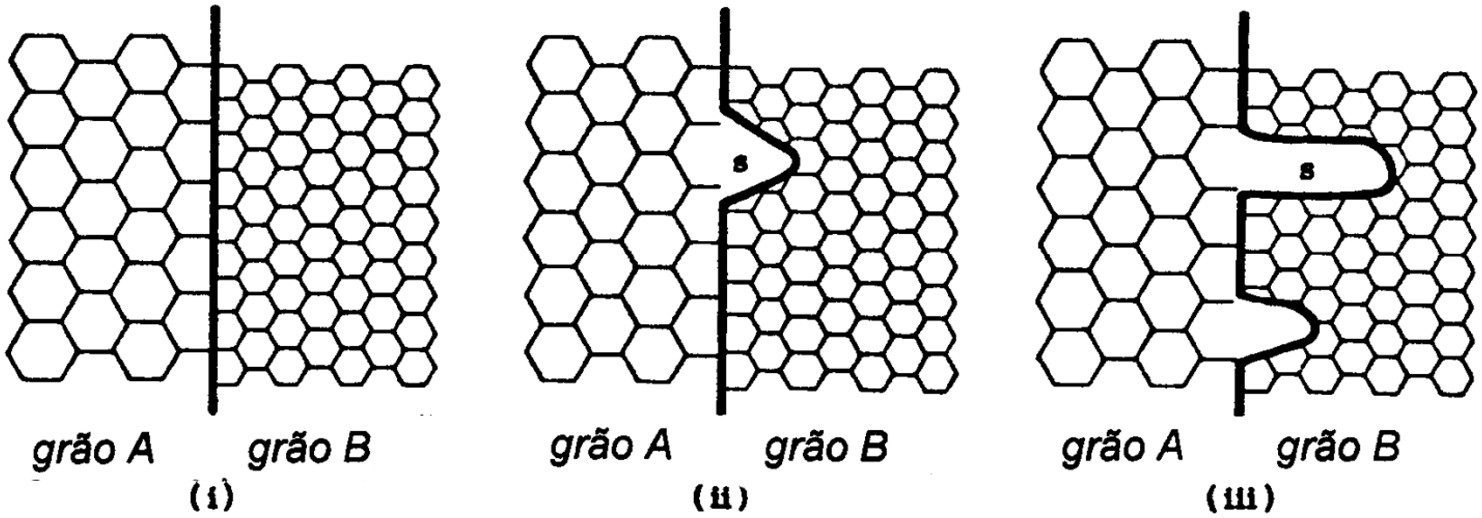
Subgrãos no Tântalo deformado 99% por forjamento rotativo e recozido a 750ºC por 1h (TEM). (M. Hupalo).

Nucleação e Crescimento

- Teoria da nucleação homogênea não se aplica, mas funciona bem na previsão da cinética de transformação.
- Nucleação não se enquadra na teoria tradicional de fomação de ‘raio crítico’.
- Núcleos são pré-existentes do estado encruado.

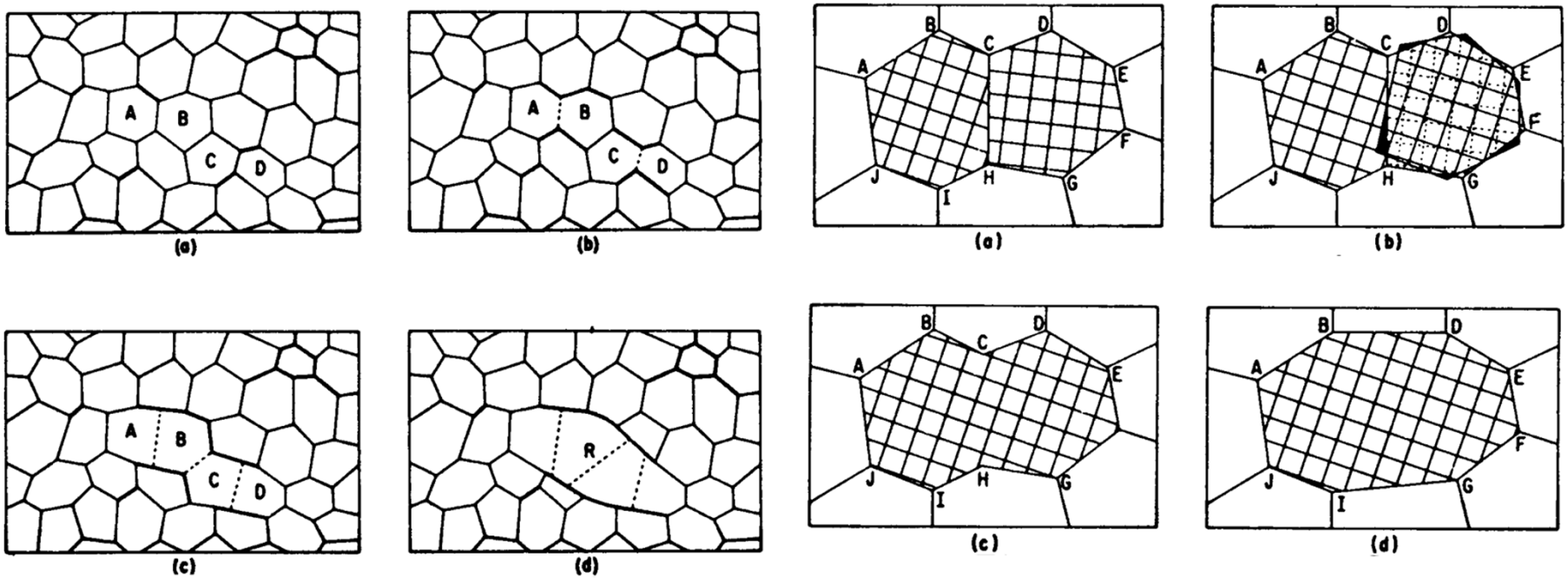
Nucleação e Crescimento

- Migração induzida por deformação



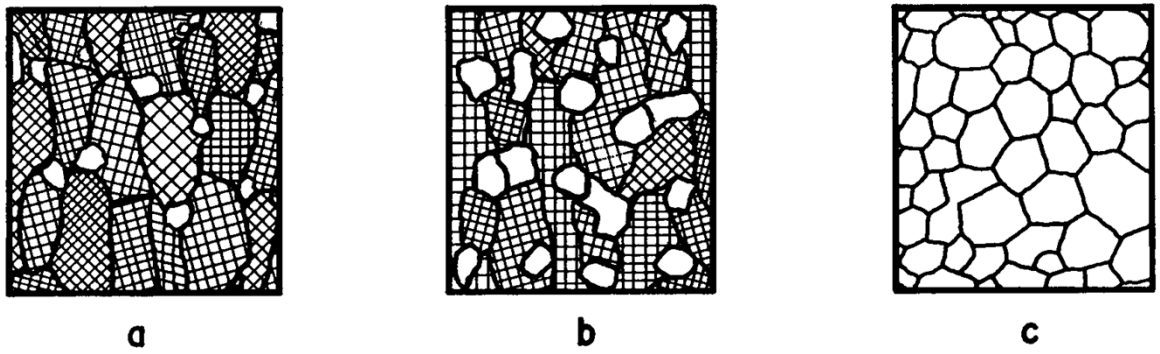
Nucleação e Crescimento

- Coalescimento de subgrãos

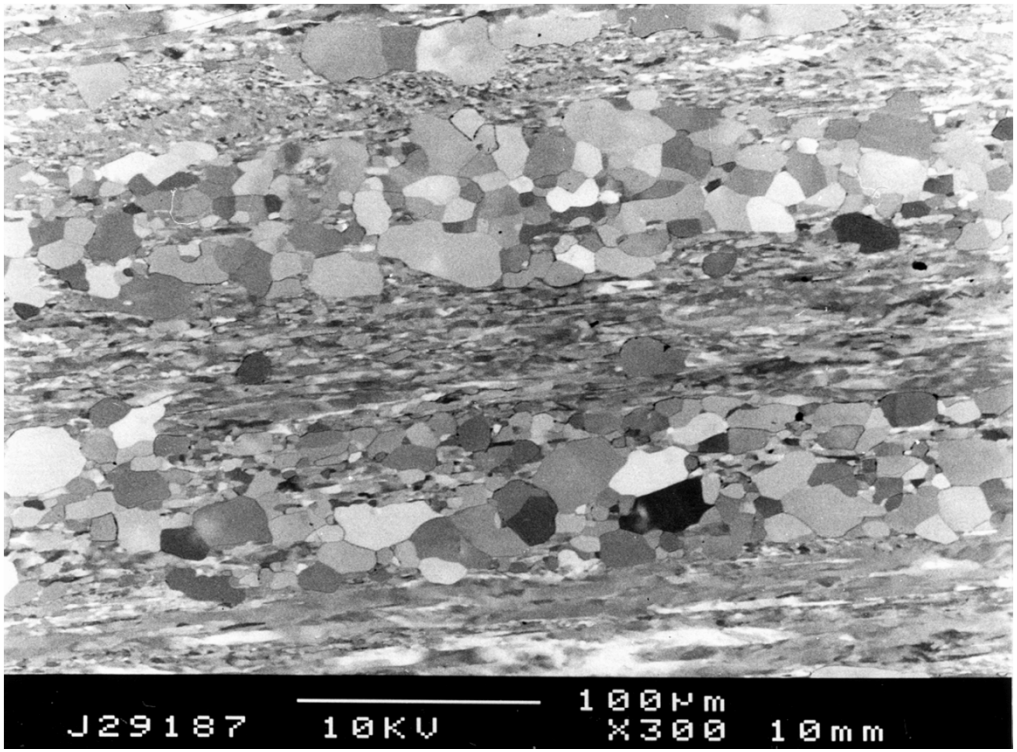


Nucleação e Crescimento

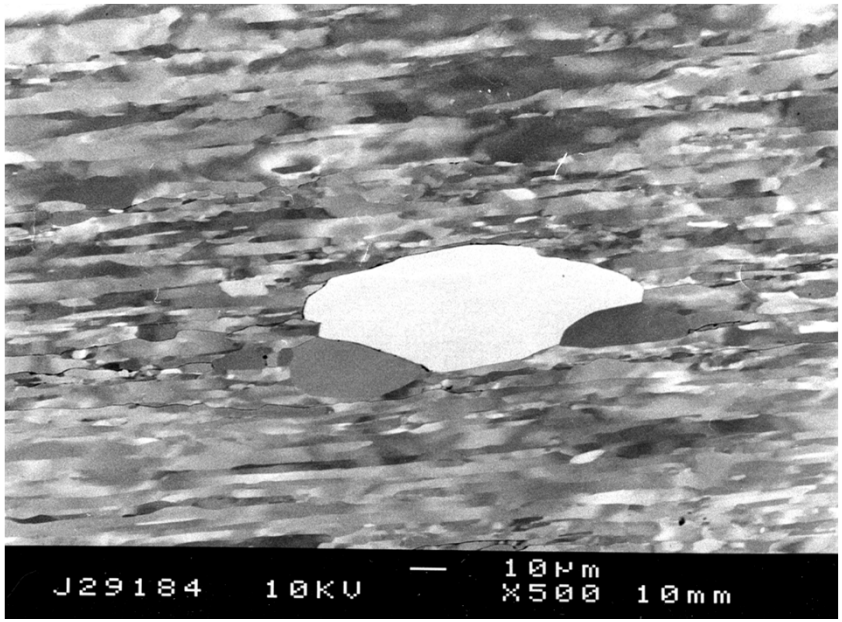
- Crescimento de subgrãos

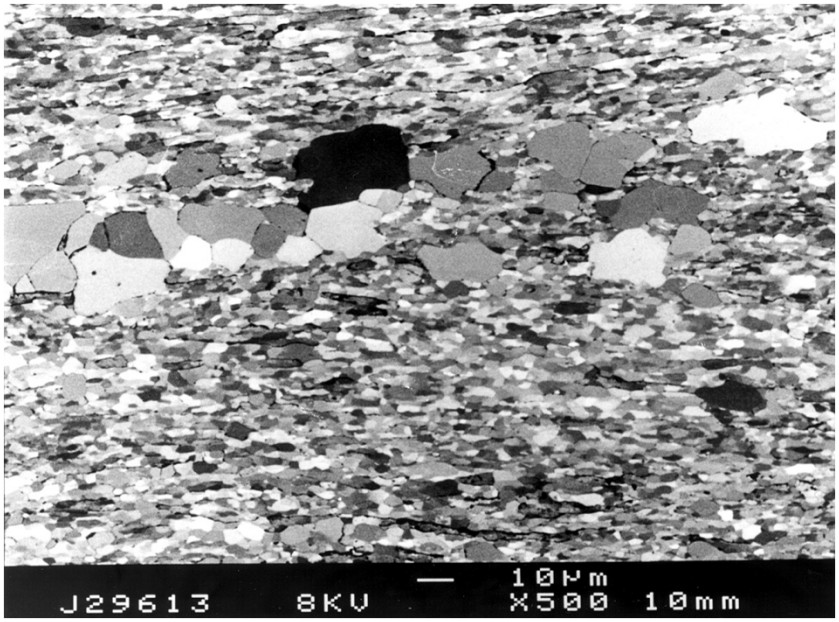


Representação esquemática da recristalização primária. (a) início da recristalização. (b) 30% de recristalização. (c) recristalização completa.



