

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**CURSO DE POS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALURGICA  
E DE MINAS**

**TESE DE DOUTORADO**

**REESTRUTURAÇÃO DE MICROPARTICULAS**

**Autor: Fernando Soares Lameiras**

**Orientador: Prof. Paulo Pinheiro**

**JUNHO DE 1991**

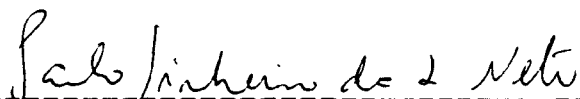
REESTRUTURAÇÃO DE MICROPARTÍCULAS

Fernando Soares Lameiras

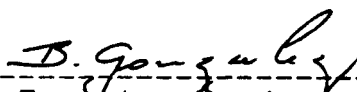
Tese submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais com requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Minas.

Aprovada em 27 de junho de 1991

Por:



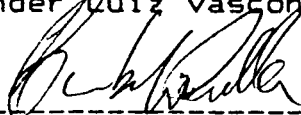
Prof. Paulo Pinheiro da Silva Neto, M.Sc., Ph.D. (UFMG)  
Orientador



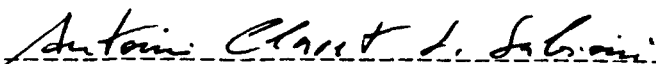
Prof. Berenice Mendonça Gonzalez, M.Sc., Dr. (UFMG)



Prof. Wander Luiz Vasconcelos, M.E., M.Sc., Ph.D. (UFMG)

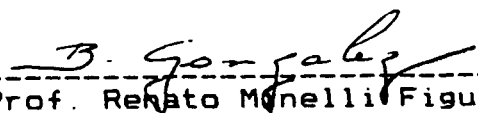


Prof. Humberto Gracher Riella, Ph.D. (USP/CODESP)



Prof. Antônio Claret Soares Sabioni, Dr (UFOP)

Aprovado pelo Colegiado do CPGEM



Prof. Renato Monelli Figueira  
Coordenador do CPGEM/UFMG

Neste trabalho podem existir erros de natureza fortuita, associados à condição humana de quem os gerou. Também podem existir erros causados pela preponderância inadvertida da fé do autor na validade do seu trabalho sobre a evidência dos fatos. O autor crê que estas condições são inerentes a qualquer trabalho científico e que o melhor procedimento é manter os dados originais rastreáveis e disponíveis sem qualquer interpretação, para evitar que esforços inúteis sejam feitos em consequência destes erros.

## AGRADECIMENTOS

Que examinar este trabalho perceberá que o autor contribuiu pouco com idéias próprias. Este trabalho é uma reunião de contribuições de centenas de pesquisadores, que nas últimas décadas investigaram o fenômeno da reestruturação das micropartículas. A esses pesquisadores, deixo o meu agradecimento.

Este trabalho não seria possível sem o apoio do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN, órgão da Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN, o qual financiou também toda a minha formação pós-graduada.

Em especial, agradeço ao Dr. Martin Peehs, da SIEMENS UB KWU, que me ensinou a ser um pesquisador. Também agradeço ao Dr. Wolfgang Otto Doerr, desta mesma instituição, que me introduziu nos estudos experimentais da microestruturologia e me cedeu ou orientou a obter os dados que me inspiraram a efetuar este trabalho.

Não poderia deixar de citar o MSc. Paulo Edson Cardoso, do CDTN, que sempre procurou abrir as portas para que eu pudesse prosseguir na minha formação pós-graduada.

Também não poderia deixar de citar o Dr. Ricardo Brant

Pinheiro, do CDTN. Sem o seu esforço na gerência do Programa de Utilização de Tório como Combustível Nuclear Alternativo, teria sido impossível a elaboração deste trabalho.

Aos Drs. Virgílio Mattos de Andrade e Silva e Silvestre Paiano Sobrinho, que me apoiaram na realização deste trabalho como responsáveis pelo CDTN, deixo o meu agradecimento.

A Maria das Graças Pinho, Rosária Maria Macêdo, Ivan Dionizio Braga, Wilmar Barbosa Ferraz, Sérgio Carneiro dos Reis, Armindo Santos, Gino de Assis, Ricardo Alberto Neto Ferreira, Odair Miranda, Márcio Soares Dias, José Lúcio Terra, Lúcio Carlos Martins Pinto, Donizete Anderson de Alencar, Selma Soares Correia, Miriam Fernandes Sepúlveda e Antônio Pereira Santiago, todos colegas do CDTN e que contribuíram diretamente na elaboração deste trabalho, deixo o meu agradecimento.

De maneira muito especial, deixo o meu mais profundo agradecimento à Física Ana Maria Matildes dos Santos, pelas discussões técnicas e paciente ajuda na revisão e edição deste trabalho. Sem esse apoio não teria sido possível a elaboração deste trabalho.

Ao orientador, Prof. Paulo Pinheiro, deixo o meu

agradecimento pela postura altamente científica e de respeito com que recebeu, analisou e incentivou as minhas idéias.

Por fim, deixo o meu agradecimento aos meus entes mais queridos, Isabel e Bernardo, que me deram um apoio inestimável na elaboração deste trabalho.

## SUMARIO

	Página
INTRODUÇÃO .....	1
<b>ANALISE DOS MODELOS COLETADOS NA LITERATURA</b>	<b>11</b>
Equação de P. A. Beck e colaboradores .....	11
Modelo de J. E. Burke .....	13
Modelo de J. E. Burke e Turnbull .....	15
Modelo de C. S. Smith .....	17
Modelo de R. Kikuchi .....	22
Modelo de Feltham .....	24
Crescimento de grão em chumbo de alta pureza .....	26
Teoria LSW .....	27
Modelo de Hillert .....	34
Efeito da pureza no crescimento de grão em alumínio .....	43
Similaridades do crescimento de grão em metais e cristais plásticos orgânicos ..	44
Crescimento de grão em chumbo e estanho de alta pureza .....	45
O poliedro de Williams .....	46
Equação de Aboav e Langdon .....	48

	Página
Distribuição de tamanho de grão em titânio	
alfa recristalizado .....	52
Modelo de Grey e Higgins .....	54
Modelo de Louat .....	57
Modelo de Rhines e Craig .....	60
Crescimento de grão em pastilhas	
de UO <sub>2</sub> sinterizadas .....	74
Crescimento de grão em ferro de alta	
pureza .....	75
Modelo de Morral e Ashby .....	77
Modelos de Novikov e de Hunderi e Ryum ...	78
Modelo de Blanc, Mocellin e Carnal .....	84
Equação de Hunderi e Ryum .....	89
Modelo de Kurtz e Carpay .....	92
Efeito do grau de deformação a frio sobre	
a distribuição de volume dos grãos e	
sobre a taxa de crescimento de grão em	
alumínio recristalizado .....	98
Modelo de Rivier e Lissowski .....	100
Modelo GASS .....	104
Modelo de Weaire e Kermode .....	113
Revelações provocadas por surpresas na	
estereologia .....	118



	Página
Modelo de Voorhees e Glicksman .....	123
Modelo de DeHoff .....	126
Modelo de Ceppi e Nasello .....	128
Modelo de Weaire e Rivier .....	130
Modelo de Fradkov et alii .....	132
Modelo de A. Soares et alii .....	134
Relação entre tamanho de grão e topologia dos grãos .....	136
Modelo de Fortes e Ferro .....	138
Avaliação dos parâmetros de crescimento de grão .....	140
Modelo de Mullins .....	141
Estatística do crescimento de neve em água saturada .....	142
Modelo de Abbruzzese e Luecke .....	143
Modelo de Beenakker .....	144
Modelo de Wejchert, Weaire e Kermode .....	145
Modelo de I-Wei Chen .....	147
Modelo de C. S. Pande .....	149
Dinâmica de espuma de sabão bidimensional .....	151

	Página
<b>CLASSIFICAÇÃO DOS MODELOS DE REESTRUTURAÇÃO DE MICROPARTICULAS EM RELAÇÃO AS MANEIRAS FUNDAMENTAIS .....</b>	152
<b>A ORIGEM DA DISTRIBUIÇÃO NORMAL LOGARITMICA ....</b>	155
Argumentos para explicar a origem da distribuição normal logaritmica .....	155
A distribuição normal logaritmica como resultado de erros no procedimento de medida .....	159
Erros envolvidos na aplicação do método de Saltykov .....	166
Logaritmização da distribuição de tamanhos medida .....	166
<b>MODELO DE REESTRUTURAÇÃO DE MICROPARTICULAS</b>	169
Distribuição de tamanhos .....	171
Distribuição de formas .....	181
Características geométricas da estrutura de $\gamma$ -tetradecaedros e dodecaedros .....	190
Evolução da reestruturação das micropartículas .....	196
Micropartículas dispersas .....	196
Micropartículas em agregados .....	199

	Página
Energética da evolução da reestruturação das microparticulas .....	203
<b>RESULTADOS EXPERIMENTAIS</b> .....	207
Alumina - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	207
Tória com adição de 5% de urânia - (Th,5%U)O <sub>2</sub> .....	209
Tamanho de grão volumétrico entre 4 e 50 μm .....	209
Tamanho de grão volumétrico entre 1 e 10 μm .....	215
Urânia - UO <sub>2</sub> .....	222
Tamanho de grão volumétrico entre 1 e 10 μm .....	222
Standard e estável .....	232
Microparticulas de chumbo em latão .....	238
Microparticulas de cementita em aço 1080 .....	238
<b>CONCLUSOES</b> .....	241
<b>REFERENCIAS</b> .....	246

## LISTA DE FIGURAS

	Página
1- Distribuição temporal do número de trabalhos sobre reestruturação de microparticulas .....	3
2- Distribuições de microparticulas no espaço .....	8
3- Estrutura de grãos bidimensional, ilustrando a instabilidade quando a malha não consiste apenas de hexágonos regulares .....	18
4- Grupo de troncoaedros regulares .....	20
5- Forma analítica da distribuição de tamanhos de microparticulas estacionária, prevista pela teoria LSW, indicando a maior assimetria com o aumento de n .....	29
6- a) Malha hexagonal com um único par "5-7" b) Como em a), mas mapeada em uma malha hexagonal perfeita .....	40
7- Tetradecaedros de Williams .....	47
8- Modelo linear de crescimento de bolhas .....	81
9- Variações localizadas da coordenação induzida por transformações topológicas elementares .....	85
10- Velocidade reduzida dos contornos de grão como função de $\rho = R/R_{crit}$ para várias funções .....	91

	Página
11- Representação esquemática da transformação de grãos entre classes topológicas em um intervalo fixo de tempo .....	94
12- Dependência com a temperatura do expoente efetivo de crescimento de grão conforme o modelo GASS .....	108
13- Dependência com $Q$ do expoente efetivo de crescimento de grão conforme o modelo GASS .....	108
14- Distribuição de tamanhos de grãos do modelo GASS comparado com três distribuições teóricas .....	110
15- Ilustração de uma estrutura "fractal" para um sistema de bolhas de sabão .....	117
16- Comparação da taxa verdadeira de migração do contorno com a taxa de variação do "diâmetro" da célula média .....	121
17- Variação da fração de área varrida por contornos em movimento com o número de células remanescentes durante o crescimento das células .....	121
18- Distribuição de tamanhos de poros em pastilha sinterizada de $UO_2$ .....	160
19- Distribuição de tamanhos de poros em pastilha sinterizada de $(Th,5\%U)O_2$ .....	160

	Página
20- Distribuição de tamanhos de grãos em pastilha sinterizada de $UO_2$ .....	161
21- Distribuição de tamanhos de grãos em pastilha sinterizada de $(Th,5\%U)O_2$ .....	161
22- Erro na medida da distribuição de tamanhos de micropartículas causado pela perda das micropartículas pequenas .....	163
23- Influência do aumento na determinação do tamanho de grão (intercepto médio) em uma amostra de $(Th,5\%U)O_2$ sinterizado .....	164
24- Influência do aumento na determinação da distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra de $(Th,5\%U)O_2$ .....	165
25- "Logaritmização" da distribuição de tamanhos medida .....	168
26- Distribuição de tamanhos de micropartículas conforme o modelo desta dissertação .....	175
27- Distribuição de tamanhos volumétrica de micropartículas conforme o modelo desta dissertação .....	177
28- Atuação das maneiras fundamentais b) e e) para compor a distribuição de tamanhos de micropartículas .....	178

	Página
29- Ajuste da distribuição de tamanhos de micropartículas bidimensionais prevista pelo modelo desta dissertação ao histograma previsto pelo modelo GASS .....	180
30- Dodecaedro, uma das duas formas poliédricas que, conforme o modelo desta dissertação, compõe a estrutura ideal de formas dos grãos ..	185
31- $\gamma$ -tetradecaedro, uma das duas formas poliédricas que, conforme o modelo desta dissertação, compõe a estrutura ideal de formas dos grãos .....	186
32- Estrutura ideal de formas dos grãos conforme o modelo desta dissertação .....	187
33- Maior buraco canônico, formado pela justaposição de esferas .....	194
34- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de alumina .....	208
35- Estrutura de grãos de amostra sinterizada de alumina .....	209
36- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de $(Th,5\%U)O_2$ .....	210
37- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de $(Th,5\%U)O_2$ .....	211

	Página
38- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de $(Th,5\%U)O_2$ .....	212
39- Estrutura de grãos de amostra sinterizada de $(Th,5\%U)O_2$ (tamanho de grão: 4 - 50 $\mu m$ ) .....	213
40- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de $(Th,5\%U)O_2$ .....	214
41- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de $(Th,5\%U)O_2$ .....	216
42- Estrutura de grãos de amostra sinterizada de $(Th,5\%U)O_2$ (tamanho de grão: 1- 10 $\mu m$ ) .....	217
43- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de $(Th,5\%U)O_2$ .....	218
44- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de $(Th,5\%U)O_2$ .....	219
45- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de $(Th,5\%U)O_2$ .....	220
46- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de $(Th,5\%U)O_2$ .....	221
47- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de $(Th,5\%U)O_2$ .....	223
48- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de $(Th,5\%U)O_2$ .....	224
49- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de $(Th,5\%U)O_2$ .....	225



	Página
50- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de $(Th,5\%U)O_2$ .....	226
51- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de $UO_2$ .....	227
52- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de $UO_2$ .....	228
53- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de $UO_2$ .....	230
54- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de $UO_2$ .....	231
55- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de $UO_2$ .....	233
56- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de $UO_2$ .....	234
57- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de $UO_2$ .....	235
58- Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de $UO_2$ .....	236
59- Distribuição de tamanhos de micropartículas de chumbo dispersas em latão .....	239
60- Distribuição de tamanhos de micropartículas de cementita em aço 1080 .....	240

## Reestruturação de Micropartículas

### Resumo

Foram identificados dois princípios fundamentais que governam o fenômeno da reestruturação das micropartículas: minimização da energia interfacial e uniformização da sua distribuição no espaço. Foram identificadas cinco maneiras fundamentais, independentes entre si, mas que podem atuar concomitantemente, através das quais um conjunto de micropartículas se reestrutura visando atender aos princípios fundamentais. Os modelos sobre reestruturação de micropartículas acessíveis ao autor foram analisados com base nas maneiras fundamentais. Observou-se que, em geral, estes modelos não consideram todas as maneiras fundamentais.

Com base em idéias coletadas nos modelos analisados, propõe-se um modelo semiquantitativo, que considera todas as maneiras fundamentais. As principais características deste modelo são: a dedução analítica de uma distribuição de tamanhos usando princípios da mecânica estatística; a proposta de uma estrutura topológica média ideal para agregados de micropartículas, combinando dois tipos de poliedros; estocagem da energia interfacial no número, nas distribuições de tamanhos e de formas e na distribuição espacial das micropartículas. Deste modelo resulta que o "potencial de reestruturação" de um conjunto de micropartículas pode ser previsto através da análise momentânea das suas distribuições de tamanhos, de formas e espacial. Dados de crescimento de grão em alumina, óxido misto de tório e urânio, óxido de urânio e de micropartículas de chumbo em latão e cementita esferoidizada em aço foram comparados com as previsões deste modelo com resultados satisfatórios.

**Restructuring of microparticles****Abstract**

Two fundamental principles were assumed to govern the restructuring of microparticles: minimization and uniformization in space of the interface energy. Five fundamental ways, independent of each other and acting simultaneously, were identified, through which a microparticle set can be restructured according to the fundamental principles. Several models of the literature fail to take into account some of the fundamental ways. Based on ideas collected from these models it is proposed a semi-quantitative model, which take into account all fundamental ways. The main features of this model are: an analytical derivation of the size distribution by using the principles of the statistical mechanics; the proposition of a mean ideal topological structure for aggregates of microparticles, by combining two kinds of polyhedra; the storing of the interface energy in the number and size, form and spatial distributions of the microparticles. From this model results that the "restructuring potential" of a microparticle set can be foreseen through the analysis of its size, form and spatial distributions. Grain growth data on alumina, thorium and uranium mixed oxide, uranium oxide and microparticles of lead in brass and cementite in steel were analysed according to this model with good results.

## INTRODUÇÃO

Quando alguém se propõe a efetuar uma pesquisa, a primeira tarefa a ser executada é identificar o problema a ser resolvido. Em boa parte dos casos este é o ponto onde já se encontra a primeira dificuldade. Geralmente, a identificação inequívoca de um problema só se dá no decorrer do trabalho, quando um considerável esforço já foi realizado.

Após identificado o problema, deve-se defini-lo. Não basta apenas definir corretamente o problema. É necessário defini-lo adequadamente, porque a definição de um problema é que determina as estratégias a serem adotadas na sua solução. Definições inadequadas, mesmo que corretas, podem dificultar enormemente a solução de um problema. Naturalmente, definições incorretas conduzem a soluções incorretas.

Definido o problema, deve-se passar a explorar estratégias alternativas para encontrar a sua solução. Nesta fase, diferentes estratégias devem ser consideradas. Diferentes estratégias podem facilitar ou dificultar o encontro de uma solução. Adotada uma estratégia, devemos com base nela elaborar um plano de trabalho, executá-lo e observar os seus efeitos e consequências.

Este é todo um ciclo de trabalho iterativo, sobre o qual

devemos atuar em todas as suas fases, principalmente quando temos dificuldade em encontrar a solução de um problema.

É importante ter consciência deste ciclo iterativo /1/, porque muitas vezes não se atua sobre ele em todas as suas fases e, geralmente, é neste ponto que está a origem da dificuldade em se resolver um problema.

Na elaboração deste trabalho, este ciclo foi naturalmente varrido várias vezes e esta apresentação é a melhor solução que o autor pôde encontrar para o problema objeto de pesquisa.

O assunto da pesquisa, reestruturação de micropartículas, engloba especialmente um item de grande interesse tecnológico: o fenômeno do crescimento de grão nos materiais policristalinos. Este interesse pode ser medido pelo crescente número de publicações sobre este assunto, a maioria delas podendo ser consideradas trabalhos de caráter fundamental no estudo deste fenômeno (Figura 1). Isto revela ainda um outro aspecto: este é um problema ainda não resolvido completamente. Isto também pode ser visto no resumo da última revisão literária sobre o assunto, feita por H. Atkinson /2/, 1988:

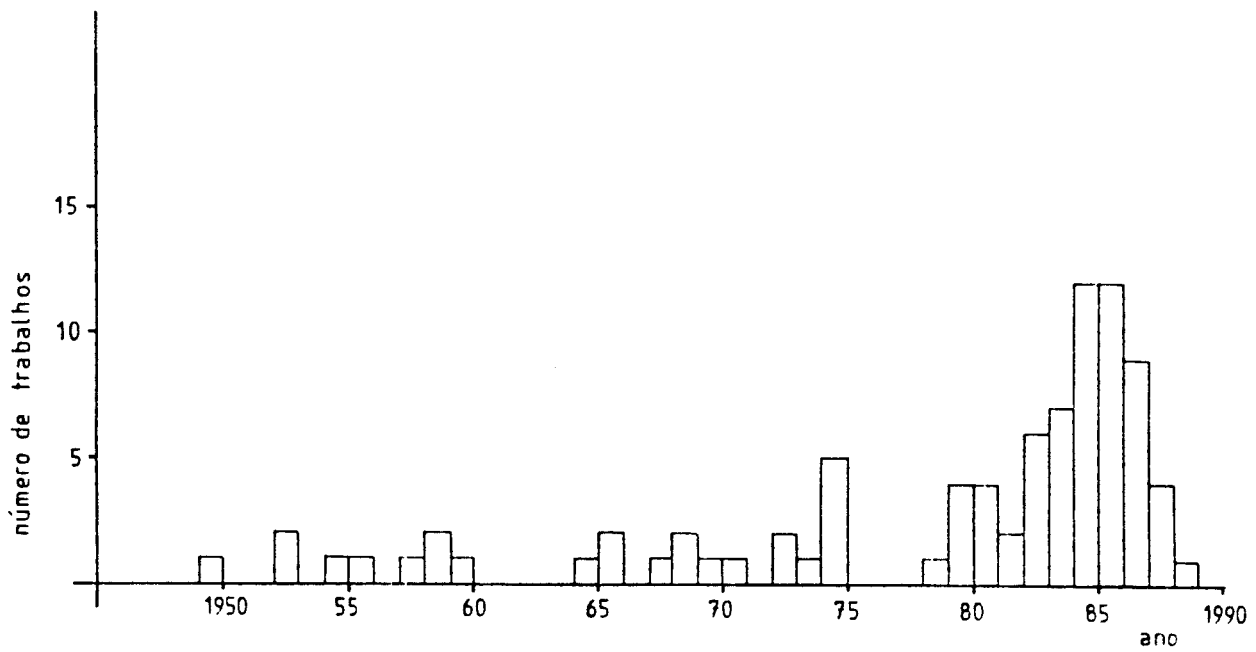


Figura 1 - Distribuição temporal do número de trabalhos sobre reestruturação de microparticulas.

"The development of theories for normal grain growth in pure single phase systems is reviewed. A major theme which emerges is the interplay between the topological requirements for the space filling and the kinetics of change in mean grain size with time. Computer simulation is now playing a key role in exploring this interplay."

Estas observações permitiram a identificação do problema:

"o fenômeno da reestruturação das micropartículas é um problema ainda não resolvido completamente".

Uma identificação do problema como esta logo suscita a definição do problema de elaborar um modelo para explicar qualitativa e quantitativamente o fenômeno da reestruturação das micropartículas. Esta definição pode parecer muito pretenciosa a princípio e, de fato, no decorrer do trabalho ela demonstrou ser. Uma definição mais adequada, porém ainda correta, é: "elaborar um modelo para explicar o fenômeno da reestruturação das micropartículas, porém fazendo uma descrição apenas qualitativa da cinética do fenômeno".

A estratégia final adotada, após infrutíferas tentativas, merece alguma consideração. Dado um problema, existem duas alternativas para se encontrar a sua solução. Ou explora-se

mais profundamente uma alternativa já explorada ou tenta-se uma alternativa ainda não explorada.

Este problema é semelhante àquele do furador de poços artesianos. Quando se fura até uma determinada profundidade e não se encontra água, tem-se duas alternativas: ou se fura mais profundamente ou se começa um novo furo em outro local. No problema da presente pesquisa, quando se analisam os diversos trabalhos publicados, percebe-se que existem basicamente quatro "furos", ou seja, quatro tipos de modelos. Estes "furos" estão sendo gradativamente aprofundados, mas ao que parece, ainda não se alcançou um "lençol d'água" suficientemente grande para atender "à demanda d'água necessária".

Diante deste quadro, pode-se questionar se não existe um outro local para se iniciar um novo "furo". Para se encontrar este novo local, é necessário que se faça uma análise crítica bastante cuidadosa dos argumentos que levaram à escolha dos quatro locais de "furo" hoje existentes. Em particular, é necessário identificar se não existem premissas implícitas nas bases dos modelos hoje existentes. Em geral, são estas premissas implícitas, que podem passar despercebidamente, que impedem a solução de um problema.



Para minimizar o risco de se fazer premissas implícitas inadvertidamente, é aconselhável trabalhar com princípios fundamentais. Para aplicar princípios fundamentais no problema da presente pesquisa, faz-se necessário estabelecer alguns conceitos.

### Micropartículas

Entende-se por micropartículas as entidades de dimensões lineares da ordem de frações a algumas centenas de micrômetros, encontradas nas microestruturas dos materiais, tais como grãos, inclusões e poros, apesar destes últimos serem na realidade a ausência de micropartículas. Porém, as interações das micropartículas entre si estão relacionadas com as suas superfícies, tal que os poros, possuidores de superfícies, podem ser considerados como micropartículas deste ponto de vista.

### Reestruturação de Micropartículas

Entende-se por reestruturação de micropartículas as transformações que estas sofrem nas suas formas, tamanhos, número e distribuição espacial no sentido de diminuir a energia interfacial total do seu conjunto e de eliminar gradientes de concentração de energia interfacial.

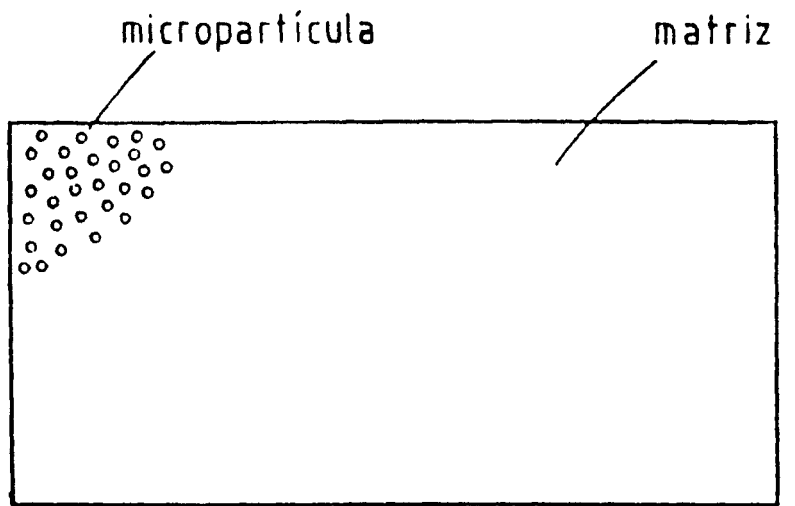
Neste conceito de reestruturação de micropartículas já foram intencionalmente incorporados os dois princípios fundamentais adotados neste trabalho, que são:

- 1) tendência à minimização da energia interfacial;
- 2) tendência à uniformização da distribuição espacial da energia interfacial.

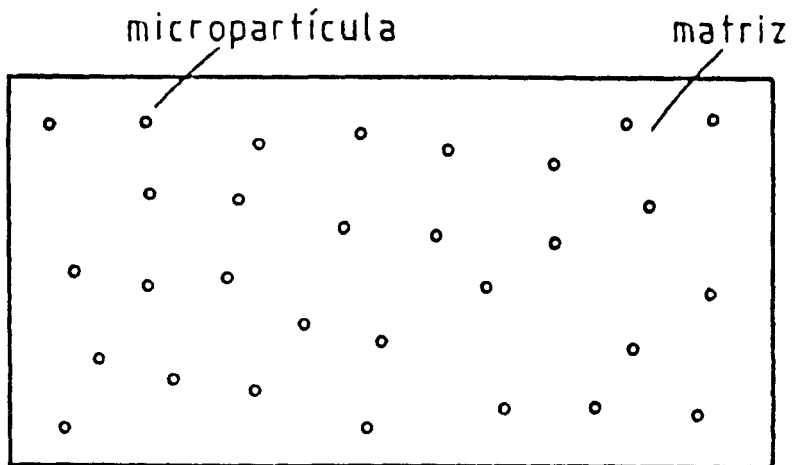
O primeiro princípio pode ser facilmente aceito, porque ele é amplamente empregado em modelos microestruturais. O segundo princípio passa despercebido em várias ocasiões.

Seja dado um espaço representado pelo retângulo da Figura 2. Sejam distribuídas micropartículas esféricas como nos casos a) e b). Se o leitor for perguntado qual a distribuição mais provável de ser observada, a resposta será, na maioria dos casos, letra b).

Quais razões levam as pessoas a responderem a letra b)? Muitas dirão que fizeram analogia com as microestruturas reais observadas. Estas pessoas certamente sabem que distribuições como a da letra a) são observadas em algumas microestruturas reais, mas que estas distribuições são "instáveis" e que, sob determinadas condições, evoluirão para uma distribuição como a da letra b). O que existe de fundamental nesta situação é uma percepção inconsciente do



a)



b)

**Figura 2** - Distribuições de micropartículas no espaço.  
A distribuição b) é "mais provável" de ser observada na opinião da maioria das pessoas.

**segundo princípio fundamental.**

Como as micropartículas estão uniformemente distribuídas no espaço no caso da letra b), as superfícies, e com isto a energia interfacial, também estão distribuídas de maneira mais uniforme no espaço.

O próximo passo é identificar as maneiras pelas quais os princípios fundamentais podem atuar.

O **primeiro princípio** pode atuar em um conjunto de micropartículas de volume total  $V$  através das seguintes maneiras:

- a) diminuição do número de micropartículas;
- b) alteração da distribuição de tamanhos das micropartículas;
- c) alteração da forma das micropartículas, tendendo para uma forma equiaxial.

Estas três maneiras são independentes entre si.

O **segundo princípio** pode atuar no mesmo conjunto de micropartículas através das seguintes maneiras:

- d) tendência a distribuição uniforme das micropartículas no espaço;
- e) tendência a distribuição uniforme da superfície por

micropartícula no espaço (ou seja, todas as micropartículas do mesmo tamanho e forma).

Do mesmo modo, estas duas maneiras são independentes entre si.

Note que ainda não está associado nenhum processo físico para viabilizar estas maneiras de atender aos princípios fundamentais. Sendo assim, elas podem ser consideradas como maneiras fundamentais através das quais os princípios fundamentais são atendidos.

Espera-se que o problema colocado desta forma não tenha nenhuma premissa implícita.

A estratégia adotada neste trabalho foi analisar os modelos coletados na literatura, procurando identificar premissas implícitas ou a não consideração de alguma das maneiras fundamentais de atender aos princípios fundamentais acima citados.

Após esta análise, procurou-se, com base em idéias coletadas nos modelos analisados, desenvolver um modelo semi-analítico para considerar todas as maneiras fundamentais acima. As conclusões deste modelo foram então comparadas com dados experimentais.

## ANALISE DOS MODELOS COLETADOS NA LITERATURA

### Equação de Beck e Colaboradores

Em 1947, conforme /3/, P. A. Beck e colaboradores verificaram que o crescimento de grão normal sob condições de recozimento isotérmico, está relacionado com o tempo através da seguinte relação:

$$D_g^{1/n} - D_g(0)^{1/n} = c.t, \quad (1)$$

onde  $D_g$  é o "tamanho de grão metalográfico",  $D_g(0)$  é o tamanho de grão inicial,  $c$  é uma constante,  $t$  é o tempo e  $n$  um expoente.

Um grande esforço foi realizado por vários autores no sentido de encontrar um fundamento teórico para esta equação empírica de Beck e colaboradores.

Sem entrar no mérito da discussão do real significado do parâmetro  $D_g$ , vamos fazer algumas considerações a respeito desta equação em função das maneiras fundamentais para atender aos princípios fundamentais:

a) o parâmetro  $D_g$  deve ser representativo de todo o conjunto dos grãos. Implicitamente, o volume do conjunto dos grãos é considerado constante. Portanto, o número de grãos deve diminuir;

- b) não são feitas considerações a respeito da alteração da distribuição de tamanhos de grãos;
- c) não são feitas considerações explícitas a respeito da alteração das formas dos grãos;
- d) quando se considera um parâmetro como  $D_g$ , representativo do conjunto dos grãos, implicitamente é feita a consideração da distribuição espacial uniforme dos grãos, sem considerar tendências;
- e) da mesma forma, é feita a consideração da distribuição uniforme de superfície por grão (grãos de mesmo tamanho e forma), sem considerar tendências.

Como se vê, a equação empírica de Beck e colaboradores efetivamente só considera uma maneira de atender ao primeiro princípio fundamental e considera o segundo princípio fundamental já atendido. Portanto, ela só deve ser válida em situações bastante particulares. De fato, observa-se que os valores de  $n$  são dispersos, variando com o material e com a temperatura.

Modelo de Burke

Em 1947, J. E. Burke /4/ publicou um modelo que considera o movimento dos contornos de grão causado pela curvatura dos mesmos. Burke considerou que:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k}{D}, \quad (2)$$

onde D é o diâmetro de grão médio, t é o tempo de recozimento e k é uma constante dependente da temperatura.

Burke obteve a lei de crescimento  $t^{1/2}$ .

Para considerar o bloqueio do movimento dos contornos de grão causado por micropartículas de precipitados ou quando o tamanho de grão se aproxima do tamanho da amostra,

Burke propôs a seguinte equação:

$$\frac{dD}{dt} = k \left( \frac{1}{D} - \frac{1}{D_r} \right), \quad (3)$$

onde  $D_r$  é o tamanho de grão máximo.

Em função das maneiras fundamentais para atender aos princípios fundamentais, registram-se os seguintes

comentários:

- a) da mesma forma que Beck e colaboradores, considera-se a diminuição do número de grãos;
- b) os argumentos que levam às equações (2) e (3) consideram



- a distribuição de tamanhos invariável;
- c) da mesma forma, estes argumentos consideram a forma dos grãos invariável;
- d) e e) como na equação de Beck e colaboradores.

Como se vê, a abrangência deste modelo de Burke é a mesma da equação de Beck e colaboradores. Somente uma maneira fundamental (a diminuição do número de grãos) é considerada neste modelo. O primeiro princípio fundamental é, portanto, parcialmente atendido e o segundo princípio fundamental é considerado como já atendido. Desta forma, espera-se que ele somente seja válido em situações particulares. De fato, a experiência demonstra isto.

Burke apresentou uma série de resultados experimentais onde a equação (3) demonstrou ser válida. Com isto, concluiu-se que a equação (2) não descreve os dados experimentais devido à presença de micropartículas de inclusões ou a efeitos de tamanho da amostra. Esta conclusão pode ser falaciosa, uma vez que a equação (3) possui um parâmetro a mais que a equação (2) ( $D_r$ ), o que lhe dá um grau de liberdade a mais para se ajustar melhor aos dados experimentais. Como se verá no decorrer desta discussão, este fato só passou a ser percebido aproximadamente 30 anos após este trabalho de Burke.

Modelo de Burke e Turnbull

Em 1952, J. E. Burke e D. Turnbull /5/ publicaram um trabalho sobre um modelo de crescimento de grão que se tornou clássico. Este modelo é basicamente o modelo anterior de Burke, porém com uma maior riqueza em argumentos físicos para explicar as equações (2) e (3).

Neste trabalho estabeleceu-se a clássica equação que descreve o movimento dos contornos de grão por meio de transporte de átomos através do contorno de grão devido à diferença de pressão causada pela curvatura do contorno de grão.

Conforme este modelo, o contorno de grão tende a migrar em direção ao seu centro de curvatura à medida que ele reduz a área do contorno e com isso a energia associada a ela. A velocidade  $v$  para um material puro é tal que

$$v = M.P , \quad (4)$$

onde  $M$  é a mobilidade (a velocidade sob uma unidade de pressão  $P$ ).

A pressão  $P$  é dada por

$$P = \gamma \left( -\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) , \quad (5)$$

onde  $\gamma$  é a energia livre de contorno de grão e  $r_1$  e  $r_2$  são os raios de curvatura principais da superfície.

Estes autores consideraram no seu desenvolvimento analítico que o contorno é parte de uma esfera ( $r=r_1=r_2$ ). Outras considerações feitas pelos autores foram:

- 1)  $\gamma$  é independente do tamanho de grão e do tempo e é a mesma para todos os contornos de grão;
- 2)  $r$ , o raio de curvatura, é proporcional a  $R$ , o raio médio de um grão individual (então  $r=C_1.R$ , onde  $C_1$  é uma constante);
- 3)  $dR/dt$  é proporcional a  $P$  (isto é,  $M$  é independente de  $R$  e  $dR/dt$  é proporcional à velocidade  $v$ ) tal que  $dR/dt=C_2.P$ , onde  $C_2$  é uma constante;
- 4) as únicas forças que atuam nos contornos de grão são aquelas devidas à curvatura da superfície.