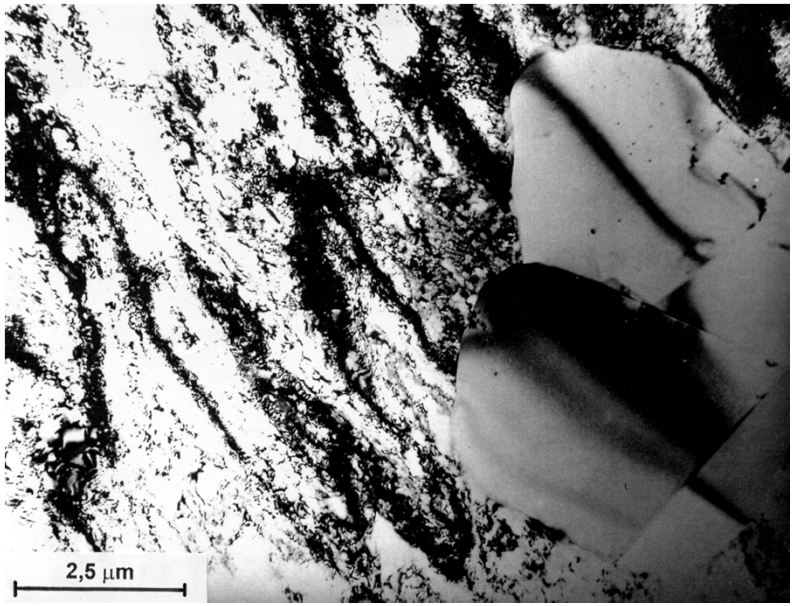
Heterogeneidade na distribuição das regiões recristalizadas devido a nucleação em bandas de cisalhamento. Microscopia eletrônica de varredura com imagem de elétrons retroespalhados em amostra de tântalo deformada por forjamento rotativo até uma redução em área de 94% e recozida a 900°C por 15 minutos. (M.Hupalo & A.F. Padilha)



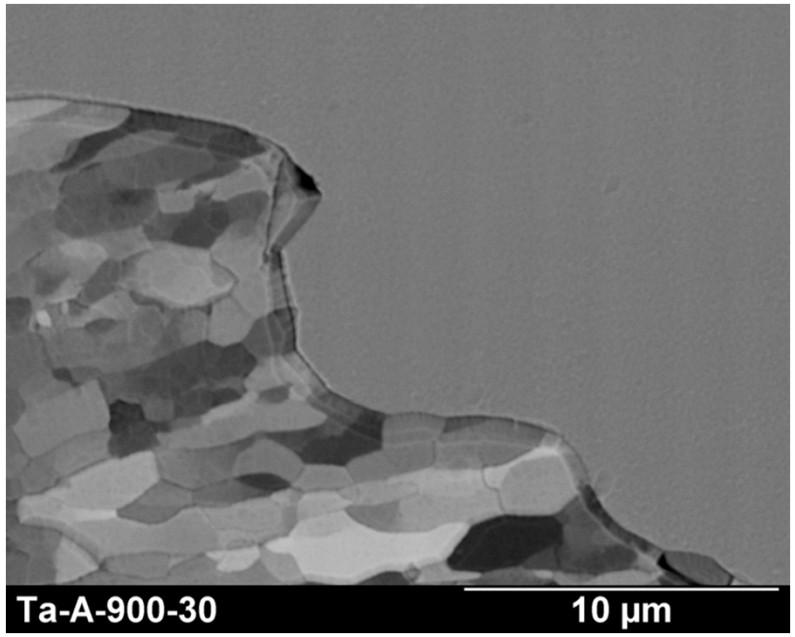


Nucleação da recristalização observada por microscopia eletrônica de varredura com imagem de elétrons retroespalhados em amostra de tântalo deformada por forjamento rotativo até uma redução em área de 94% e recozida a 1000°C por 15 minutos. (M.Hupalo & A.F. Padilha)

Crescimento das Regiões Recristalizadas



a) Microscopia eletrônica de transmissão de amostra de aço inoxidável austenítico contendo 15% de Cr e 15% de Ni, deformado a frio até 50% de redução em área e recozido a 800C por 3 horas (A.F. Padilha)



b) Microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados de amostra de tântalo puro deformado a frio até 72% de redução em área e recozido a 900ºC por 30 minutos. (M.Hupalo & A.F. Padilha)

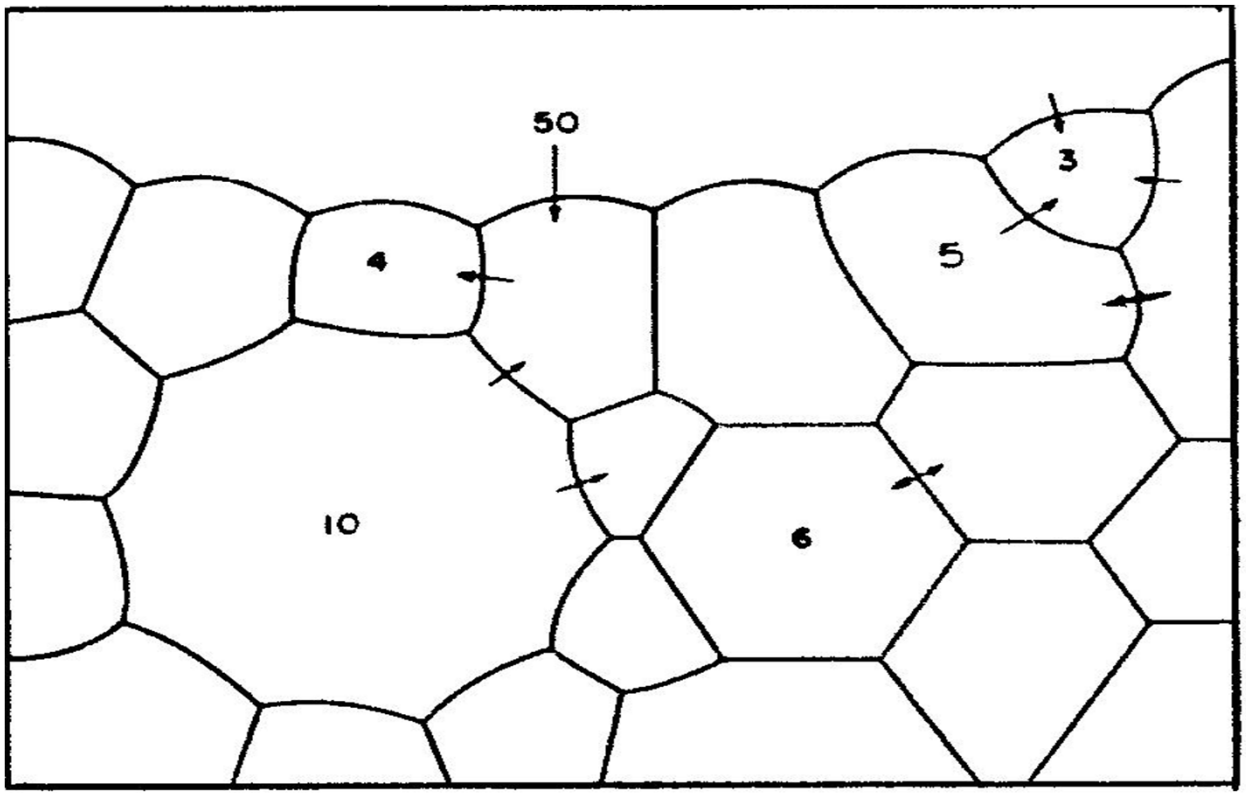
Migração de contornos induzida por deformação	**Migração de subcontornos**	**Coalescimento de subgrãos**
•baixas deformações (até ~40%) •deformação a quente	•altas deformações •altas temperaturas •distribuição heterogênea de tamanhos de subgrão •metais de baixa EDE	•deformações moderadas •temperaturas relativamente baixas •grandes diferenças de orientação •bandas de transição •metais de alta EDE

Crescimento de grão

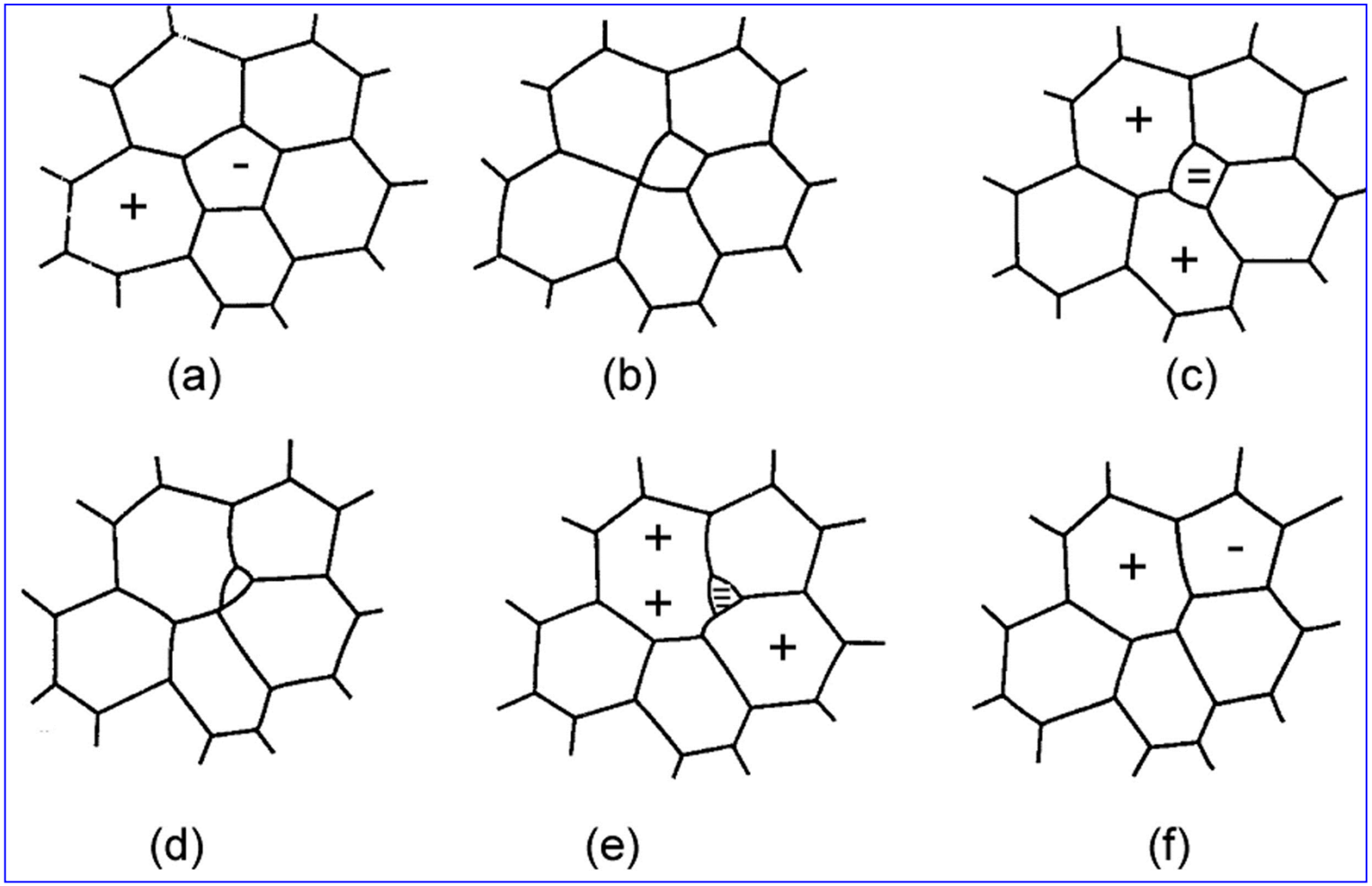
•Diminuição da energia total de contorno de grão