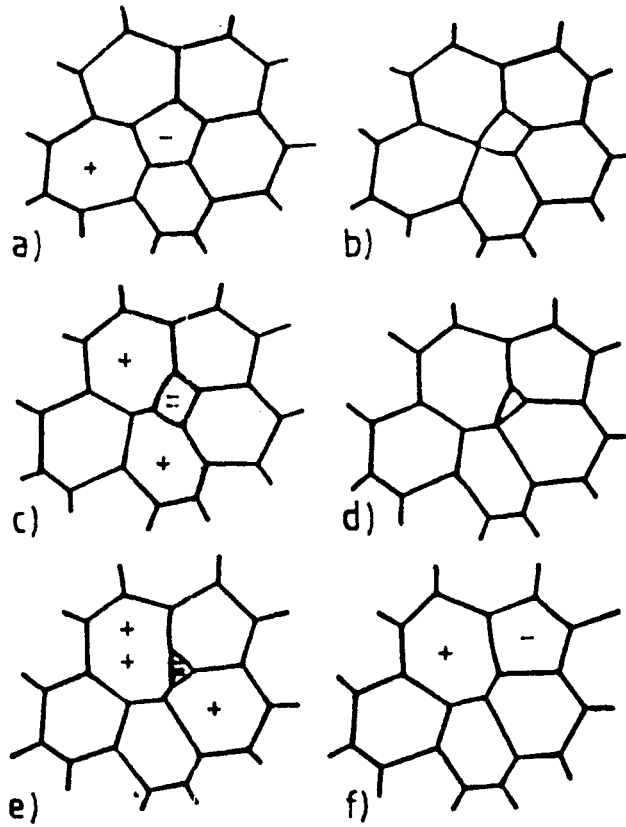
Como se vê, este modelo, em relação às maneiras fundamentais para atender aos princípios fundamentais, é equivalente ao modelo de Burke analisado anteriormente.

### Modelo de Smith

Também em 1952, C. S. Smith /6/ publicou um trabalho que se tornou clássico. Este autor enfatizou que o crescimento de grão normal resulta da interação entre os requisitos topológicos de preenchimento do espaço e das necessidades geométricas de equilíbrio da tensão superficial. Smith enumerou os requisitos topológicos em detalhes. Estes não serão apresentados aqui. O leitor interessado pode encontrar informações mais detalhadas nas referências /2,6,7,8 e 9/.

Um exemplo simples desta interação entre os requisitos topológicos e de equilíbrio da tensão superficial pode ser dado para duas dimensões, onde o crescimento de grão é inevitável a não ser que a malha bidimensional seja composta de hexágonos regulares. Se apenas um único polígono de 5 lados for introduzido em uma malha (ele tem que ser compensado por um polígono de 7 lados para manter  $\langle n \rangle = 6$ , que é um requisito topológico associado ao equilíbrio da tensão superficial), então os lados dos grãos terão que ficar curvados para manter os ângulos de  $120^\circ$  nos vértices (veja Figura 3).

Conforme Smith, para uma malha tridimensional onde todos os vértices são pontos quádruplos,



**Figura 3** - Estrutura de grãos bidimensional, ilustrando a instabilidade quando a malha não consiste apenas de hexágonos regulares (cf. /7/).

$$f = \frac{12}{6 - n}, \quad (6)$$

onde  $f$  é o número médio de faces para células tridimensionais e  $n$  é o número médio de lados por face da célula. A maioria das estruturas aleatórias têm  $f \approx 14$  mas este não é um resultado exato. Não existe um poliedro regular com lados planos que tenha exatamente o ângulo tetraédrico de  $109^{\circ}28'$  entre as suas arestas. (Este é o ângulo necessário para manter o equilíbrio da tensão superficial). O poliedro regular de faces planas que preenche o espaço mais se aproximando destas condições é o tetradecaedro de Kelvin (ou troncooctaedro, Fig. 4). Mesmo com este poliedro os ângulos não são exatamente aqueles requeridos e os contornos devem se tornar curvos para obter o equilíbrio nos vértices. Desta maneira ocorre o crescimento de grão. Em geral, grãos tendem a ser arranjados aleatoriamente ao invés de terem os seus centros em uma rede regular e o tamanho de grão também varia.

Smith foi o primeiro a reconhecer a importância dos requisitos topológicos de preenchimento do espaço no crescimento de grão, mas não revelou nada a respeito da rapidez das transformações topológicas e como o crescimento de grão ocorre.

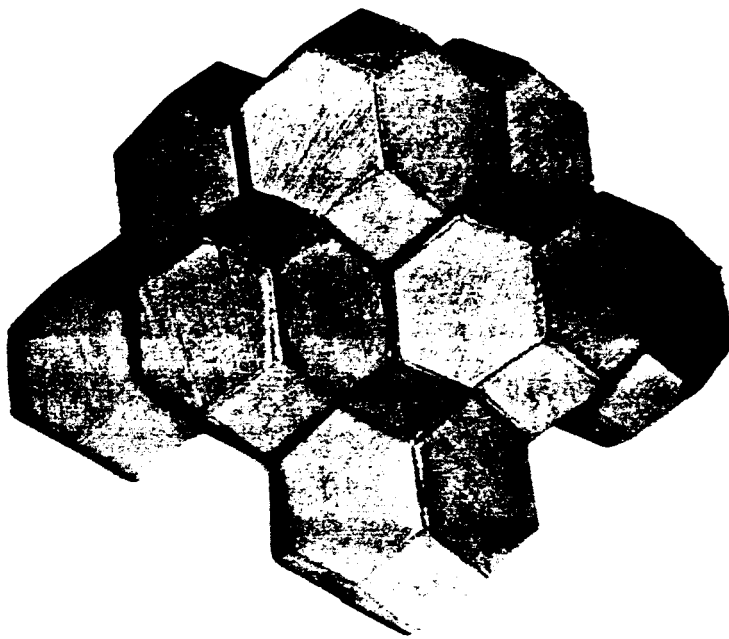


Figura 4 - Grupo de troncoctaedros regulares (cf. /7/).

Portanto, Smith considerou apenas as maneiras fundamentais

a) e c) de forma descritiva.



Modelo de Kikuchi

Em 1958, K. Kikuchi /10/ apresentou um tratamento analítico onde os conceitos de mecânica estatística foram utilizados para deduzir a distribuição de formas observadas em espuma de sabão bidimensional.

Os argumentos utilizados por este autor foram baseados na indicação de que dois mecanismos de relaxamento operam para modificar as configurações da espuma:

- difusão de gás através das paredes;
- rearranjo das células.

Kikuchi considerou que o processo de difusão é mais lento que o processo de rearranjo. Com isso pode-se dizer que só existe o processo de rearranjo e que o sistema está sempre em "quase-equilíbrio".

Assim, Kikuchi considerou que o sistema possui um certo valor de energia livre composto de três partes: (1) a energia livre superficial das paredes das bolhas; (2) a energia livre do gás nas células e (3) a entropia associada ao número de maneiras de distribuir as células.

Kikuchi considerou que cada configuração do sistema contribui com a mesma quantidade para a energia livre.

Maximizando o número de configurações possíveis (que inclui considerações geométricas), Kikuchi deduziu a probabilidade de se encontrar um polígono de  $n$  lados. Obteve uma razoável concordância com dados experimentais.

Este interessante tratamento de Kikuchi, feito por sugestão de Smith, foi o primeiro trabalho a explorar o segundo princípio fundamental. A maneira fundamental e) é explicitamente abordada neste tratamento de Kikuchi. Ele também inaugurou a primeira abordagem não-determinística no campo da microestruturologia.

Aparentemente não se deu muita importância a este tratamento de Kikuchi, que só voltou a ter atenção aproximadamente 23 anos após, por Blanc e Mocellin, como se verá adiante.

### Modelo de Feltham

Em 1957, P. Feltham /11,12/ publicou uma teoria sobre crescimento de grão que inaugurou uma linha de modelos conhecida como "teorias de campo médio". A abordagem destas teorias é tratar a variação de tamanho de um grão isolado embebido em um meio que representa o efeito médio de toda a malha dos grãos.

Feltham considerou que a distribuição de tamanhos de grão é a normal logarítmica, com base em observações experimentais. Portanto, o modelo de Feltham não considera a maneira fundamental b).

Implicitamente, Feltham trabalhou com grãos esféricos, uma vez que o "diâmetro de grão" foi tratado como o único parâmetro representando o tamanho de grão. Portanto, a maneira fundamental c) também não foi considerada.

Feltham também considerou implicitamente distribuição espacial uniforme, ou seja, a maneira fundamental d) não foi considerada. A maneira fundamental e) também não foi considerada.

Feltham usou a equação da continuidade com a restrição de conservação da área da seção de corte dos grãos e considerou que existe um tamanho de grão crítico,  $D^*$ , tal

que grãos maiores que  $D^*$  crescem e grãos menores que  $D^*$  diminuem, através da seguinte expressão:

$$\frac{dD_1^2}{dt} = k \cdot \ln\left(\frac{D_1}{D^*}\right), \quad (7)$$

Com isto obtém-se que o número de grãos diminui, observando a maneira fundamental a).

Como se vê, a abrangência do modelo de Feltham é a mesma do modelo de Burke, apesar de incluir um tratamento analítico mais elegante. Ele resulta na mesma lei de crescimento de Burke.

Espera-se que este modelo só seja válido em situações particulares, o que a experiência demonstrou.

Crescimento de Grão em Chumbo de Alta Pureza

Em 1958, G. F. Bolling e W. C. Winegard /13/ publicaram os resultados de seus estudos experimentais sobre crescimento de grão em chumbo 99,9999% puro. O resultado revelou um desvio em relação às leis de crescimento de Burke e Feltham ( $t^{1/2}$ ). A lei de Burke corrigida para o efeito da presença de inclusões pôde descrever satisfatoriamente estes resultados experimentais.

Com estes resultados, estes autores concluíram que, apesar do alto grau de pureza da amostra utilizada, a presença de inclusões deveria ser a responsável pelo desvio da lei  $t^{1/2}$ .

Este trabalho foi referenciado aqui para exemplificar a conclusão falaciosa que prevaleceu durante muito tempo no estudo do fenômeno de crescimento de grão. O fato da equação de Burke corrigida para o efeito da presença de inclusões descrever melhor os dados experimentais que a lei  $t^{1/2}$ , não significa exclusivamente que inclusões estão presentes. Esta equação corrigida tem um parâmetro a mais que a lei  $t^{1/2}$  e, como já foi observado, com isto ela tem um grau de liberdade a mais para melhor se ajustar aos dados experimentais.

Pode ser que os fundamentos que levaram à lei  $t^{1/2}$  não se apliquem para este caso.

Teoria LSW

O amadurecimento de Ostwald é um fenômeno de reestruturação de micropartículas, sujeito aos princípios fundamentais acima estabelecidos.

A teoria LSW (de I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov e C. Wagner) procura descrever o amadurecimento de Ostwald e tem sido muito utilizada nas abordagens teóricas da reestruturação das micropartículas. Ela é classificada como uma "teoria de campo médio".

R. D. Vengrenovitch /14/ publicou uma detalhada revisão bibliográfica sobre a teoria LSW. Apenas os elementos fundamentais desta teoria estão apresentados a seguir.

Conforme esta teoria, pode-se generalizar a taxa de crescimento (ou encolhimento) de uma micropartícula individual para diferentes mecanismos de reestruturação,

como,

$$r = \frac{dr}{dt} = \frac{A_n}{r_n} \left( \frac{r}{r_k} - 1 \right), \quad (8)$$

onde  $r_k$  é o raio crítico.  $A_n$  é uma constante de proporcionalidade dependente do mecanismo atuante. Para  $n=1$ , o crescimento da micropartícula é controlado pela taxa de reação na sua superfície; para  $n=2$ , o crescimento é

controlado por difusão; para  $n=3$  o crescimento é controlado por difusão em contornos de grão; para  $n=4$ , o crescimento é controlado por suprimento de material para as micropartículas ao longo das linhas de deslocamentos.

Aplica-se a equação da continuidade para a distribuição de frequências de tamanhos de micropartículas e a conservação do volume total das micropartículas.

A característica peculiar do amadurecimento de Ostwald é que a distribuição de tamanhos das micropartículas tende a ser de forma constante, a qual é independente da distribuição inicial para qualquer mecanismo que controla o crescimento das micropartículas. Para a forma analítica da distribuição de tamanhos, ocorre maior assimetria com o aumento de  $n$ , como mostrado na Figura 5.

Quando a teoria LSW estabelece que algumas micropartículas diminuem e outras crescem, dependendo do seu tamanho em relação ao tamanho crítico, associado à conservação do volume total, a diminuição do número de micropartículas fica considerada, atendendo à maneira fundamental a).

A forma das micropartículas é considerada esférica. Portanto, a maneira fundamental c) não é levada em conta.

Uma consideração primária da teoria LSW é a de que as

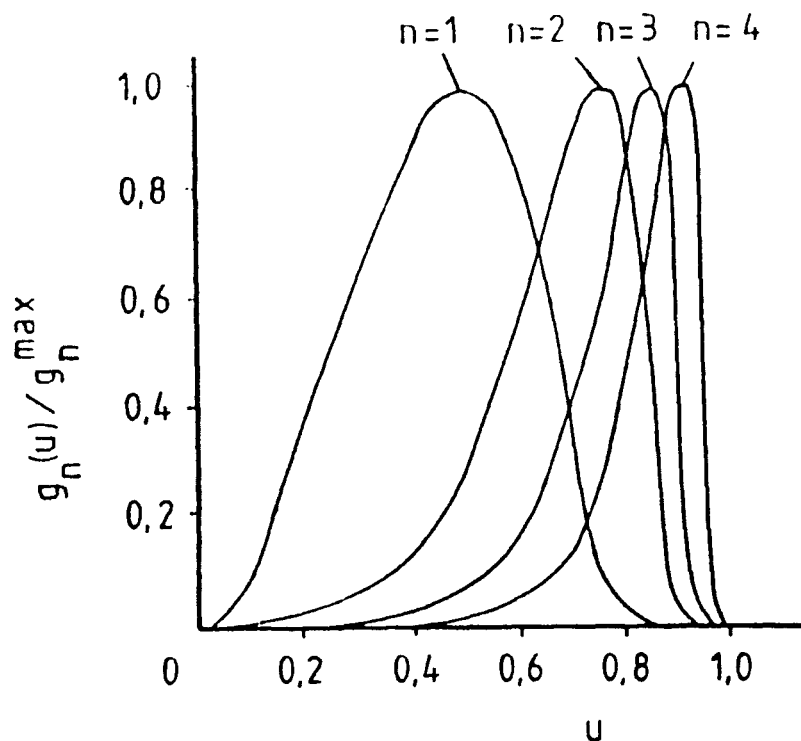


Figura 5 - Forma analítica da distribuição de tamanhos de micropartículas estacionária, prevista pela teoria LSW, indicando a maior assimetria com o aumento de  $n$  (cf. /14/).

$g_n(u)$ : distribuição de tamanhos

$u$ : tamanho normalizado da micropartícula



micropartículas estão uniformemente distribuídas no espaço. Portanto, a teoria LSW não considera a maneira fundamental d).

A maneira fundamental e) é considerada, só que em função da equação (8), a qual, conforme a interpretação do autor desta dissertação, não atende à maneira fundamental b) independentemente.

Estas observações revelam que a teoria LSW, apesar de ter uma abrangência maior que os modelos até então elaborados sobre a reestruturação das micropartículas em relação às maneiras fundamentais, ainda não esgota todas estas maneiras. Ela, assim, deve ter validade limitada.

As distribuições de tamanhos experimentais têm dispersões maiores que aquelas previstas pela teoria LSW. Em 1983, K. Tsumuraya e Y. Miyata /15/ apresentaram seis modelos para explicar as formas experimentais das distribuições de tamanhos.

A teoria LSW parte da solução para a difusão estacionária através de esferas concêntricas de raio  $r$  e  $r'$ ,

$$\frac{dC}{dR} \Big|_{R=r} = \frac{C' - C_r}{r(1-r/r')}, \quad (9)$$

onde:

- C: concentração de átomos do soluto à distância R;  
 $C_r$ : concentração de átomos do soluto na interface da  
 micropartícula de raio r;  
 $C'$ : concentração de átomos do soluto à distância  $r'$ .

A teoria LSW trata o caso simplificado  $r' = \infty$ , tal que,

$$\frac{dC}{dR} \Big|_{R=r} = \frac{C' - C_r}{r}, \quad (10)$$

Com esta simplificação não se pode considerar a fração volumétrica das micropartículas e nem a geometria da difusão em torno das micropartículas, as quais estão relacionadas com o parâmetro  $r'$ .

Tsumuraya e Miyata usaram a equação (9) em modelos estatísticos:

- Modelo I : raio de uma esfera de influência proporcional ao raio da micropartícula individual;
- Modelo II : raio da esfera de influência independente do tamanho das micropartículas e igual para todas as micropartículas;
- Modelo III : micropartículas distribuídas periodicamente no espaço, tal que a matriz em torno de cada micropartícula tem uma determinada espessura e o raio da esfera de

influência é a soma desta espessura e do raio da micropartícula:

- Modelo IV : micropartículas de raio  $r$  distribuídas aleatoriamente no espaço, tal que o raio da esfera de influência é a soma da distância intermicroparticulada média e do raio da micropartícula individual;
- Modelo V : micropartículas aleatoriamente distribuídas no espaço, com raio médio  $r$  tal que o raio da esfera de influência é a soma do raio médio e da distância intermicroparticulada média;
- Modelo VI : modelo V, mas com o raio da esfera de influência igual a soma do raio da micropartícula individual e da distância intermicroparticulada média.

Em relação às maneiras fundamentais, estes modelos não trazem essencialmente nenhuma novidade quando comparados com a teoria LSW original.

Os autores obtiveram a lei de crescimento  $t^{1/3}$  em todos os casos. Também observaram que quase todas as distribuições experimentais publicadas podem ser explicadas por dois destes modelos, o que indica o efeito da fração volumétrica no crescimento das micropartículas.

Em 1987, H. J. Oel /16/ apresentou um estudo da teoria de

sinterização em óxidos unifásicos com base na teoria LSW original. Neste trabalho é apresentado um formalismo matemático próprio do autor para o problema da teoria LSW. Os resultados da teoria são comparados com vários dados experimentais obtidos pelo próprio autor, com boa concordância.

### Modelo de Hillert

Em 1964, M. Hillert /17/ publicou um trabalho que também se tornou clássico. O seu modelo de crescimento de grão se enquadra na teoria LSW para  $n = 1$ .

O argumentos de Hillert para  $n=1$  são baseados na consideração de que a velocidade de um contorno de grão é proporcional à diferença de pressão causada por sua curvatura

$$v = M \cdot \Delta P = M \cdot \gamma \cdot \left( \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) , \quad (11)$$

onde  $M$  é uma constante de proporcionalidade, que pode ser vista como a mobilidade do contorno de grão.  $\gamma$  é a energia livre por unidade de área de contorno de grão.  $\rho_1$  e  $\rho_2$  são os raios de curvatura principais.

Hillert expressou o tamanho de grão pelo raio da esfera equivalente (ou círculo). O aumento do tamanho de grão poderia, em princípio, ser calculado pela integração de  $v$  em torno do grão. Portanto, a taxa de crescimento  $dR/dt$  estaria intimamente relacionada com um valor médio de  $v$  em torno do grão. Pode-se colocar

$$\frac{dR}{dt} = g \cdot V_{\text{médico}} , \quad (12)$$

onde o fator  $g$  depende da forma do grão. Para grãos circulares ele é igual a 1, para grãos ordinários poderia ser um pouco maior. A equação acima poderia ser escrita na seguinte forma:

$$\frac{dR}{dt} = M \cdot \gamma \cdot g \cdot \left( \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) , \quad (13)$$

As curvaturas variam de grão para grão, assim como em torno da periferia de cada grão, devido às formas complexas dos grãos em um material unifásico. Entretanto, Hillert estava interessado apenas no valor  $g \cdot (1/\rho_1 + 1/\rho_2)$  médio de todos os grãos de tamanho  $R$ . Um problema central era encontrar essa média. Hillert não tentou resolver esse complexo problema geométrico de uma maneira rigorosa. Hillert procurou uma expressão com a dimensão correta e com a característica de ser positiva para valores grandes de  $R$  e negativa para valores pequenos de  $R$ . O tamanho crítico onde o valor da expressão passa por zero foi estabelecido como  $R_{\text{crit}}$ . A Hillert, a escolha mais simples pareceu ser

$$g \cdot \left( \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right)_{\text{médico}} = a \cdot \left( \frac{1}{R_{\text{crit}}} - \frac{1}{R} \right) , \quad (14)$$

onde  $a$  é uma constante adimensional. Hillert obteve então a

seguinte equação para a taxa de crescimento

$$\frac{dR}{dt} = a \cdot M \cdot \gamma \cdot \left( \frac{1}{R_{crit.}} - \frac{1}{R} \right), \quad (15)$$

Para avaliar o valor da constante  $a$ , Hillert usou os resultados de von Neumann e Mullins. Esses autores demonstraram que a equação (15) pode ser integrada em torno de um grão em duas dimensões, produzindo um resultado muito simples, o qual Hillert colocou na seguinte forma:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{M \cdot \gamma}{6} \cdot \left( \frac{R}{R_{crit.}} - 1 \right), \quad (16)$$

Comparando com a equação (15), conclui-se que a relação entre o tamanho  $R$  e o número médio de vizinhos por grão desse tamanho em um sistema bidimensional é dada por

$$\bar{n} = 6 + 6 \cdot a \cdot \left( \frac{\bar{R}}{R_{crit.}} - 1 \right), \quad (17)$$

O número médio de vizinhos por grão no sistema total seria então

$$\bar{n} = \frac{1}{N} \sum_N 6 \left\{ 1 + a \cdot \left( \frac{R}{R_{crit.}} - 1 \right) \right\} = 6 + 6 \cdot a \cdot \left( \frac{\bar{R}}{R_{crit.}} - 1 \right), \quad (18)$$

Hillert concluiu que  $R_{crit.} = \bar{R}$  porque há uma regra topológica dizendo que  $n=6$  em uma malha bidimensional de grãos /6/.

Para avaliar  $\alpha$ , Hillert utilizou as conclusões de Smith de que um grão ao encolher nunca possui menos que três grãos vizinhos. Com o valor de  $n=3$  em  $R=0$ , a equação (17) fornece  $\alpha = 1/2$ .

Em três dimensões não é possível integrar a equação (14) no caso geral, obtendo-se um resultado como a equação (16) para um grão individual. Entretanto, a integração pode ser efetuada em casos especiais, permitindo uma avaliação de  $\alpha$ .

Hillert considerou que um grão encolhendo em uma malha tridimensional tem quatro vizinhos logo antes de desaparecer, como um tetraedro. Considerando que as quatro faces de um tal grão têm forma esférica e se encontram em um ângulo de  $120^\circ$  ao longo das arestas, Hillert efetuou um cálculo numérico, obtendo que

$$\frac{dR}{dt} = 1,0 \frac{M \cdot \gamma}{R} \quad (19)$$

e comparando com a equação (15) para  $R \gg R_{crit.}$ , obteve  $\alpha = 1,0$  para uma malha tridimensional. Para  $R \ll R_{crit.}$ , Hillert comparou com o caso bidimensional, o qual forneceu  $\alpha = 1/2$ , mas em vista do fato de  $\rho_2 = \infty$  em duas dimensões, porém  $\rho_2 = \rho_1$  em três, deve ser aproximadamente duas vezes maior em três dimensões,  $\alpha \approx 1$ .

Seguindo o procedimento da teoria LSW, Hillert obteve a



seguinte distribuição de tamanhos estacionária

$$P(u) = (2e)^{\beta} \cdot \frac{\beta \cdot u}{(2-u)^{2+\beta}} \cdot \exp\left(-\frac{2}{2-u}\right), \quad (20)$$

onde  $u$  é o tamanho de grão normalizado,  $e = \exp(1)$ ,  
 $\beta = 2$  para o caso bidimensional e  $\beta = 3$  para três dimensões.

Hillert obteve uma lei parabólica para o crescimento de grão, como Feltham e Burke. A abrangência do seu modelo é a mesma da teoria LSW.

Hillert também introduziu uma outra interessante abordagem para o fenômeno de crescimento de grão em duas dimensões. Esta abordagem também foi analisada por J. W. Cahn e G. P. Padawer /18/.

Como foi demonstrado por Smith, em duas dimensões as restrições topológicas e de equilíbrio da tensão superficial estabelecem que o número médio de vizinhos por grão é  $n=6$ .

Seja dada uma malha ideal de grãos hexagonais, a chamada estrutura de colméia. Se for introduzido um defeito nesta malha, forçando um certo grão a ter somente cinco lados, então terá que haver um outro grão de sete lados, para manter  $n=6$ . Este par "5-7" pode ser visto como um defeito em uma malha perfeita. As propriedades importantes deste defeito estão demonstradas na Figura 3.

Como consequência da equação (16), o grão de 5 lados

diminuirá e o grão de 7 lados crescerá. Durante este processo, o papel de um grão de 7 lados é crescer à custa dos seus vizinhos. A área de um grão ao diminuir será então dividida entre os seus vizinhos. O processo fundamental do crescimento de grão parece ser, então, o encolhimento de um grão de menos de 6 lados e não o crescimento de um grão de mais de 6 lados.

Outra propriedade importante é demonstrada pelo arranjo final dos grãos após o grão que está encolhendo desaparecer completamente. O defeito ainda está presente. Ele agora afeta outro grão, causando o seu número de vizinhos diminuir para cinco. Este processo será então repetido.

Cahn e Padawer observaram que este defeito formado pelo par "5-7" pode ser visto como o núcleo de uma deslocação em uma malha hexagonal (veja Figura 6). Se a conectividade e o número de lados por grão permanecerem inalterados, como consequência topológica, a deslocação persiste, não importando quanto esta distorce a estrutura dos grãos. Há muitas consequências:

- (a) o par "5-7" não pode destruir células indefinidamente. Eventualmente ele escala para fora da estrutura de grãos;
- (b) a direção do par "5-7" permanece fixa quando mapeada em uma malha hexagonal regular;

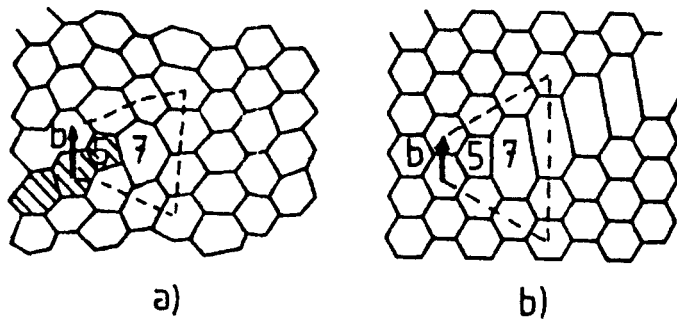


Figura 6 - (a) Malha hexagonal com um único par "5-7".  
 Meia fila extra de células hachurada e  
 falha de fechamento indicadas.

(b) Como em (a), mas mapeada em uma malha  
 hexagonal perfeita, mostrando a meia fila  
 de células ausente (cf. /18/).

(c) um par "5-7" isolado não pode desaparecer a não ser por escalada para fora. Pares "5-7" de polaridade oposta podem se aniquilar mutuamente. Pares "5-7" podem ser criados em uma malha hexagonal perfeita;

(d) um grão isolado de 5 ou 7 lados criará ou aniquilará pares "5-7" quando ele se move. Um par "5-7" não pode dissociar-se exceto pela criação de pares "5-7" de lados opostos;

(e) quando um grão de cinco lados de um par "5-7" encolhe, então ele perde lados e eventualmente desaparece, os vários rearranjos de grãos em torno do grão que encolhe são simplesmente rearranjos do núcleo da deslocação;

(f) grãos isolados de 5 ou 7 lados causarão distorções na estrutura cuja média não diminui com o aumento da distância, enquanto que as distorções médias em torno de um par "5-7" isolado diminuem para zero a grandes distâncias do defeito.

Hillert estabeleceu que o defeito se move passo a passo através da malha dos grãos e para cada passo, o número de grãos terá diminuído de um. Como consequência, a taxa de crescimento de grão pode ser vista como devida ao número de defeitos por grão,  $c$ , e ao tempo,  $a$ , que um defeito necessitará para fazer um grão encolher do tamanho normal para zero:

$$-\frac{dR}{dt} = \frac{c.N}{a} . \quad (21)$$

O número de grãos no sistema, N, está relacionado com o tamanho dos grãos:

$$N.R^2 = \text{const.}, \quad (22)$$

onde R é a "raiz do quadrado médio do raio" no caso geral.

Hillert considerou uma distribuição de tamanhos constante, tal que pode-se escolher qualquer valor médio de R, simplesmente modificando-se o valor da constante na equação (22) apropriadamente.

Combinando as equações (21), (22) e (16) Hillert deduziu uma lei parabólica para o crescimento de grão, desde que o número de defeitos permaneça constante.

Esta abordagem de Hillert considera a maneira fundamental a), mas não considera as maneiras fundamentais b) e c). As maneiras fundamentais d) e e) também não são consideradas.

Portanto, a abrangência desta abordagem é a mesma de Burke e de Feltham.

### Efeito da Pureza no Crescimento de Grão em Alumínio

Em 1965, P. Gordon e T. A. El-Bassyouni /19/ realizaram estudos experimentais em alumínio 99,9651% puro e em ligas de cobre-alumínio. Foram obtidos valores para o expoente  $n$  na equação de Beck bem acima de 2.

A medida do tamanho de grão foi feita pelo método do intercepto. Esta medida é afetada pela forma e pela distribuição de tamanhos de grãos /20,21,22,23/. A rigor, esta medida não poderia ser colocada diretamente na equação de Beck sem que estes fatos sejam levados em conta.

Novamente, o desvio da lei  $t^{1/2}$  foi atribuído à presença de impurezas, embora os autores admitissem que outros fatores, como topologia, estatística e cinética, poderiam afetar o valor do expoente  $n$ .

Similaridades do Crescimento de Grão em Metais  
e Cristais de Plásticos Orgânicos

Ex. 1967, C. J. Simpson, C. J. Beingsner e W. C. Winegard /20/, filmaram o crescimento de grão em amostras virtualmente bidimensionais de compostos orgânicos. A lei  $t^{1/2}$  foi verificada. Observaram o desaparecimento principalmente de grãos de três e quatro lados. Mas ocasionalmente o desaparecimento de grãos de cinco lados foi observado.

Foram observadas várias semelhanças entre as características das estruturas de grãos de latão (bi e tridimensional) e espuma de sabão bidimensional, entre as quais destaca-se a distribuição de frequência de grãos de n lados.

Este trabalho mostrou que, de fato, várias características do fenômeno do crescimento de grão poderiam ser estudadas com o auxílio do modelo de espuma de sabão bidimensional, que é de fácil acesso experimental.

Crescimento de Grão em Chumbo e Estanho de Alta Pureza

Em 1968, J. P. Droplet e A. Galibois /21/, realizaram um estudo experimental de crescimento de grão com recozimento simples, duplo e múltiplo em chumbo e estanho 99,999 e 99,9999% puros.

Os resultados, analisados com base na equação de Beck (medidas do intercepto médio), revelaram que duas cinéticas de crescimento de grão estacionário são possíveis quando a força motriz decresce abaixo de um valor crítico.

Os valores de  $n$  obtidos, mais uma vez, estiveram acima de 2.

Os resultados foram novamente interpretados com base na hipótese do impedimento do movimento dos contornos de grão causado por impurezas, aplicando a teoria de Cahn /22/, que se baseia na cinética do movimento dos contornos de grão em atmosfera de impurezas.



### O Poliedro de Williams

O tetradecaedro de Kelvin, proposto por Smith como o poliedro que preenche o espaço e mais se aproxima dos requisitos angulares impostos pela tensão superficial, não possui faces de cinco lados, que são as mais frequentes nas estruturas de grãos reais.

Para resolver este dilema, em 1968, R. E. Williams /23/ propôs um poliedro que possui uma distribuição de faces que se aproxima bastante das distribuições experimentais. Este poliedro, mostrado na Figura 7, é um tetradecaedro composto de 2 faces de quatro lados, 8 faces de cinco lados e 4 faces de seis lados. Este poliedro preenche o espaço, mas possui uma relação superfície/volume 4% maior que o tetradecaedro de Kelvin. Do ponto de vista energético, ele seria desfavorável em relação ao tetradecaedro de Kelvin.

Esta discussão sobre aquele poliedro que mais se aproxima dos requisitos angulares da tensão superficial como sendo a forma almejada pela estrutura dos grãos reais, não leva em conta que é necessário que haja uma distribuição de tamanhos de grãos para minimizar a energia interfacial dos grãos (maneira fundamental b)).

Esta questão foi resolvida em 1974 por Rhines e Craig, como se verá adiante.

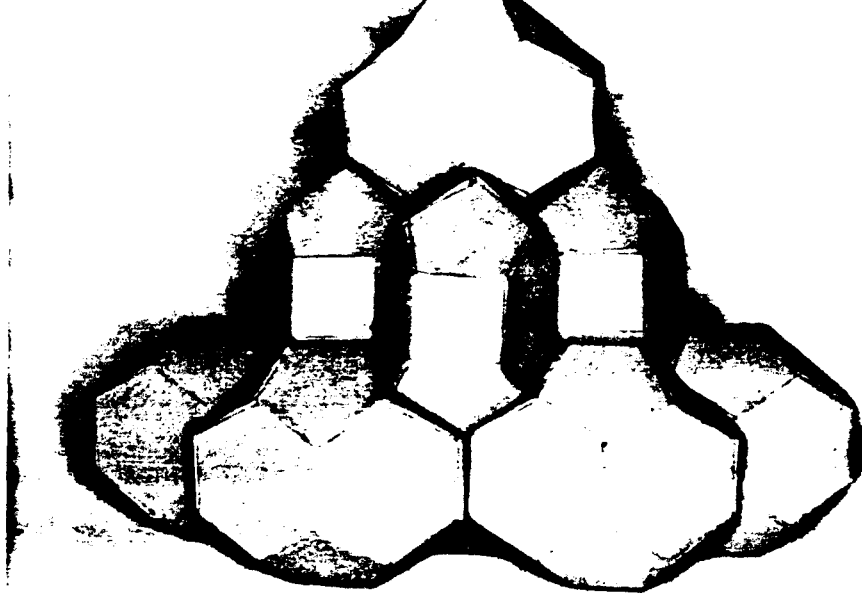


Figura 7 - Tetradecaedros de Williams, propostos como a forma ideal dos grãos, o qual está de acordo com a distribuição de frequência de faces observada experimentalmente.

Equação de Aboav e Langdon

Em 1969, D. A. Aboav e T. G. Langdon /24/ fizeram um estudo experimental em óxido de magnésio, onde procurou-se investigar a distribuição de formas dos grãos e sua relação com o tamanho. Os resultados das análises em seção plana revelaram que:

- o diâmetro médio dos grãos com  $n$  lados é proporcional a  $(n-2)$ ;
- a distribuição de comprimentos dos lados dos grãos é da mesma forma que aquela dos diâmetros dos grãos, mas tem uma dispersão maior;
- a forma da distribuição de diâmetros de grãos com  $n$  lados é independente de  $n$ ;
- a proporção de grãos com  $n$  lados pode ser expressa por uma gaussiana do logaritmo de  $n$ , ou da raiz quadrada de  $(n-2)$ .

Por sugestão de Smith, em 1970 D. A. Aboav /25/ fez um interessante estudo experimental sobre o arranjo espacial dos grãos em óxido de magnésio. A conclusão deste estudo foi a de que os grãos não estão dispostos aleatoriamente no espaço, mas arranjados de uma tal forma que pode ser quantitativamente descrita em termos simples:

$$m = 5 + \frac{8}{n}, \quad (23)$$

onde  $m$  é o número médio de lados dos grãos em contato com o grão de  $n$  lados.

Aboav também mostrou como o arranjo espacial dos grãos afeta o crescimento de grão.

Estes resultados de Aboav e Langdon podem ser vistos como uma manifestação do segundo princípio fundamental. A tendência à distribuição uniforme de energia interfacial por grão força a que os grãos com mais lados tendam a ser maiores, ou seja, o diâmetro médio dos grãos com  $n$  lados seja proporcional a  $n$ . Por outro lado, a tendência à distribuição espacial uniforme da energia interfacial força a que a distribuição espacial dos grãos pequenos seja função da distribuição espacial dos grãos grandes (ou vice-versa), tal que os grãos não tendem a estar aleatoriamente distribuídos no espaço.

Os resultados de Aboav foram questionados por D. Weaire /26/ em 1974, para quem o número de lados dos grãos vizinhos pode ser explicado simplesmente usando o teorema de Euler. Mas para o ponto de vista do autor desta tese, as aleatoriedades da distribuição espacial como vistas por Aboav ou Weaire não são conflitantes. Aboav entendeu a aleatoriedade como sendo uma distribuição completamente

caótica, enquanto que Weaire a entendeu como uma distribuição caótica, mas com um grau de liberdade a menos, causada pela restrição topológica do teorema de Euler.

Por outro lado, para malhas conexas, estes resultados sugerem que o segundo princípio fundamental é uma manifestação métrica do teorema de Euler.

Em 1980, Aboav /27/ mediu a distribuição de células em uma seção plana de espuma de sabão em diferentes estágios de crescimento. Aboav verificou que a forma das suas seções está quantitativamente relacionada com aquela das seções das células vizinhas através da seguinte equação empírica:

$$m_n = (6 - a) + \frac{6 \cdot a + \mu_2}{n}, \quad (24)$$

onde:

$m_n$  : número médio de lados de seções de células em contato com células de  $n$  lados;

$\mu_2$  : segundo momento da distribuição de seções de células com  $n$  lados;

$a$  : constante igual a 1,2.

Aboav observou ainda que em uma espuma "madura" as seções das células podem ocorrer unidas em cadeias.

Aboav concluiu que os dados disponíveis não permitem dizer

se estes fatos decorrem de uma característica geométrica de malhas aleatórias ou se dependem de alguma propriedade física do sistema.

Distribuição de Tamanho de Grão em TitânioAlfa Recristalizado

Em 1972, K. Okasak e H. Conrad /28/ publicaram os resultados dos seus estudos de microscopia óptica quantitativa em titânio alfa recristalizado (com 0,2 %  $O_{eq}$ ). Foram feitas medidas de distribuição de tamanhos de grãos em uma, duas e três dimensões pelos métodos do intercepto, da planimetria e da seção seriada.

Os resultados revelaram que todas as distribuições de tamanhos eram normais logarítmicas e que os valores médios do comprimento de cordas,  $l$ , área do grão,  $A$ , e volume do grão,  $V$ , concordavam bem com os valores associados com o máximo das curvas de distribuição (que eram aproximadamente  $l$ ,  $A$  e  $V$  a 50% da frequência acumulada).

Os autores observaram a partir das medidas de seção seriada que existe uma distribuição espacial intrínseca de tamanhos de grãos, a qual não pode ser inferida das medidas uni- e bidimensionais quantitativamente sem conhecimento da forma e do tamanho dos grãos. Concluíram, entretanto, que, devido à relação entre  $l$ ,  $A$  e  $V$ , qualquer tipo de tamanho de grão medido em uma seção plana polida pode ser utilizado para definir o tamanho de grão.

Associada à distribuição espacial de tamanhos dos grãos, os

autores observaram que existe uma distribuição de formas dos grãos e que o número de faces, vértices e arestas aumenta com o tamanho de grão.

As constatações experimentais destes autores revelam a manifestação das maneiras fundamentais b), d) e e).



Modelo de Grey e Higgins

Em 1972, E. A. Grey e G. T. Higgins /29/ realizaram estudos experimentais de crescimento de grão em cádmio 99,9899% puro (amostras bi- e policristalinas).

Os seus resultados foram interpretados satisfatoriamente com base na suposição de um impedimento intrínseco da mobilidade dos contornos de grão, tal que

$$V = \frac{P - \mu}{\lambda} , \quad (25)$$

onde:

V: velocidade dos contornos de grão;

$\lambda$  : recíproco da mobilidade dos contornos de grão;

P: força motriz na direção do centro de curvatura;

$\mu$  : resistência, independente da velocidade, ao movimento dos contornos de grão.

O procedimento adotado por estes autores é matematicamente equivalente à suposição de Burke da existência de um tamanho de grão máximo. Estes autores acreditaram numa resistência inerente ao movimento dos contornos de grão, enquanto que Burke acreditava que esta resistência era causada pela presença de inclusões ou devida ao tamanho da amostra.

Mas, novamente, um raciocínio falacioso persistiu. A lei de Burke continuou sendo aceita em sua essência. O fato de se introduzir um parâmetro a mais numa equação, lhe dá maior grau de liberdade para melhor se ajustar aos dados experimentais.

Em 1973, E. A. Grey e G. T. Higgins /30/ interpretaram vários dados experimentais de crescimento de grão (inclusive aqueles já citados neste trabalho) com resultados satisfatórios baseado em uma única lei, dada por

$$\frac{1}{\bar{D}} = \lambda \cdot \dot{\bar{D}} + \mu \quad , \quad (26)$$

onde:

$\bar{D}$ : diâmetro médio dos grãos;

$\dot{\bar{D}}$ : taxa de crescimento do grão médio;

$\lambda$ : coeficiente de resistência macroscópica dependente da velocidade dos contornos de grão (proporcional ao recíproco da mobilidade macroscópica);

$\mu$ : coeficiente de resistência independente da velocidade dos contornos de grão (ou o recíproco do tamanho de grão máximo).

Como se vê, a lei de Burke não foi alterada em sua essência.

Foi acrescentado mais um parâmetro, o que lhe dá um grau de liberdade maior ainda para melhor se ajustar aos

dados experimentais. Além disso, a interpretação física para o parâmetro  $\mu$  é bastante vaga, sendo alvo de controvérsia.

### Modelo de Louat

Em 1974, N. P. Louat /31/, observou que a relação entre o tamanho de grão e o número de faces (equação (17)) é válida apenas estatisticamente. Louat também observou que o resultado de von Neumann é válido apenas para uma malha de bolhas bidimensionais em quase equilíbrio. Diferentemente de bolhas, os grãos não estão em estado de quase equilíbrio, como mostra a observação experimental de Williams de que existem aproximadamente 5% de pontos quintuplos nas estruturas de grãos. A presença desses pontos quintuplos implica que a analogia tridimensional (para grãos) dos resultados de von Neumann devem ser válidos apenas estatisticamente, observou Louat.

Louat concluiu que os argumentos de Hillert para estabelecer a equação (15) estão sujeitos a incerteza estatística. Louat então questionou a validade da equação (15) para descrever o comportamento de um dado grão.

Louat observou ainda que, diferentemente do amadurecimento de Ostwald e como consequência da contiguidade, "colisões de grãos" ocorrem nas quais faces são ganhas ou perdidas. O processo de adição e subtração de faces foi visto por Louat como tendo um componente aleatório. Assim, a taxa de crescimento de um grão em particular poderia variar de uma

maneira aleatória. Inclusive, poderia ocorrer reversão no sinal da taxa de crescimento. Isso poderia ser especialmente verdade para aqueles grãos possuindo número de faces próximo da média.

Segundo Louat, Hillert considerou que essas variações são pouco frequentes e relativamente sem importância. Louat observou que com os dados até então disponíveis não era possível fazer um julgamento racional dessa consideração.

Também não estava claro para Louat como modificar o tratamento de Hillert para considerar esses fatores. Nessas circunstâncias Louat resolveu simplesmente considerar que a aleatoriedade predomina e comparar os resultados com a experiência.

Louat considerou a equação da continuidade para a frequência de distribuição de tamanhos de grãos, onde o fluxo é dado

por,

$$j = - \beta \frac{df}{dr} \quad , \quad (27)$$

onde  $\beta$  é uma espécie de coeficiente de difusão.

Obteve-se a seguinte equação:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \beta \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad , \quad (28)$$

com as condições de contorno  $f(0,t)=0$  e  $f(\infty,t)=0$ . A lei de crescimento de grão  $t^{1/2}$  foi obtida.

Louat foi o primeiro autor a introduzir a idéia do componente aleatório no movimento dos contornos de grão.

Esta idéia foi a partir de então utilizada por vários autores e também foi empregada no presente trabalho, como se verá adiante.

Em relação às maneiras fundamentais, registram-se os seguintes comentários:

- a maneira fundamental a) foi abordada através das condições de contorno;
- a maneira fundamental b) não foi abordada. Louat deduziu uma distribuição de tamanhos de grãos estacionária, mas ela aparece como consequência da equação da continuidade, da definição do fluxo e das condições de contorno;
- as maneiras fundamentais c), d) e e) não foram consideradas.

A suposição da aleatoriedade do movimento dos contornos de grão de Louat implica que a frequência de ocorrência de grãos tende a ser uniforme, independentemente dos seus tamanhos.

Como se vê, a abrangência do modelo de Louat é a mesma do modelo de Burke.

Modelo de Rhines e Craig

Em 1974, F. N. Rhines e K. R. Craig /32/ elaboraram um poderoso modelo geométrico (com parâmetros métricos e topológicos) para o mecanismo do crescimento de grão em regime estacionário.

Esses autores observaram que o crescimento de grão em um agregado cristalino difere fundamentalmente do crescimento de uma malha de micropartículas separadas, pelo fato de que os corpos policristalinos como um todo não sofrem mudança de tamanho ou forma. De acordo com essa restrição, nenhuma mudança pode ocorrer no tamanho ou forma de qualquer grão sem ajuste compensatório no sistema como um todo.

Entretanto, para que haja crescimento do tamanho do grão médio, é necessário que alguns grãos desapareçam do sistema. Assim, crescimento de grão em um agregado policristalino é equivalente a uma eliminação sistemática de grãos, coordenada com as variações de tamanhos e formas dos grãos necessárias para manter um perfeito preenchimento do espaço em todos os instantes.

Rhines e Craig observaram que uma geometria apropriada para descrever o crescimento de micropartículas será inadequada para a definição do crescimento de grão policristalino, a não ser que ela possa lidar com a propriedade da

conectividade, a qual está implícita na coordenação de formas e tamanhos dos grãos. A geometria euclidiana familiar é deficiente neste respeito. Rhines e Craig observaram que os modelos que foram construídos sobre bases puramente euclidianas falharam em fornecer uma descrição exata, ou pelo menos realística, do crescimento de grão e sua cinética. Tal descrição pode, entretanto, ser feita recorrendo-se a alguns conceitos simples de topologia descritiva. É necessário apenas expressar a estrutura em termos de suas partes e sua conexão através da regra de Euler para malhas espaciais. Os números utilizados por Rhines e Craig foram: o número de grãos ( $N$ ), o número de faces ( $F$ ), o número de arestas ( $E$ ) e o número de vértices ( $C$ ) de uma amostra específica do material.

Os autores tiveram a preocupação de só empregar parâmetros experimentalmente diretamente acessíveis. Os parâmetros descritos podem ser medidos diretamente por seção seriada. O volume médio de grão definido por Rhines e Craig é obtido tomando-se o inverso do número de grãos por volume  $1/N_v$ , o qual é independente do conjunto de formas ou da distribuição de tamanhos dos grãos.

A forma geométrica da estrutura de grãos é definida pelo sistema de contornos de grão, o qual constitui uma malha topológica. Pode-se estabelecer que



$$N_v + E_v = F_v + C_v. \quad (29)$$

Esta expressão é a regra de Euler para malhas semi-infinitas. Ela é válida independentemente do número de ramos conectados a cada ponto nodal.

A malha de contornos de grão, sendo uma interface entre pares de cristais de diferente orientação, tem uma energia, a qual é sentida como uma tensão superficial. Essa energia fornece a força motriz para o crescimento de grão. Há sempre um decréscimo na área dos contornos de grão, representando um conjunto de energia superficial, quando há variação de forma e crescimento de grão. A tensão superficial tem um efeito imediato sobre a malha de contornos de grão, fazendo com que todas as junções de faces de grãos ocorram em "linhas triplas", onde três faces tendem a se encontrar em ângulos diedros de  $120^\circ$  e fazendo com que todas as linhas triplas se encontrem em "pontos quádruplos", onde quatro arestas tendem a se encontrar mutuamente em ângulos de  $109^\circ 28' 16''$ . Rhines e Craig analisaram mais de 3000 vértices de grãos sem encontrar outros vértices que não fossem pontos quádruplos. Esse fato serve para substanciar a crença que a tensão superficial é a força majoritária que dá forma à malha dos contornos de grão e motiva o crescimento de grão. Ele também demonstra que todas as configurações da malha de arestas e vértices diferentes

daquela composta de linhas triplas e pontos quádruplos são de tão pouca estabilidade que teriam períodos de existência extremamente curtos.

A regra de Euler fica simplificada na malha de linhas triplas e pontos quádruplos em virtude do fato de que há exatamente dois vértices para cada aresta:

$$N_v + C_v = F_v \quad , \quad (30)$$

O crescimento estacionário de grão em metais foi caracterizado por Rhines e Craig como um aumento progressivo do tamanho dos grãos sem variação aparente da forma geométrica. Essa forma de crescimento de grão não ocorre usualmente logo após a criação do novo agregado cristalino, mas segue após um período de crescimento durante o qual o sistema de grãos esteve mudando o número de vértices, faces e arestas. Ao mesmo tempo a forma dos grãos tende para formas "equiaxiais". Após isso, o crescimento de grão estacionário prossegue no interior do metal, onde a restrição da superfície externa é insignificante.

Em estudos de seção seriada em alumínio realizados por Rhines e Craig no estado estacionário, verificou-se que o número médio de vértices por grão se aproxima de 6, o número médio de faces por grão se aproxima de 7 e o número de arestas por grão se aproxima de 12. Topologicamente, estes

números descrevem o troncooctaedro /33/, o qual foi identificado por Smith /6/ como a figura geométrica mais provável de preencher o espaço com as suas arestas e vértices mais próximos dos requisitos angulares impostos pela tensão superficial. Rhines e Craig então concluíram que durante o crescimento de grão estacionário a mudança que ocorre pode ser descrita como a eliminação , um de cada vez, de grãos de volume médio e tendo os parâmetros topológicos médios de um troncooctaedro.

A mudança em direção à forma equiaxial, com ângulos de equilíbrio nas linhas triplas e pontos quádruplos, constitui uma "resposta local" à força da tensão superficial, tendendo a minimizar a área superficial, de acordo com Rhines e Craig. O seu objetivo imediato é uma malha de grãos de diferentes tamanhos, aproximando a forma equiaxial com faces curvas para satisfazer os ângulos de energia mínima. Smith demonstrou que não existe uma forma de grão que simultâneamente possa preencher o espaço e os ângulos de equilíbrio sem faces curvas, embora essa condição seja aproximada pelos troncooctaedros regulares.

Conforme Rhines e Craig, crescimento de grão sem alteração significativa da forma, é uma "resposta a longa distância" à força da tensão superficial, resultando em contínua redução da área de contornos de grão. Ele é caracterizado

pela remoção migratória de contornos de grãos, arestas e vértices. A força motriz para esse tipo de processo origina-se na tensão superficial dos contornos de grão ( $\gamma$ ) que atua nas superfícies curvas para produzir a pressão (P), normal em relação ao contorno de grão, de acordo com a equação

$$P = \frac{1}{2} \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad , \quad (31)$$

onde  $r_1$  e  $r_2$  são os raios de curvatura principais no ponto de aplicação da tensão.

Rhines e Craig relataram que os grãos simples, tendo poucas faces, tendem a ser completamente convexos, enquanto que grãos complexos, com um grande número de faces, tendem a ser côncavos na maioria de suas faces. Isto ocorre porque grãos com menos de 14 faces tem que ter preponderância de faces convexas para manter ângulos de equilíbrio ao longo de suas arestas e nos vértices, enquanto que o oposto vale para os grãos com mais de 14 faces. Assim, a pressão da tensão superficial atua sobre a maioria das faces de um grão simples de forma a colapsar o grão; e sobre a maioria das faces de um grão complexo de forma a aumentar o grão. Sob a força motriz da tensão superficial há, portanto, uma tendência para os grãos maiores, mais complexos, a crescerem

à custa dos grãos menores, mais simples.

Tanto a área superficial ( $S_v$ ) e a curvatura total ( $M_v$ ) dos contornos de grão por unidade de volume de uma amostra podem ser medidas por métodos padrões da microscopia quantitativa

/34,35,36,37/.

Rhines e Craig observaram experimentalmente que no crescimento de grão estacionário o produto da área superficial e da curvatura superficial é constante:

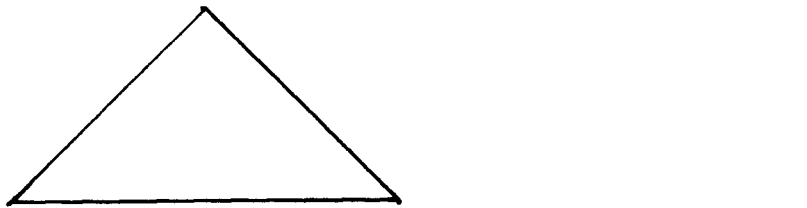
$$\sigma = \frac{M_v \cdot S_v}{N_v} \quad (32)$$

Essa é uma consequência necessária da condição de que as formas dos grãos permaneçam constantes durante o crescimento de grão estacionário.  $\sigma$  varia com a distribuição de formas de grãos no sistema. Este foi definido por Rhines e Craig como o "gradiente estrutural".

Para que o número de grãos diminua sem que haja modificação na distribuição de formas dos grãos, é necessário que os grãos sejam eliminados a partir de formas com todos os números de faces em proporção à sua frequência na distribuição. Se, além disso, essa eliminação ocorre pelo colapso de apenas grãos simples, o processo dever ser consistido de uma perda progressiva de faces, culminando no colapso de um grão que tome a forma mais simples possível.

Rhines e Craig observaram que, sob as condições de equilíbrio impostas pela tensão superficial, apenas um estado topológico existe para um dado grão com um número específico de faces. Isso não quer dizer que todos os grãos com o mesmo número de faces sejam parecidos. As características topológicas podem, de fato, ser combinadas de várias maneiras para produzir diferentes poliedros com o mesmo número de faces. Por exemplo, o hexaedro pode existir na forma de um cubo com 6 faces quadriláteras, como também na forma de um prisma modificado com duas faces triangulares, duas faces quadriláteras e duas faces pentagonais. O número de variações possíveis aumenta com a complexidade dos poliedros. Mas essa diversidade não tem significado para o crescimento de grão, porque todos os grãos com o mesmo número de faces são topologicamente equivalentes.

Eles também observaram que na transformação de um grão numa malha para outro grão com uma face a menos, a variação topológica é sempre a perda de um vértice, uma face e duas arestas. Isso é válido independentemente da complexidade da forma do grão, ou seja, quando a variação é de duas faces para uma ou de 25 para 24. Essa variação topológica especificamente representa a perda de "uma face triangular", como mostra o esquema abaixo:



V	3	2
F	1	0
A	3	1

Assim, Rhines e Craig viram a degradação de grãos complexos em grãos mais simples através da perda de faces triangulares, uma de cada vez. Ao final da sequência de degradação se encontram uma das formas simples de grãos: o monoedro, o diedro, o triedro ou o tetraedro. Todas essas formas podem colapsar diretamente para volume zero. Experimentalmente, Rhines e Craig encontraram, em amostras de alumínio, o triedro como a forma mais simples de grãos. Uma vez que o número de vértices, faces e arestas por grão permanece na razão 6:7:12, a eliminação de grãos durante o crescimento de grão necessariamente ocorre pela remoção de vértices, faces e arestas exatamente nesta relação. Isso poderia ser feito pelo colapso de

6	faces	triangulares	+	1	monoedro
5	"	"	+	1	diedro
4	"	"	+	1	triedro
3	"	"	+	1	tetraedro
2	"	"	+	1	pentaedro
1	"	"	+	1	hexaedro
0	"	"	+	1	heptaedro

Isso equivale à remoção de um grão tetraédrico sem alteração da topologia dos seus vizinhos.

É interessante observar que o sistema é capaz de perder grãos simples e faces triangulares sem eliminá-los totalmente. É que ocorre reposição inexaurível dessas unidades topológicas. A remoção de um grão monoédrico e seis faces triangulares remove um total de 13 faces de grãos que permanecem no sistema. Este é precisamente o número necessário para reduzir um grão médio tetraédrico a um monoédrico. O mesmo argumento se aplica a grãos de número de faces crescentes, até o heptaedro. Assim, o colapso de um grão simples serve, na média, para prover um grão do mesmo tipo.

A remoção de uma face triangular retira uma aresta de cada seis faces que permanecem no sistema e fornece uma nova aresta a três outras faces, removendo uma diferença de três



arestas. O colapso de seis faces triangulares com um monoedro (um total de 7 faces) remove 18 arestas de faces que permanecem no sistema. Como a face média de um grão médio tetradecaédrico tem  $36/7$  arestas, é aparente que a remoção de 18 arestas do sistema é exatamente o necessário para reduzir 7 faces médias a 6 faces triangulares e uma face sem arestas, assim repondo as seis faces triangulares e a face sem arestas do monoedro.

Do que foi analisado até aqui sobre o modelo de Rhines e Craig é aparente que a extensiva migração dos contornos de grão é necessária para ocorrer crescimento de grão. Rhines, Craig e DeHoff demonstraram que existe uma constante de remoção  $\theta$ , ou seja, que o número de grãos removidos quando um contorno de grão migra através de uma unidade de volume é constante e igual a 4. Isso significa que para se eliminar um grão sem alterar os parâmetros topológicos do sistema, o rearranjo necessário dos grãos se faz de tal forma que os contornos de grão se movem através de  $1/4$  do volume do sistema.

Rhines e Craig ainda definiram a mobilidade  $\mu$ , como a distância que um contorno se move em uma unidade de tempo, sob uma unidade de força da tensão superficial.

Desta maneira, esses autores chegaram à seguinte lei de crescimento de grão em estado estacionário:

$$\frac{1}{N_v} = \frac{1}{N_{v0}} \cdot (1 + \sigma \cdot \theta \cdot \mu \cdot t) \quad , \quad (33)$$

a qual foi confirmada experimentalmente em alumínio.

As observações experimentais de Rhines e Craig (seção seriada em alumínio) revelaram que durante o crescimento estacionário de grão, a distribuição de tamanhos é a normal logarítmica.

O modelo de Rhines e Craig foi analisado com maior profundidade porque ele veio solucionar algumas inconsistências aparentes no fenômeno de crescimento de grão. O valor deste modelo está mais na sua maneira descritiva de abordar o crescimento de grão, ou seja, de como as coisas ocorrem. Esta descrição compatibiliza algumas das maneiras fundamentais, que estão no plano mais fundamental do que pode ocorrer.

A forma média dos grãos estabelece o número de pontos nodais, linhas triplas e número e faces de grãos, mas a área das faces e o comprimento das linhas triplas é minimizado pela distribuição de tamanhos de grãos. Assim, as maneiras fundamentais b) e c) podem ocorrer concomitantemente.

Além disso, Rhines e Craig encerraram a discussão sobre o

dilema colocado pelo tetradecaedro de Williams. Como os tetradecaedros de Williams e de Kelvin são topologicamente equivalentes, no modelo de Rhines e Craig eles geram a mesma malha de poliedros de diferentes tamanhos, de tal forma a minimizar a área das faces e o comprimento das linhas triplas.

Por outro lado, a maneira inexaurível de reposição de grãos de formas simples compatibiliza as maneiras fundamentais b) e e), como se verá adiante.

Em relação às maneiras fundamentais, registram-se os seguintes comentários:

- a maneira fundamental a) é considerada;
- a maneira fundamental b) não é considerada. Ou seja, a distribuição de tamanhos é considerada invariante (normal logarítmica);
- a maneira fundamental c) é considerada;
- a maneira fundamental d) é implicitamente considerada;
- a maneira fundamental e) é implicitamente considerada.

Rhines e Craig só trabalharam de forma quantitativa para o crescimento de grão estacionário, o qual, conforme colocado por estes autores, o autor desta tese identifica como sendo o estágio do fenômeno do crescimento de grão onde somente a maneira fundamental a) ainda atua e as outras

maneiras já exauriram as suas possibilidades de atender aos princípios fundamentais.

### Crescimento de Grão em Pastilhas de UO<sub>2</sub> Sinterizadas

Em 1973, J. B. Ainscough, B. W. Oldfield e J. O. Ware /38/ publicaram os resultados de um detalhado estudo experimental de crescimento de grão em pastilhas de UO<sub>2</sub>, com densidades iniciais entre 94 e 99% da densidade teórica e um teor total de impurezas entre 130 e 320 ppm. A faixa de temperatura investigada esteve entre 1300 e 1500 °C.

Os resultados foram interpretados nos termos da equação de Burke (equação (3), supondo que o crescimento de grão continua somente até que um tamanho de grão limite tenha sido alcançado). Observou-se que o tamanho de grão limite é dependente da temperatura, aumentando com esta.

Como se vê, estes dados mostram que o crescimento de grão em UO<sub>2</sub> apresenta as mesmas características dos metais até então estudados.

Crescimento de Grão em Ferro de Alta Pureza

Em 1974, H. Hu /39/ publicou os seus resultados experimentais de crescimento de grão em ferro 99,99% puro.

As suas conclusões foram:

- a lei empírica  $D = k.t^n$  foi obedecida em toda a faixa de temperatura estudada (550 a 850 °C), exceto para curtos períodos de recozimento em baixas temperaturas, onde o tempo requerido para recristalização completa constitui uma parte apreciável do tempo de recozimento, e para longos períodos de recozimento em altas temperaturas, onde a espessura da amostra atua limitando o crescimento de grão;
- o expoente temporal,  $n$ , aumenta com a temperatura de aproximadamente 1/4 a 550°C para 1/2 na faixa entre 550 e 850°C;
- dentro da faixa de temperatura estudada, o crescimento de grão não pôde ser representado por um único processo termicamente ativado; foi observada uma descontinuidade no gráfico taxa x 1/T a 650°C;
- os resultados destes estudos sobre a cinética do crescimento de grão são consistentes com a teoria de movimento dos contornos de grão em que o comportamento dos contornos é controlado por impurezas, particularmente em

baixas temperaturas. Não foi determinado se ocorreu mudança de fase a  $650^{\circ}\text{C}$ , onde foi observada uma descontinuidade da taxa do processo;

- a distribuição de tamanhos de grãos e de formas de grãos permaneceu praticamente invariável durante o crescimento de grão. Portanto, em uma primeira aproximação, o crescimento de grão pode ser visto como um aumento fotográfico.

Contrariamente a outros autores para vários metais, Hu observou que as distribuições de tamanhos e de formas não são normais logarítmicas.

Hu se preocupou em fazer uma análise de todas as teorias de crescimento de grão até então disponíveis, na tentativa de explicar seus resultados. A questão central, para Hu, pareceu ser a variação do parâmetro  $n$ , que deveria ser melhor compreendido com base em desenvolvimentos da teoria do movimento dos contornos de grão influenciado por impurezas.

Modelo de Morral e Ashby

Em 1974, J. E. Morral e M. F. Ashby /40/ apresentaram uma versão tridimensional do modelo de Hillert para crescimento de grão através de movimento de deslocações. Eles consideraram um conjunto de poliedros de 14 faces em quase equilíbrio e introduziram grãos de 13 e 15 faces, análogos ao par "5-7" do modelo de Hillert para duas dimensões /17/. Uma malha de linhas, a qual representava a estrutura dos grãos, foi construída pela união dos centros de todos os grãos vizinhos através dos seus contornos comuns. Estas linhas formam uma malha com deslocações onde há um par "13-15". A escalada de deslocações corresponde então ao crescimento de grão e envolve três transformações topológicas elementares: aniquilação de células, aniquilação de faces e troca de vizinhos. Morral e Ashby simplesmente estenderam a análise bidimensional de Hillert para três dimensões para obter uma lei de crescimento parabólica, contanto que a densidade de defeitos seja constante. Se esta densidade decresce durante o crescimento de grão, o coeficiente  $n$  deve se tornar maior que 2.



Modelos de Novikov e de Hunderi e Ryum

Em 1978, V. Yu. Novikov /41/ publicou talvez a primeira simulação em computador do crescimento de grão normal.

Novikov propôs o seu estudo em função dos dados experimentais de que a lei  $t^{1/2}$  não é observada na prática.

As experiências com materiais de alta pureza, onde provavelmente o efeito de impurezas não deveria existir, sugeriram a este autor que os tratamentos teóricos do crescimento de grão deveriam ser revistos.

Novikov propôs uma abordagem estatística, onde cada grão é circunvizinhado por grãos com uma distribuição de tamanhos normal logarítmica. A probabilidade de que um grão de um tamanho esteja em contato com um grão de outro tamanho é calculada. A probabilidade estatística de ocorrência de uma certa área de contato entre grãos de diferentes tamanhos também é calculada. Para realizar a simulação, Novikov considerou que os grãos têm orientações aleatórias e que a força motriz para o crescimento de grão é apenas o decréscimo da energia total do contorno de grão.

O objetivo de Novikov era encontrar a distribuição de tamanhos (a forma não foi levada em conta) após um período

de crescimento de grão, dado o número de grãos em  $t=0$ , a distribuição de tamanhos inicial e o valor de  $\mu \cdot \gamma$  (mobilidade x energia de contorno de grão).

Considerou-se que a distribuição inicial de tamanhos é a normal logarítmica. Um grão pode crescer à custa de alguns dos seus vizinhos, embora ao mesmo tempo ele possa ser consumido por outros vizinhos. Isto foi levado em conta pelo exame da variação no número de grãos em cada classe de tamanhos sucessivamente. A simulação pode, entretanto, ser usada para encontrar a alteração em  $D$ , o diâmetro médio de grão, com o tempo. Obteve-se que o expoente de crescimento de grão é  $n=2,2$ . Enfatizou-se a importância de não desprezar o tamanho de grão inicial  $D_0$ .

O tratamento de Novikov vai um pouco além do tratamento de Hillert, quando ele estabelece que a força motriz para o crescimento de grão,  $\Delta F$ , é dada por

$$\Delta F = 2 \cdot \gamma \cdot \left( \frac{1}{R_j} - \frac{1}{R_i} \right), \quad (34)$$

onde  $R_i$  e  $R_j$  são os raios de grãos adjacentes.

Ou seja, um grão maior sempre consome um grão menor. A teoria de Hillert estabelece um tamanho de grão crítico, tal que

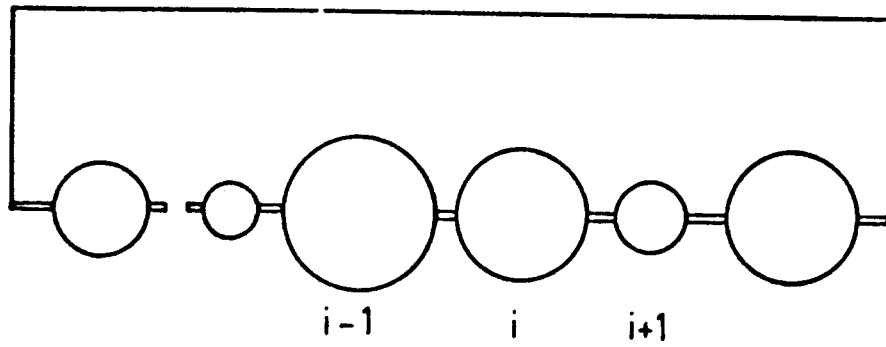
$$\Delta F = 2 \cdot \gamma \cdot \left( \frac{1}{R_{crit}} - \frac{1}{R} \right). \quad (35)$$

Novikov também obteve que a distribuição de tamanhos evolui para uma forma estacionária, independente dos parâmetros da distribuição inicial.

Portanto, a abrangência em relação às maneiras fundamentais do modelo de Novikov é a mesma da teoria LSW.

Em 1979, Novikov estendeu a sua abordagem /42/ para incluir o efeito de forças de retardamento e da textura. Observou-se que a variação da textura tem uma forte influência na cinética de crescimento de grão. A aceleração do crescimento é especialmente apreciável quando é forçada por componentes de textura minoritários.

Também em 1979, O. Hunderi, N. Ryum e H. Westengen /43/ publicaram um trabalho bastante semelhante ao de Novikov, onde o meio local foi tratado da mesma maneira. Eles propuseram um modelo linear de crescimento de bolhas. Neste modelo (Figura 8), a bolha  $i$  faz contato com um número de outras bolhas de  $i-1$  a  $i+1$ , dependendo do tamanho relativo dos grãos. As distribuições de tamanhos estacionárias obtidas apresentaram um pico mais alto que a distribuição normal logarítmica e a distribuição de Hillert. A lei de crescimento  $t^{1/2}$  foi obtida. O. Hunderi /44/ estendeu o modelo para examinar a constante de remoção em relação ao



**Figura 8** - Modelo linear de crescimento de bolhas  
(cf. /43/).

volume médio do grão,  $\theta^*$ .

Em 1981, O. Hunderi e N. Ryum /45/ estenderam o modelo para simular a estagnação do crescimento de grão devido a presença de micropartículas de uma segunda fase. O crescimento de grão foi neste trabalho simulado com um maior número de grãos e por tempos mais longos. Concluiu-se que

$$R^n - R_0^n = k.t \quad , \quad (36)$$

com  $n$  entre 2,5 e 2,75. Os autores interpretaram a cinética  $n=2$  como correspondendo ao período de relaxamento da distribuição de tamanhos para o seu estado estacionário.

Em 1982, estes autores /46/ estudaram o efeito da estagnação do crescimento de grão devido à presença de micropartículas de uma segunda fase à luz da teoria LSW-Hillert, através de resolução numérica da equação (15) modificada,

$$\frac{dR}{dt} = A_1 \left( \frac{1}{R_{crit}} - \frac{1}{R} \pm \frac{z}{a} \right) \quad , \quad (37)$$

onde  $z$  é proporcional à força atuando contra o crescimento de grão e  $a$  é uma constante adimensional. A equação da continuidade para a distribuição das frequências de tamanhos de grão também foi considerada.

Os autores sugerem que quando ocorre estagnação o raio limite varia com  $z/a$ . A forma das distribuições de

tamanhos estagnadas foram calculadas, revelando dependência com a forma da distribuição inicial.

Em 1985, G. Abbruzzese /47/ examinou as interconexões entre os modelos de Hillert e o linear de bolhas.

Modelo de Blanc, Mocellin e Carnal

Em 1979, M. Blanc e A. Mocellin /48/ publicaram um trabalho onde a descrição das estruturas policristalinas isotrópicas, como aquelas encontradas no crescimento de grão normal, é abordada de um ponto de vista probabilístico. Neste trabalho a discussão se restringiu à distribuição de formas dos grãos em seções bidimensionais, caracterizada pelo parâmetro topológico  $n$ , isto é, o número de lados ou de grãos vizinhos, o qual, sabe-se, está de alguma forma relacionado com a dimensão dos grãos.

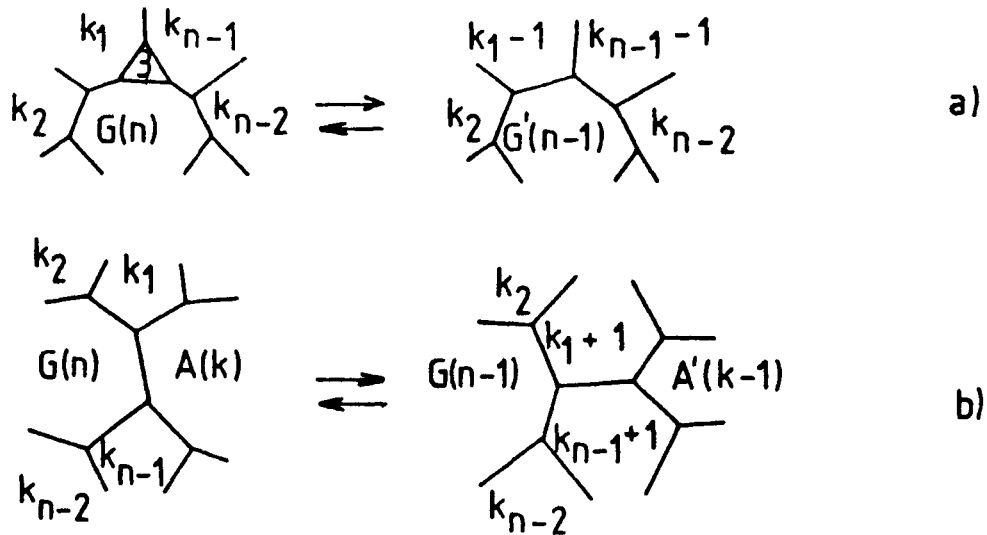
Considerando que apenas duas transformações elementares podem ocorrer (veja Figura 9):

- troca de grãos vizinhos;
- criação ou aniquilação de grãos de três lados,

concluiu-se que o número de coordenação médio  $m_n$  dos grãos vizinhos de todos os grãos de  $n$  lados está relacionado com  $n$  através da relação de Weaire /26/

$$m_n = 5 + \frac{6 + \mu_2}{n}, \quad (38)$$

onde  $\mu_2$ , o segundo momento central da distribuição dos números de coordenação dos grãos, é dado por



**Figura 9** - Variações localizadas da coordenação induzida por transformações topológicas elementares (cf. /48/):

(a) formação e aniquilação de um grão de 3 lados;

(b) troca de vizinhos.

Observação: A transformação a) é geralmente especificada como  $T_2$  e a transformação b) como  $T_1$ .



$$\mu_2 = \sum_{n=3} (n-6)^2 \cdot f_n \quad , \quad (39)$$

onde  $f_n$  é a fração de grãos com  $n$  lados.

A distribuição dos números de coordenação dos grãos foi gerada por uma simulação de Monte Carlo. Sugere-se que a "estrutura policristalina normal" pode ser vista como aquela malha de grãos mais provável de se desenvolver quando ambas as transformações elementares ocorrem ao acaso.

Como a proporção relativa das transformações elementares é a priori desconhecida, existe pelo menos um grau de liberdade neste modelo para abordar processos evolucionários, como é o caso do crescimento de grão.

Os autores mostraram um exemplo de microestrutura real ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  de alta densidade) que pôde ser descrito adequadamente por este modelo.

Este trabalho retomou as idéias não determinísticas de Louat e Kikuchi.