•Grãos maiores e com maior número de lados tendem a crescer, enquanto os grãos menores e com menor número de lados tendem a desaparecer

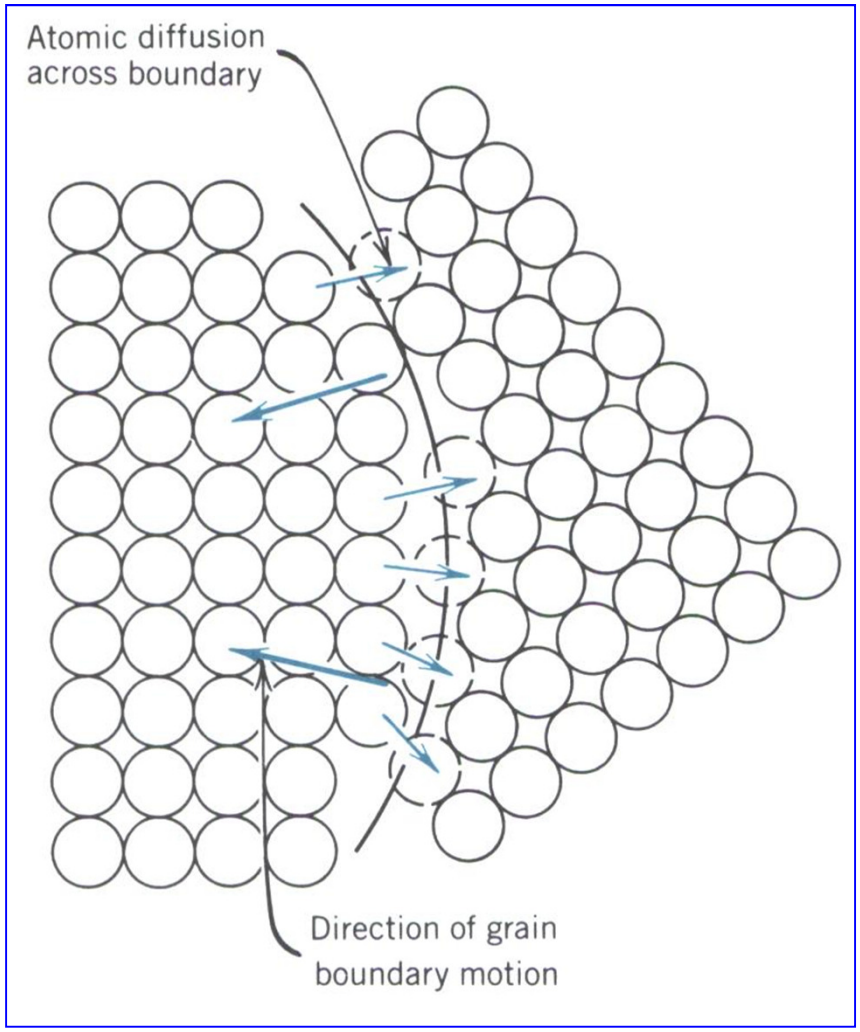
•Pequenas deformações plásticas podem estimular o crescimento de grão



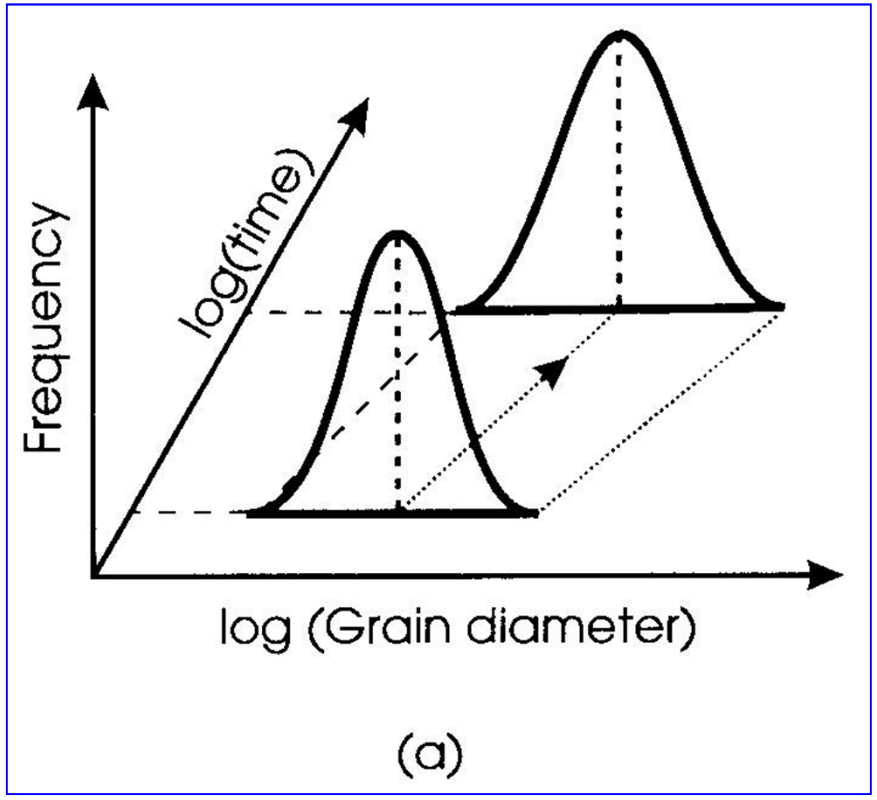
Mecanismo de crescimento (e desaparecimento) de grãos (M. Hillert)



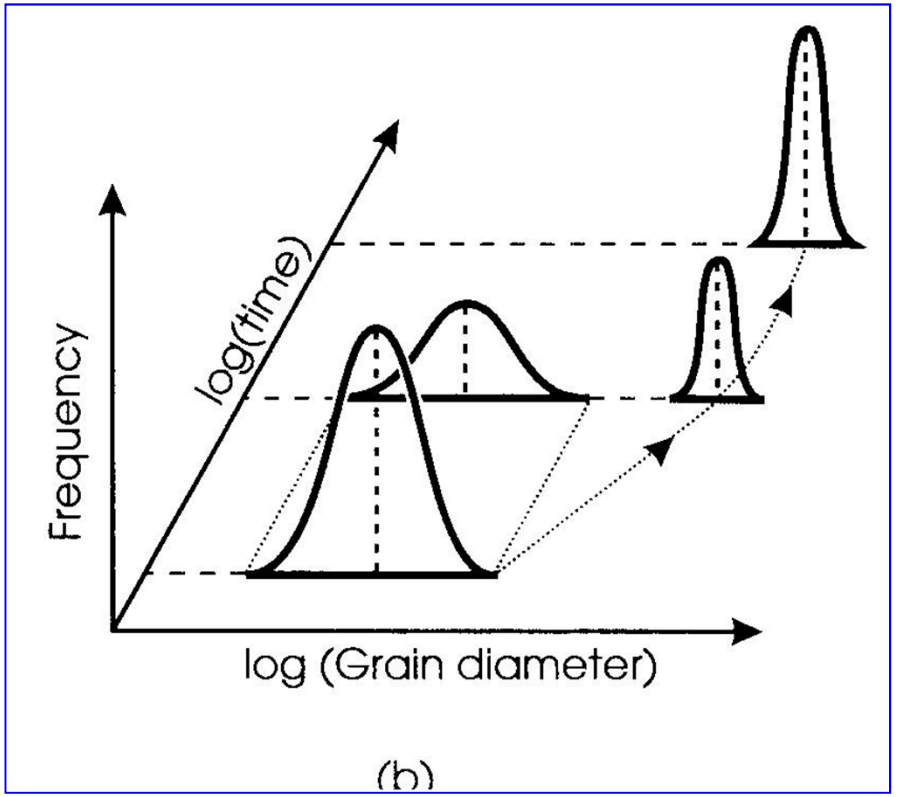
Mecanismo de crescimento de grão na escala atômica



Existem 2 tipos de crescimento de grão:

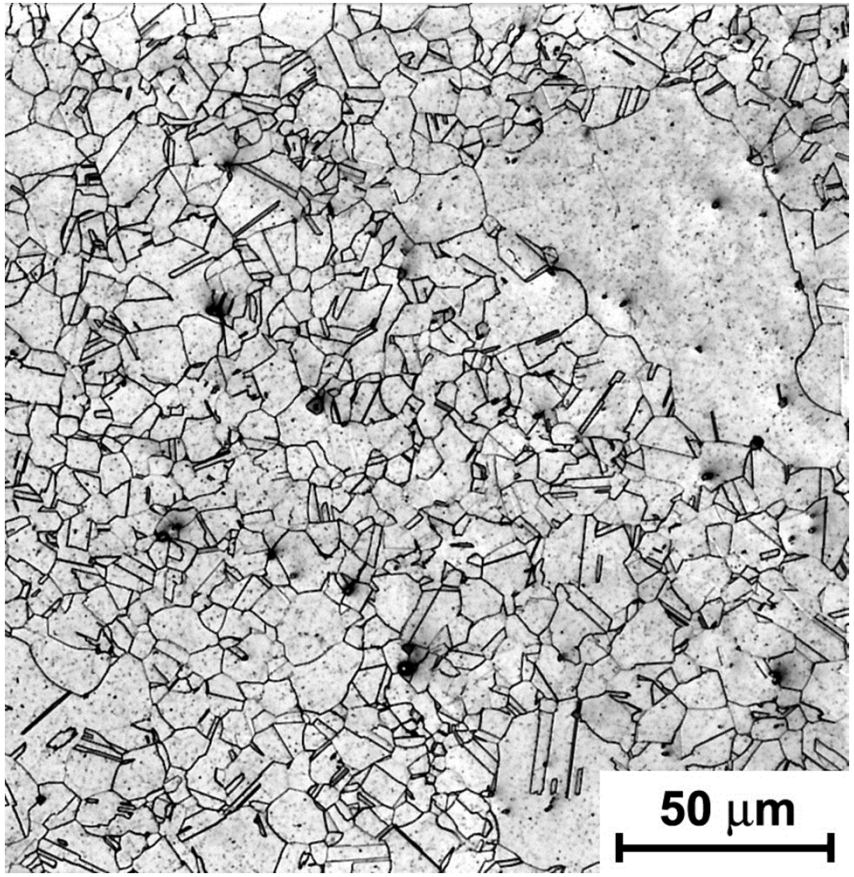


a) Crescimento normal

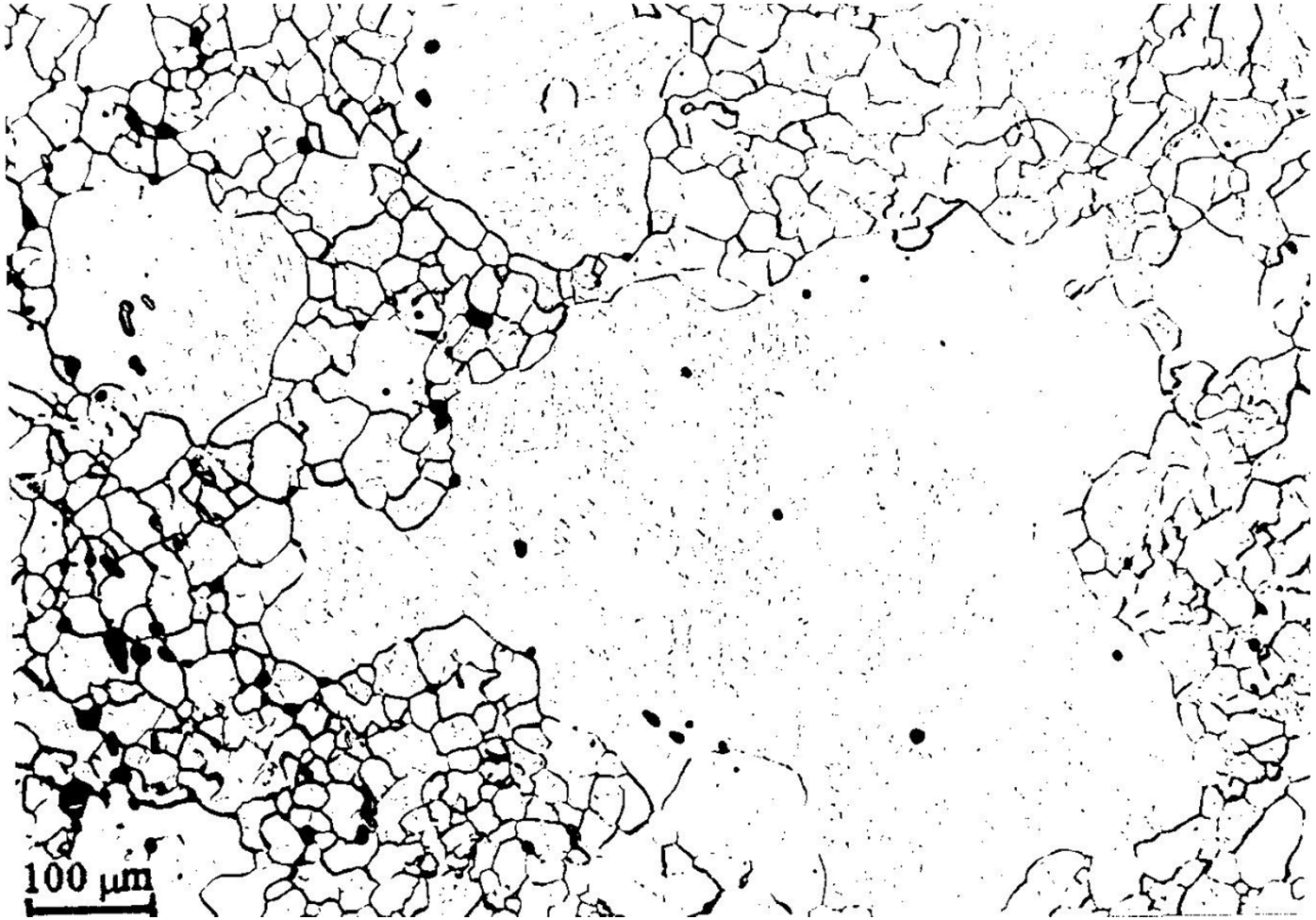


b) Crescimento anormal ou recristalização secundária.

Recristalização secundária durante o tratamento térmico de solubilização de aço inoxidável austenítico estabilizado com titânio (Padilha, Plaut & Rios)



Recristalização secundária em aço DIN 20MnCr5 tratado a 980°C. (J. C. Dutra)



Efeito de partículas e impurezas

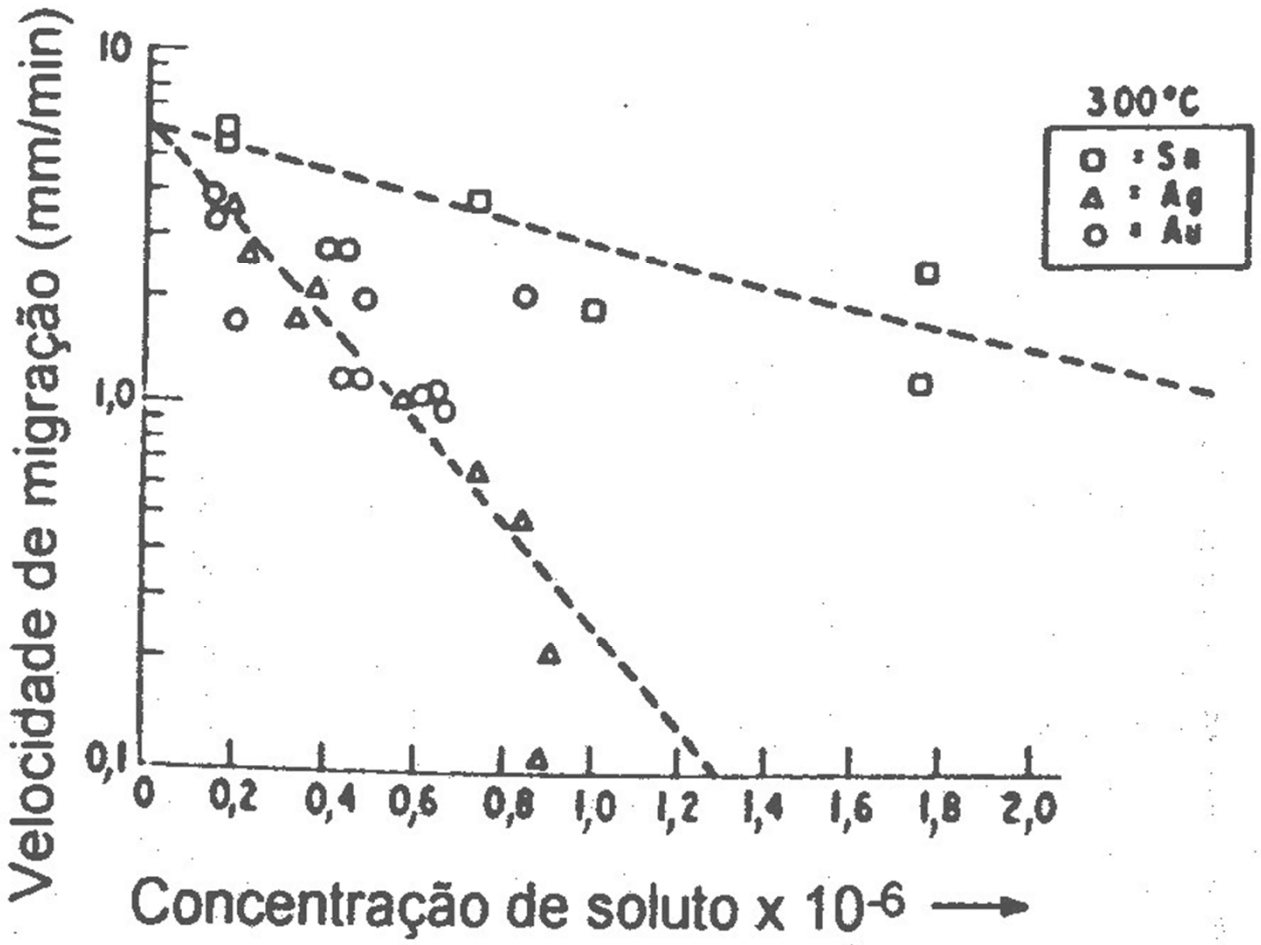
Recristalização de Metais Impuros e Ligas

Metal	Temperatura de Recristalização (°C)	
	Pureza Comercial	*Alta Pureza*
Alumínio	200	-50
Cobre	180	80
Ferro	480	300
Níquel	600	300
Zircônio	450	170

Soluções sólidas

- De uma maneira geral, a temperatura de recristalização aumenta com a adição de teores crescentes de átomos em solução sólida.

- Átomos de soluto em solução sólida atrasam a nucleação e o crescimento das regiões recristalizadas.


300°C
□ : Sn
△ : Ag
○ : Au
Velocidade de migração (mm/min)
10
1,0
0,1
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0
Concentração de soluto x 10-6

Recristalização de ligas com partículas

- Precipitados duros e indeformáveis
- Presentes na liga antes da deformação
- Comportamento quanto à deformação e recristalização depende de:

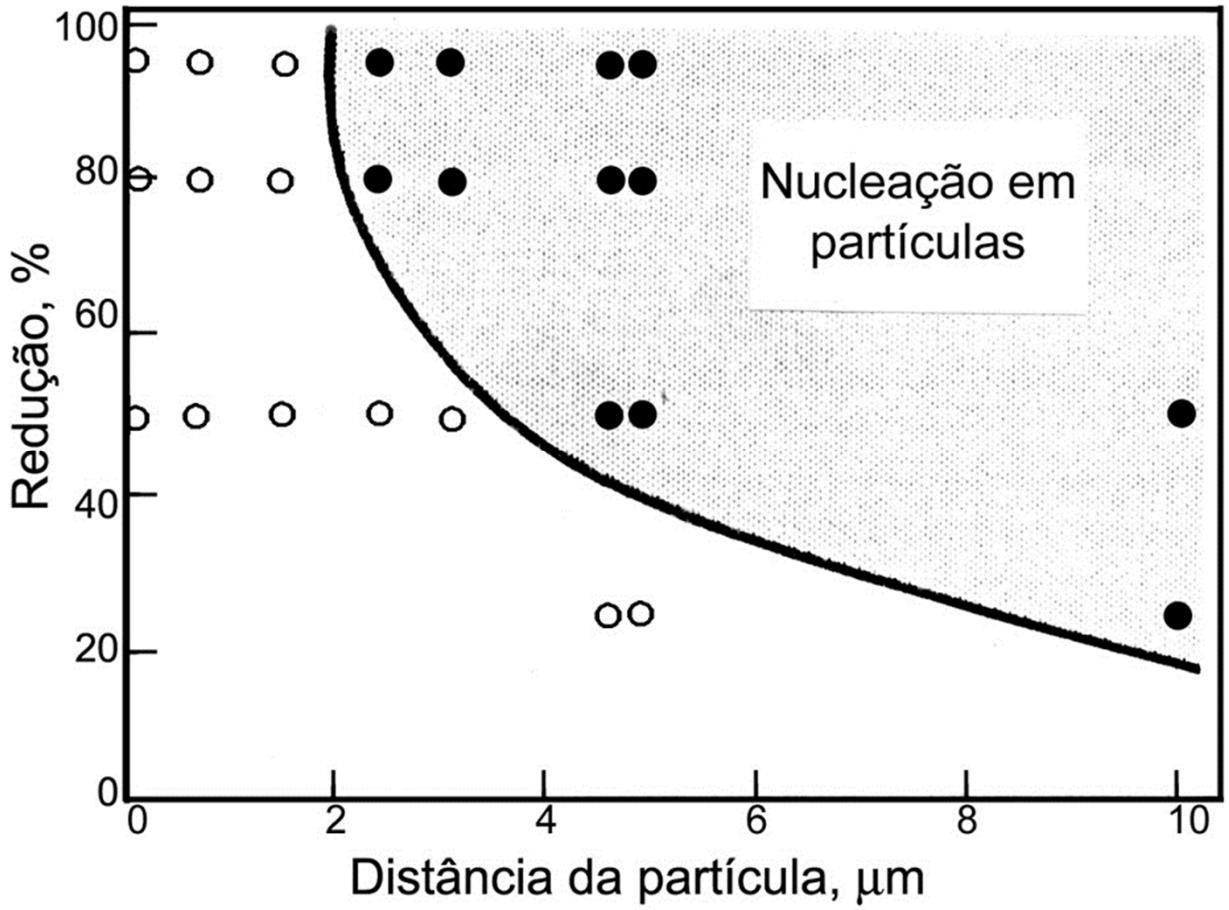
1. diâmetro médio das partículas
2. espaçamento interpartículas.