Em relação às maneiras fundamentais, registram-se os seguintes comentários:

- a maneira fundamental a) pode ser considerada;
- a maneira fundamental b) pode ser considerada, através de uma distribuição inicial  $f_n$ , que é escolhida a priori;

- a maneira fundamental c) aparentemente não é considerada (pelo menos explicitamente);
- dado ao caráter aleatório de ocorrência das transformações elementares, as maneiras fundamentais d) e e) são consideradas.

Ao que parece, esta foi até então a abordagem potencialmente mais completa do fenômeno da reestruturação das micropartículas. Infelizmente estes autores não tentaram simular a cinética do crescimento de grão.

Em 1981, E. Carnal e A. Mocellin /48/ apresentaram uma solução analítica para a distribuição dos números de coordenação dos grãos sob a condição de estabilidade topológica.

Nesse trabalho, os autores colocaram de maneira muito feliz a essência do problema da reestruturação das micropartículas, o qual está reproduzido a seguir:

"This brings about the more general problem of distinguishing between a "collective behaviour" of a whole grain population, which should be approached from a probabilistic point of view and with statistical arguments; and "local behaviour" at the individual grain boundary level which is governed by physical laws or equations of a deterministic nature and which have to be specified from

case to case".

O comportamento coletivo das microparticulas é necessário para atender às maneiras fundamentais b), d) e e).

Aparentemente, estes autores foram os primeiros a perceber este fato com esta clareza.

Equação de Hunderi e Ryum

Em 1980, O. Hunderi e N. Ryum /50/ fizeram uma análise mais profunda do formalismo matemático de Feltham, Hillert e Louat.

Neste trabalho foi introduzida uma expressão para o fluxo de grãos da equação da continuidade para a distribuição de frequência de tamanhos de grãos que se tornou clássica, e que procurou unir em uma única equação os modelos de Hillert e Louat

$$j = - D \cdot \frac{\partial f}{\partial R} + f \cdot v \quad , \quad (40)$$

onde

- j: fluxo de grãos no espaço tamanho de grão-tempo;
- f: distribuição de tamanhos de grãos (função do tamanho de grão R e do tempo);
- v: velocidade de movimento dos contornos de grão devido a uma força motriz F;
- D: parâmetro formalmente idêntico a um coeficiente de difusão, que depende somente da mobilidade específica dos contornos de grão.

O formalismo matemático apresentado neste trabalho mostrou que a solução da equação da continuidade oferece duas alternativas. Na primeira delas, pode-se partir de uma

expressão particular para a velocidade  $v$  dos contornos de grão e então resolver para  $f$ . Na segunda alternativa, parte-se de uma distribuição  $f$  e resolve-se para  $v$ .

Desta maneira os autores demonstraram que a equação para a velocidade  $v$  utilizada por Feltham, supondo a distribuição normal logarítmica, deveria ser dada por

$$v(\rho) = 2 \cdot \exp\left(-\frac{1}{\rho} \cdot \ln \rho\right) \quad , \quad (41)$$

onde  $\rho = R/R_{crit}$ .

Este trabalho também demonstrou uma conclusão já decorrente da presente análise dos modelos sobre crescimento de grão: os modelos de Feltham, Hillert e Louat são bastante semelhantes em sua essência, como pode ser visto na Figura 10. Estes modelos essencialmente consideram apenas a maneira fundamental a).

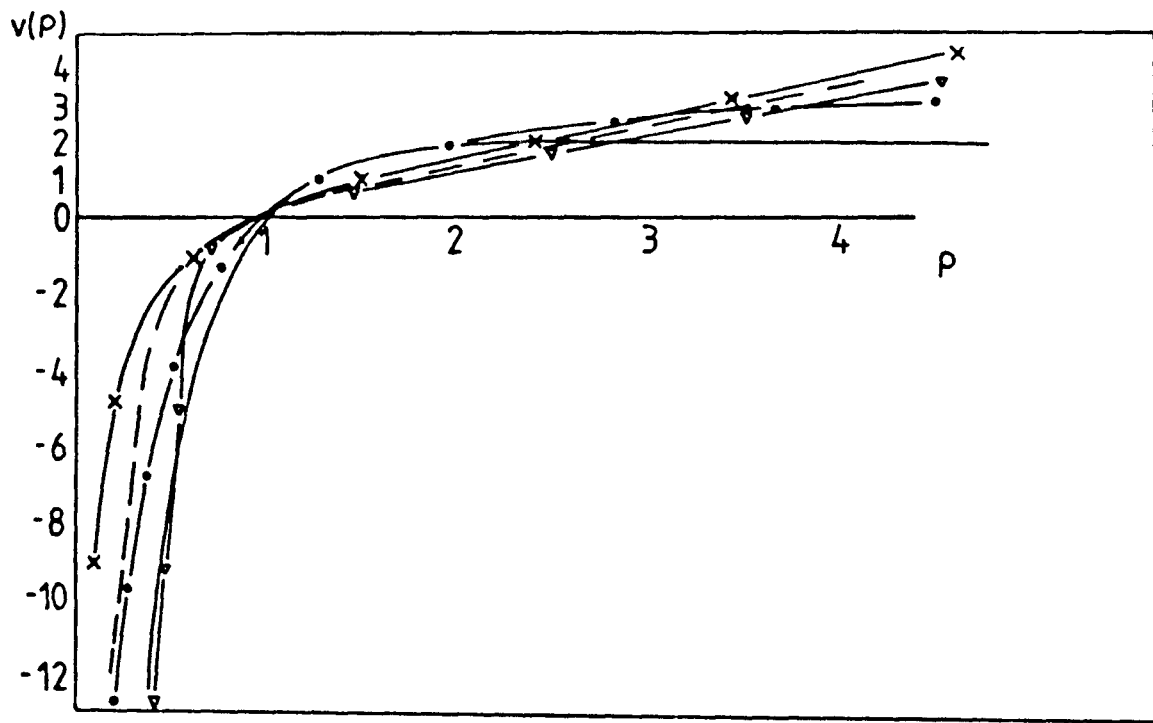


Figura 10 - Velocidade reduzida dos contornos de grão como função de  $\rho = R/R_{crit}$ . para várias funções. Distribuição de Hillert: -.-.-; distribuição normal logarítmica, com  $\sigma = 1,4$ : - - -; distribuição de Louat: -x-x-x; distribuição de Aboav: -----; distribuição de Feltham: \_\_\_\_\_ (cf. /50/).

### Modelo de Kurtz e Carpay

Em 1981, S. K. Kurtz e F. M. A. Carpay /51/ publicaram uma detalhada teoria estatística de crescimento de grão, dando ênfase na suposta distribuição normal logarítmica de tamanhos de grãos, como feito por Feltham. A novidade da teoria de Kurtz e Carpay é a divisão dos grãos em classes topológicas, cada uma com uma distribuição normal logarítmica de tamanhos de grãos. Isto é diferente das demais teorias estatísticas, que são baseadas em uma única forma geométrica que preenche o espaço e para a qual então permite-se ter distribuição de tamanhos (implicitamente é o que se supõe nas teorias de campo médio). Nesta teoria, supõe-se que formas e tamanhos variam enquanto que o requisito de preenchimento do espaço é satisfeito. Entretanto, com isto torna-se muito mais difícil de rigorosamente especificar os parâmetros de transformação (como o número de lados) de duas para três dimensões.

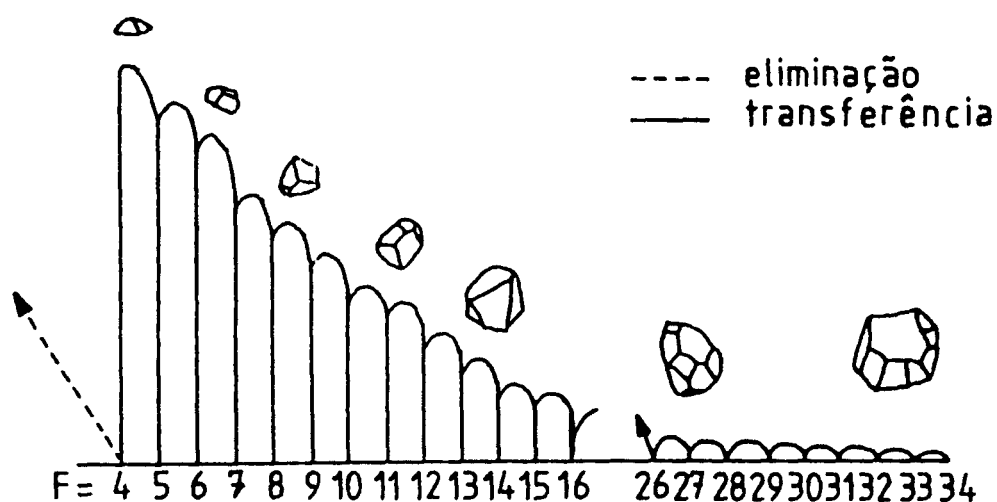
O crescimento é controlado pela taxa de perda de grãos da classe topológica mais baixa, como suposto por Rhines e Craig. Kurtz e Carpay obtiveram uma solução analítica para a cinética de crescimento de grão em cada classe, bem como a taxa de transferência entre as classes. Quando um grão se transfere entre as classes, ele perde (ou ganha) uma face, dois vértices e três arestas, isto é, uma face

triangular. Kurtz e Carpay fizeram um certo número de considerações para simplificar a solução das equações. A justificativa para algumas dessas considerações não é transparente.

Kurtz e Carpay notaram que a "chave do problema é encontrar uma relação funcional em três dimensões entre tamanho, forma e curvatura dos grãos". Entretanto, uma teoria baseada somente em parâmetros tridimensionais seria de valor limitado porque exigiria o grande esforço por seção seriada para se ter acesso experimental a estes parâmetros. Portanto, estes autores tiveram como objetivo produzir uma teoria baseada em parâmetros obtidos da seção plana bidimensional que pudessem ser transformados para três dimensões.

Usando as taxas calculadas de transferência entre as classes, Kurtz e Carpay foram capazes de explicar como o diâmetro médio dessas classes, nas quais os grãos estão encolhendo, ainda consegue aumentar de tal forma a manter o número como uma fração constante da população total (veja Figura 11). Numa sucessiva transferência entre as classes, os grãos entram em média em uma classe com diâmetros ligeiramente maiores que a média da classe. Assim, o diâmetro médio da classe pode crescer, embora individualmente todos os grãos nesta classe estejam encolhendo. A taxa de transferência





**Figura 11** - Representação esquemática da transformação de grãos entre classes topológicas em um intervalo fixo de tempo. A transferência de grãos maiores para a próxima classe topológica resulta em um crescimento contínuo no diâmetro médio nas classes com  $F < \bar{F}$ , embora todos os grãos estejam diminuindo devido à restrição da tensão superficial. As taxas de transferência são maiores nas classes mais baixas.  $F$  é o número de faces por grão,  $\bar{F}$  é a média para a amostra (cf. /51/).

aumenta para as classes topológicas mais baixas, assim compatibilizando as variações necessárias na média.

Na sua análise, Kurtz e Carpay encontraram a lei  $t^{1/2}$  para o crescimento da média do tamanho de grão da população total, bem como para a média de cada classe topológica. Eles também mostraram que o gradiente estrutural de Rhines e Craig  $(M_v.S_v/N_v)$  é uma constante da sua teoria, relacionado com a variância da distribuição de faces  $\mu_2(F)$  e a variância da distribuição de tamanhos  $\mu_2(D)$ . Uma vez que o crescimento de grão normal é estabelecido, a taxa de crescimento é uma função de  $M_v.S_v/N_v$ , onde

$$\left(\frac{M_v.S_v}{N_v}\right)^2 = \mu_2(D) + \mu_2(F). \quad (42)$$

Kurtz e Carpay fizeram considerações sobre a gênese da distribuição normal logarítmica. Como este assunto é tema específico de um capítulo desta dissertação, a análise desta parte do trabalho de Kurtz e Carpay será postergada até este capítulo.

Kurtz e Carpay confirmaram as suas previsões teóricas em experiências de crescimento de grão em ferritas de Ni-Zn /52/. As distribuições de tamanhos experimentais foram comparadas com as suas próprias previsões e as de Hillert.

Os autores concluíram que as suas distribuições se ajustavam melhor aos dados experimentais.

Em relação às maneiras fundamentais, registram-se os seguintes comentários:

- a maneira fundamental a) é considerada;
- a maneira fundamental b) não é considerada, uma vez que supõe-se que as distribuições de tamanhos são normais logarítmicas;
- a maneira fundamental c) não é considerada, uma vez que já supõe-se a existência fixa de uma série de classes topológicas;
- a maneira fundamental d) não é considerada, uma vez que supõe-se implicitamente que os grãos estão uniformemente distribuídos no espaço;
- a maneira fundamental e) não é considerada, pelas mesmas razões da maneira fundamental b).

Como se vê, o modelo de Kurtz e Carpay essencialmente não traz nada de novo em relação aos modelos de Burke, Feltham e Hillert. Porém, ele trouxe uma nova idéia quanto à distribuição de formas e tamanhos dos grãos. Eles supuseram a existência a priori de classes topológicas e que cada uma dessas classes permite a existência de uma distribuição de tamanhos. Ou seja, distribuição de formas e distribuição de tamanhos atuam de forma independente entre si. Ora, este

conceito é essencialmente diferente daquele que existia até então. Supunha-se a existência de uma única forma geométrica e, a partir desta, permitia-se uma distribuição de tamanhos. No conceito de Kurtz e Carpay, como se verá adiante, é possível minimizar a energia interfacial de uma maneira mais efetiva e pode-se atender às maneiras fundamentais b), c) e e) simultaneamente. A essência desta idéia foi empregada na elaboração do modelo de reestruturação de micropartículas da presente tese.

Efeito do Grau de Deformação a Frio sobre a  
Distribuição de Volume dos Grãos e sobre a Taxa de  
Crescimento de Grão em Alumínio Recristalizado

Em 1982, F. N. Rhines e B. R. Patterson /53/ publicaram os resultados dos seus estudos sobre crescimento de grão em alumínio 99,998% puro.

A distribuição de volume de grão foi determinada através de separação e pesagem de grãos individuais. Os autores observaram que esta distribuição é a normal logarítmica. O desvio padrão desta distribuição, conforme as observações destes autores, permaneceu constante durante o crescimento de grão estacionário.

Também foi observado que a taxa de crescimento de grão é maior para maiores valores do desvio padrão da distribuição de volume. Este diminui com o aumento do grau de deformação a frio.

Rhines e Patterson observaram ainda que as distribuições do número de faces por grão e de arestas por face são também normais logarítmicas e são proporcionais à distribuição de volume de grão. Assim, concluíram que o número relativo de faces de três lados aumenta com o desvio padrão, o que explica o aumento observado na taxa de crescimento de grão.

Ao que consta ao autor desta tese, este foi o primeiro trabalho onde foi verificado que amostras de um mesmo material podem apresentar taxas de crescimento de grão diferentes.

Modelo de Rivier e Lissowski

Em 1982, N. Rivier e A. Lissowski /54/ demonstraram que a relação observada por F. T. Lewis (em 1928), de que a área média em seção plana de grãos com  $n$  lados é proporcional a  $(n-2)$ , é consequência da maximização da arbitrariedade da distribuição celular.

Assim, em agregados policristalinos, onde esta lei não é válida (conforme Aboav e Langdon /24/, o diâmetro médio dos grãos com  $n$  lados é proporcional a  $(n-2)$ ), alguma outra restrição física deve operar.

No conceito de Rivier e Lissowski, a arbitrariedade está relacionada com a configuração da distribuição de células, dada por

$$H = - \sum p_n \cdot \ln p_n \quad , \quad (43)$$

onde  $p_n$  é a probabilidade de se encontrar um grão com  $n$  lados. Ou seja, a arbitrariedade é a entropia do sistema.

A maximização da entropia será alcançada quando o sistema atingir a configuração mais provável.

As restrições adotadas por estes autores foram:

$$\sum p_n = 1 \quad (44)$$

$$\sum A_n \cdot p_n = A_0 \quad (45)$$

onde  $A_0$  é a área total e

$$\sum (6-n) \cdot p_n = 0 \quad (46)$$

é uma restrição topológica consequente do teorema de Euler.

Os autores demonstraram que

$$A_n = a \cdot (b+n) \quad , \quad (47)$$

onde  $a$  e  $b$  são constantes.

Em relação às maneiras fundamentais, este trabalho considera explicitamente a maneira fundamental e).

Este trabalho utilizou métodos da mecânica estatística no estudo do comportamento das micropartículas, utilização esta inaugurada por Kikuchi em 1956 /10/.

Em 1985, N. Rivier /55/ publicou um detalhado estudo teórico dos fundamentos dessas idéias.

Em particular, para agregados de grãos, o problema estatístico foi colocado da seguinte maneira: dadas as variáveis aleatórias caracterizando o estado estrutural de um grão, que são a sua área  $i$  ( $i \geq b$ ), o seu perímetro



$\pi$  ( $\pi \geq c$ ) e o número de lados  $n$  ( $n \geq a$ ), encontre a distribuição mais provável  $p(n, i, \pi)$ , maximizando a entropia

$$S = - \sum p(n, i, \pi) \cdot \ln p(n, i, \pi) \quad (48)$$

sujeita às restrições

$$\sum p(n, i, \pi) \cdot i = A_0/F \text{ (preenchimento do espaço)} \quad (49)$$

$$\sum p(n, i, \pi) \cdot n = 6 \text{ (topologia)} \quad (50)$$

$$\sum p(n, i, \pi) \cdot \pi = E/F \text{ (energia)} \quad (51)$$

e à correlação

$$\sum_{i, \pi} p(n, i, \pi) (1 - \eta) \cdot i + \eta \cdot \pi - B_n = 0, \quad (52)$$

onde  $F$  é o número de células e  $B_n$  está relacionado com o segundo momento da distribuição.

As somatórias são feitas, quando não indicadas, sobre  $n, i, \pi$ .  $E$  é a energia média,  $A_0$  é a área total e  $F$  é o número de grãos.  $\eta$  ( $0 \leq \eta \leq 1$ ) é um parâmetro de sintonização da correlação

$$\eta = 0, \text{ lei de Lewis } (\bar{B}_n = \bar{A}_n)$$

$$\eta = 1, \text{ lei do perímetro } (\bar{B}_n = \bar{R}_n)$$

( $\bar{R}_n$  é o raio médio da célula com  $n$  lados).

Rivier demonstrou que a distribuição de probabilidade, maximizando a entropia é

$$p(n, i, \pi) = \exp[ - \lambda_1 \cdot i - \lambda_2 \cdot n - \lambda_3 \cdot \pi ] \cdot \exp\{ - \lambda_4(n) [ (1 - \eta) \cdot i + n \cdot \pi - B_n ] \} / Z' , \quad (53)$$

onde os  $\lambda$  são os multiplicadores de Lagrange e  $Z'$  é a constante de normalização.

Em relação às maneiras fundamentais, esta abordagem de Rivier considera explicitamente a maneira fundamental e). Se  $\lambda_3 < 0$ , a maneira fundamental b) também é considerada.

A consideração feita por estes autores, visando a maximização da entropia e conjugando as maneiras fundamentais b) e e) foi adotada na elaboração do modelo de reestruturação das micropartículas da presente tese.

Modelo GASS

O modelo GASS /56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66/, publicado a partir de 1983 por G. S. Grest, M. P. Anderson, P. S.

Sahni e D. J. Srolovitz, incorpora a complexidade da topologia de contornos de grão através de mapeamento da microestrutura em uma malha discreta, como mostrado abaixo:

```

2 2 2 4 4 4 4 4 4 4 9 9 9 9 9 9
 2 2 4 4 4 4 4 4 4 4 9 9 9 9 9 9
2 2 4 4 4 4 4 4 4 4 9 9 9 9 9 9
 5 4 4 4 4 4 4 4 4 4 9 9 9 9 9 9
 5 5 4 4 4 4 4 4 4 4 9 9 9 9 9 9
  5 4 4 4 4 4 4 4 4 9 9 9 3 3 3
  5 4 4 4 4 4 4 4 4 6 6 6 3 3 3
  5 4 4 4 4 4 4 4 4 6 6 6 3 3 3
  5 8 8 8 8 8 8 8 4 6 6 6 6 3 3 3
    8 8 8 8 8 8 8 8 6 6 6 6 6 3 3 3
    8 8 8 8 8 8 8 8 6 6 6 6 6 6 3 3
    8 8 8 8 8 8 8 8 6 6 6 6 6 6 7 7
    8 8 8 8 8 8 8 8 8 6 6 6 6 6 7 7
    8 8 8 8 8 8 8 8 8 6 6 6 6 7 7 7
    8 8 8 8 8 8 8 8 8 6 6 6 7 7 7
      8 8 8 8 8 8 8 1 1 1 1 7 7 7

```

A cada posição da malha é atribuído um número entre 1 e Q, correspondendo à orientação do grão no qual ela está incluído. Na modelação de crescimento de grão, um número suficientemente grande de orientações (Q) é escolhido de forma que grãos de mesma orientação se encontrem com pouca frequência.

Entretanto, os autores também consideraram valores pequenos de Q para estudar o efeito de encontros de grãos de mesma

orientação na cinética do crescimento de grão, bem como para determinar em que ponto a cinética torna-se independente de  $Q$ .

Nesse modelo, um segmento de contorno de grão é definido como a região entre duas posições da malha de orientações diferentes. A energia de contorno de grão é definida pela interação entre posições vizinhas da malha. O hamiltoniano que descreve essa interação é

$$H = - J \cdot \sum_{nn} (\delta_{S_i S_j} - 1) \quad , \quad (54)$$

onde  $S_i$  é uma das  $Q$  orientações no sítio  $i$  ( $1 \leq S_i \leq Q$ ) e  $\delta_{S_i S_j}$  é o delta de Kronecker. A soma é feita por todas as posições mais próximas vizinhas. Assim, pares vizinhos mais próximos contribuem  $J$  para a energia do sistema quando eles são iguais. Na primeira abordagem do modelo GASS, a energia dos contornos de grão foi considerada isotrópica. Em outro trabalho, a anisotropia da energia dos contornos de grão foi considerada /62/, mas para efeito de compreensão dos fundamentos do modelo, basta analisar somente o caso da energia de contornos de grão isotrópica.

A cinética do movimento dos contornos de grão é simulada empregando a técnica de Monte Carlo. No método padronizado de Monte Carlo, uma posição da malha é escolhida ao acaso e uma nova orientação é também escolhida

ao acaso entre uma das  $(Q-1)$  orientações possíveis. A probabilidade de transição,  $W$ , é então dada por

$$W = \begin{cases} \exp(-\Delta G/kT) & \Delta G > 0 \\ 1 & \Delta G < 0 \end{cases} \quad (55)$$

onde  $\Delta G$  é a variação da energia causada pela mudança de orientação,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. Transições bem sucedidas nos contornos de grão para orientações dos grãos vizinhos mais próximos correspondem a migração do contorno. Um segmento de contorno, portanto, se move com uma velocidade relacionada com a diferença de potencial químico local,  $\Delta G$ , dado por

$$v_1 = C.(1 - \exp(-\Delta G_1/kT)). \quad (56)$$

O fator  $C$  constitui a mobilidade do contorno e reflete a simetria da malha mapeada.

Na abordagem do modelo GASS das referências /59/ e /60/, o sistema é iniciado a uma temperatura bem acima da temperatura de fusão ou desordem,  $T_m$ , e rapidamente temperado para  $T \ll T_m$ . Para reduzir efeitos de tamanho, sistemas muito grandes (40.000 posições de rede) foram considerados. A unidade de tempo é definida como 1 passo de Monte Carlo por posição de malha, o que corresponde a  $N$  tentativas de reorientação, onde  $N$  é o número de posições

de malha no sistema.

Para  $T \approx 0$ , o modelo GASS fornece os seguintes resultados:

- dependência de  $n$  (equação (1)) com a temperatura, veja Figura 12;
- dependência de  $n$  (equação (1)) com  $Q$  (número de orientações cristalográficas), veja Figura 13.

Os autores observaram que  $n < 1/2$  está de acordo com os dados experimentais. Comentaram que isso revela que  $n < 1/2$  não deve ser atribuído a impurezas, micropartículas de outras fases ou orientações cristalográficas preferenciais, como é feito, uma vez que nenhum desses fatores esteve presente na sua simulação. Os autores comentam que, porque a maioria dos tratamentos teóricos de crescimento de grão reduzem o problema da cinética ao estudo da evolução de um grão individual em um campo médio ou por métodos topológicos estatísticos, não é surpresa que eles produzem valores de  $n$  para a equação (1) apropriados para o encolhimento de um grão único embebido em uma matriz infinita. Os resultados do modelo GASS indicam que tais simplificações podem não ser apropriadas para o tratamento de uma malha de grãos complexa e topologicamente conexa (tanto no caso estático quanto dinâmico).

O modelo GASS fornece ainda os seguintes resultados:

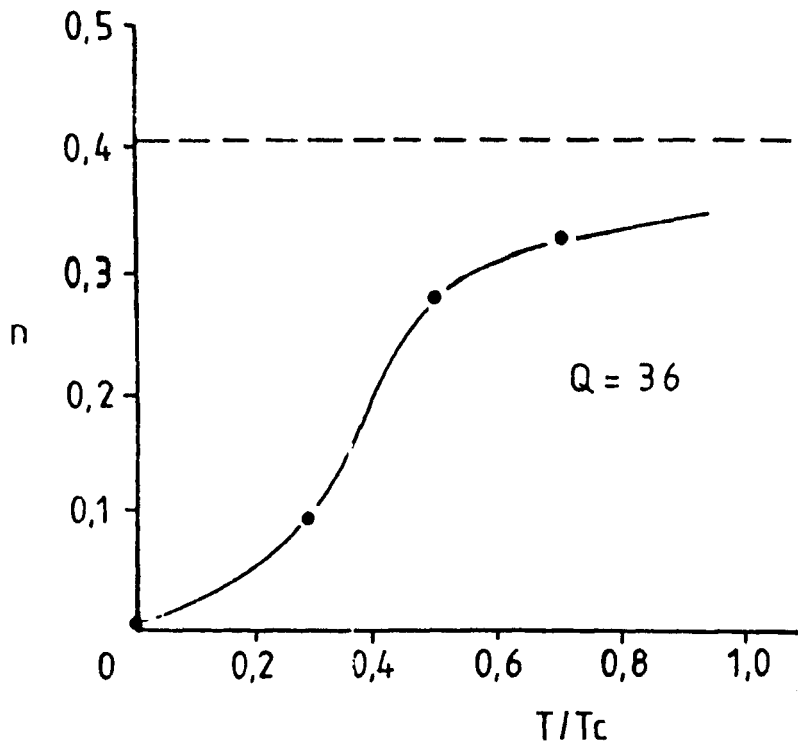


Figura 12 - Dependência com a temperatura do expoente efetivo de crescimento de grão conforme o modelo GASS ( $T_c$  é a temperatura de desordem ou de fusão).

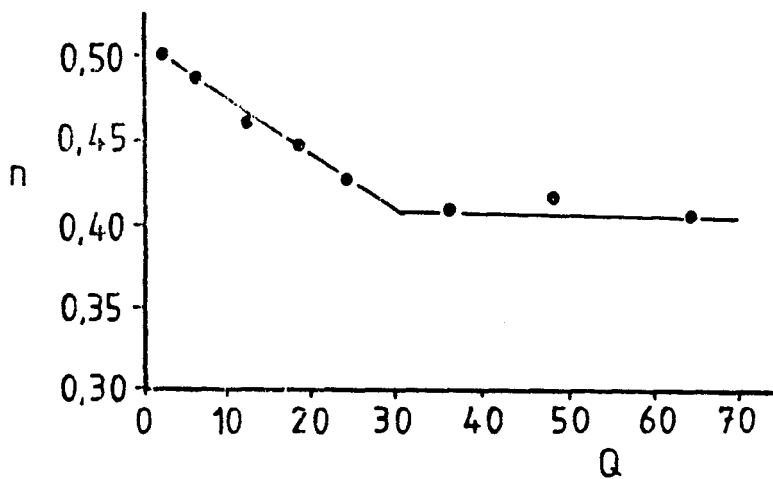


Figura 13 - Dependência com  $Q$  do expoente efetivo de crescimento de grão conforme o modelo GASS.

- a forma da distribuição de tamanhos tende a ser constante  
(independente do tempo);

- A comparação dessa distribuição de tamanhos com as de  
Feltham (normal logarítmica), Hillert e Louat, fornece que  
(veja Figura 14):

- 1) a distribuição normal logarítmica tem uma dispersão muito  
grande;
- 2) a distribuição de Hillert tem um pico muito alto;
- 3) a distribuição de Louat tem um pico muito baixo.

A consequência do modelo GASS é que em média grãos grandes  
crescem e grãos pequenos diminuem. Mas ocorrem muitas  
exceções a essa regra. A taxa de crescimento real de um grão  
individual depende do meio local e não simplesmente do raio  
do grão.

Os autores sugerem que /60/:

"...the nature of grain growth lies  
somewhere between the concepts of  
curvature directed motion and random  
walk. A combined approach is further  
suggested by the shape of the grain  
size distribution function."



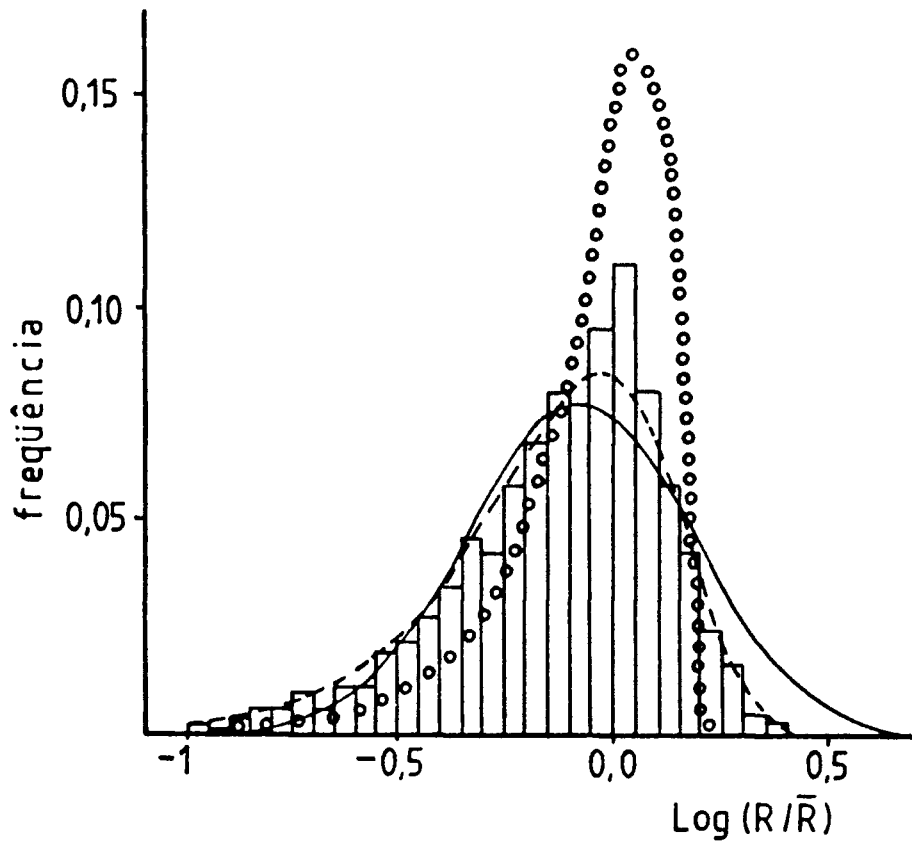


Figura 14 - Distribuição de tamanhos de grãos do modelo GASS (histograma) comparado com três distribuições teóricas: normal logarítmica (sólida), Hillert (círculos) e Louat (tracejada).

Estes autores tem aplicado este modelo em diversas situações, tais como:

- crescimento de grão em filmes /66/;
- recristalização /67/;
- crescimento de grão anormal /63/;
- crescimento de grão com energia de contorno de grão anisotrópica /62/;
- influência de micropartículas de uma segunda fase no crescimento de grão /61/;
- crescimento de grão em três dimensões /64/.

Em relação às maneiras fundamentais, registram-se os seguintes comentários:

- a maneira fundamental a) é considerada;
- as maneiras fundamentais b), c), d) e e) são implicitamente consideradas.

Aparentemente, a abordagem do modelo GASS emprega diretamente os dois princípios fundamentais. A tendência à eliminação dos gradientes de concentração da energia interfacial, o qual, será mostrado adiante, é pura decorrência do acaso no arranjo espacial das micropartículas, foi colocado neste modelo através do acaso da localização espacial da ocorrência de uma mudança de orientação cristalográfica. Esta transição tem sucesso se há

redução da energia interfacial. Caso contrário ela não terá sucesso. Ou seja, neste modelo, os dois princípios fundamentais atuam concomitantemente, mas de uma maneira hierárquica, cabendo ao primeiro princípio fundamental a decisão final. Esta colocação hierarquizada na atuação dos princípios fundamentais pode não ser uma abordagem pura do problema. Mas o modelo GASS, na visão do autor desta tese, é o modelo mais completo até hoje elaborado sobre o fenômeno de crescimento de grão. Foi o único modelo que procurou trabalhar apenas com princípios fundamentais.

Um modelo bastante similar também foi apresentado em 1985 por N. Hatta, S. Kikuchi, S. Yabushita e J. Kokado /68/.

Modelo de Weaire e Kermode

Em 1983, D. Weaire e J. P. Kermode /69,70,71/ realizaram simulações em computador sobre a evolução da estrutura de espuma de sabão bidimensional. Uma estrutura inicial é simulada no computador (uma estrutura ordenada de hexágonos de células iguais, perturbada pela introdução de mudanças progressivas na área de célula, escolhida ao acaso para cada célula). Continua-se com este processo até que uma célula fique prestes a desaparecer, quando eventos de troca de vizinhos são aplicados para introduzir mais desordem topológica.

Na simulação, cada meio local é relaxado de cada vez, com áreas de células fixas, na direção de configurações de equilíbrio que satisfaçam: (1) todos os ângulos de vértices iguais a  $120^\circ$ ; (2) raio de curvatura,  $r$ , de cada lado é tal que

$$\Delta p = 2 \gamma / r \quad , \quad (57)$$

onde  $\Delta p$  é a diferença de pressão entre duas células adjacentes e  $\gamma$  é a tensão superficial.

Se as condições acima são satisfeitas e o gás é tratado como incompressível, a lei de von Neumann

$$\frac{dA}{dt} = \frac{M \cdot \pi}{3} \cdot (n-6), \quad (58)$$

onde  $M$  é a mobilidade, resulta se for considerado que a taxa de difusão através de cada lado é proporcional ao comprimento deste lado e à diferença de pressão através dele. Os autores escolheram como variáveis locais para relaxar em cada passo a posição de um vértice (duas coordenadas) e a pressão das três células vizinhas. Após o relaxamento, pequenos incrementos de área são transferidos entre células para simular o comportamento de crescimento, de acordo com a lei de von Neumann. O relaxamento é então repetido, bem como todos estes eventos. De tempos em tempos o programa faz as transformações topológicas elementares de troca de vizinhos e desaparecimento de células.

Em /70/, com uma estrutura hexagonal perturbada como ponto de partida, os resultados são consistentes com os resultados experimentais de Aboav /27/, com  $\mu_2$  linearmente dependente de  $t$  e  $D$ , e  $f_n$  e  $m_n$  muito similares na forma da distribuição encontrada experimentalmente.

Para um ponto de partida como a construção de Voronoi com tempos mais longos /71/ os mesmos resultados se aplicam, indicando que a configuração inicial é esquecida após um período de tempo inicial.  $f_A$  (a distribuição de áreas de células) evolui em direção a uma distribuição a qual tem

aproximadamente a seguinte forma:

$$f_A = \frac{1}{A} \exp\left(-\frac{A}{A}\right) \quad (59)$$

A lei de Lewis (vide página 100) é válida para as células maiores da simulação, mas não para as menores.

Em relação às maneiras fundamentais, a simulação destes autores consideram as maneiras a), c) e d). A maneira fundamental c) decorre da consideração de que todos os ângulos de vértices são de  $120^\circ$  e de que a diferença de pressão entre duas células é  $\Delta p = 2\gamma/r$ .

A maneira fundamental a) decorre da transformação topológica de eliminação de células. A maneira fundamental d) é considerada através da transformação topológica de troca de vizinhos, a qual tende a distribuir os grãos uniformemente no espaço.

Também em 1983, Weaire e Kermode /68/ analisaram as conclusões de Smith /6/ sobre a evolução de espuma de sabão bidimensional, as quais foram baseadas em dados experimentais que foram posteriormente analisados por Aboav /27/. Aboav obteve resultados inconsistentes com os de Smith e não encontrou uma distribuição de células uniformes nas amostras analisadas. Estes autores concluíram que se este fato for aceito, a evolução assintótica de um sistema

bidimensional de bolhas de sabão (e qualquer outro sistema físico governado por princípios análogos) deve ser radicalmente diferente do que geralmente é aceito.