Partículas finas

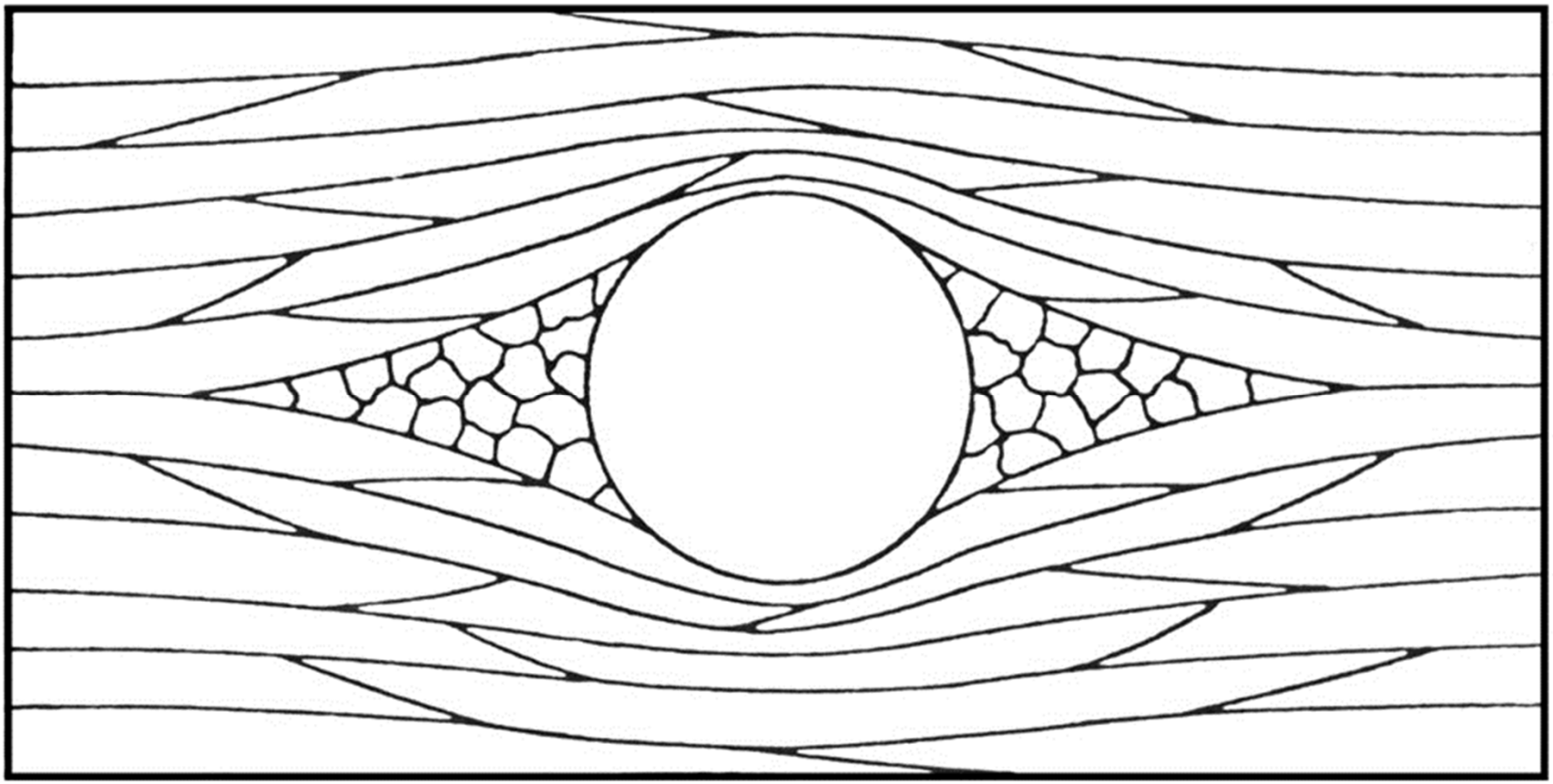
Atrasam a recristalização :

1) dificultam a recuperação-ancoramento de discordâncias;
2) dificultam a nucleação;
3) atrasam a recristalização por ancoramento dos contornos de grão (frente de reação).

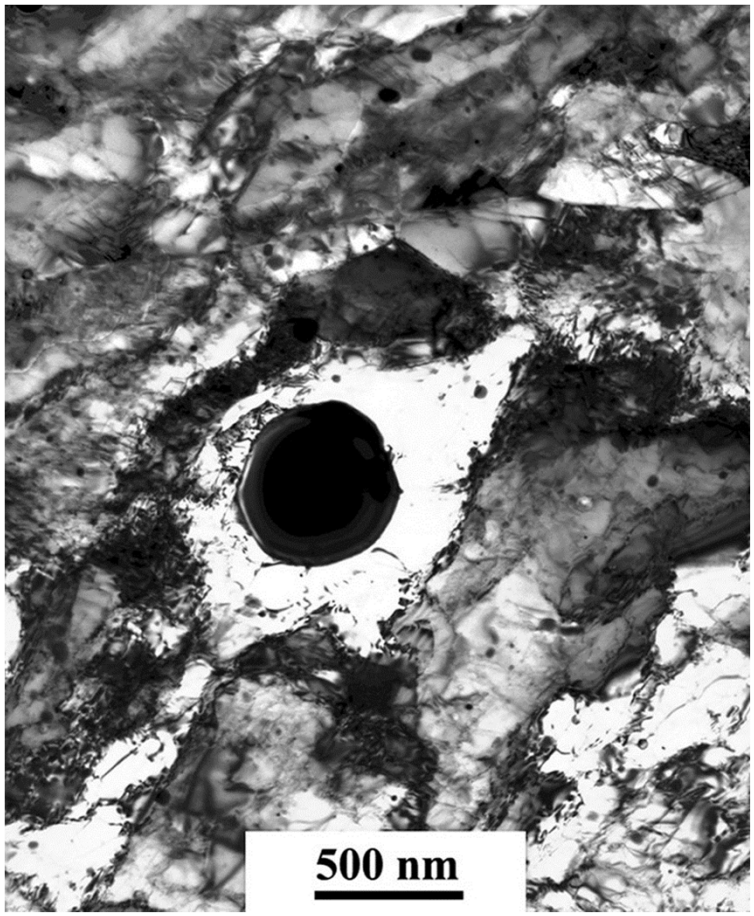
Nucleação da recristalização ao redor de partículas grosseiras



Maior deformação ao redor de partículas grosseiras



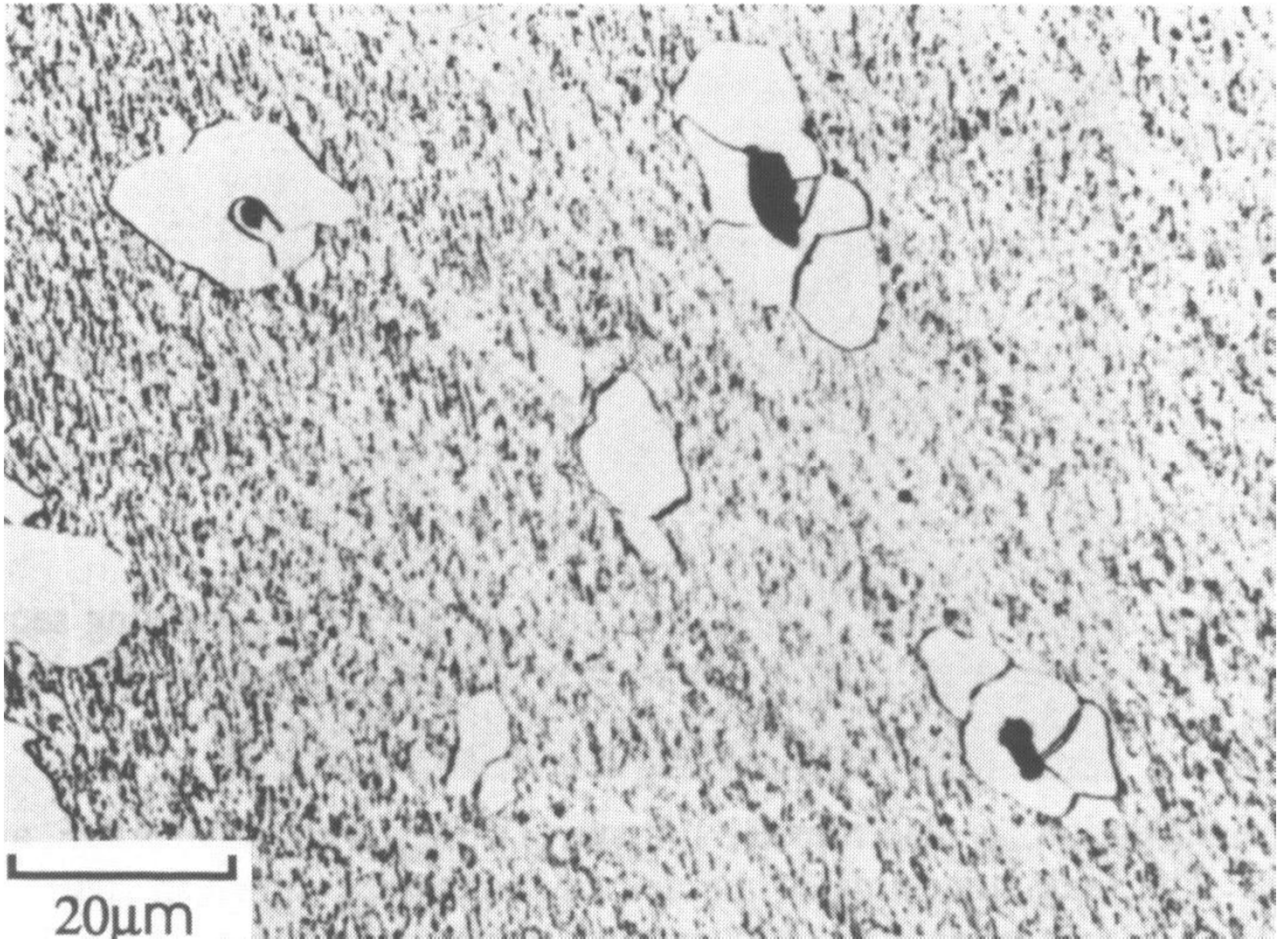
Nucleação da recristalização ao redor de partículas grosseiras



Nucleação da recristalização ao redor de partícula de óxido. Liga MA 956 após 72% de redução em área, recozida a 800°C por 1 hora. (M.F. Hupalo)