Este modelo não leva em conta a maneira fundamental e), razão a nosso ver pela qual os autores concluíram que a distribuição deve tender a ser "fractal" (veja Figura 15

/72/)

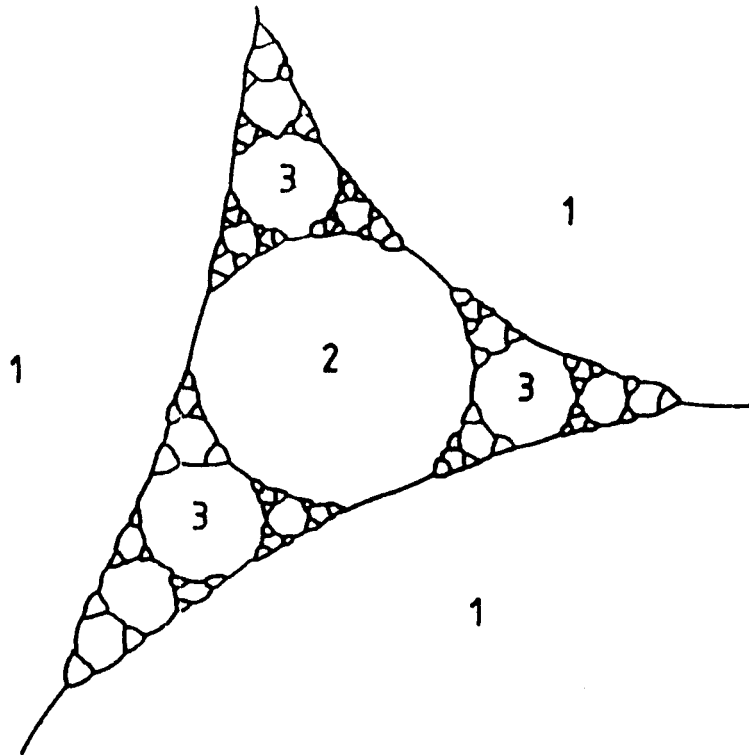


Figura 15 - Ilustração de uma estrutura "fractal" para um sistema de bolhas de sabão (cf. /72/).



### Revelações Provocadas por Surpresas na Estereologia

Em 1984, R. T. DeHoff /73/ apresentou uma coletânea de resultados surpreendentes revelados pela estereologia. Estes resultados se incluem nas áreas de recristalização, crescimento de grão, propriedades mecânicas, sinterização e austenitização de aços esferoidizados.

Em particular, sobre o crescimento de grão, foi apresentado o resultado descrito a seguir.

A taxa de crescimento de grão é usualmente descrita em termos da taxa temporal de variação do "diâmetro de grão", o qual é calculado a partir do intercepto médio sob a consideração de que os grãos são esferas de tamanho uniforme. Várias teorias da cinética do crescimento de grão procuram relacionar esta taxa com a taxa de migração do contorno de grão, como é determinado em experiências básicas com bicristais. A taxa de variação do diâmetro médio de grão é considerada como simplesmente relacionada com a velocidade média local dos contornos de grão na estrutura.

Em uma estrutura de grão bidimensional, por exemplo, em uma amostra em forma de chapa, é possível observar o movimento dos contornos de grão diretamente durante o crescimento de grão. Uma relação estereológica simples permite a avaliação da velocidade real da interface,  $v_L$ , em uma estrutura como

esta, a qual é dada por

$$v_L = \frac{v \cdot dl}{dt} = \frac{1}{L_A} \frac{dA_A}{dt}, \quad (60)$$

onde  $L_A$  é o comprimento total de contornos de grão por unidade de área e  $A_A$  é a fração de área varrida por contornos de grão em movimento. Então, em um sistema como este, é possível realizar um acesso direto à validade da consideração geométrica das bases das teorias que relacionam o crescimento de grão com observações de contornos de grão.

DeHoff fez observações em espuma de sabão bidimensional.

Enquanto a estrutura evoluía, várias fotografias foram feitas. O comprimento total dos contornos,  $L_A$ , foi medido através da contagem de interceptos e o intercepto médio foi calculado a partir deste valor. O diâmetro médio de grão,  $D$ , foi calculado a partir do valor do intercepto médio, considerando o modelo de grãos uniformes e circulares. Então, pares sequenciais de fotografias foram cuidadosamente superpostos e as áreas varridas pelos segmentos de contornos em movimento foram coloridas. A fração de área varrida,  $A_A$ , durante cada intervalo de tempo foi então determinada pela aplicação da técnica de contagem de pontos nestas áreas coloridas.

Os resultados surpreendentes destas experiências estão

mostrados nas Figuras 16 e 17. A Figura 16 compara a velocidade média real da interface calculada a partir da equação (60) com a taxa de variação do diâmetro médio de grão. Claramente, essas duas grandezas não são proporcionais entre si. Elas não são sequer qualitativamente similares.  $d\bar{D}/dt$  diminui com o tempo, enquanto que  $v_L$  permanece essencialmente constante ou até aumenta ligeiramente com o tempo. A Figura 17 demonstra que a fração de área varrida é essencialmente proporcional ao número de grãos aniquilados.

Estas observações sugerem que  $d\bar{D}/dt$  é uma medida enganosa para a velocidade média real da interface no processo de crescimento de micropartículas. A observação de que esta quantidade não decresce com o tempo, como é comumente inferido das medidas de  $d\bar{D}/dt$ , sugeriu a DeHoff que um novo ponto de vista para o processo é necessário.

Este trabalho de DeHoff é uma clara constatação de erros conceituais residentes em diversas teorias sobre crescimento de grão. Este é um ponto que até o presente momento foi evitado discutir nesta tese. Ao lado da abrangência insuficiente em relação às maneiras fundamentais, estes erros conceituais sobre o real significado do tamanho de grão tem sido outra causa do insucesso das teorias de crescimento de grão.

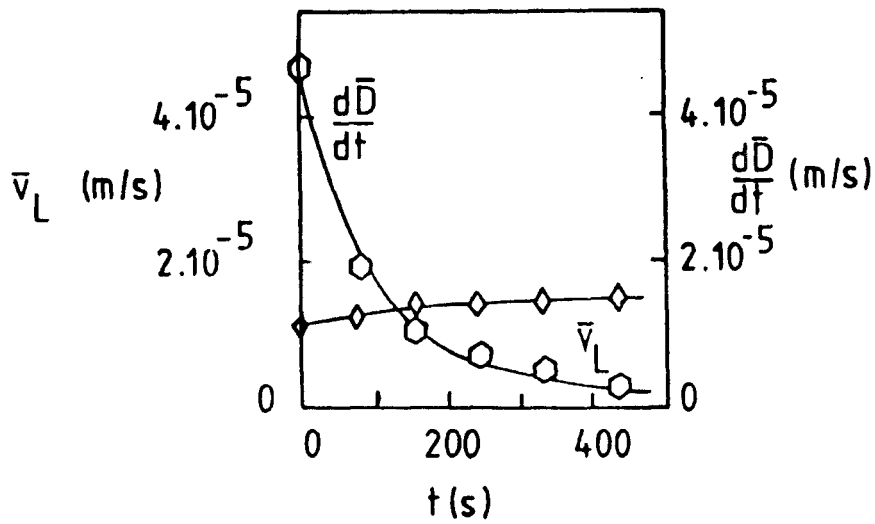


Figura 16 - Comparação da taxa verdadeira de migração do contorno com a taxa de variação do "diâmetro" da célula média (cf. /73/).

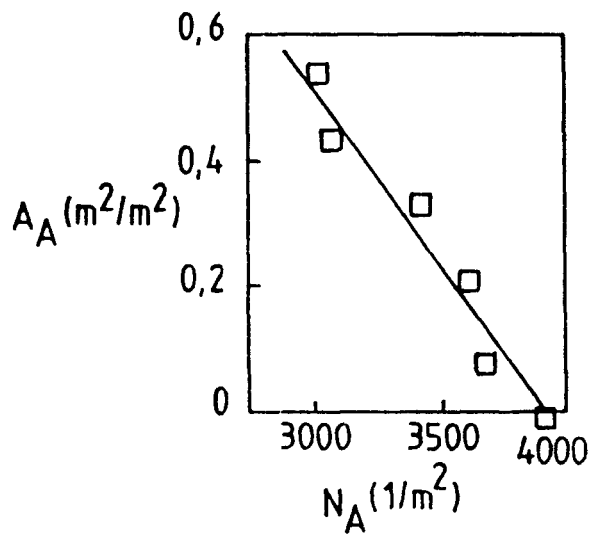


Figura 17 - Variação da fração de área varrida por contornos em movimento com o número de células remanescentes durante o crescimento das células (cf. /73/).

Esses erros foram insistentemente apontados por Rhines /34,74/, que deixava claro que os teóricos e experimentais deveriam lidar com as mesmas grandezas. Por exemplo, o intercepto médio está relacionado exatamente com a relação superfície/volume dos grãos e não com o diâmetro dos grãos.

Modelo de Voorhees e Glicksman

Em 1984, P. W. Voorhees e M. E. Glicksman /75,76/ apresentaram os resultados do seu modelo que proporciona uma solução numérica para o problema da difusão multiparticular.

Simula-se a distribuição espacial das micropartículas individuais.

Esta teoria fornece uma descrição das interações intermicroparticulares por difusão que ocorrem durante o amadurecimento. Além disso, uma vez que a teoria foi desenvolvida de forma que permite o cálculo das taxas de crescimento de um grande número de micropartículas, também é possível determinar a influência das interações intermicroparticulares por difusão sobre o comportamento coletivo de um sistema de micropartículas em amadurecimento.

As micropartículas individuais não estão meramente liberando ou absorvendo átomos para ou de um meio contínuo infinito, como a teoria LSW considera, mas elas estão interagindo entre si por meio dos seus campos de difusão. Como consequência, a taxa de crescimento de uma micropartícula é função do seu meio.

Os resultados destes estudos revelaram que:

- esta análise da difusão é consistente com a teoria LSW para fração volumétrica zero. Em frações volumétricas maiores, análises baseadas em duas micropartículas indicam um aumento nas taxas de crescimento das mesmas;
- as taxas de crescimento das micropartículas pequenas não são afetadas marcadamente pelas interações por difusão. As micropartículas pequenas ( $0 < R < 0,1\bar{R}$ ) devem crescer a taxas próximas daquelas previstas pela teoria LSW, mesmo em frações volumétricas maiores. Para frações volumétricas grandes, as taxas de crescimento para micropartículas de raios próximos do raio médio podem ser entre 100 a 200 % maiores que aquelas previstas pela teoria LSW;
- distribuições iniciais que são mais estreitas que a distribuição do estado estacionário em uma dada fração volumétrica evoluem mais rápido em direção ao estado estacionário que as distribuições que são menos estreitas;
- o cubo do tamanho da micropartícula média pode exibir uma não linearidade com o tempo durante o regime não estacionário. Em alguns casos, o cubo do tamanho médio das micropartículas pode até ser não monotônico com o tempo;
- as distribuições estacionárias são determinadas pela interação isotrópica média de uma dada classe de tamanhos de micropartículas com todas as outras micropartículas no

sistema;

- as distribuições estacionárias são função da fração volumétrica. O aumento da fração volumétrica torna as distribuições mais largas e mais simétricas que a teoria LSW.

Em relação às maneiras fundamentais, este trabalho potencialmente possibilita a consideração da maneira fundamental d).

Em 1986, Y. Enomoto, M. Tokuyama e K. Kawasaki /77/ investigaram o efeito de uma fração volumétrica finita de micropartículas com base numa teoria estatística desenvolvida por estes autores e que leva em conta o crescimento competitivo e "colisões macias" das micropartículas. Estas colisões originam-se em efeitos cumulativos da interação de longa duração através do campo de difusão das micropartículas. Os resultados obtidos estão em acordo com aqueles de Voorhees e Glicksman.



Modelo de DeHoff

Em 1984, R. T. DeHoff /78/ apresentou um trabalho teórico onde as previsões das teorias até então existentes sobre o crescimento das micropartículas, controlado por reações que ocorrem nas suas superfícies, foram generalizadas para micropartículas de forma arbitrária.

Como parâmetros, DeHoff utilizou-se do volume total das micropartículas,  $V$ , da superfície total,  $S$ , e da integral de curvatura média para todo o sistema das micropartículas,  $M$ .

Obteve-se que

$$\frac{2.M_0^2}{\Omega_0.S_0} = \frac{\bar{H}_{S_0} - \bar{H}_{\Omega_0}}{\bar{H}_{S_0} - \bar{H}_{M_0}}, \quad (61)$$

onde (o subscrito  $0$  indica  $t=0$ ):

$$H_S = M/S; \quad (62)$$

$\bar{H}_{\Omega} = \iint H.d\Omega / \iint d\Omega$  ( $\bar{H}_{\Omega}$  é a curvatura média local e  $\Omega$  é a imagem esférica);

$$\bar{H}_M = \iint H.dM / \iint dM. \quad (63)$$

Este resultado mostra que o quadrado da dimensão linear do sistema varia linearmente com o tempo, ou seja, a lei  $t^{1/2}$ .

O autor comenta que "infelizmente, no atual estágio de desenvolvimento,  $H_M$  e  $H_{\Omega}$  não são acessíveis por meio das

técnicas estereológicas ordinárias".

Em relação às maneiras fundamentais, este modelo de DeHoff só considera a maneira fundamental a). Como parece indicar este trabalho, a lei  $t^{1/2}$  resulta essencialmente da consideração da maneira fundamental a) e da consideração de que a taxa de reação na interface das micropartículas controla a cinética da reação. Todos os modelos que explicita ou implicitamente fizeram estas considerações resultaram na lei  $t^{1/2}$ , independente de outras considerações complementares que não envolveram as outras maneiras fundamentais.

Modelo de Ceppi e Nasello

Em 1984, E. A. Ceppi e O. B. Nasello /79/ publicaram uma simulação de crescimento de grão em computador onde as coordenadas de uma malha de contornos de grãos bidimensionais são especificadas. A velocidade da normal ao contorno é considerada proporcional à curvatura do contorno (como no modelo de Burke). A evolução temporal da malha pode então ser acompanhada, rastreando o movimento de cada contorno.

Para uma amostra policristalina, Ceppi e Nasello definiram duas funções da coordenada  $x$ :

$$f_n(x) = \begin{cases} 1 & \text{se } x \text{ pertence ao cristal "n"} \\ 0 & \text{se } x \text{ não pertence ao cristal "n"} \end{cases} \quad (64)$$

$$n = 1, \dots, N$$

$$F_n(x) = \int_{C(x,a)} f_n(x) \cdot d^2x \quad (65)$$

Para  $F_n(x)$ , a área da integração  $C(x,a)$  é um círculo de raio "a" centrado em  $x$ .

Ceppi e Nasello mostraram que a curva implicitamente definida por  $F_n(x) = F_m(x)$  e que corresponde à nova posição do elemento, é equivalente ao avanço do contorno, como obtido a partir da equação para a velocidade da normal ao contorno de grão, onde  $k$  é a curvatura e  $c$  uma constante

dependente da energia do contorno de grão e da mobilidade para um intervalo de tempo  $t=a/6c$  (com  $a \ll 1/k$ ).

Eles encontraram que um grão isolado colapsa de acordo com a lei  $t^{1/2}$  e que o grão de tamanho médio  $R$  em um policristal também cresce com a lei  $t^{1/2}$ , após um período transiente, independente da morfologia inicial.

Não ficou claro como estes autores trataram a necessidade de algumas transformações topológicas durante a evolução do processo.

Em relação às maneiras fundamentais, aparentemente apenas a maneira fundamental a) é abordada. Sendo assim, este modelo teria a mesma abrangência dos modelos de Burke, Feltham, Kurtz e Carpay e outros.

Modelo de Weaire e Rivier

Em 1984, D. Weaire e N. Rivier /72/ apresentaram uma completa revisão sobre o estudo das estruturas celulares em duas dimensões e suas aplicações em vários campos da ciência, tais como metalurgia, cerâmica, geologia e biologia.

Em particular, ênfase foi dada ao componente aleatório que essas estruturas apresentam.

Foi mostrado que a lei de Lewis (vide página 100) resulta:

- das restrições topológicas e geométricas às quais as estruturas celulares estão sujeitas (teorema de Euler, probabilidades normalizadas, preenchimento do espaço);
- das considerações das transformações topológicas elementares (troca de vizinho e eliminação/criação de células);
- da consideração da entropia do conjunto de células dada

por

$$S = - \sum p_n \cdot \ln p_n \quad , \quad (66)$$

onde  $p_n$  é a probabilidade de ocorrência de uma célula com  $n$  lados,

- da maximização dessa entropia, de acordo com os conceitos e

métodos da mecânica estatística.

A transformação topológica elementar  $T_2$  (eliminação ou criação de células, vide Figura 8) está claramente relacionada com a maneira fundamental a). Da mesma forma, a transformação topológica elementar  $T_1$  (troca de vizinhos), por permitir a migração espacial das células, está relacionada com a maneira fundamental d). A aleatoriedade destas transformações, associada com as restrições topológicas e geométricas, levam à lei de Lewis, a qual está relacionada com a maneira fundamental e).

Portanto, o princípio da eliminação dos gradientes de concentração de energia interfacial é consequência natural do caráter aleatório das transformações topológicas elementares.

O princípio da minimização da energia interfacial do conjunto de células determina que a taxa de eliminação de células seja maior que a taxa de criação. As maneiras fundamentais b) e c) também decorrem diretamente deste princípio.

Esta organização de idéias baseadas neste trabalho de Weaire e Rivier foi empregada na elaboração do modelo desta tese.

Modelo de Fradkov et alii

Em 1985, V. E. Fradkov, A. S. Kravchenko e L. S. Shvindlerman /80/ apresentaram uma simulação em computador sobre o crescimento de grão em duas dimensões que emprega um método de "rastreamento escalar" no qual cada grão em uma malha bidimensional no computador é caracterizado pela sua área  $A$ , número de lados  $n$  e informações topológicas a respeito dos vizinhos do grão. A variação da área para grãos individuais é especificada pela relação de von Neumann, tal que

$$\frac{dA}{dt} = \frac{M \cdot \pi}{3} \cdot (n-6) \quad , \quad (67)$$

sendo  $M$  a mobilidade.

Os autores partiram de um estado de grão inicial fino e examinaram a evolução da distribuição da área dos grãos e da topologia como uma função do tempo. Observou-se que  $f(A/\bar{A})$  e  $f_n$  são invariantes no tempo após um período inicial transiente.  $f(A/\bar{A})$  é exponencial como observado em outros modelos (Louat, GASS, Weaire e Kernode) e concorda com dados experimentais em lâminas de alumínio obtidas pelos próprios autores /81/.

Entretanto,  $f_n$  tem um pico em  $n=6$ , ao invés de  $n=5$ , como observado pelos próprios autores /81/. Foi obtida a lei

$t^{1/2}$  para o tamanho médio de grão, de acordo com os resultados experimentais. A discrepância entre as distribuições  $f_n$  previstas e observadas foi explicada como possível consequência do desprezo da troca de vizinhos espontânea na simulação. A simulação levou em conta trocas de vizinhos obrigatórias (variações no número  $n$  de lados de um grão), as quais têm de ocorrer quando um grão desaparece.

Atkinson /2/ relata uma simulação similar feita por C. W. J.

Beenakker, que encontrou resultados similares, com distribuições normalizadas de formas e tamanhos invariantes no tempo nas regiões assintóticas. Este autor também obteve a lei de Aboav-Weaire (equação (24)) e a lei do perímetro, ao invés da lei de Lewis. A lei  $t^{1/2}$  também foi obtida.

Em relação às maneiras fundamentais, esses modelos aparentemente consideraram somente a maneira fundamental a).



Modelo de Soares et alii

Em 1985 A. Soares, A. C. Ferro e M. A. Fortes /82/ publicaram os resultados de uma simulação em computador de uma malha bidimensional onde considerou-se a existência de arestas retas em todos os instantes, tal que não existem forças motrizes associadas com interfaces curvas. As forças motrizes para o crescimento são então exclusivamente as tensões lineares atuando nos vértices. Elas produzem deslocamentos de cada vértice na direção da resultante das tensões. Considerou-se que a velocidade é proporcional à resultante (isto é, mobilidade constante). Os autores argumentaram que a curvatura das arestas pode ser desconsiderada quando a mobilidade das arestas é muito maior que a dos vértices, tal que o movimento dos vértices é que controla a taxa. Consideraram-se nesta simulação as transformações topológicas fundamentais.

Os autores obtiveram que a distribuição de formas dos grãos  $f_n$  não é invariante no tempo, mas se alarga com o aumento do tempo. Eles observaram que este fato pode ser devido ao pequeno número de células empregado na simulação. A lei  $t^{1/1.92}$  foi obtida para o crescimento do grão médio após um período transiente inicial.

Em relação às maneiras fundamentais, registram-se os seguintes comentários:

- a maneira fundamental a) é considerada através da transformação topológica  $T_2$ ;
- a maneira fundamental b) não é considerada;
- a maneira fundamental c) não é considerada;
- a maneira fundamental d) é considerada através da transformação topológica  $T_1$ .

Relação entre Tamanho de Grão e  
Topologia dos Grãos

Em 1985, R. T. DeHoff e G. Q. Liu /83/ obtiveram vários dados experimentais onde a complexidade topológica dos grãos está relacionada com o diâmetro do grão.

Supondo que:

- a contribuição para a integral da curvatura média,  $M$ , das faces de um grão é desprezível em comparação com a contribuição das suas arestas;
- os desvios da convexidade podem ser ignorados ao relacionar  $\bar{D}$  (média dos diâmetros dados pela distância entre planos tangentes paralelos do poliedro), com a média tomada pela orientação com  $M$ ;
- o comprimento médio dos segmentos de arestas,  $\bar{l}$ , é independente do diâmetro de grão e,

considerando o teorema de Euler para malhas coordenadas pela tensão superficial, os autores demonstraram que o número de faces de um grão individual é dado por

$$F = 2 + \frac{4}{\bar{l}} \cdot \bar{D} \quad (68)$$

Ou seja, quanto maior um grão, mais faces ele deve ter.

Aparentemente, a equação (68) é a similar da lei de Aboav-

Langdon (lei do perímetro) para três dimensões /24/.

O autor desta dissertação entende que a equação (68) é uma manifestação da maneira fundamental e). Se à medida que o volume do grão aumenta, mais faces, linhas triplas e pontos quádruplos ele possuir, mais uniforme estará distribuída a energia interfacial no espaço.

Modelo de Fortes e Ferro

Em 1985, M. A. Fortes e A. C. Ferro /84/ examinaram as propriedades e tipos de poliedros trivalentes individuais, argumentando que é uma base importante nos estudos do empacotamento de grãos. As células em agregados de grãos "metalúrgicos" consistem de poliedros trivalentes, isto é, os efeitos da tensão superficial tendem a eliminar vértices com mais de três faces se encontrando em um ponto. Em particular, estes autores se concentraram na enumeração de poliedros com  $F$  faces distintas e não isomórficos (ou seja, topologicamente não equivalentes). Entretanto, eles não procuraram indicar o significado dos seus resultados para empacotamentos tridimensionais.

Em outro trabalho /85/, Fortes e Ferro alertaram para o ponto de que existe um excesso de energia livre associada não apenas com faces, mas também com arestas e vértices. Geralmente, tratamentos sobre crescimento de grão se baseiam na equação de diferença de pressão através de uma interface curva e ignoram as contribuições das arestas e dos vértices. Fortes e Ferro fizeram uma representação vetorial das forças que atuam nestes elementos e discutiram as transformações topológicas que acompanham o crescimento de grão com detalhe. Eles identificaram regras topológicas restritivas para a operação de troca de vizinhos, p. ex., uma aresta em

uma face triangular não pode fazer esta operação, senão resultaria em uma face de dois lados.

Fortes e Ferro afirmaram que a evolução de uma estrutura tridimensional pode ser completamente determinada se a mobilidade das suas arestas, faces e vértices e a dependência das forças motrizes com as energias das faces e linhas triplas forem conhecidas.

Em 1986, M. A. Fortes /86/ demonstrou, usando as operações unitárias que produzem transformações topológicas arbitrárias em uma estrutura tetraconexa de poliedros trivalentes preenchendo o espaço, que o número médio de faces das células individuais não pode ser menor do que oito.

No conhecimento do autor desta tese, Fortes e Ferro foram os primeiros autores a alertarem para a influência da energia livre estocada nas linhas triplas e pontos quádruplos. Isto foi considerado na elaboração do modelo desta tese.

### Avaliação dos Parâmetros de Crescimento de Grão

Em 1985, T. Ikegami e Y. Moriyoshi /87/ analisaram a estrutura de grãos de folhas finas de MgO e MgO dopado com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Observaram que a distribuição de tamanhos de grãos está relacionada com a razão de expressões descrevendo o crescimento (ou encolhimento) de grãos individuais e o crescimento de grãos de tamanho médio R.

Os autores concluíram que os dados de crescimento de grão para MgO indicam que a mobilidade de um contorno de grão é independente de R (lei  $t^{1/2}$ ), mas depende fortemente da razão do tamanho de um grão individual para o grão de tamanho médio.

Os autores fizeram uma detalhada análise teórica, mas aparentemente consideraram apenas a maneira fundamental a).

Modelo de Mullins

Em 1986, W. W. Mullins /88/ forneceu um argumento rigoroso para a lei  $t^{1/2}$  se a distribuição normalizada de tamanhos de grãos e parâmetros topológicos forem invariantes no tempo. Ou seja, não considerando as maneiras fundamentais b), c), d) e e).

Este argumento é baseado na auto-similaridade estatística, na qual configurações sucessivas do sistema são geometricamente equivalentes no sentido estatístico. As seguintes condições devem ser satisfeitas para este argumento ser válido:

- (1) o estado inicial deve ser estatisticamente uniforme (mas não periódico) em uma dimensão linear que é grande em relação ao tamanho de grão;
- (2) a velocidade do contorno deve ser tal que a razão das velocidades de dois elementos de contorno quaisquer é invariante sob um aumento uniforme do sistema.

Portanto, em relação às maneiras fundamentais, esta abordagem de Mullins tem a mesma abrangência do modelo de Burke, que só leva em consideração a maneira fundamental a).



Estatística do Crescimento de Neve em Água Saturada

Em 1986, S. C. Colbeck /89/ estudou a distribuição de tamanhos de partículas de neve em água saturada. Ele observou que as distribuições de tamanhos são normais logarítmicas. A taxa de crescimento do volume médio decresceu um pouco com o tempo. O autor observou que estas conclusões estão em desacordo com a teoria LSW, a qual deveria se aplicar a este sistema.

As partículas de neve não são esféricas e tiveram contatos entre si. Segundo o autor, isto poderia explicar o desacordo com a teoria LSW.

Foi também observado que as distribuições de tamanhos normalizadas para a média é invariante, com variação apenas da média com o tempo.

Modelo de Abbruzzese e Luecke

Em 1986, G. Abbruzzese e K. Luecke /90/ construíram um modelo, baseado no modelo estatístico de Hillert, introduzindo energias de contornos de grão e mobilidades dependentes da orientação cristalográfica com o objetivo de considerar a textura da microestrutura.

Ao invés de um único raio crítico, como no modelo de Hillert, Abbruzzese e Luecke encontraram que para cada orientação é obtido um raio crítico diferente, com o valor dependendo de todas as orientações. Eles mostraram que em qualquer microestrutura com textura, o crescimento de grão leva a pronunciadas diferenças na distribuição de tamanhos de grão para diferentes orientações e que a cinética do crescimento de grão nem sequer se aproxima da lei parabólica. A cinética pode apresentar estágios, com diferentes dependências temporais no processo de crescimento de grão.

Estes achados são importantes na interpretação de observações experimentais, uma vez que estruturas de grãos comumente aparecem a partir de recristalização primária e isto tende a levar a texturas pronunciadas.

### Modelo de Beenakker

Em 1986, C. W. J. Beenakker /91/ apresentou uma teoria de campo médio onde foi introduzido o conceito da energia livre associada à configuração das micropartículas. Incorporando restrições topológicas à teoria LSW, Beenakker previu que as distribuições de área e de número de lados em espuma de sabão bidimensional repetidamente se alargam e colapsam, retornando ao estado onde o sistema se consiste de hexágonos com defeitos do tipo pares "5-7".

Na visão do autor desta dissertação, este modelo ofereceu um modo de dissociar as maneiras fundamentais b) e e) na teoria LSW. Porém, ele não tratou a diminuição do número de micropartículas como uma forma independente de diminuição da energia livre. O autor deveria ter usado, além da restrição do teorema de Euler no problema da minimização da energia livre, a restrição do número de micropartículas constante.

Modelo de Weichert, Weaire e Kermode

Em 1986, J. Weichert, D. Weaire e J. P. Kermode /92/ utilizaram uma simulação em computador bastante semelhante ao modelo GASS. Eles partiram de uma estrutura de Voronoi e trataram uma malha bidimensional de espuma de sabão, onde a evolução foi dividida em dois estágios: difusão e equilíbrio. O equilíbrio ocorre instantaneamente e está sujeito à restrição de área de célula constante. Esta restrição foi incorporada no cálculo através da adição de um termo à energia total do sistema. (No modelo GASS a energia total está relacionada apenas com o comprimento total dos lados.)

$$E = \frac{1}{2.N} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (i,j \text{ vizinhos})}}^N (1 - \delta_{n_i n_j}) + \frac{\lambda}{N} \sum_{\text{células } k} (a_k - \hat{a}_k)^2, \quad (69)$$

onde:

N: número total de pontos da malha;

$n_i$ : número de lados da célula  $i$ ;

$\lambda$ : constante;

$\hat{a}$ : "área alvo".

Qualquer desvio da área alvo provoca um aumento da energia do sistema. A energia do sistema depende do balanço entre o termo dependente do comprimento do lado e aquele

dependente da área alvo. O equilíbrio envolve, portanto, flutuações em torno das áreas alvo até que a energia é minimizada. Contrariamente, para o crescimento de grão a restrição de área constante não se aplica.

Uma vez alcançada a configuração de equilíbrio, a difusão ocorre de acordo com a lei de von Neumann (equação (16)), com o contorno das células reajustado pelo procedimento de Monte Carlo. Os alvos das áreas são então relocados. Assim, a evolução da malha ocorre através dos processos de difusão e equilíbrio.

Os autores observaram a lei  $t^{1/2}$ .<sup>04</sup>.

Estes resultados estão consistentes com as observações experimentais de Smith.

Em relação às maneiras fundamentais, este modelo é equivalente ao modelo GASS, acrescido de uma restrição adicional (constância da área).

Modelo de I-Wei Chen

Em 1987, I-Wei Chen /93/ apresentou um modelo para crescimento de grão baseado na migração de rugas e abas, que causam um movimento Browniano dos contornos de grão. Este movimento resulta num deslocamento da distribuição de tamanhos de grãos para tamanhos maiores. A cinética do crescimento de grão está assim relacionada com a cinética de rugas e abas, particularmente via taxas de nucleação, recombinação e aniquilação. Uma variedade de expoentes de crescimento pode ser obtida, mas apenas uma distribuição de tamanhos se aplica em todos os casos.

Foi mostrado que as teorias de Hillert e Louat são essencialmente idênticas, com base em representações contínuas (Hillert) e discreta (Louat) dos contornos de grão. Este fato já foi ressaltado anteriormente, uma vez que estes modelos consideram essencialmente a maneira fundamental a).

O modelo de I-Wei Chen está de acordo com os resultados do modelo GASS quanto aos valores do expoente  $n$ , mas a forma da distribuição de tamanhos difere.

Este modelo, aparentemente, tem a mesma abrangência do modelo de Louat em relação às maneiras fundamentais. Ele acrescentou uma base mais sólida quanto ao mecanismo do

movimento dos contornos de grão, através de nucleação, combinação, migração e eliminação de rugas e abas dos contornos de grão.

Modelo de Pande

Em 1987, C. S. Pande /84/ publicou um modelo estocástico para o crescimento de grão. A base deste modelo é o modelo de Hillert, acrescido de um termo que representa um ruído associado ao caráter estatístico da validade dos argumentos de Hillert, como observado por Louat. Pande considerou que

$$\frac{dR}{dt} = \frac{a}{R} + T, \quad (70)$$

onde:

$a$ : constante positiva, com o mesmo significado na equação

(14);

$R$  : raio do grão;

$T$  : termo associado ao ruído.

Usando métodos padronizados das equações estocásticas, Pande obteve uma equação de Fokker-Planck:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial R} f(R,t) \cdot F + \frac{D}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial R^2}, \quad f(R,t) = \frac{a}{R}, \quad (71)$$

onde:

$D$  : constante desconhecida;

$F$  : distribuição de tamanhos de grãos.

Com  $D$  independente do tempo, Pande obteve a lei  $t^{1/2}$ . Com  $D$  dependente do tempo, ele obteve  $n < 1/2$ .



A distribuição de tamanhos obtida por Pande é uma forma modificada da distribuição obtida por Louat e satisfaz, conforme este autor, aos requisitos do crescimento de grão (para tempos longos ela tende a ter forma constante; é aproximadamente normal logarítmica, conforme dados experimentais; a forma final é mais ou menos independente da distribuição inicial).

Pande introduziu o termo do ruído para considerar efeitos associados à topologia da estrutura conexa dos grãos. Esta é uma abordagem fenomenológica dos aspectos do crescimento de grão, que pode ser capaz de descrever toda a sua cinética. Mas ela pouco acrescenta ao conhecimento heurístico dos fundamentos do fenômeno de crescimento de grão. Este modelo considera explicitamente a maneira fundamental a) e procura considerar as demais maneiras fundamentais em conjunto.

Dinâmica de Espuma de Sabão Bidimensional

Em 1987, J. A. Glazier, S. P. Gross e J. Stavans /95/ apresentaram os resultados de seus estudos experimentais sobre a dinâmica de espuma de sabão em duas dimensões. Foram observados dois regimes temporais: um transiente, no qual a área média da bolha aumenta com o tempo mais rápido que a lei  $t^n$  e um comportamento de longo tempo no qual a área média da bolha aumenta de acordo com a lei  $t^n$  com  $n = 0,50^{+0,11-0,09}$ . A transição entre estes dois regimes depende da população inicial. Em sistemas inicialmente desordenados a taxa de crescimento da área aumenta suave e monotonicamente, enquanto que em sistemas inicialmente desordenados a taxa de crescimento primeiro é maior que o valor de longo tempo e depois decresce. O sistema, entretanto, não se equilibra durante a vida da bolha na rede.

Foi verificado que a lei de von Neumann para as taxas de crescimento de bolhas é válida estatisticamente e também que a hipótese de Lewis (relação linear entre números de áreas e lados) não se aplica para bolhas com poucos lados.

Os autores apresentaram um modelo fenomenológico, como Pande, que emprega um parâmetro quantificando a desordem como função do tempo.

**Classificação dos Modelos de Reestruturação de  
Micropartículas em Relação às Maneiras Fundamentais**

A Tabela 1 mostra a abrangência dos modelos de reestruturação de micropartículas em relação às maneiras fundamentais.

No entendimento do autor desta tese, um modelo completo deve considerar todas as maneiras fundamentais de forma essencialmente independente entre si.

Entre estes modelos, destacam-se o modelo GASS e seus derivados.

TABELA 1

Classificação dos Modelos de Reestruturação de  
Micropartículas em Relação às Maneiras Fundamentais

Modelos	Maneiras Fundamentais					Observação
	a	b	c	d	e	
1) Beck	x					
2) Burke	x					
3) Burke e Turnbull	x					
4) Smith	x		x			qualitativo
5) Kikuchi					x	
6) Feltham	x					
7) LSW/Hillert	x	(x)			(x)	b e e dependentes
8) Hillert	x					
9) Grey e Higgins	x					
10) Louat	x					
11) Rhines e Craig	x		(x)	(x)	(x)	c,d e e qualitativo
12) Novikov, Hunderi et al.	x	x			x	
13) Blanc, Carnal e Mocellin	(x)	(x)		x	x	a e b potencialmente consideradas
14) Kurtz e Carpay	x					
15) Rivier e Lissowski					x	
16) Rivier		x			x	
17) GASS	x	(x)	(x)	(x)	(x)	b,c,d e e implicitamente consideradas
18) Weaire e Kermode	x		x	x		
19) Vorhees e Glicksman	x	(x)		x	(x)	b e e dependentes
20) DeHoff	x					

TABELA 1(continuação)

Classificação dos Modelos de Reestruturação de  
Micropartículas em Relação às Maneiras Fundamentais

Modelos	Maneiras Fundamentais					Observação
	a	b	c	d	e	
21) Ceppi e Nasello	x					
22) Weaire e Rivier	x	x	x	x	x	descritivo
23) Fradkov	x					
24) Soares, Ferro e Fortes	x			x	x	
25) Mullins	x					
26) Wejchert, Weaire e Kermode	x	(x)	(x)	(x)	(x)	vide GASS
27) Chen	x					
28) Pande	x					

### **A Origem da Distribuição Normal Logarítmica**

Antes de entrar no detalhamento do modelo de reestruturação de micropartículas é necessário abordar um assunto que é alvo de controvérsia na microestruturologia: a distribuição normal logarítmica é comumente observada experimentalmente para os tamanhos das micropartículas, mas nenhuma teoria prevê esta distribuição.

Vários autores consideram como premissa a distribuição normal logarítmica, com base nas observações experimentais. Neste contexto destacam-se os modelos de Feltham /11/ e Kurtz e Carpay /51/.

#### Argumentos para Explicar a Origem da Distribuição Normal Logarítmica

Rhines /74/ fez algumas considerações qualitativas a respeito da origem das distribuições de tamanhos. Segundo aquele autor, a distribuição gaussiana resulta quando as micropartículas são geradas independentemente. Por exemplo, micropartículas precipitadas em uma matriz supersaturada podem ser formadas aleatoriamente e independentemente. Neste caso a sua distribuição de volume é provavelmente normal. Por outro lado, micropartículas dissolvendo em uma matriz não saturada também atuam independentemente e a sua

distribuição de tamanhos tende a permanecer normal durante o processo. A aglomeração de objetos no espaço também pode ser um processo independente e pode apresentar uma distribuição normal. Mas Rhines observa que casos de distribuição normal são, entretanto, um tanto raros nas estruturas dos materiais.

Rhines deu alguns exemplos para explicar a origem da distribuição normal logarítmica. Por exemplo, suponha que uma pedra é quebrada com um martelo. A primeira pancada quebra a pedra em pedaços, o maior dos quais estabelece o limite superior para o tamanho que pode existir no produto final. Com cada pancada a faixa de tamanhos é estendida com o número aumentando em direção ao extremo inferior da sequência de tamanhos. É reconhecido há muito tempo que neste caso a distribuição de tamanhos resultante é a normal logarítmica. É importante observar que a quantidade total de material é limitada àquela da pedra original. Se mais material tivesse sido adicionado ao sistema à medida que o processo de quebra fosse processando, a distribuição teria sido mais próxima da normal. Muitos processos metalúrgicos seguem esta rota. No crescimento de grão, o volume total do material é fixado tal que nenhum grão pode crescer sem o encolhimento de outros. Os grãos maiores ocupam espaços que ficam assim não disponíveis para os grãos menores, forçando uma grande proporção de grãos a permanecer pequena, como é

característica da distribuição normal logarítmica.

Kurtz e Carpay /51/ entenderam que a origem da distribuição normal logarítmica é a cinética do movimento dos contornos de grão, a qual é determinada pelos raios locais de curvatura, com os grãos maiores tendo curvaturas direcionadas para fora e crescimento mais rápido. Pela necessidade de preenchimento do espaço, os grãos vizinhos a um grão grande são curvados para dentro. Quando um grão de 4 faces se anula, os quatro grãos adjacentes aumentam no diâmetro por uma quantidade que é proporcional ao seu diâmetro,

$$\frac{\Delta D}{D_1} = \frac{D_3 - D_1}{D_1} = \epsilon_1, \quad (72)$$

onde  $D_1$  é o diâmetro antes do grão adjacente de 4 faces colapsar,  $D_3$  é o diâmetro após o grão ter perdido uma face e  $\epsilon_1$  é uma fração aleatória. Isto ocorre, conforme Kurtz e Carpay, uma vez que o volume do grão de 4 faces colapsando tem que ser dividido entre os 4 grãos vizinhos que estão crescendo. Adicionalmente, estes grãos são maiores que os grãos com 4 faces e certamente maior que 1/4 do tamanho de grão de 4 faces.

Usando a condição de proporcionalidade da equação (72), o diâmetro de qualquer grão em um dado instante pode ser



expresso como o produto de números aleatórios

$$D_n = (1 + \epsilon_a) \cdot D_a = (1 + \epsilon_a) \cdot (1 + \epsilon_k) \cdot D_k \\ = (1 + \epsilon_1) \cdot (1 + \epsilon_k) \cdot (1 + \epsilon_j) \dots (1 + \epsilon_1) \cdot D_1, (73)$$

Então decorre que:

$$\ln D_n = \ln (1 + \epsilon_a) + \ln (1 + \epsilon_k) + \ln (1 + \epsilon_j) + \dots (74)$$

Pela aplicação do teorema do limite central  $\ln D_n$  se aproxima assintoticamente da distribuição normal.

A proporcionalidade da equação (72) se justifica, conforme estes autores, pelas seguintes razões:

- (a) a natureza fechada do sistema, isto é, a soma de todos os volumes de grãos deve ser sempre um número fixo;
- (b) novos grãos não são nucleados;
- (c) a dependência das forças da tensão superficial com a curvatura do contorno de grão e o requisito para o equilíbrio de um ângulo de  $120^\circ$  no encontro de 3 grãos, levando ao colapso de grãos pequenos de 4 faces a controlar o crescimento;
- (d) o requisito topológico de poliedros regulares preenchendo o espaço, o que permite a um grão ser caracterizado por um único parâmetro.

Porém, os autores não mostraram exatamente como estas condições levam à equação (72).

No entendimento do autor desta tese, estes argumentos não são suficientemente explícitos para explicar a origem da

distribuição normal logarítmica.

A Distribuição Normal Logarítmica como Resultado de  
Erros no Procedimento de Medida

A discrepância entre previsão teórica e observação experimental foi estudada com uma certa exatidão pelo autor desta dissertação, que durante 5 anos foi responsável pelo controle da microestrutura de pastilhas sinterizadas de  $UO_2$  e  $(Th,U)O_2$  no CDTN/CNEN (na época este órgão pertencia à extinta NUCLEBRAS ). Para estes materiais é crítico o controle do tamanho de poros e de grãos, para assegurar um bom desempenho operacional como combustível nuclear

/96,97,98/.

O controle da microestrutura é feito pela medida da distribuição de tamanhos de poros e de grãos e, no caso em questão, aplica-se o método de Saltykov /34,35,36,37/.

Foi acumulado um razoável acervo de dados de pastilhas de  $UO_2$  e  $(Th,U)O_2$  fabricadas sob as mais diversas condições.

Um fato que despertou a curiosidade foi que as distribuições de poros e de grãos medidas não eram a distribuição normal logarítmica. Eram observadas distribuições de tamanhos conforme mostrado nas Figuras 18 a 21.

Ao se realizar a determinação da distribuição de tamanhos,

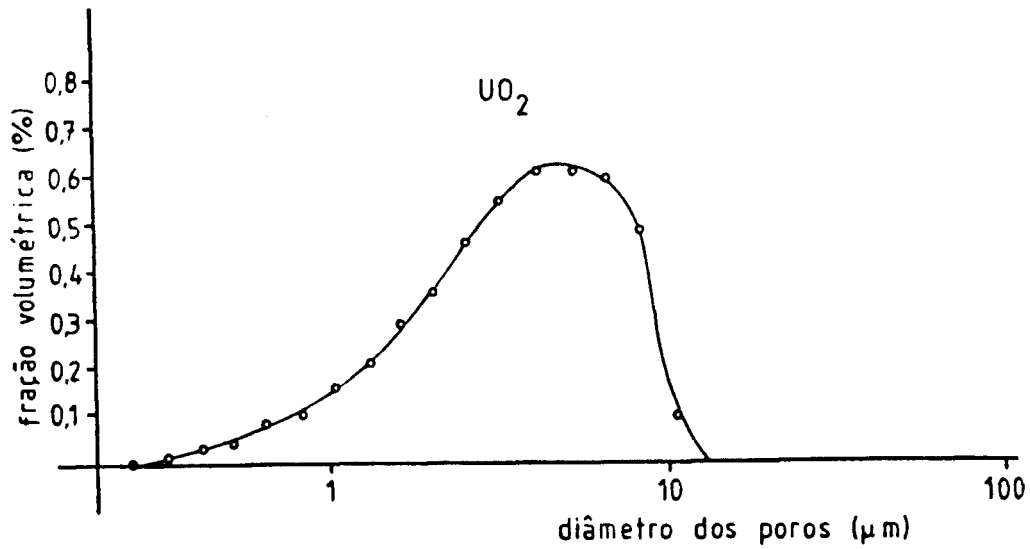


Figura 18 - Distribuição de tamanhos de poros em pastilha sinterizada de  $UO_2$ .

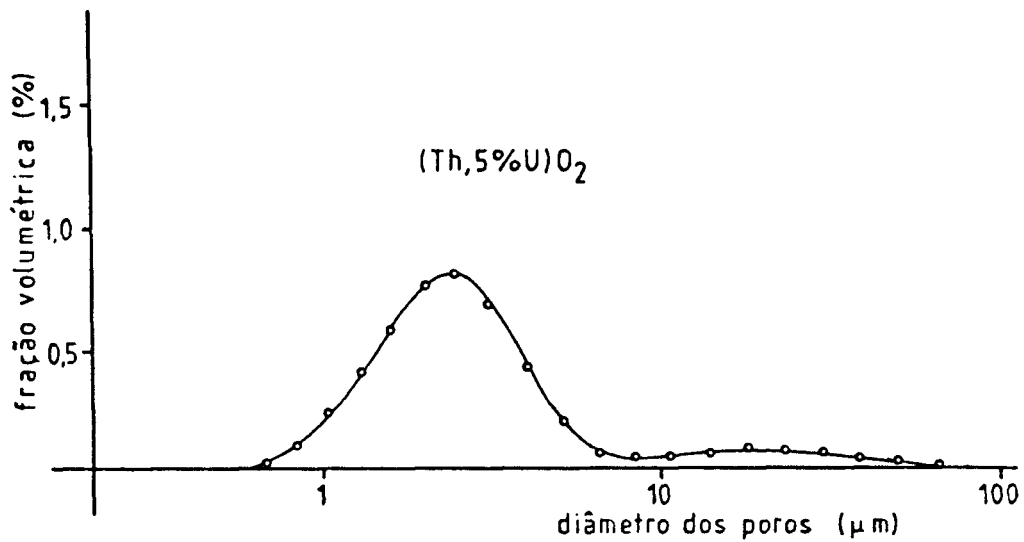


Figura 19 - Distribuição de tamanhos de poros em pastilha sinterizada de  $(Th,5\%U)O_2$ .

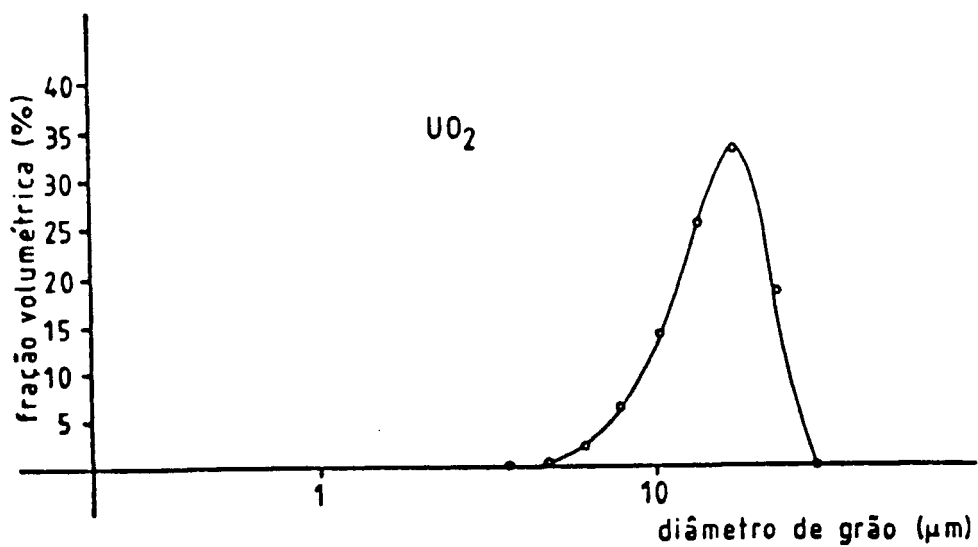


Figura 20 - Distribuição de tamanhos de grãos em pastilha sinterizada de  $UO_2$ .

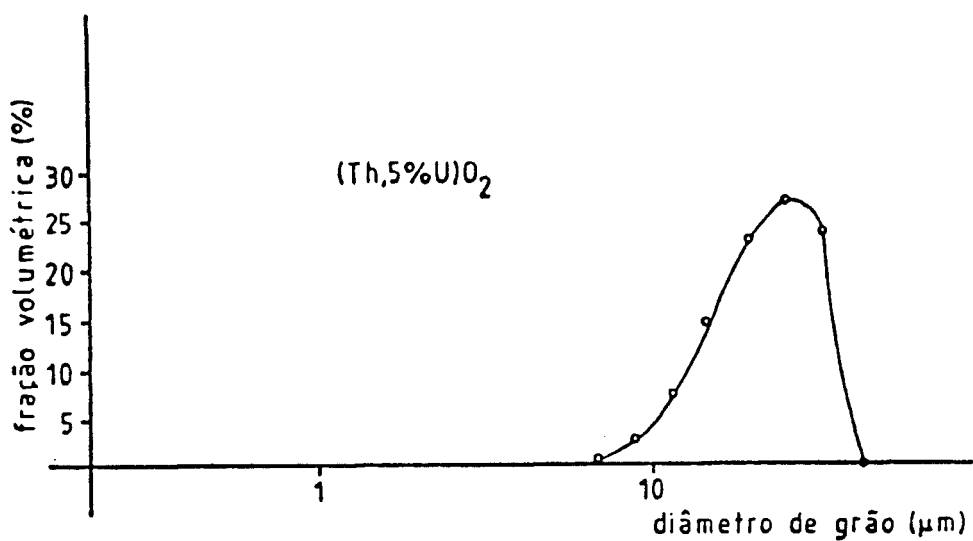


Figura 21 - Distribuição de tamanhos de grãos em pastilha sinterizada de  $(Th,5\%U)O_2$ .

comete-se um erro na contagem dos grãos menores. As causas deste erro são:

- técnica de preparação da amostra, que pode consumir os grãos pequenos;
- aumento utilizado na micrografia. Os grãos pequenos não são abrangidos /37/.

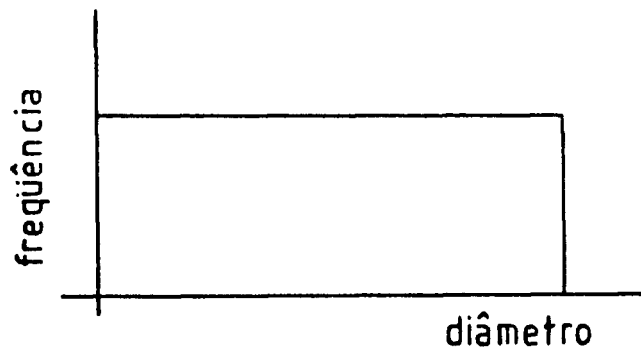
Isto significa que, dada uma distribuição de tamanhos como a da Figura 22a, ao se determinar esta distribuição experimentalmente, será observada uma distribuição como a da Figura 22b.

A Figura 23 mostra o resultado da determinação do tamanho de grão em uma amostra de  $(Th, 5\%U)O_2$  sinterizado para diversos aumentos. Quanto menor o aumento, maior o tamanho de grão medido, porque os grãos menores são perdidos.

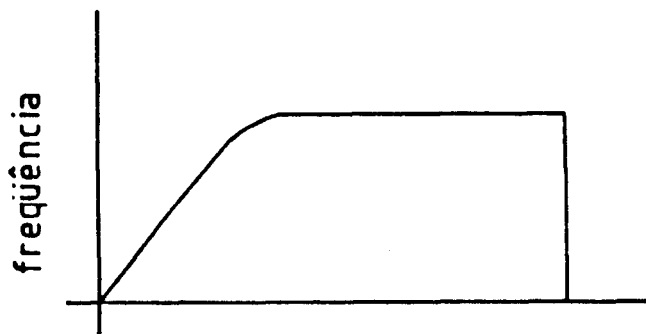
A Figura 24 apresenta distribuições de tamanhos de grãos obtidas na mesma amostra com diferentes aumentos. Como se vê, detetam-se mais grãos pequenos quando se mede com o maior aumento. Nota-se também neste caso um deslocamento sistemático de um histograma em relação ao outro.

O volume dos grãos pequenos que são perdidos na determinação experimental é pequeno. Assim, é aconselhável trabalhar com a distribuição volumétrica dos grãos, a qual é dada

por



a)  
distribuição a ser medida



b)  
distribuição medida

Figura 22 - Erro na medida da distribuição de tamanhos de micropartículas causado pela perda das micropartículas pequenas.

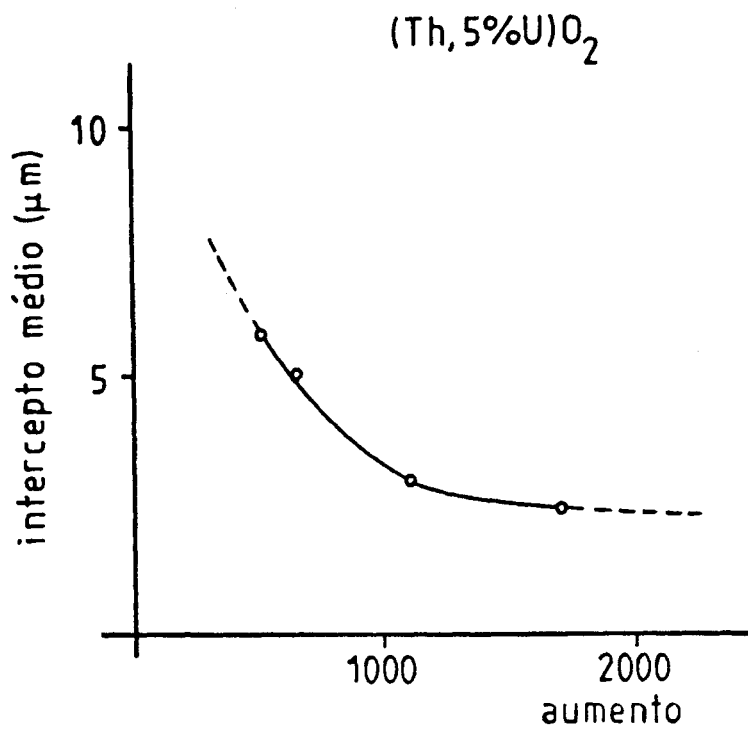


Figura 23 - Influência do aumento na determinação do tamanho de grão (intercepto médio) em uma amostra de (Th,5%U)O<sub>2</sub> sinterizado.

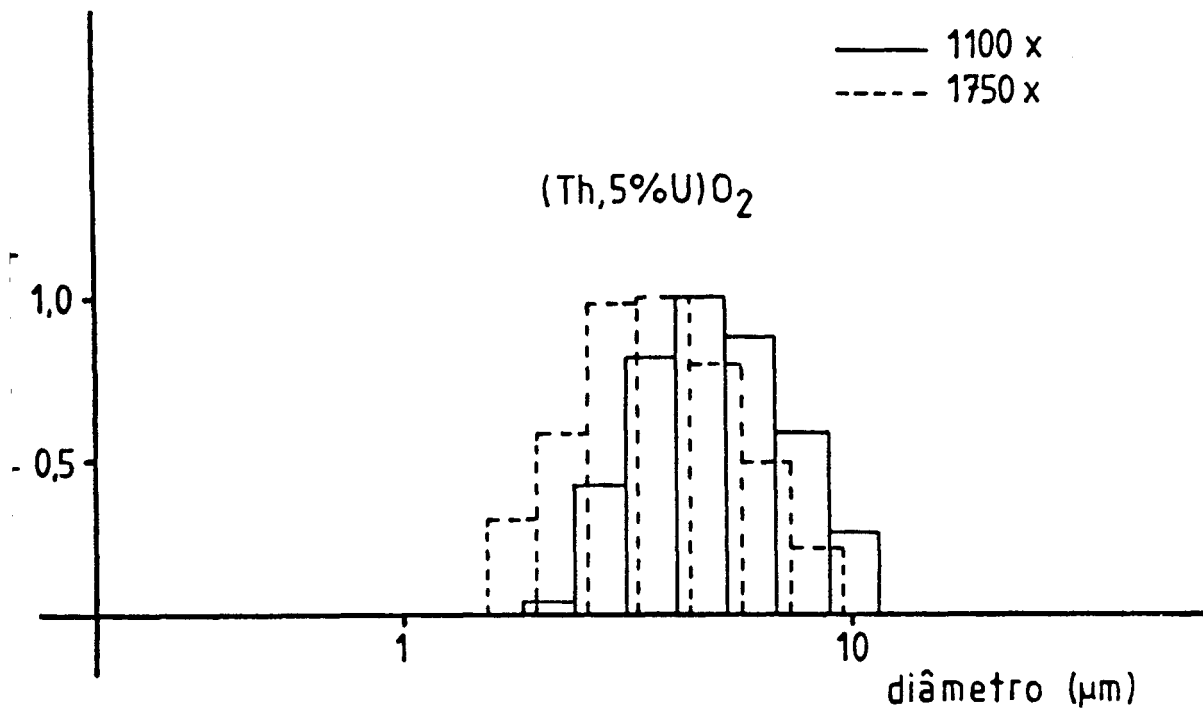


Figura 24 - Influência do aumento na determinação da distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra de (Th,5%U)O<sub>2</sub>.



$$\frac{\Delta V_1}{V} = k \cdot n_1 \cdot d_1^3 ,$$

onde k é uma constante geométrica.

### Erros Envolvidos na Aplicação do Método de Saltykov

O método de Saltykov é comumente usado para determinar a distribuição de tamanhos de micropartículas. Esse método considera as micropartículas como esferas homogeneamente distribuídas no espaço. Pelo fato de considerar esferas e de calcular distribuições de áreas, o método de Saltykov introduz erros na medida da distribuição de tamanhos.

Estes erros foram investigados pelo autor desta tese /99/ através de simulação em computador. A conclusão foi:

- o método de Saltykov tende a medir distribuições de tamanhos com dispersões maiores que as reais. Quanto mais diferentes de círculos (esferas) as figuras o forem, maior será esta diferença.

### Logaritmização da Distribuição de Tamanhos Medida

Portanto, estes fatos mostram que existe um efeito de "logaritmização" da distribuição de tamanhos medida, que tem origem em duas fontes de erros experimentais:

- consideração das micropartículas como esferas, o que faz aumentar a dispersão da distribuição medida;

- perda das micropartículas menores nos processos de preparação e fotografia da seção de corte da amostra.

Este efeito está mostrado na Figura 25.

Assim, medidas da distribuição de tamanhos de micropartículas podem não resultar de fato na distribuição normal logarítmica, se os erros de medição forem minimizados.

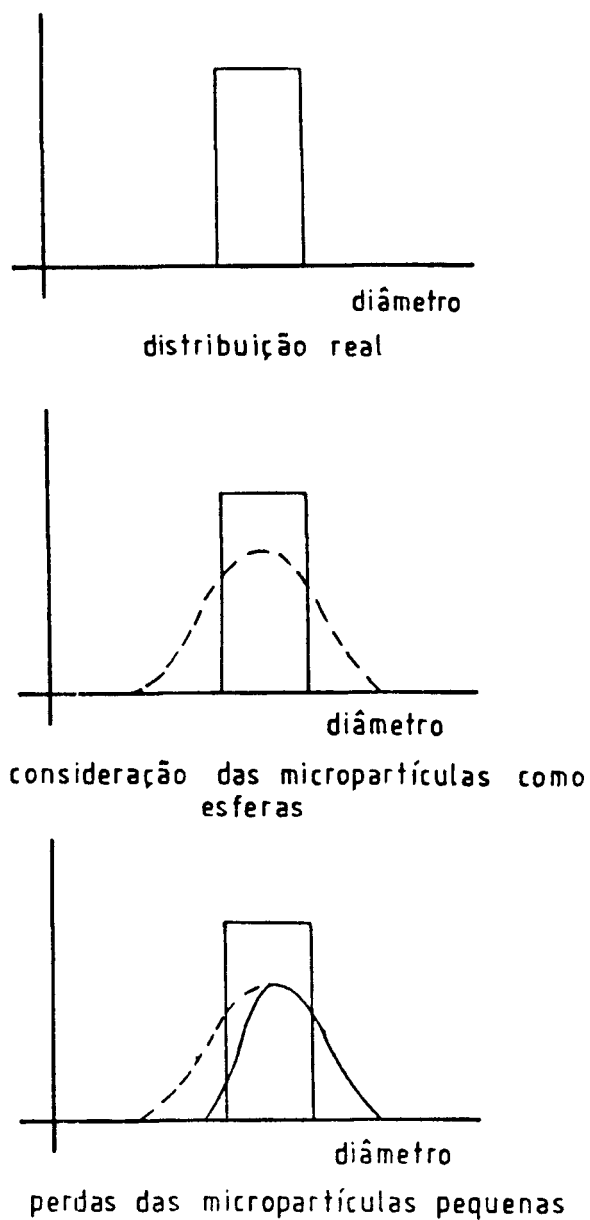


Figura 25 - "Logaritmização" da distribuição de tamanhos medida.

### **Modelo de Reestruturação de Micropartículas**

Os princípios fundamentais, juntamente com as maneiras fundamentais, estabelecem um universo com base em o quê pode ocorrer. Esta é a informação mais primária a ser obtida na apreensão dos fenômenos que ocorrem na natureza. Há indícios de que esta é a primeira informação que o nosso cérebro procura captar do meio ambiente /100/.

Depois de registrado o que pode ocorrer, a informação secundária a ser obtida é como pode ocorrer.

É muito importante ter consciência desta forma hierarquizada da percepção dos fenômenos da natureza. Se não for explicitamente estabelecido tudo aquilo que pode ocorrer, não será possível compreender os fenômenos da natureza em toda a sua extensão.

O estudo do fenômeno de crescimento de grão é um típico exemplo onde não se teve de início consciência plena de tudo aquilo que pode ocorrer. O que houve foi uma percepção parcial daquilo que pode ocorrer e uma exaustiva investigação de como as coisas podem ocorrer. Foi, portanto, uma tentativa meio às cegas de compreensão de um fenômeno que a experiência demonstrou ter falhado.

As cinco maneiras fundamentais são uma completa

identificação do que pode ocorrer no fenômeno da reestruturação das micropartículas. A elas não está associado nenhum processo físico, ou seja, de como as coisas ocorrem.

A linha de raciocínio explorada a seguir se baseia somente nas maneiras fundamentais, sem explorar o terreno de como as coisas ocorrem (processos físicos como difusão, equilíbrio de tensão superficial, cinética, etc.).

### Distribuição de Tamanhos

Um aspecto importante da maneira como é entendida a reestruturação das micropartículas é o caráter coletivo do fenômeno. Conjuntos de micropartículas, ou seja, as microestruturas, são em geral compostos de  $10^9$  a  $10^{12}$  micropartículas. Como estas micropartículas interagem entre si, o tratamento analítico desta interação em bases determinísticas fica inviabilizado.

Se se desejar fazer um tratamento analítico em bases determinísticas, seria necessária uma equação para cada micropartícula, ou seja, de  $10^9$  a  $10^{12}$  equações.

Em situações como esta é aconselhável fazer um tratamento não determinístico, como é o caso da mecânica estatística.

Mas isto significa admitir um componente aleatório na reestruturação das micropartículas! Este é um fato um tanto difícil se de admitir a priori, porque existe sempre uma tendência das pessoas em querer entender os fenômenos ocorrendo com regras bem definidas. Entretanto, não se deve esquecer que a falta total de regras não deixa de ser uma regra bem estabelecida.

Seja dado um conjunto de  $N$  micropartículas com volume total  $V$ . Seja fixada uma forma geométrica, esférica, para facilitar. Seja uma distribuição de tamanhos qualquer, tal que possa ser descrita por classes de tamanhos, com  $n_1$  o

número de micropartículas da classe  $i$  e  $d_i$  o diâmetro desta classe. Assim,

$$\sum_i n_i = N \quad , \quad (75)$$

$$\sum_i n_i \cdot d_i^3 = V \quad . \quad (76)$$

(As constantes geométricas foram omitidas, para facilitar).

Dada uma distribuição  $n_i$ , sabe-se que houve uma determinada razão pela qual o conjunto de micropartículas chegou a esta distribuição. No presente modelo admite-se que uma razão foi a total aleatoriedade. Desta forma, deve-se falar em probabilidade do sistema assumir uma certa configuração (ou distribuição). A probabilidade de uma classe  $i$  ter  $n_i$  micropartículas é proporcional ao número de maneiras que esta classe pôde receber estas micropartículas, ou seja,  $n_i!$ . A probabilidade,  $\Omega$ , do sistema atingir uma determinada distribuição é, portanto, proporcional ao produto das probabilidades de cada classe

$$\Omega = \prod_i n_i! \quad (77)$$

O  $\ln \Omega$  é proporcional a  $\Omega$ , tal que

$$\ln \Omega = \sum_i \ln n_i! \quad (78)$$

Como  $n_i$  é um número grande, pode-se utilizar a aproximação

de Stirling

$$\ln n_1! = n_1 \cdot \ln n_1 - n_1 \quad (78)$$

Então,

$$\ln \Omega = \sum_1 n_1 \cdot (\ln n_1 - 1) \quad (80)$$

O conjunto de micropartículas tende a tomar a configuração mais provável, ou seja, aquela que maximiza  $\ln \Omega$ .

A outra razão pela qual o conjunto das micropartículas assumiu uma determinada distribuição, é admitida neste modelo como sendo a tendência à minimização da energia interfacial. Ou seja, a quantidade de superfície,  $S$ , tende a ser a menor possível.  $S$  é dada por

$$S = \sum_1 n_1 \cdot d_1^2 \quad (81)$$

Portanto, admite-se a existência de duas tendências:  $S$  tende a ser a menor possível e  $\ln \Omega$  tende a ser o maior possível. Estas duas tendências podem ser combinadas em uma função  $F$ ,

dada por

$$F = a \cdot S - b \cdot \ln \Omega \quad (82)$$

com  $a, b > 0$ , tal que  $F$  tende a minimizar.

O problema que se apresenta é encontrar uma distribuição de tamanhos que minimiza  $F$  e satisfaz simultaneamente às



equações (75) e (76). Esta distribuição pode ser encontrada, primeiro tomando-se o variacional das equações (75), (76) e (82):

$$\sum_1 \delta n_1 = 0 \quad (83)$$

$$\sum_1 \delta n_1 \cdot d_1^3 = 0 \quad (84)$$

$$\delta F = \sum_1 \delta n_1 \cdot (a \cdot d_1^2 - b \cdot (\ln n_1 - 1)) = 0 \quad (85)$$

Sejam  $\alpha$  e  $\beta$  multiplicadores de Lagrange, tal que

$$a \cdot d_1^2 - b(\ln n_1 - 1) + \alpha + \beta \cdot d_1^3 = 0 \quad (86)$$

Assim,

$$n_1 = \exp\left(1 + \frac{\alpha}{b}\right) \cdot \exp\left(-\frac{a}{b} \cdot d_1^2 + \frac{\beta}{b} \cdot d_1^3\right) \quad (87)$$

Sejam

$$d_0 = -\alpha/\beta \quad ,$$

$$\lambda = -\beta/b \quad , \quad (88)$$

$$n_0 = \exp(1 + \alpha/b).$$

Então a equação (87) pode ser colocada na seguinte forma:

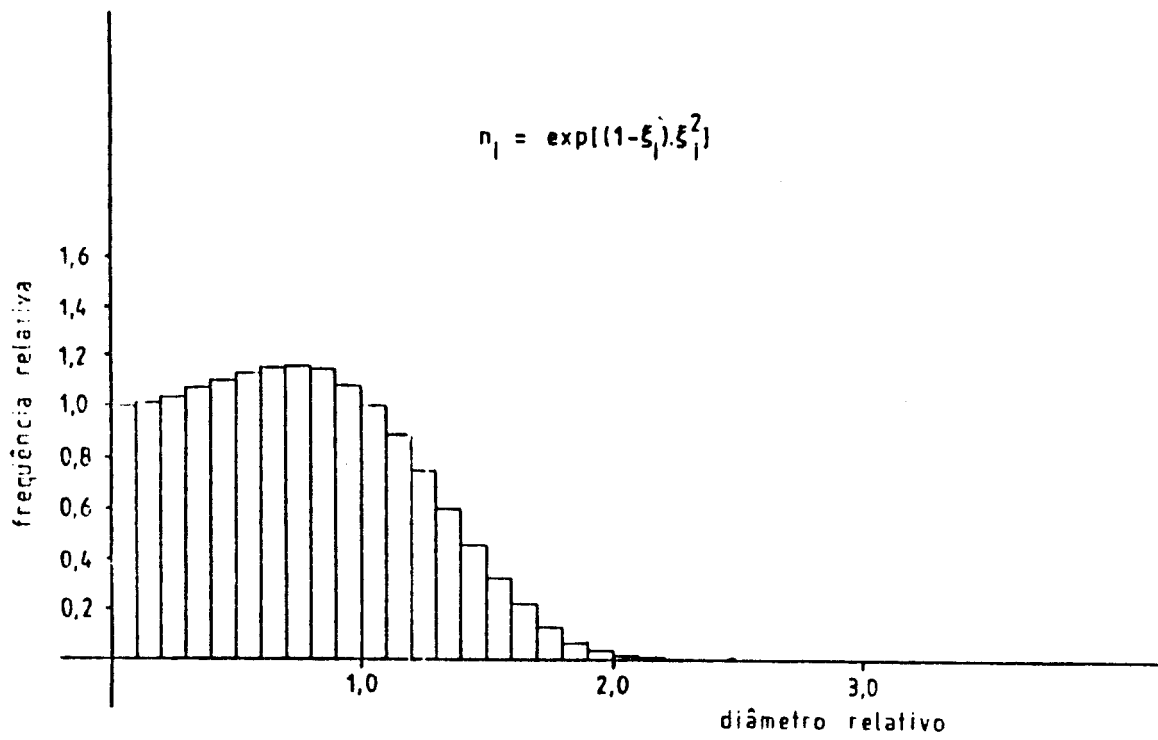
$$n_1 = n_0 \cdot \exp(\lambda \cdot (d_0 - d_1) \cdot d_1^2) \quad (89)$$

Como  $n_1$  tende para zero quando  $d_1$  tende para o infinito,

$\beta < 0$ . O máximo desta distribuição está localizado em

$$d_1 = (2/3) \cdot d_0.$$

A Figura 26 mostra o gráfico desta distribuição. Nota-se que



**Figura 26** - Distribuição de tamanhos de micropartículas conforme o modelo desta tese.

ela não se anula para  $d_1$  tendendo para zero. Isto significa que sempre existirão micropartículas de um tamanho mínimo, independente do tamanho médio destas.

Esta distribuição não é a gaussiana e muito menos a normal logarítmica. Na Figura 27 está representada a distribuição da fração volumétrica, dada por

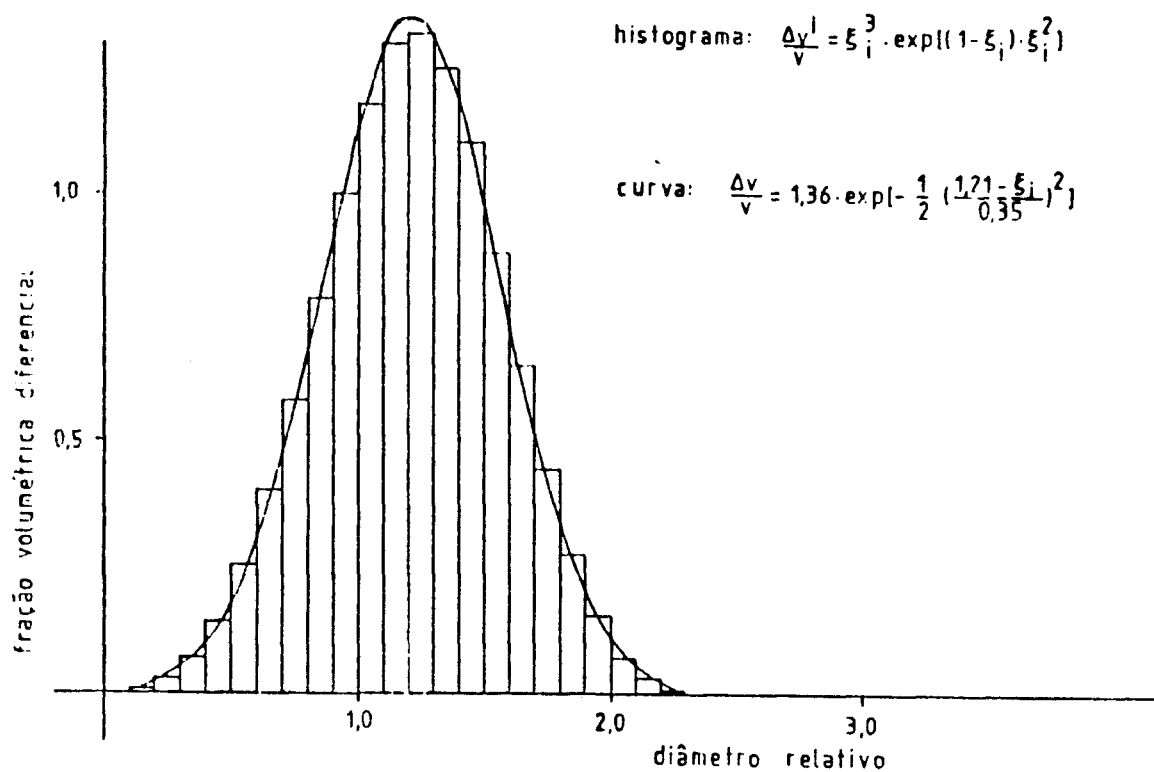
$$\frac{\Delta V_1}{V} = n_1 \cdot d_1^3 \quad (90)$$

Esta distribuição é muito próxima da distribuição gaussiana.