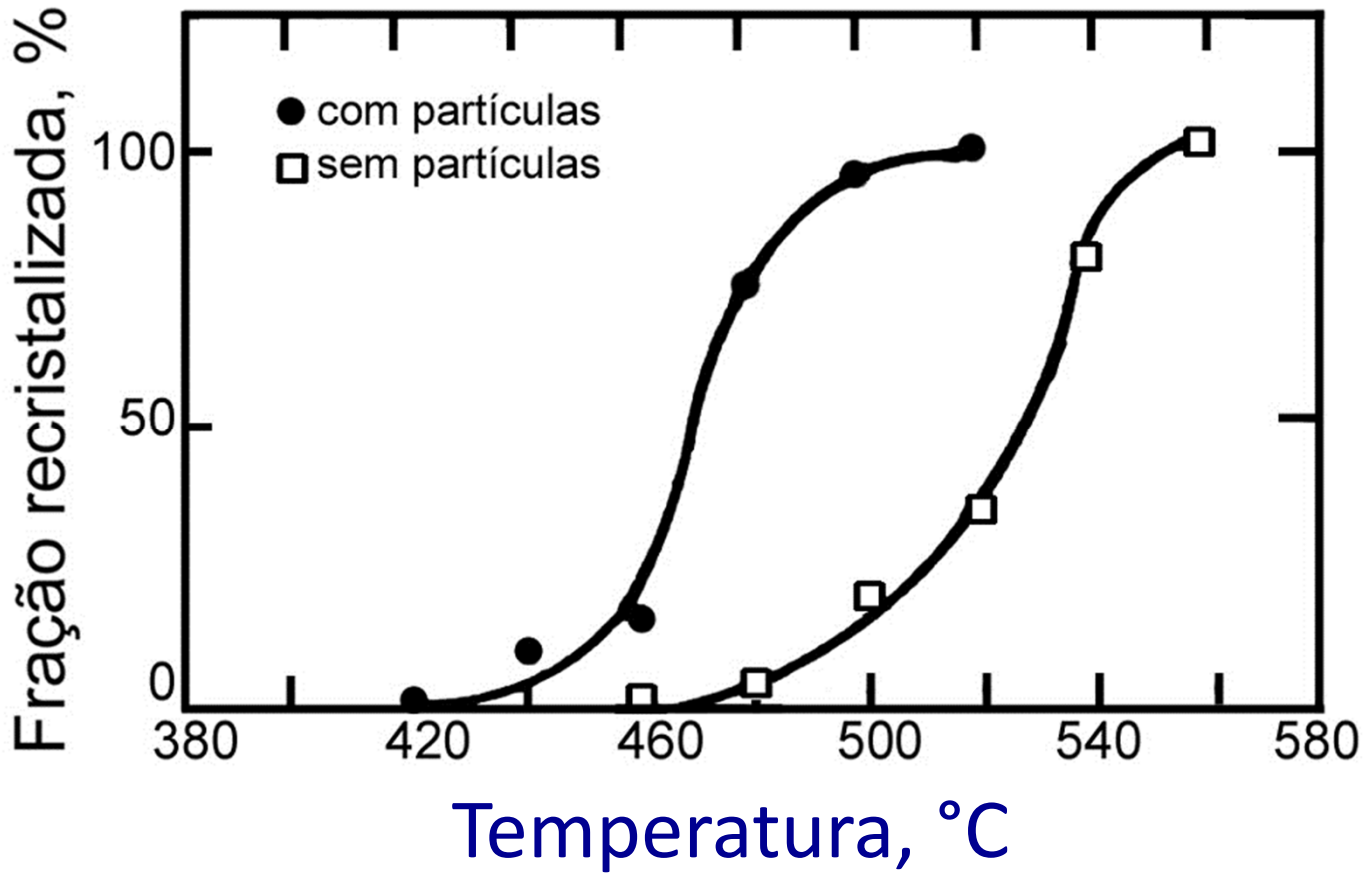
Nucleação ao redor de partículas

Inclusões de óxido em ferro puro (Leslie):



Partículas grosseiras

Liga Cu-Al com e sem partículas de sílica, deformada 70%. Partículas aceleram a recristalização (F. J. Humphreys).



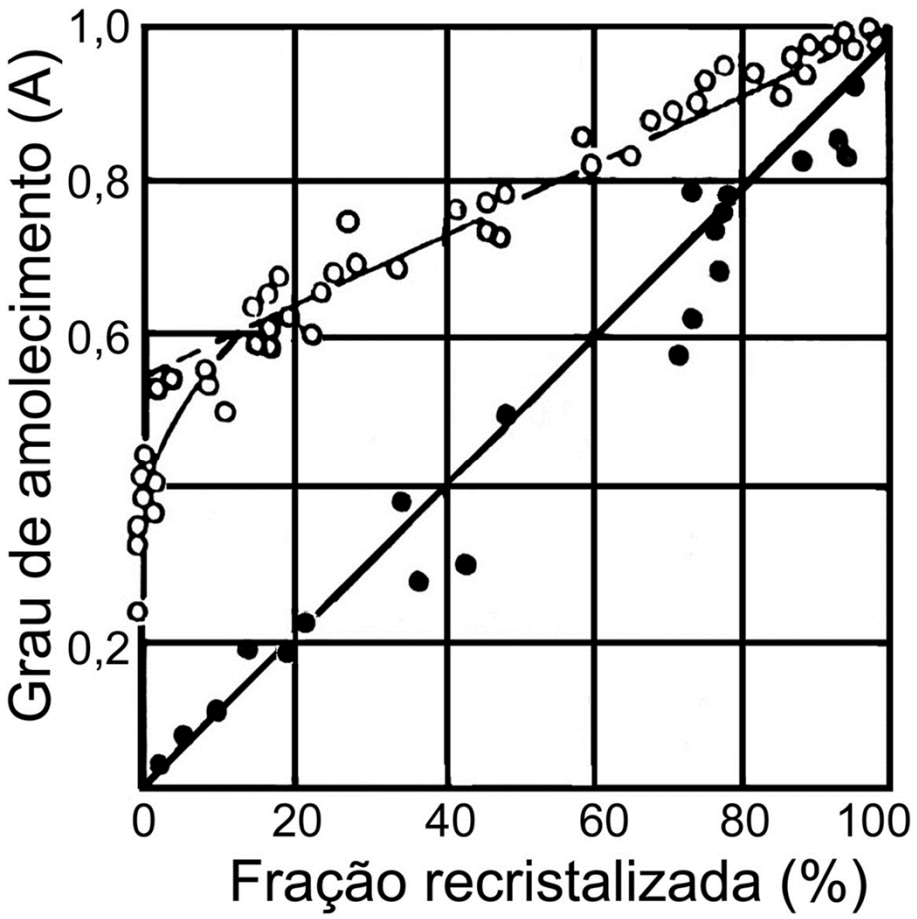
Efeito de partículas na recristalização

Resumo:

- Partículas grandes e espaçadas aceleram a recristalização e causam refino de grão.

- Partículas finas e próximas atrasam a recristalização e não causam refino de grão.

Competição entre recuperação e recristalização:

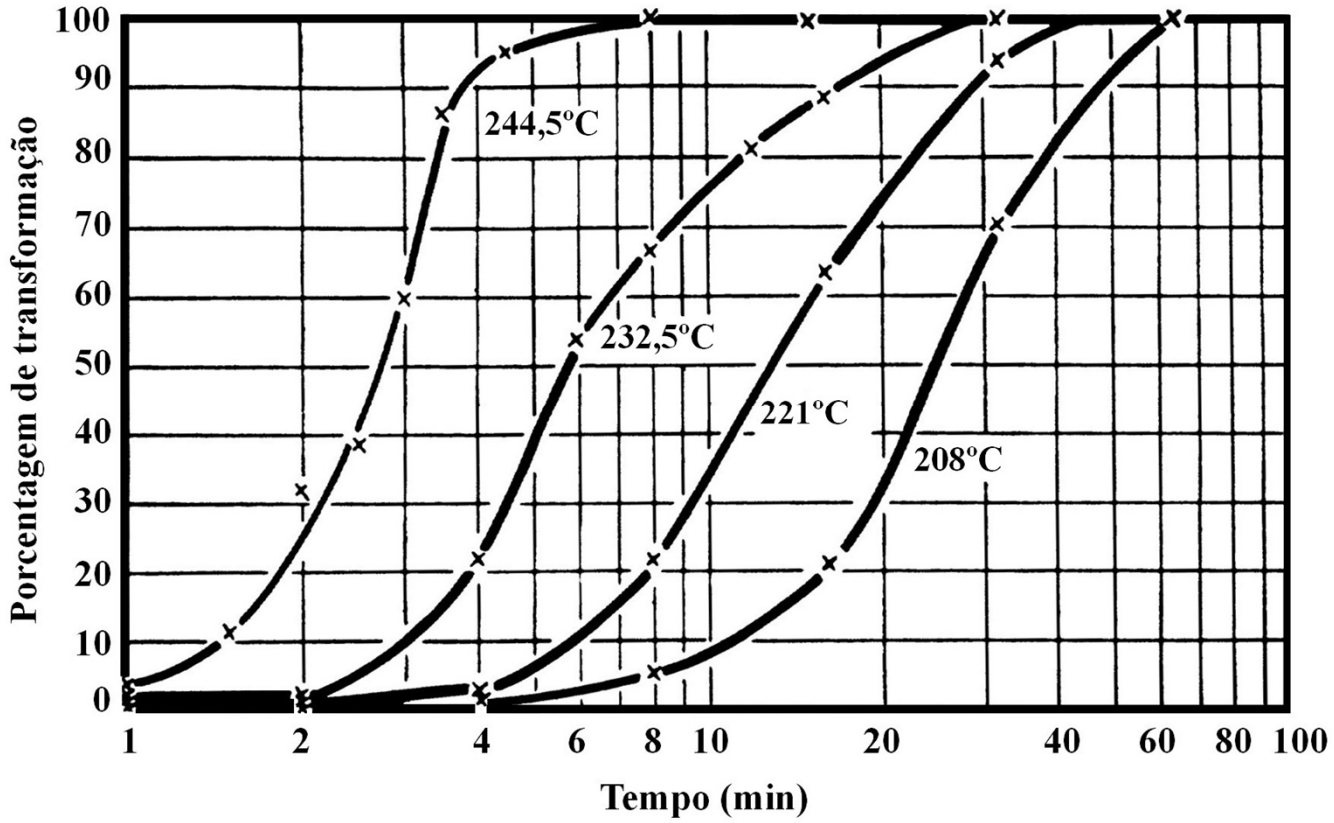


- ***Cobre***
- ***Alumínio***

Cinética de recristalização e crescimento de grão

Cinética de Recristalização

Nucleação e crescimento:
equação de AJMK (Avrami, Johnson&Mehl, Kolmogorov)

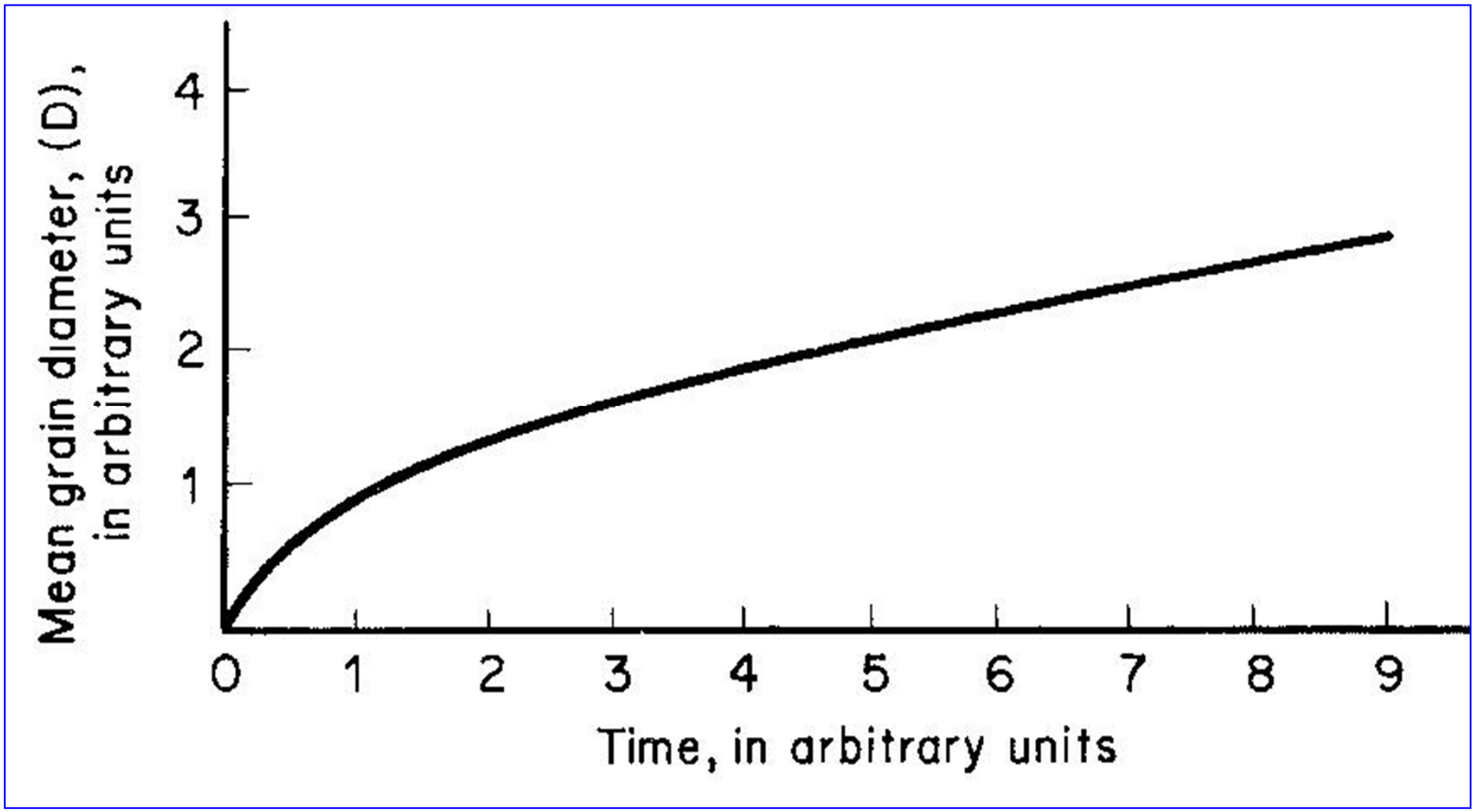


$$X = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \cdot G^3 \cdot \dot{N} \cdot t^4\right)$$

$X = 1\text{-}\exp(\text{-}At^n)$

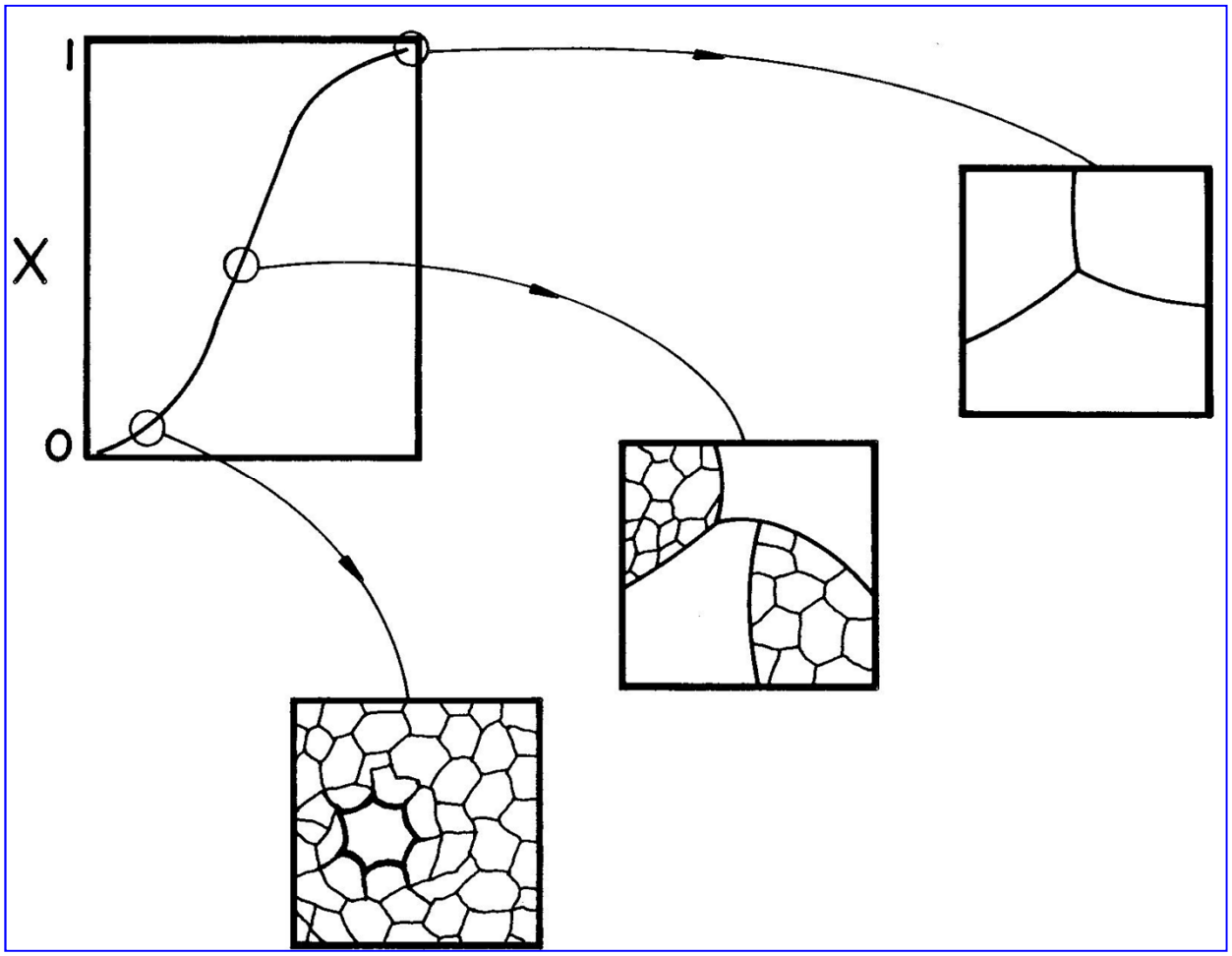
Cinética de crescimento normal de grão

$(D)^2 - (D_0)^2 = K\,t$; $K = K_0 \exp(-Q/RT)$



Cinética de recristalização secundária

Equação JMAK: $(1-X) = \exp(-Bt^k)$



Potenciais termodinâmicos e forças retardadoras

Potencial termodinâmico para a recristalização

- Discordâncias

$$F_n = Gb^2\rho$$

ρ no estado encruado ~ $10^{11}N/cm^2$
Gb^2 ~ $10^{-8}N/cm^2$

Obtém-se $F_n=10^3N/cm^2$

Potencial termodinâmico para crescimento de grão

- $F_{cg}=2\gamma/D$

$\gamma=0,5\ J/m^2$ e D cresce de 10 para 250 μm

$$F_{cg}=0,4\ N/cm^2$$

Força retardadora-partículas

$$F_p = \frac{3\gamma f}{2r}$$

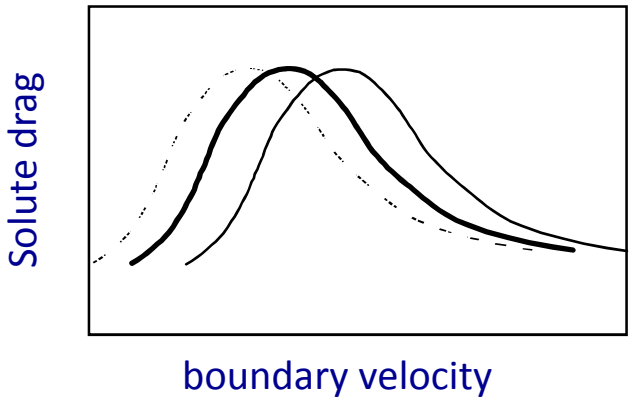
- f=1% (0,01), γ=0,5J/m^2, r=5µm
- F_p=0,16 N/cm^2

- f=1% (0,01), γ=0,5J/m^2, r=5 nm
- F_p=160 N/cm^2

Força retardadora-átomos de soluto

- Poderia ser tratado como partículas, mas:

- Átomos se movem por difusão
- Energia de interação entre átomo e contorno de grão



A recristalização ocorrerá se:

$$Fn > Fp + Fs$$

O crescimento de grão ocorrerá se:

$$Fcg > Fp$$

Leis da recristalização (Burke & Turnbull, 1952)

1) Para que a recristalização ocorra, é necessária uma deformação mínima.

2) Quanto menor o grau de deformação, mais alta é a temperatura para início da recristalização.

3) Quanto mais longo o tempo de recozimento, menor é a temperatura necessária para ocorrência da recristalização.

Leis da recristalização (Cont.)

4) O tamanho de grão final depende (fortemente) do grau de deformação e (fracamente) da temperatura de recozimento. Quanto maior o grau de deformação e/ou menor a temperatura de recozimento, menor será o tamanho de grão final.

5) Quanto maior o tamanho de grão original, maior é o grau de deformação necessário para que a recristalização se complete no mesmo tempo e temperatura de recozimento.

Leis da recristalização (Cont.)

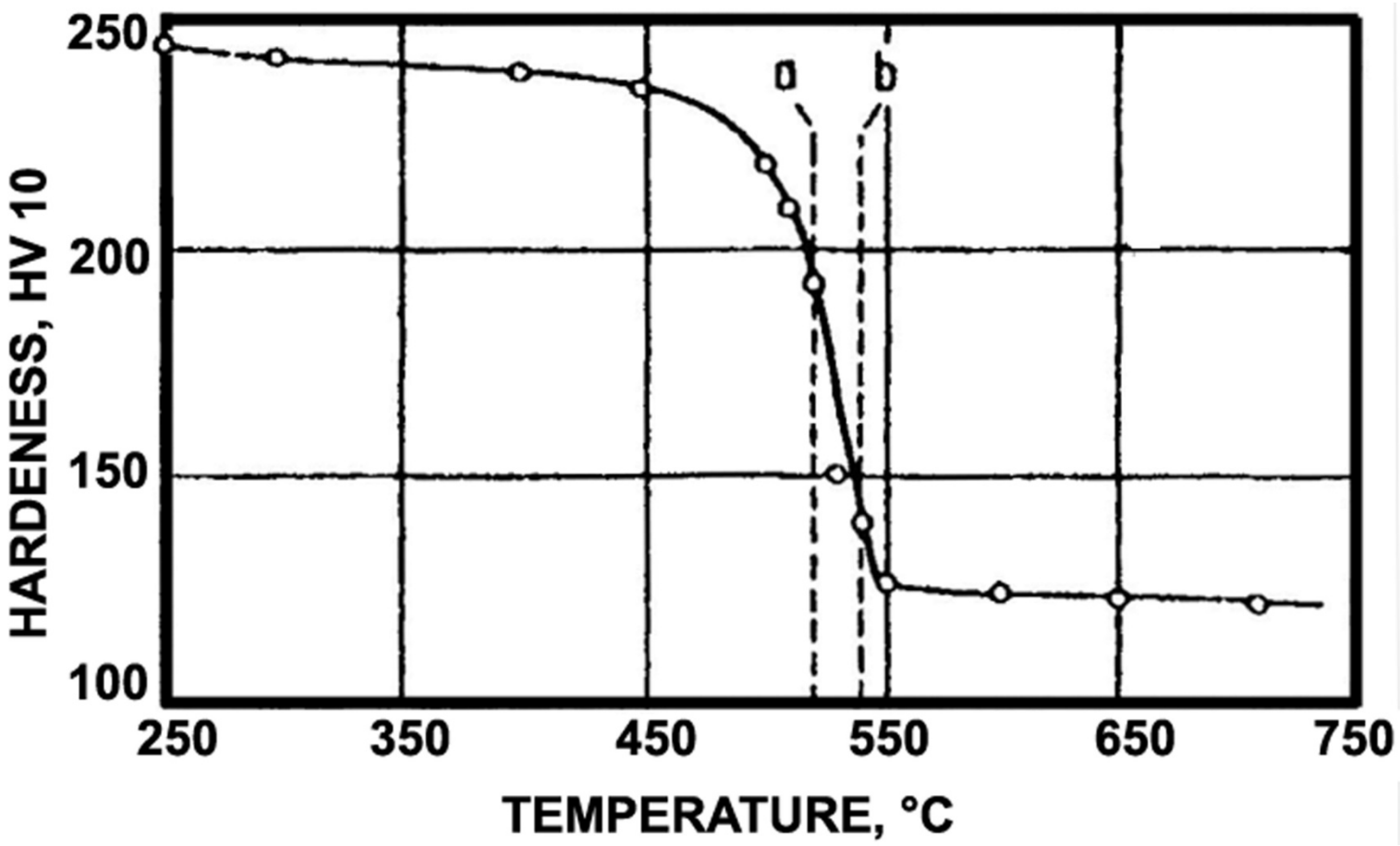
6) O grau de redução necessário para se obter um mesmo endurecimento por deformação (encruamento) aumenta com o aumento da temperatura de deformação. Para um dado grau de redução, quanto maior a temperatura de deformação, maior é a temperatura de recristalização e maior é o tamanho de grão final.