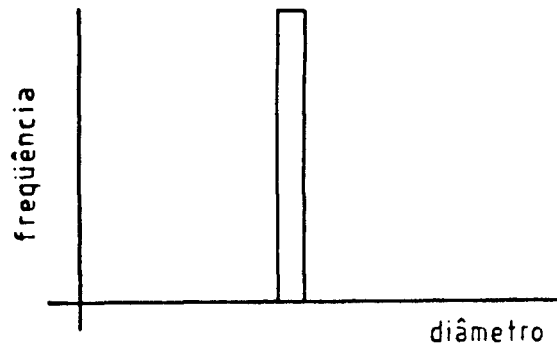
A distribuição mais provável é aquela que maximiza . Isto acontece quando  $n_1 \neq 1 = 0$  e  $n_1 = 1 = N$  sendo I a classe de volume médio. Ou seja, todas as micropartículas do mesmo tamanho (veja Figura 28a). Esta é a maneira fundamental e).

A distribuição que minimiza a quantidade de superfície é aquela que coloca o máximo de volume em um número mínimo de micropartículas e o mínimo de volume em um número máximo de micropartículas (veja Figura 28b). Esta é a maneira fundamental b).

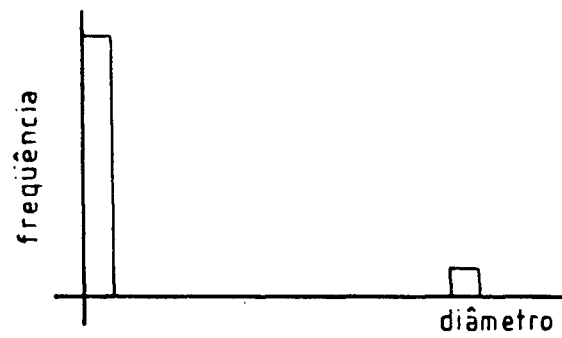
A distribuição da equação (89) (Figura 28c) atende às maneiras fundamentais b) e e) simultaneamente. Desta forma ela é uma distribuição estacionária, que pode ser



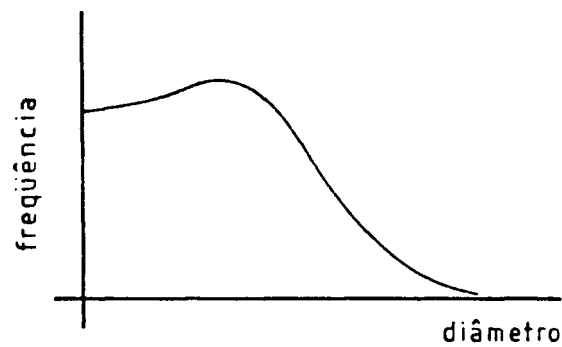
**Figura 27** - Distribuição de tamanhos volumétrica de micropartículas conforme o modelos desta tese (histograma). Ela é bem próxima da distribuição gaussiana (curva).



a) distribuição mais provável



b) distribuição com a menor superfície



c) resultado da combinação de a) e b)

**Figura 28** - Atuação das maneiras fundamentais b) e e) para compor a distribuição de tamanhos de micropartículas.

normalizada na seguinte forma:

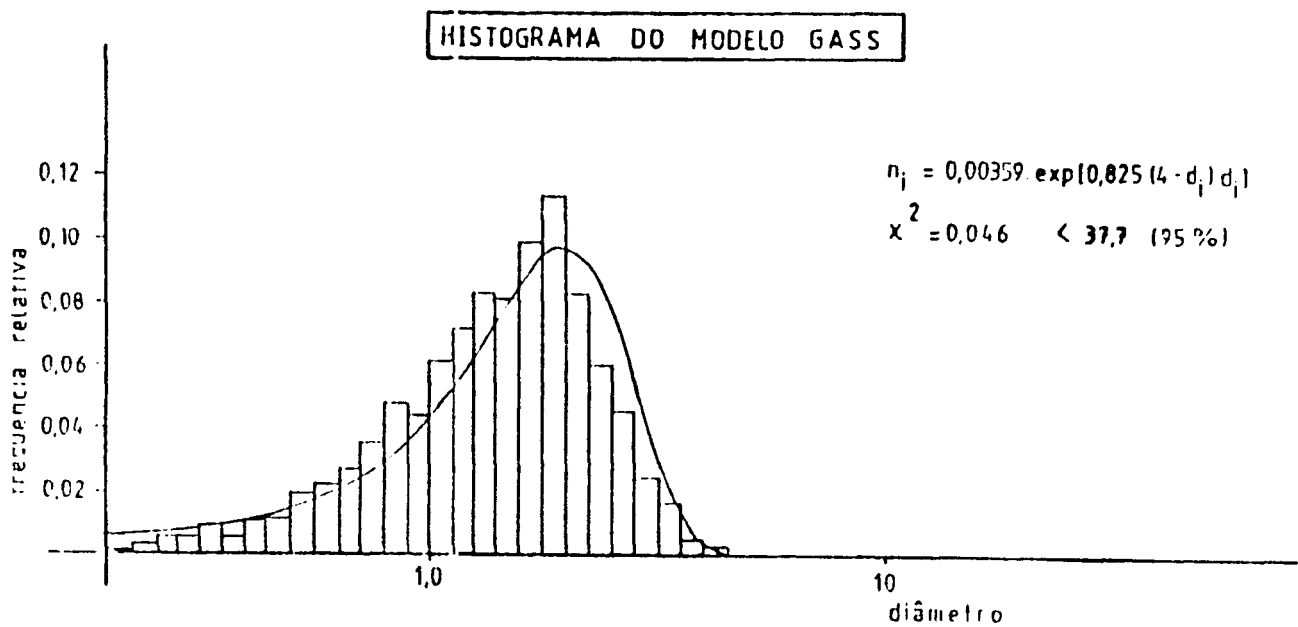
$$\frac{n_1}{n_0} \frac{1}{(\lambda \cdot d_0^3)} = \exp((1 - \xi_1) \cdot \xi_1^2) \quad (91)$$

onde  $\xi_1 = d_1/d_0$ .

Este desenvolvimento analítico é essencialmente o mesmo apresentado por N. Rivier /54/ em 1985 para duas dimensões.

As restrições referentes ao preenchimento do espaço e ao teorema de Aqher não foram utilizadas no presente desenvolvimento. Portanto, a equação (89) se aplica à reestruturação de micropartículas de fases dispersas em uma matriz (amadurecimento de Ostwald). A diferença básica da equação (89) e da distribuição estacionária prevista pela teoria LSW está na região de pequenos diâmetros, onde esta teoria prevê que a distribuição estacionária tende a zero juntamente com o diâmetro (veja Figura 5).

Uma dedução similar para duas dimensões forneceria a equação (53) sem as restrições topológicas, a qual se ajusta ao histograma do modelo GASS (veja Figura 29). Este fato não é surpresa, uma vez que a presente dedução é essencialmente equivalente ao modelo GASS nestas condições.



**Figura 29** - Ajuste da distribuição de tamanhos de micropartículas bidimensionais prevista pelo modelo desta tese (curva) ao histograma previsto pelo modelo GASS /59/.

### Distribuição de Formas

Se as micropartículas de um conjunto forem dispersas, não formando agregados, elas tendem para a forma esférica, que é a forma geométrica que possui a menor relação superfície/volume, desta maneira minimizando a quantidade de energia interfacial.

Se as micropartículas de um conjunto formam um agregado, o problema torna-se mais complexo. Elas não podem ser esferas, porque esferas não preenchem o espaço. Mas nada impede que elas tendam para uma forma próxima da esférica. Em agregados que atendam aos requisitos do equilíbrio da tensão superficial, aparecem novas entidades:

- contornos de grão;
- linhas triplas;
- pontos quádruplos.

Nestas entidades acumula-se a energia interfacial, conforme proposto por Fortes e Ferro /84/. Portanto, a distribuição de formas dos grãos deve ser tal que:

- os grãos tendem para uma forma equiaxial, e
- formem uma estrutura que minimize a área dos contornos de grão, o comprimento das linhas triplas e o número de pontos quádruplos.



A distribuição de formas deve ser compatível com a distribuição de tamanhos, mas essencialmente independente desta, conforme proposto por Kurtz e Carpay /51/. Este dilema pode ser resolvido com o auxílio do modelo de Rhines e Craig /32/. A forma média dos grãos, como proposto por estes autores, abre um caminho para compatibilizar as distribuições de formas e tamanhos:

- a forma média fixa o número de contornos de grãos, linhas triplas e pontos quádruplos;
- a distribuição de tamanhos permite diminuir a área dos contornos de grãos e o comprimento das linhas triplas.

Para encontrar uma estrutura que atenda aos requisitos acima e ainda preencha o espaço, deve-se fazer uma dedução analítica como a da seção anterior, incluindo as restrições energéticas das linhas triplas, pontos quádruplos e do teorema de Euler para malhas que promovam o equilíbrio da tensão superficial.

Esta dedução é complexa. Neste trabalho foi feita uma dedução empírica aproximada do problema, como exposto a seguir.

O troncooctaedro (Figura 4) foi empregado várias vezes como a forma ideal dos grãos sob a hipótese de que uma única forma poliédrica deve ter as seguintes propriedades:

- preenchimento do espaço;

- pequena relação superfície/volume;
- vértices e arestas próximos dos requisitos angulares impostos pela tensão superficial.

Observa-se que as faces de 5 lados são as mais frequentes /23/. Porém, estas faces estão ausentes no troncooctaedro.

Para resolver este dilema, Williams /23/ propôs um outro tetradecaedro (veja Figura 7), o qual está de acordo com a distribuição de faces observada experimentalmente. Este poliedro é topologicamente equivalente ao troncooctaedro, mas possui uma relação superfície/volume maior.

Dentro da ótica colocada no modelo desta tese, é irrelevante a discussão sobre qual tetradecaedro é a forma ideal dos grãos. Malhas de  $n$  troncooctaedros ou  $n$  tetradecaedros de Williams não são a configuração de menor energia interfacial. Mantendo constante o número de faces, arestas e vértices, podem existir diversas configurações com distribuições de tamanhos entre os  $n$  grãos de modo a diminuir a energia interfacial. Assim, todos os tetradecaedros capazes de preencher o espaço são equivalentes, uma vez que um pode ser transformado no outro, gerando o mesmo conjunto de configurações topologicamente equivalentes.

O troncooctaedro aparece como a forma ideal dos grãos sob a

hipótese de que uma única forma poliédrica deve ter as propriedades acima. Não se considera que estas propriedades possam também existir de maneira mais satisfatória em combinações de mais de um poliedro.

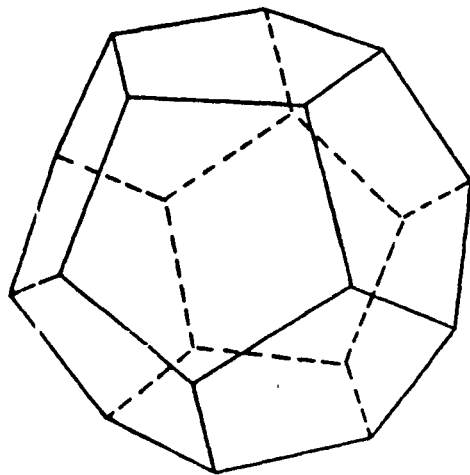
Em particular, existe uma estrutura formada pela combinação de dois poliedros que oferece:

- uma área específica de contornos de grãos 4,4% menor que o troncooctaedro;
- um comprimento específico de linhas triplas 2,1% menor que o troncooctaedro;
- um número específico de pontos quádruplos 4,2% menor que o troncooctaedro.

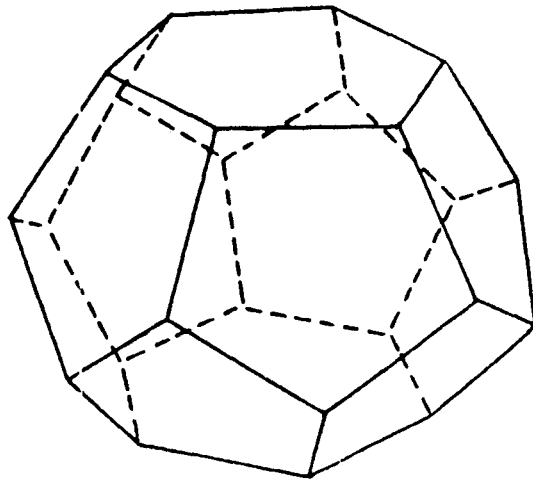
Isto significa que esta estrutura de poliedros é energeticamente mais favorável que o troncooctaedro e poderia ser considerada como a forma geométrica média ideal dos grãos em um agregado.

Esta estrutura é formada por dois poliedros: o dodecaedro (Figura 30) e o  $\nu$ -tetradecaedro (Figura 31), poliedro de 14 faces (12 de 5 lados e 2 de 6 lados). A estrutura é formada pelo empilhamento, em 3 eixos no espaço, de  $\nu$ -tetradecaedros. Nesta disposição sobram espaços onde se encaixam dodecaedros (Figura 32).

Nesta estrutura só existem faces de 5 e 6 lados.



**Figura 30** - Dodecaedro, uma das duas formas poliédricas que conforme o modelo da presente tese, compõe a estrutura ideal de formas dos grãos.



**Figura 31** -  $\gamma$ -tetradecaedro, uma das duas formas poliédricas que, conforme o modelo da presente tese, compõe a estrutura ideal de formas dos grãos.

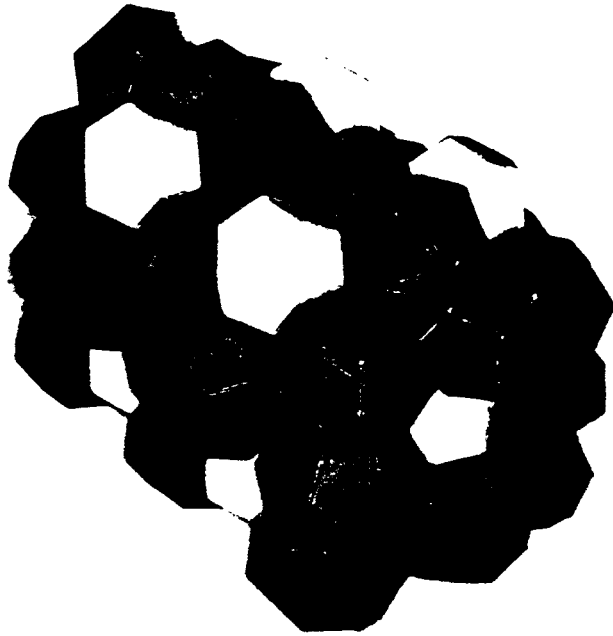


Figura 32 - Estrutura ideal de formas dos grãos conforme o modelo desta tese.

Esta estrutura é topologicamente diferente da estrutura de tetradecaedros. Isto significa que o conjunto de configurações topologicamente equivalentes por ela gerado é diferente daquele gerado pela estrutura de tetradecaedros. A vantagem energética oferecida pela estrutura de dodecaedros e  $\nu$ -tetradecaedros deve ser mantida nas configurações topologicamente equivalentes por ela geradas, uma vez que há uma maior dispersão no arranjo das distribuições de tamanhos, o que possibilita promover uma minimização mais efetiva da energia interfacial.

A consequência, é que as distribuições de tamanhos de grãos correspondentes à combinação de  $\nu$ -tetradecaedros e dodecaedros devem ter uma dispersão maior que aquela correspondente à estrutura de tetradecaedros. Espera-se que ela seja essencialmente bimodal, com cada componente correspondendo a um tipo de poliedro. A fração volumétrica da componente correspondente aos dodecaedros é 17% do volume total.

Portanto, agregados de grãos devem se reestruturar de tal forma a tender a assumir a configuração de dodecaedros e  $\nu$ -tetradecaedros. A partir de um certo instante, deve-se observar que a distribuição de tamanhos pode ser descrita analiticamente pela soma de duas distribuições dadas pela equação (89), localizadas em uma razão diamétrica fixa de

1,15, uma correspondendo aos dodecaedros e outra correspondendo aos  $\gamma$ -tetradecaedros. A relação entre essas duas componentes varia tendendo para a relação da estrutura de  $\gamma$ -tetradecaedros e dodecaedros.

A tendência à estrutura de dodecaedros e  $\gamma$ -tetradecaedros é uma forma de atender à maneira fundamental c).

A distribuição de tamanhos estacionária acima referida acontece quando as maneiras fundamentais b) e e) já esgotaram as suas possibilidades de redução da energia interfacial.

O fato de existir uma combinação de dois poliedros que é energeticamente mais favorável que o tetradecaedro, suscita a pergunta se não existiriam outras combinações, de dois ou mais poliedros, topologicamente diferentes da estrutura de dodecaedros e  $\gamma$ -tetradecaedros e que seriam ainda mais favoráveis.

Esta é uma questão que fica aberta e deve ser investigada. A presente solução de dodecaedros e  $\gamma$ -tetradecaedros é empírica.



Características Geométricas da Estrutura de  
 $\gamma$ -Tetradecaedros e Dodecaedros

A Tabela 2 mostra as características topológicas do troncooctaedro, do  $\gamma$ -tetradecaedro, do dodecaedro, da estrutura formada pela combinação de 6  $\gamma$ -tetradecaedros e 2 dodecaedros e da estrutura formada por 8 troncooctaedros.

Como se vê, em relação à estrutura de troncooctaedros, a combinação de 6  $\gamma$ -tetradecaedros e 2 dodecaedros possui:

- 3,6% a menos em número de faces;
- 4,2% a menos em número de arestas;
- 4,2% a menos em número de vértices.

Conforme R. Sá /33/, o volume e a área do troncooctaedro,  $V_a$  e  $A_a$ , onde  $a$  é o comprimento da aresta, são dados por

$$V_a = 11,3137 \cdot a^3 \quad (92)$$

$$A_a = 26,7856 \cdot a^2 \quad (93)$$

enquanto que o volume e a área do dodecaedro,  $V_d$  e  $A_d$ , são dados por

$$V_d = 7,6631 \cdot a^3 \quad (94)$$

$$A_d = 20,6457 \cdot a^2 \quad (95)$$

Para o  $\gamma$ -tetradecaedro, calculam-se

$$V_\gamma = 11,6041 \cdot a^3 \quad (96)$$

$$A_\gamma = 25,8418 \cdot a^2 \quad (97)$$

TABELA 2

Características Topológicas do Troncooctaedro,  
Dodecaedro,  $\gamma$ -Tetradecaedro e de suas  
Combinações

Poliedros e Combinações	Número de		
	Faces	Arestas	Vértices
Dodecaedro	12	30	20
Troncooctaedro	14	36	24
$\gamma$ -tetradecaedro	14	36	24
6 $\gamma$ -tetradecaedros + 2 dodecaedros	108	276	184
8 troncooctaedros	112	288	192

Seja dada a estrutura formada pela combinação de 6  $\gamma$ -tetradecaedros e 2 dodecaedros. O volume desta unidade é

$$V = 84,9508.a^3 \quad (98)$$

Seja dada uma estrutura formada por 8 troncooctaedros, de aresta  $a'$ . O volume  $V'$  desta unidade é

$$V' = 90,5096.a'^3 \quad (99)$$

Para que  $V = V'$ ,

$$a' = 0,979194.a \quad (100)$$

O comprimento específico de arestas destas estruturas, respectivamente  $A$  e  $A'$ , são dados por

$$A = \frac{276.a}{V} \quad (101)$$

$$A' = \frac{288.a'}{V} = 288.0,9791.\frac{a}{V} = 281,9808.\frac{a}{V} \quad (102)$$

Ou seja, a estrutura formada pela combinação de 6  $\gamma$ -tetradecaedros e 2 dodecaedros possui um comprimento específico de arestas 2,1% menor que a estrutura formada por troncooctaedros.

A área específica de faces destas estruturas, respectivamente  $F$  e  $F'$ , são dadas por

$$F = (6*25,8419.a^2 + 2*20,6457.a^2)/V = 196,3428.a^2/V \quad (103)$$

$$\begin{aligned} F' &= 8*26,7856.a'^2/V = 214,2848.a'^2/V = 214,2848*0,9791^2.a^2/V \\ &= 205,4213.a^2/V \quad (104) \end{aligned}$$

Ou seja, a estrutura formada pela combinação de 6  $\gamma$ -tetradecaedros e 2 dodecaedros possui uma área específica de faces 4,4% menor que a estrutura formada por troncooctaedros.

Na estrutura formada pela combinação de 6  $\gamma$ -tetradecaedros e 2 dodecaedros, a relação entre o número médio de faces, arestas e vértices por poliedro é 6,75:11,5:5,75. O número médio de lados por face é 5,1111.

Num modelo de esferas rígidas, a estrutura formada pela combinação de 6  $\gamma$ -tetradecaedros e 2 dodecaedros pode ser vista da seguinte maneira: se os  $\gamma$ -tetradecaedros forem vistos como esferas, elas estarão justapostas no espaço de maneira a formarem o maior buraco canônico, conforme M. F. Ashby, F. Spaepen e S. Williams /101/, que é o icosaedro (Figura 33). Este buraco é quase do tamanho de outra esfera. Ele possui doze vértices, formando um icosaedro, se os centros das esferas forem ligados. Neste buraco cabe uma esfera um pouco menor, que corresponde ao dodecaedro. Cada vértice do icosaedro corresponde a uma face pentagonal do dodecaedro. Cada esfera correspondente ao  $\gamma$ -tetradecaedro possui 14 vizinhos: 10 esferas correspondentes a  $\gamma$ -tetradecaedros e 4 esferas correspondentes a dodecaedros.

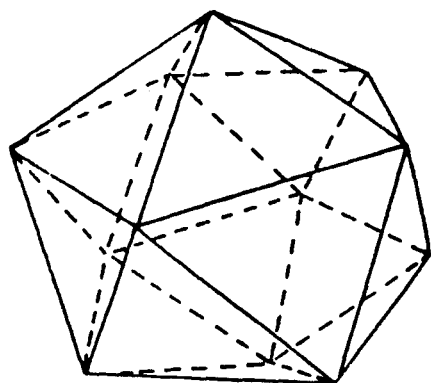


Figura 33 - Maior buraco canônico, formado pela justaposição de esferas, conforme Ashby, Spaepen e Williams /101/.

Os dodecaedros formam no espaço uma estrutura cúbica de corpo centrado. Em uma célula unitária estão, em cada quadrante, 2  $\gamma$ -tetradecaedros cortados pela metade pelas faces do cubo da célula unitária. Assim, estabelece-se a relação de 6  $\gamma$ -tetradecaedros para 2 dodecaedros.

## Evolução da Reestruturação das Micropartículas

### Micropartículas Dispersas

Dado um conjunto de  $N$  micropartículas com volume total  $V$  (constante) dispersas em uma matriz, sob determinadas condições, elas sofrerão reestruturação. Esta reestruturação ocorre atendendo a dois princípios fundamentais:

- 1) diminuição da quantidade total de superfície das micropartículas;
- 2) eliminação de gradientes de concentração espacial de superfície das micropartículas.

Para atender estes princípios, há cinco maneiras fundamentais, independentes entre si, mas que atuam simultaneamente:

- a) diminuição do número de micropartículas;
- b) alteração da distribuição de tamanhos do conjunto das micropartículas;
- c) alteração da forma das micropartículas;
- d) uniformização da distribuição espacial das micropartículas;
- e) uniformização da distribuição de superfície por micropartícula.

Observa-se que as maneiras fundamentais de b) a e) em uma certa altura da evolução da reestruturação esgotam as suas possibilidades de atender aos princípios fundamentais. Isto

é observado através dos seguintes fatos:

- a distribuição de tamanhos, resultado das maneiras fundamentais b) e e), torna-se estacionária (de forma constante, tal que uma simples alteração de escala pode superpor distribuições de tamanhos de instantes diferentes);
- a distribuição espacial de micropartículas torna-se uniforme, resultado da maneira fundamental d);
- a forma das micropartículas torna-se esférica (forma geométrica com a menor relação superfície/volume), resultado da maneira fundamental c).

A maneira fundamental a) é a última a esgotar as suas possibilidades. Quando só atua a maneira fundamental a), diz-se que a reestruturação é estacionária. Porém, nestas circunstâncias, o evento da eliminação de uma única micropartícula do conjunto requer a participação de todo o conjunto. Se isto não ocorresse, alguma outra maneira fundamental teria de atuar, para retornar o conjunto ao estado estacionário.

Desta maneira, intuitivamente vê-se que no estado estacionário quanto mais micropartículas existirem, mais lenta será a eliminação de uma micropartícula, ou seja:



$$\frac{dN}{dt} = -\frac{a}{N}, \quad (105)$$

onde  $N$  é o número total de micropartículas e  $a$  uma constante de proporcionalidade. Da equação (105) resulta que

$$N^2 = N_0^2 - 2 \cdot a \cdot t, \quad (106)$$

onde  $N_0$  é o número de micropartículas em  $t=0$ .

Seja  $D$  o diâmetro médio das micropartículas esféricas, tal que

$$N \cdot \frac{\pi}{6} \cdot D^3 = V. \quad (107)$$

Combinando as equações (106) e (107) tem-se que

$$D^3 = \frac{6}{\pi} \cdot \frac{V}{(N_0^2 - 2 \cdot a \cdot t)^{1/2}} \quad (108)$$

Se  $2 \cdot a \cdot t / N_0^2 \ll 1$ , pode-se simplificar a equação (108) para a seguinte forma:

$$D^3 = \frac{6}{\pi} \cdot \frac{V}{N_0} \cdot \left(1 + \frac{a \cdot t}{N_0^2}\right). \quad (109)$$

$$\text{Seja } D_0^3 = \frac{6}{\pi} \cdot \frac{V}{N_0}. \text{ Então,}$$

$$D^3 - D_0^3 = \frac{6 \cdot V \cdot a \cdot t}{\pi \cdot N_0^3}. \quad (110)$$

Esta é a lei  $t^{1/3}$ , que resulta da teoria LSW.

Como se vê, esta lei resulta essencialmente da consideração da maneira fundamental a), que atua sozinha apenas na reestruturação estacionária.

#### Micropartículas em Agregados

Em agregados (grãos) o objetivo da reestruturação ainda é atender aos dois princípios fundamentais, através das cinco maneiras fundamentais.

A alteração da forma é um meio para diminuir o comprimento específico das linhas triplas e o número específico dos pontos quádruplos. Uma maneira para isto é procurar alcançar a estrutura formada por dodecaedros e  $\gamma$ -tetradecaedros.

Na prática observa-se que o conjunto dos grãos procura esta estrutura de formas deixando os dodecaedros e  $\gamma$ -tetradecaedros atuarem independentemente. Ou seja, tanto os dodecaedros como os  $\gamma$ -tetradecaedros procuram independentemente esgotarem as possibilidades das maneiras fundamentais b), d) e e). Quando as maneiras fundamentais b), d) e e) têm as suas possibilidades esgotadas, os dodecaedros e  $\gamma$ -tetradecaedros começam a se combinar de forma a estabelecer a relação de 6  $\gamma$ -tetradecaedros para 2 dodecaedros, ou seja, nota-se que na distribuição bimodal de tamanhos de grãos, a componente correspondente aos

dodecaedros tende para uma fração volumétrica de 17%. Esta fração será referida adiante como fração pequena.

Isto é possível através do processo topológico  $T_1$  (troca de vizinhos, veja Figura 9), de uma maneira semelhante àquela proposta por Rhines e Craig /32/.

Quando a componente correspondente aos dodecaedros alcança uma fração volumétrica de 17%, a maneira fundamental c) esgota as suas possibilidades. A partir de então só atua a maneira fundamental a) e a reestruturação passa a ser estacionária. Diz-se neste estágio que o crescimento de grão é estacionário.

O conjunto dos grãos consegue assim promover a eliminação de um grão e manter a forma média e a distribuição de tamanhos.

Da mesma forma que nas micropartículas dispersas, a eliminação de um grão no estado estacionário requer a participação de todo o conjunto dos grãos.

Observa-se na literatura que frequentemente obtém-se a lei  $t^{1/2}$ . Esta lei é obtida através de uma dedução semelhante à anterior, mas no lugar da equação (107), deve-se empregar a seguinte relação:

$$N \cdot \frac{\pi}{4} \cdot D^2 = A \quad , \quad (111)$$

onde  $A$  é a área da seção dos grãos (caso bidimensional).

Os modelos que obtêm a lei  $t^{1/2}$  passam direta ou indiretamente pela equação (111).

Vê-se que, conforme o modelo da presente tese, a reestruturação das micropartículas evolui de um estágio local para um estágio coletivo. No início os rearranjos de curta distância das micropartículas promovem a diminuição da energia interfacial e a eliminação de gradientes de concentração de energia interfacial. Porém, estes rearranjos com o tempo vão requerendo distâncias cada vez mais longas, onde um número maior de micropartículas é envolvido. Finalmente, esta distância torna-se virtualmente infinita e os rearranjos requerem a participação de todas as micropartículas.

A taxa de diminuição da energia interfacial deve decrescer monotonicamente à medida que a reestruturação evolui. A taxa de crescimento das micropartículas também deve decrescer da mesma forma.

Este fato tem uma importância tecnológica. Duas amostras com o mesmo tamanho médio de micropartículas, mas que se encontram em diferentes estágios da reestruturação, podem apresentar taxas de crescimento diferentes. Assim, propriedades materiais importantes podem ser controladas,

principalmente naqueles materiais que trabalham em altas temperaturas, onde o crescimento das micropartículas é significativo.

Energética da Evolução da Reestruturação das  
Micropartículas

A reestruturação das micropartículas se dá no sentido de atender aos dois princípios fundamentais. Isto acontece através de cinco maneiras fundamentais, como já visto anteriormente.

Definiu-se a função  $F$ , cuja minimização atende às maneiras fundamentais b) e e). Esta função é similar à energia livre da termodinâmica.

Ou seja, a energia interfacial tem um componente a mais, que corresponde à distribuição de tamanhos das micropartículas. Analogamente, deve haver outros componentes, correspondentes à distribuição de formas e à distribuição espacial das micropartículas.

Pode-se estabelecer que a energia interfacial de um conjunto de micropartículas está distribuída em quatro níveis:

- nível 1: número das micropartículas;
- nível 2: distribuição de tamanhos das micropartículas;
- nível 3: forma das micropartículas;
- nível 4: distribuição espacial das micropartículas.

Em um determinado instante, a energia interfacial  $L$  do

conjunto é a soma das energias estocadas nos quatro níveis:

$$L = L_1 + L_2 + L_3 + L_4 \quad (112)$$

sendo  $L_i$  ( $i=1,2,3,4$ ) a energia estocada no nível  $i$ . Vê-se que o sistema pode combinar número, distribuição e forma de várias maneiras para um determinado valor de energia interfacial  $L$ . Devido a este grau de liberdade, a evolução da reestruturação das micropartículas pode parecer um fenômeno complexo. Esta aparente complexidade pode se dar da seguinte maneira. Havendo condições cinéticas, um conjunto de micropartículas evolui na sua reestruturação. Esta reestruturação segue o seu caminho no sentido de:

a) no nível 1: diminuir o número de micropartículas. Quanto menor o número de micropartículas, menos energia interfacial está acumulada neste nível;

b) no nível 2: modificar a distribuição de tamanhos, de forma a alcançar a distribuição da equação (90). Quando o conjunto alcança esta distribuição, a energia interfacial acumulada neste nível se esgota;

c) no nível 3: alterar a forma. Em micropartículas dispersas a forma tende para a esférica; em agregados, tende para a estrutura de dodecaedros e  $\gamma$ -tetradecaedros. Quando o conjunto alcança estas formas, a energia interfacial acumulada no nível 3 se esgota;

d) no nível 4: modificar a distribuição espacial de modo a tender para uma distribuição espacial uniforme. Quando o conjunto alcança esta distribuição, a energia interfacial acumulada neste nível se esgota.

A priori não se sabe quanta energia interfacial está acumulada em cada nível. Suponhamos, por exemplo, que um determinado agregado de grãos tenha alcançado o estado estacionário com um pequeno tamanho de grão. Nestas condições só há energia interfacial acumulada no nível 1. Como existem muitos grãos, há muita energia interfacial acumulada no nível 1. Para que este agregado continue a evoluir mantendo o estado estacionário, todos os grãos devem participar do evento da eliminação de um grão. Este processo deve ser lento, porque há um número grande de grãos. Como existe muita energia interfacial acumulada neste nível, o sistema poderia diminuir a energia acumulada no nível 1 de uma maneira local, alterando a distribuição de tamanhos, a forma e a distribuição espacial (ou seja, colocando uma certa quantidade de energia nos níveis 2, 3 e 4). O conjunto dos grãos desta maneira sairia do estado estacionário, mas abaixaria a energia interfacial como um todo de uma maneira mais rápida. Após este evento, o conjunto retornaria ao seu curso normal, tendendo a esgotar a energia acumulada nos níveis 2, 3 e 4. Um estado



estacionário sujeito a um evento desta natureza é "instável".

Após um determinado estágio da reestruturação, a energia interfacial acumulada no nível 1 não é mais suficiente para sustentar eventos desta natureza. Neste caso, diz-se que o estado estacionário é "estável".

A instabilidade do estado estacionário também pode ser provocada por eventos extrínsecos ao conjunto das micropartículas, como por exemplo, aumento da temperatura.

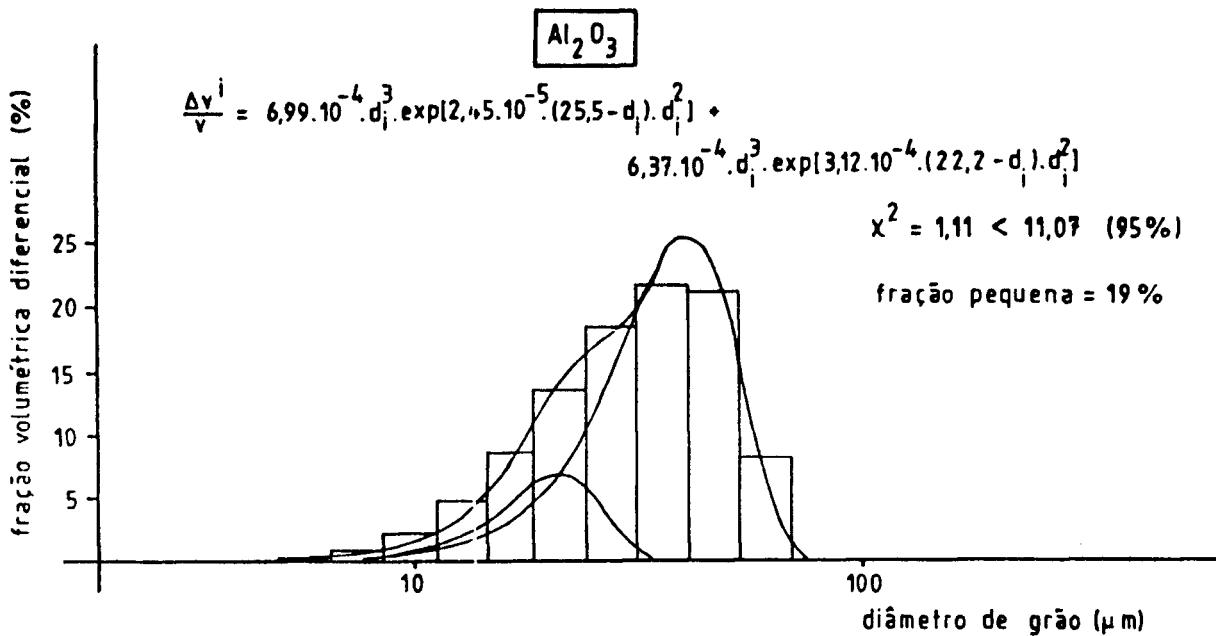
### Resultados Experimentais

A seguir estão apresentados vários resultados da evolução da reestruturação de micropartículas. Foram feitas determinações da distribuição de tamanhos pelo método de Saltykov /37/. Estes resultados estão interpretados conforme o modelo da presente dissertação.

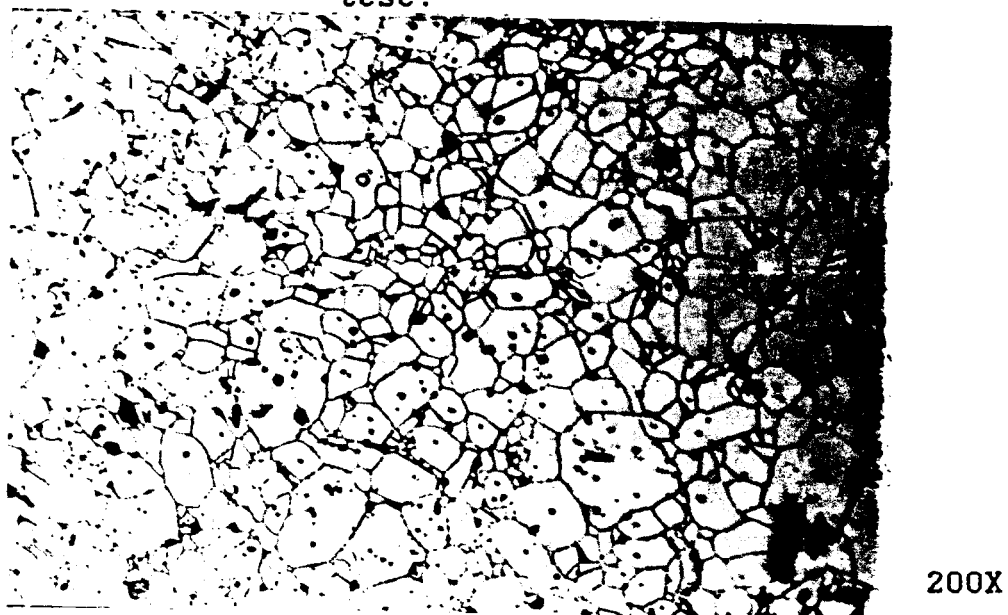
#### Alumina - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Trata-se de uma amostra 99,5% pura, prensada e sinterizada ao ar por longo tempo. A densidade é >95% da densidade teórica. Espera-se que nessas condições a evolução da reestruturação dos grãos tenha alcançado um estado estacionário, ou esteja bem próximo disso.

A Figura 34 mostra a distribuição de tamanhos de grãos obtida. Foi feito um ajuste, o qual mostrou que esta amostra se encontra bem próxima do estado estacionário, porque a fração pequena, correspondente aos dodecaedros, ocupa um volume de 19% do volume total dos grãos. No estado estacionário esta fração corresponde a 17%. Conforme este ajuste, esta amostra não tem energia interfacial acumulada no nível 2 e muito pouca no nível 3. A Figura 35 mostra uma micrografia desta amostra, revelando estrutura de grãos uniforme. Isto indica que também deve haver pouca energia interfacial acumulada no nível 4.



**Figura 34** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de alumina.  
 Histograma: resultado da medida  
 Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



**Figura 35** - Estrutura de grãos de amostra sinterizada de alumina  
 Pureza: 99,5% em peso  
 Densidade: > 95% da densidade teórica

Tória com Adição de 5% de Urânia - (Th.5%U)O<sub>2</sub>

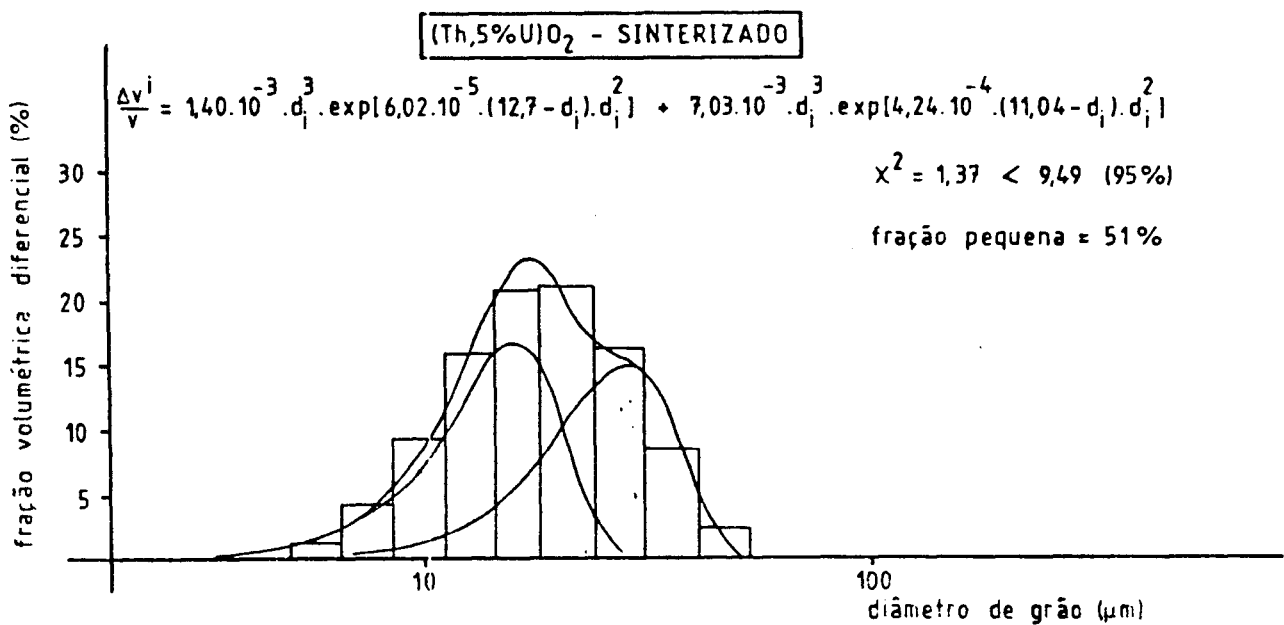
Tratam-se de amostras obtidas por prensagem e sinterização de microesferas /102/. Este material tem pureza de 99,5%, foi sinterizado a 1700°C/2h/H<sub>2</sub> e a densidade sinterizada obtida foi de aproximadamente 95% da densidade teórica.

- Tamanho de grão volumétrico entre 4 e 50  $\mu\text{m}$  -

As Figuras 36, 37 e 38 mostram distribuições de tamanhos de grãos de amostras típicas deste material. O ajuste da distribuição revelou frações pequenas de 51, 30 e 24%.

Estas amostras, conforme o presente modelo, não têm energia interfacial acumulada no nível 2 e têm alguma energia interfacial acumulada no nível 3 (quanto mais próxima de 17% a fração pequena, menos energia está acumulada no nível 3). A estrutura de grãos típica destas amostras está mostrada na Figura 39. Esta estrutura é uniforme, indicando que há pouca energia interfacial acumulada no nível 4.

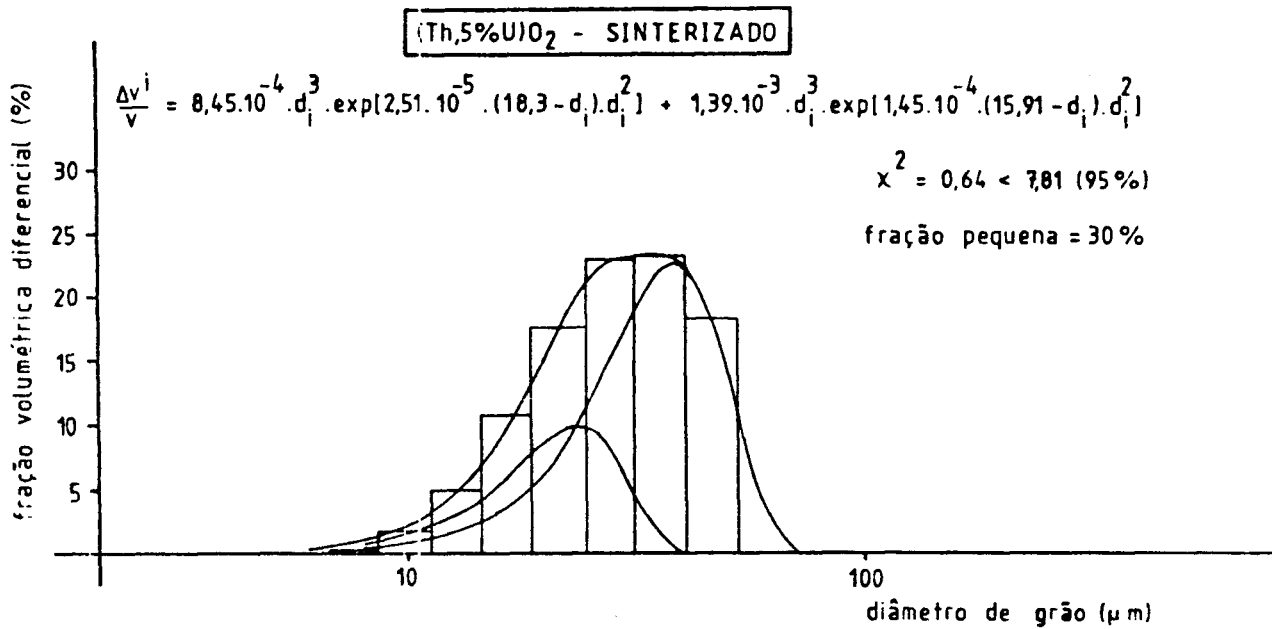
Foi feito um estudo de crescimento de grão neste material (ressinterização). Tomou-se uma outra amostra típica. A Figura 40 mostra a distribuição de tamanhos de grãos para esta amostra. O ajuste revelou que a fração pequena ocupava 20% do volume total dos grãos. Ou seja, esta amostra estava bem próxima do estado estacionário.



**Figura 36** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de (Th,5%U)O<sub>2</sub>.

Histograma: resultado da medida

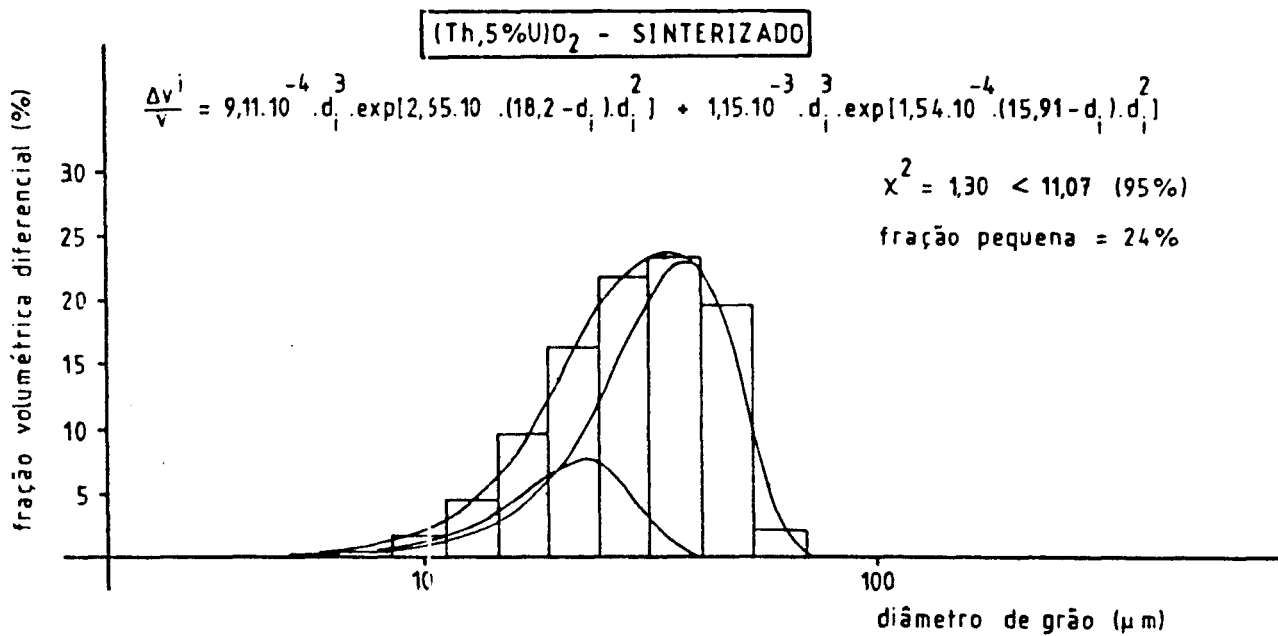
Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



**Figura 37** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de (Th,5%U)O<sub>2</sub>.

Histograma: resultado da medida

Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



**Figura 38** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de (Th,5%U)O<sub>2</sub>.

Histograma: resultado da medida

Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.

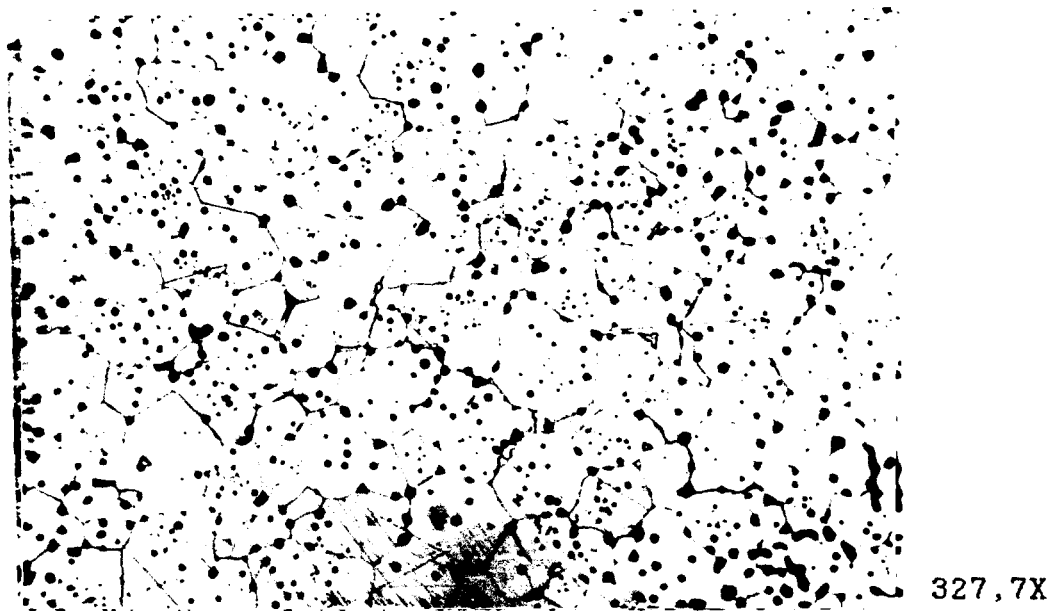
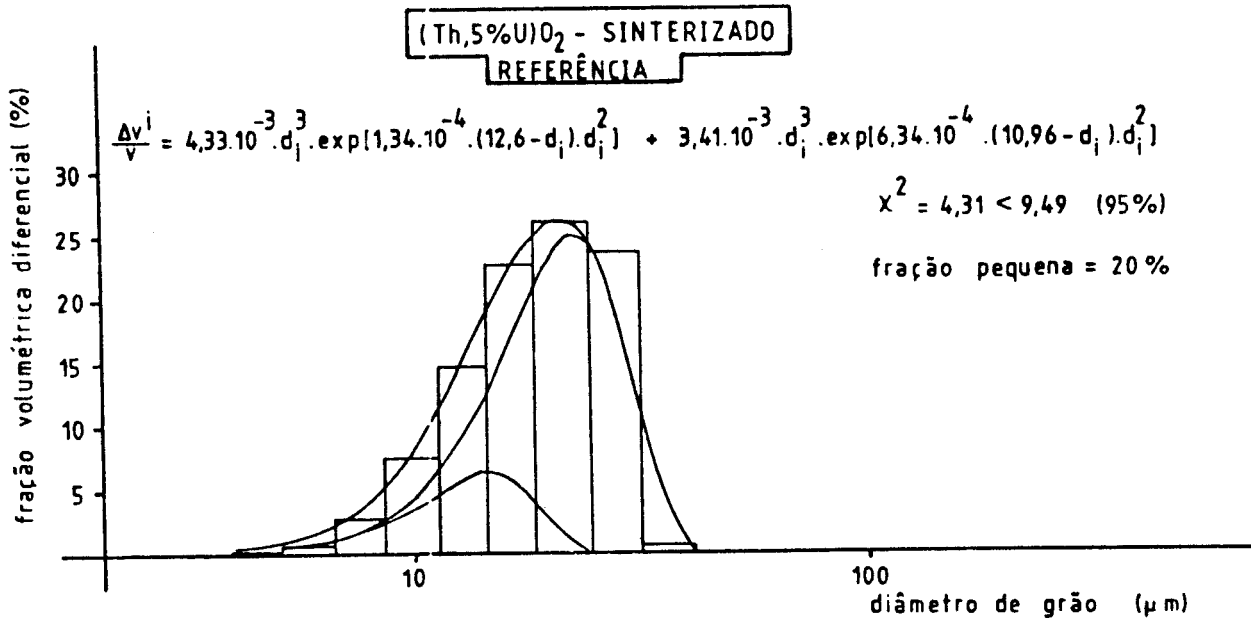


Figura 39 - Estrutura de grãos de amostra sinterizada de  
(Th, 5%U)O<sub>2</sub>  
Tamanho de grão: 4 - 50  $\mu$ m  
Pureza: 99,5% em peso  
Densidade: 95% da densidade teórica





**Figura 40** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de (Th,5%U)O<sub>2</sub>.

Histograma: resultado da medida

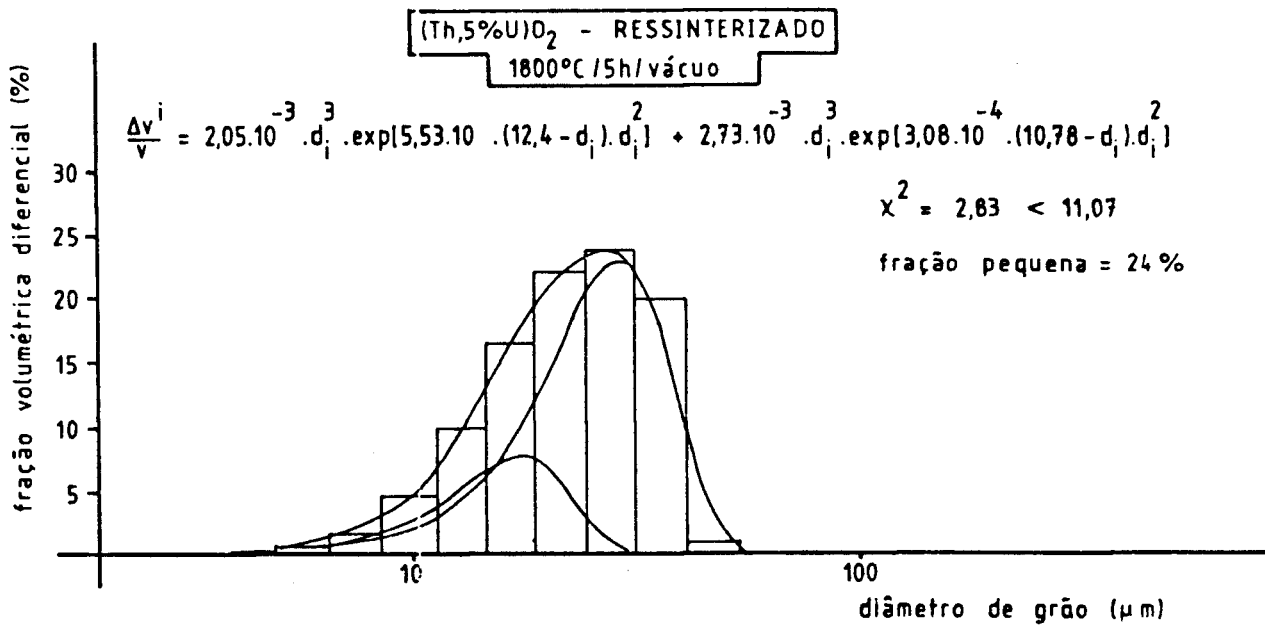
Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.

Uma amostra gêmea foi ressinterizada a 1800°C/5h/vácuo. Observou-se muito pouco crescimento de grão (Figura 41). O ajuste revelou que a amostra continuou próxima do estado estacionário (a fração pequena correspondeu a 24% do volume dos grãos).

Ao que parece, nestas condições a energia interfacial acumulada no nível 1 não foi suficiente para causar instabilidades apreciáveis nos níveis 2,3 e 4, que quase já tinham esgotado as suas energias interfaciais.

- Tamanho de grão volumétrico entre 1 e 10  $\mu\text{m}$  -

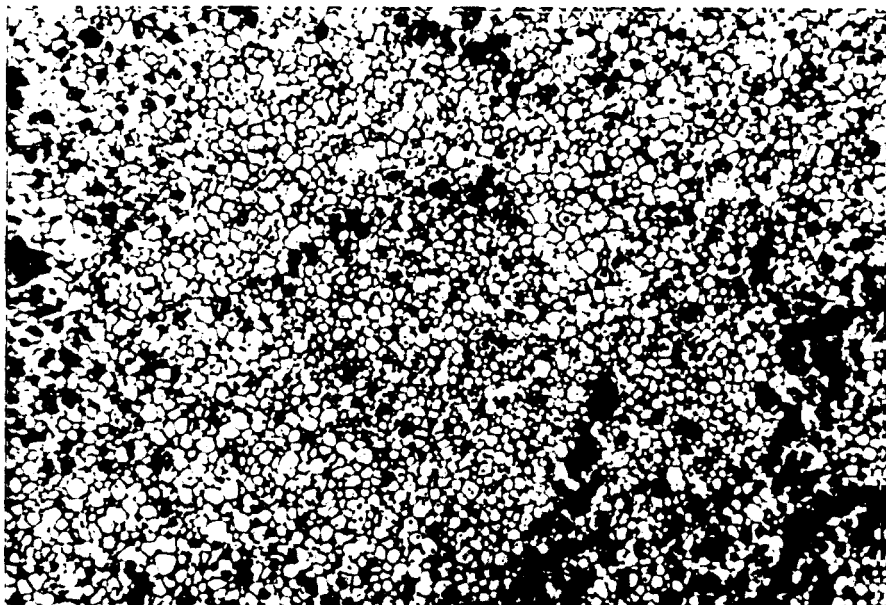
A Figura 42 mostra a estrutura de grãos típica destas amostras. As Figuras 43, 44, 45 e 46 mostram as distribuições de tamanhos de grãos obtidas. O ajuste revelou distribuição monomodal em duas amostras (Figuras 43 e 44). Nesta situação não há energia interfacial acumulada no nível 2, mas deve haver muita energia interfacial acumulada no nível 3. Em outras duas amostras (Figuras 45 e 46) o ajuste revelou frações pequenas de 73 e 51%. Nesta situação não há energia interfacial acumulada no nível 2. Estas amostras têm menos energia interfacial no nível 3 que as amostras das Figuras 42 e 43, sendo que a amostra com 51% de fração pequena tem ainda menos energia interfacial que a amostra com 73%.



**Figura 41** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de (Th,5%U)O<sub>2</sub>.

Histograma: resultado da medida

Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



327,7X

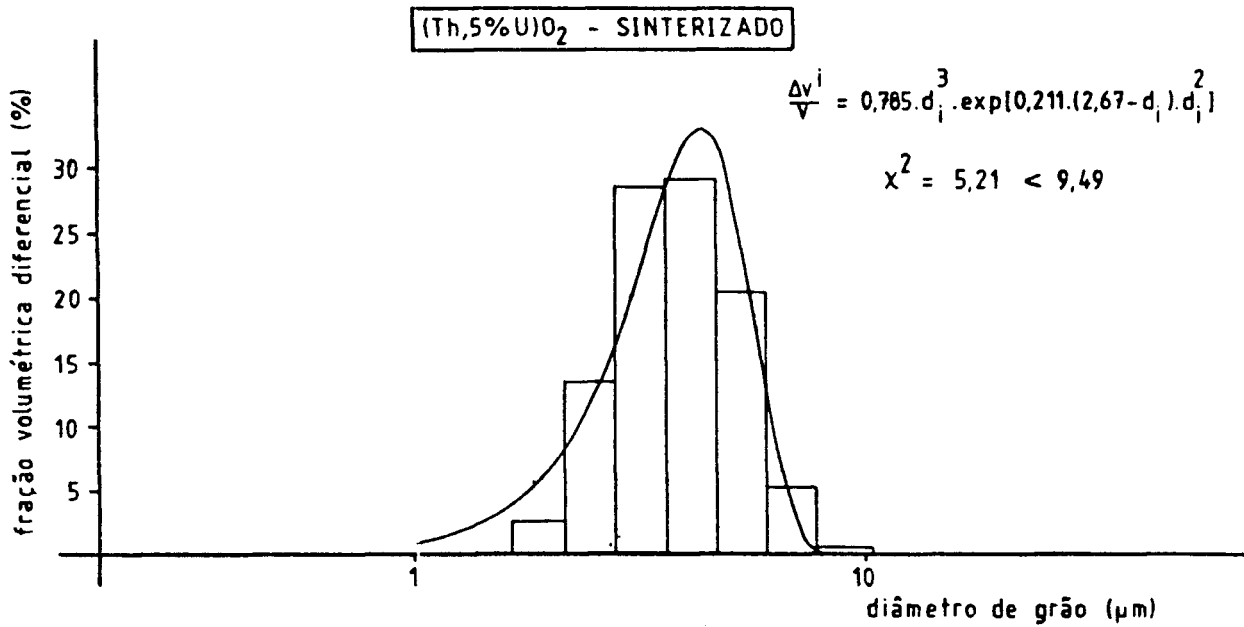
Figura 42 - Estrutura de grãos de amostra sinterizada de

$(\text{Th}, 5\% \text{U})\text{O}_2$

Tamanho de grão: 1 - 10  $\mu\text{m}$

Pureza: 99,5% em peso

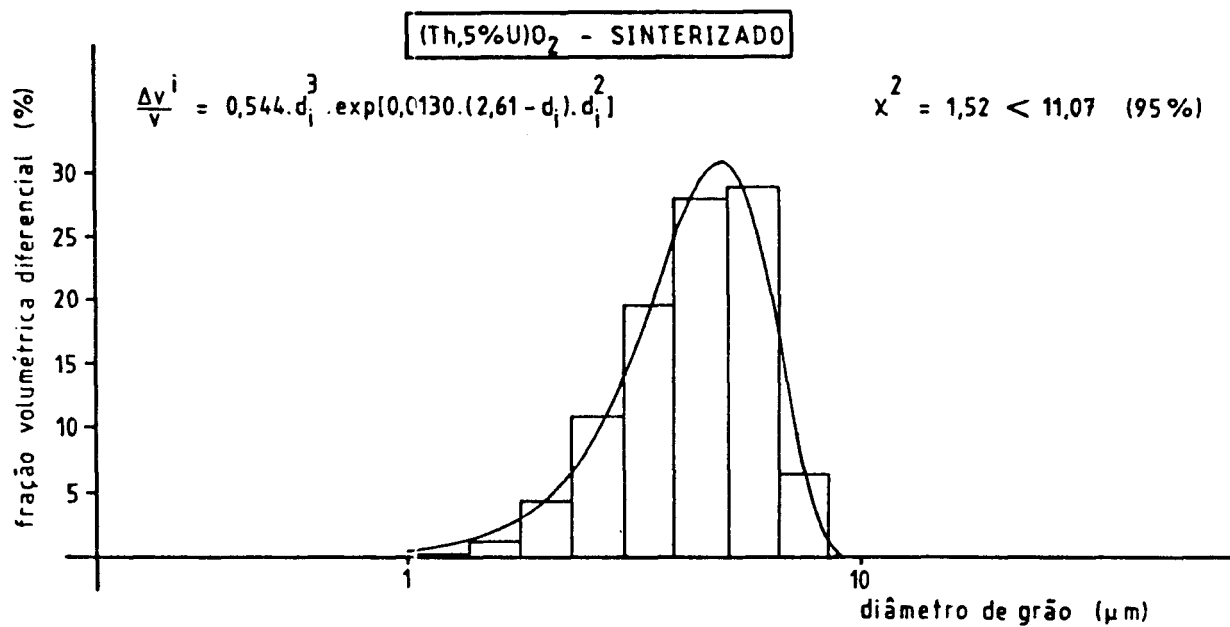
Densidade: 95% da densidade teórica



**Figura 43** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de (Th,5%U)O<sub>2</sub>.

Histograma: resultado da medida

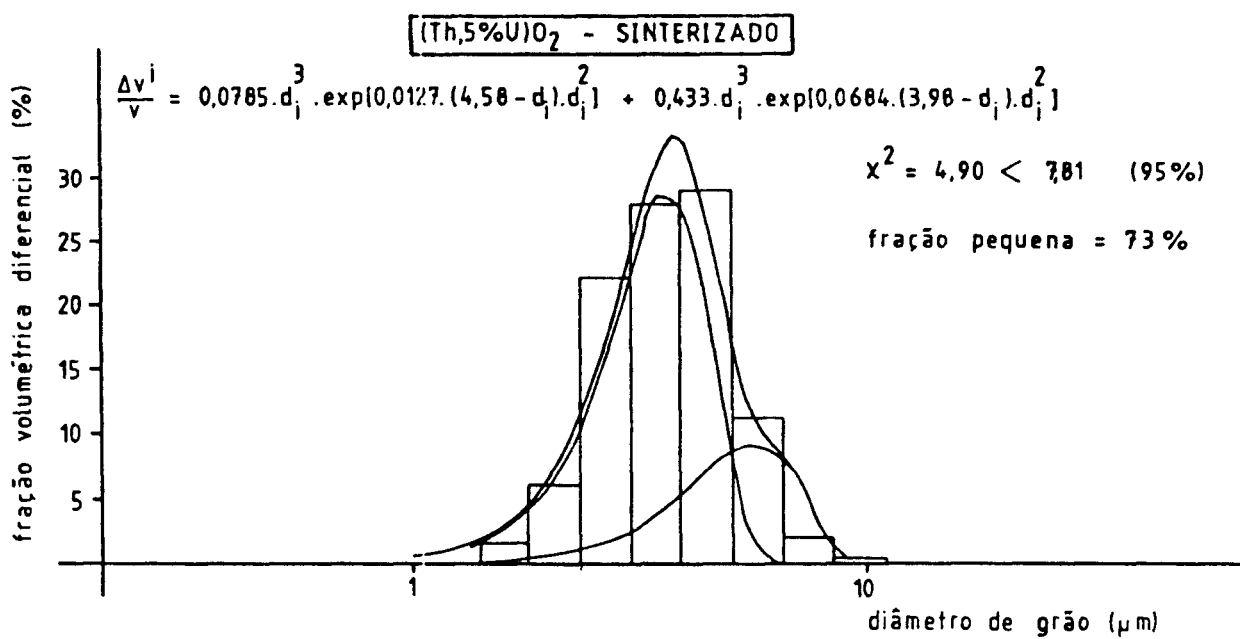
Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



**Figura 44** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de (Th,5%U)O<sub>2</sub>.

Histograma: resultado da medida

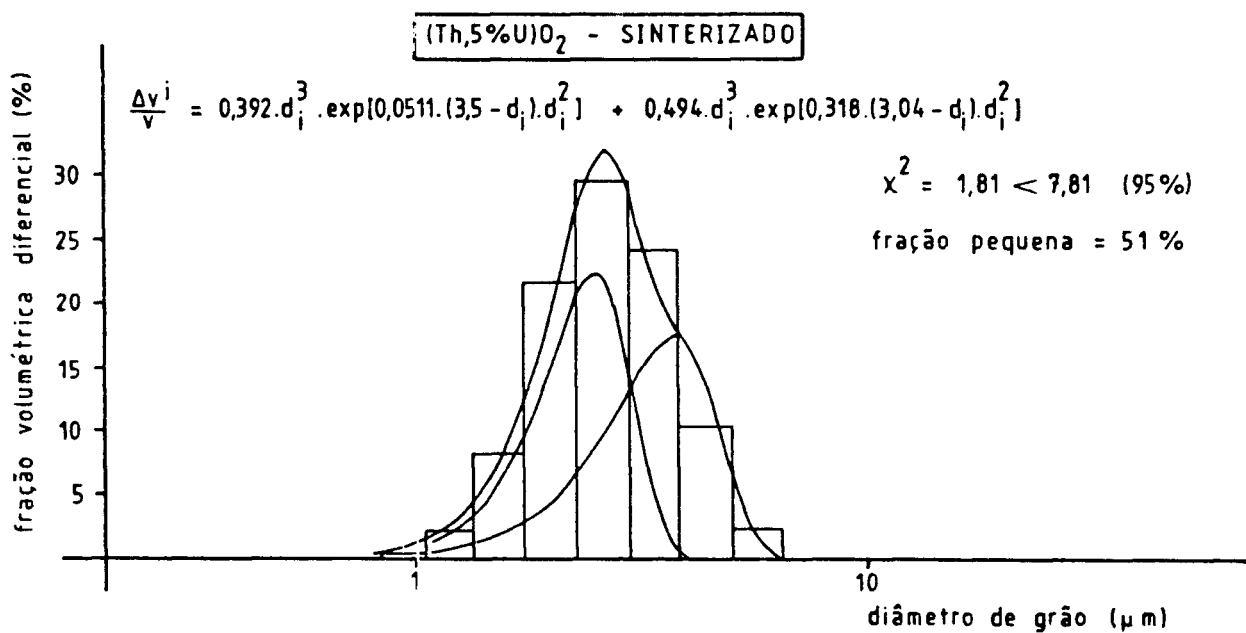
Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



**Figura 45** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de (Th,5%U)O<sub>2</sub>.

Histograma: resultado da medida

Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



**Figura 46** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de (Th,5%U)O<sub>2</sub>.

Histograma: resultado da medida

Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



As Figuras 47, 48, 49 e 50 mostram as distribuições de tamanhos de grãos de amostras gêmeas ressinterizadas nas mesmas condições da sinterização. Observa-se algum crescimento de grão. Duas amostras (Figuras 47 e 48) permitiram ajuste monomodal (sem energia interfacial no nível 2, mas com muita energia no nível 3). Outras duas amostras (Figuras 49 e 50) mostraram frações pequenas de 46 e 40%. Estas amostras não têm energia interfacial no nível 2 e alguma energia interfacial no nível 3.

#### Urânia - UO<sub>2</sub>

- Tamanho de grão volumétrico entre 1 e 10  $\mu\text{m}$  -\*

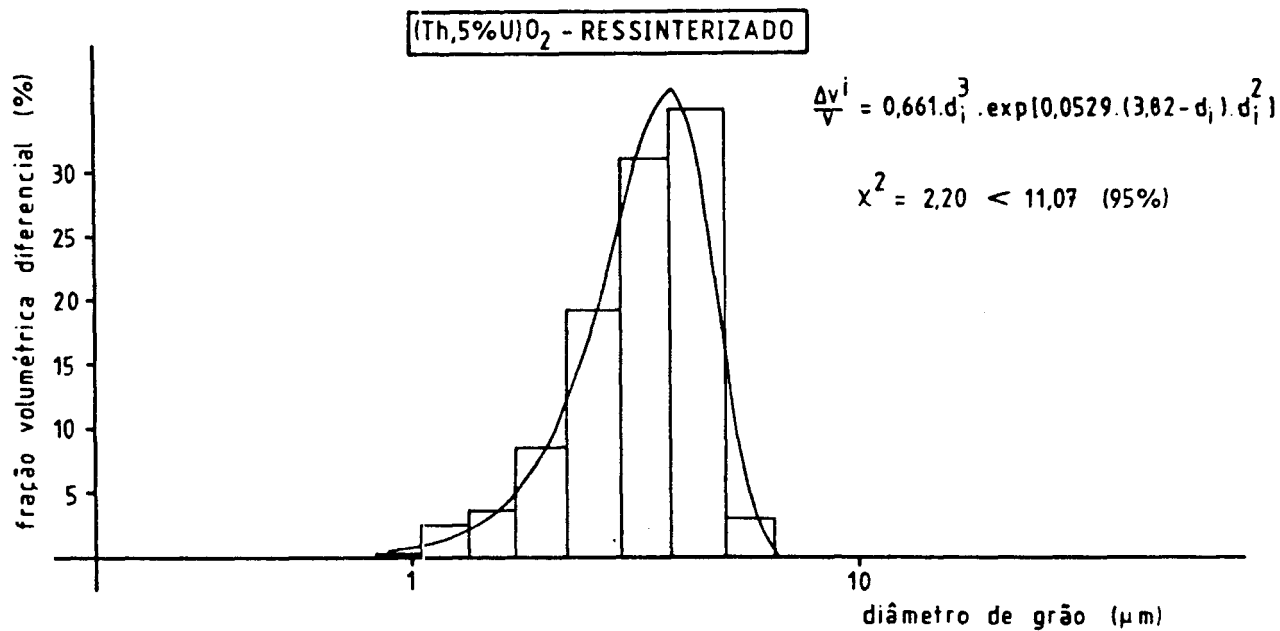
Tratam-se de amostras obtidas por prensagem e sinterização de pó de UO<sub>2</sub>. As amostras foram sinterizadas a 1100°C/2h/CO<sub>2</sub> e depois reduzidas a 1100°C/10 min/H<sub>2</sub> (processo NIKUSI /103/).

A Figura 51 mostra a distribuição de tamanhos de grãos da amostra sinterizada. O ajuste revelou uma fração pequena de 45%, ou seja, sem energia no nível 2 e alguma energia no nível 3.