7) O aquecimento continuado após o término da recristalização causa crescimento de grão.

Técnicas de Estudo da Recristalização

- Dureza
- Microscopia (MO, MEV, MET)
- Difração de Raios-X
- “Metalografia Mecânica"

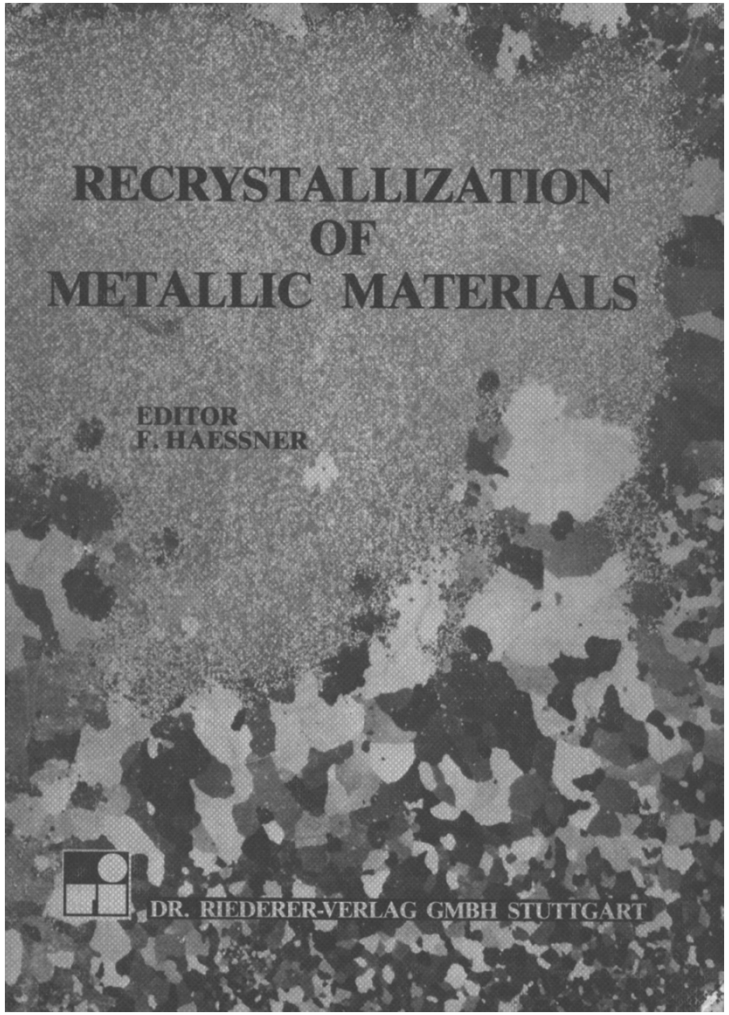
Diminuição de dureza durante o recozimento de um aço baixo carbono (C = 0,03%) laminado a frio até 80% de redução. a) Início da formação de novos grãos. b) Fim da formação de novos grãos.

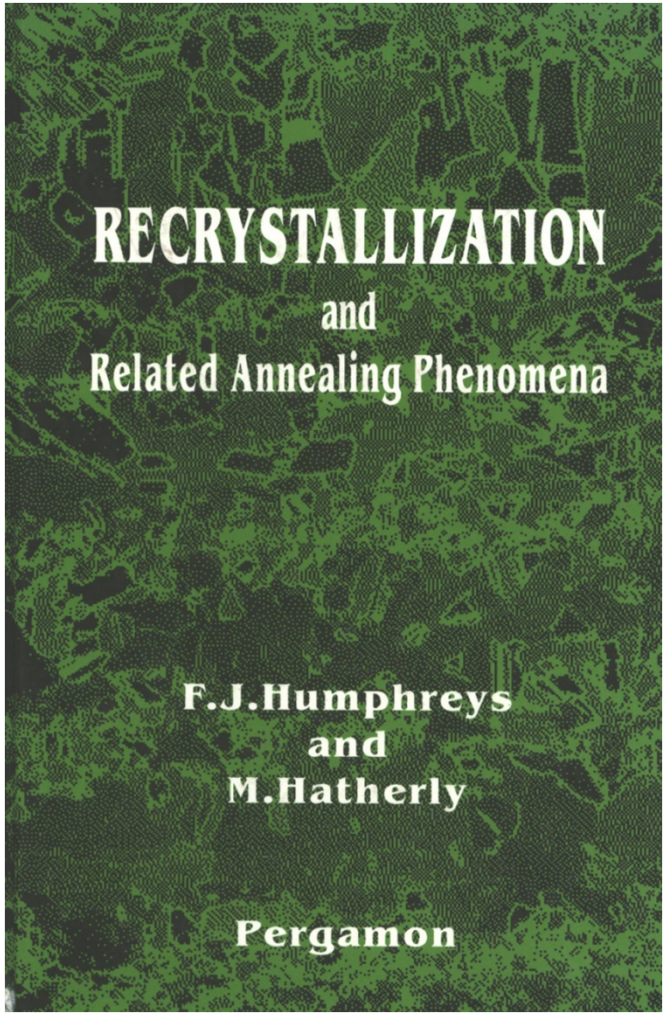


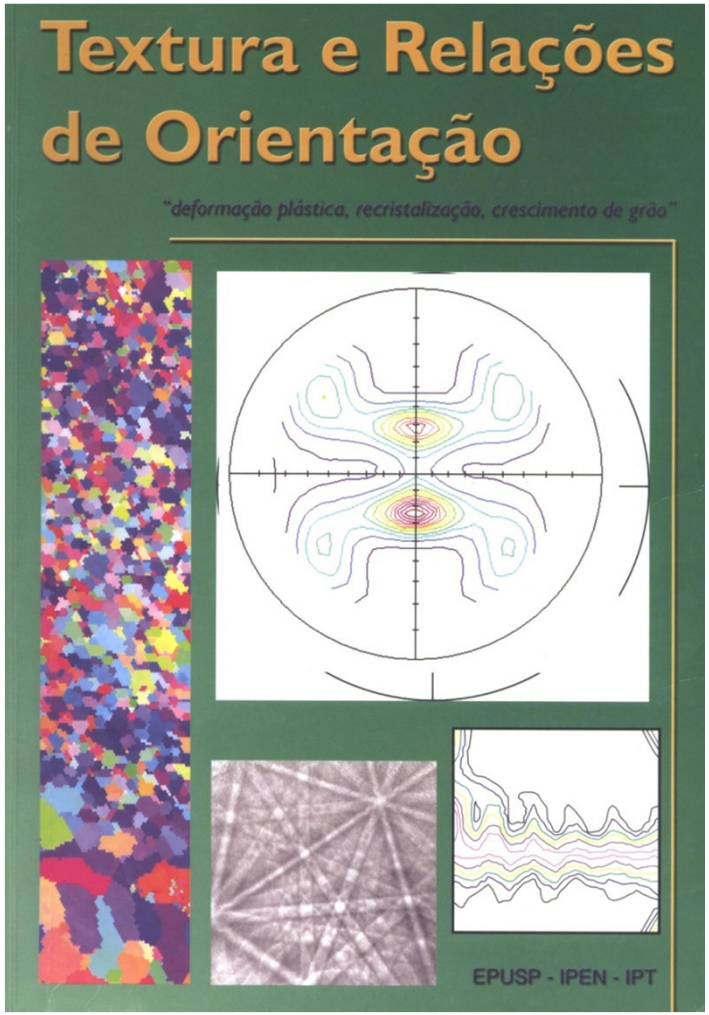
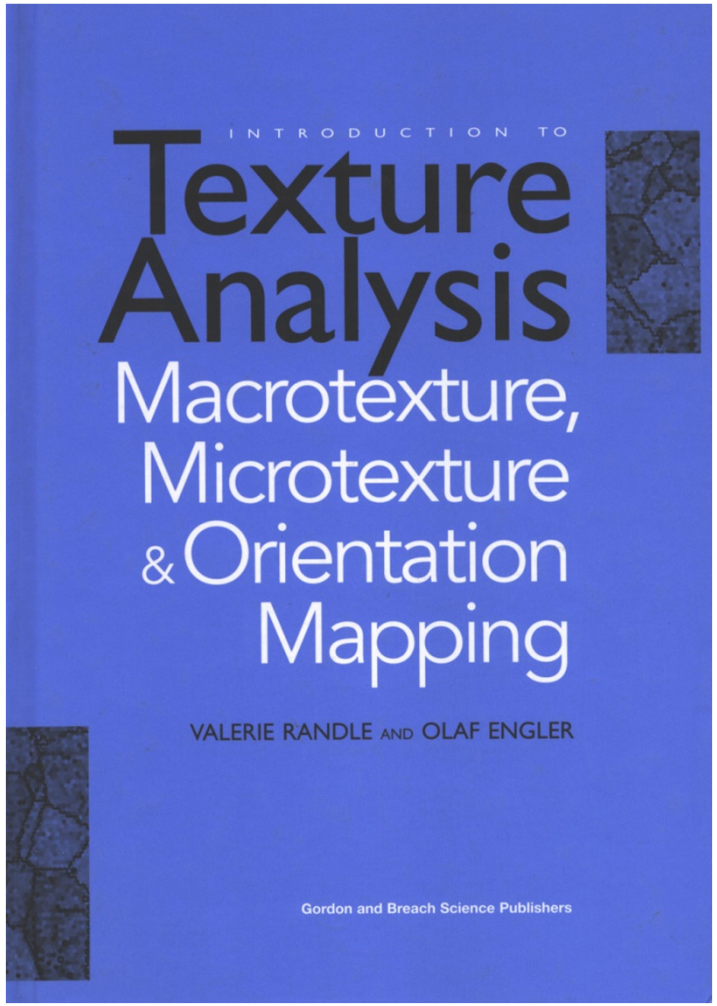
Resumo-1ª Parte

- Encruamento;
- Nucleação e crescimento;
- Crescimento de grão;
- Potenciais termodinâmicos e forças retardadoras;
- Cinética de recristalização e crescimento de grão;
- Efeito de partículas e impurezas;
- Técnicas de estudo da recristalização.

BIBLIOGRAFIA





BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA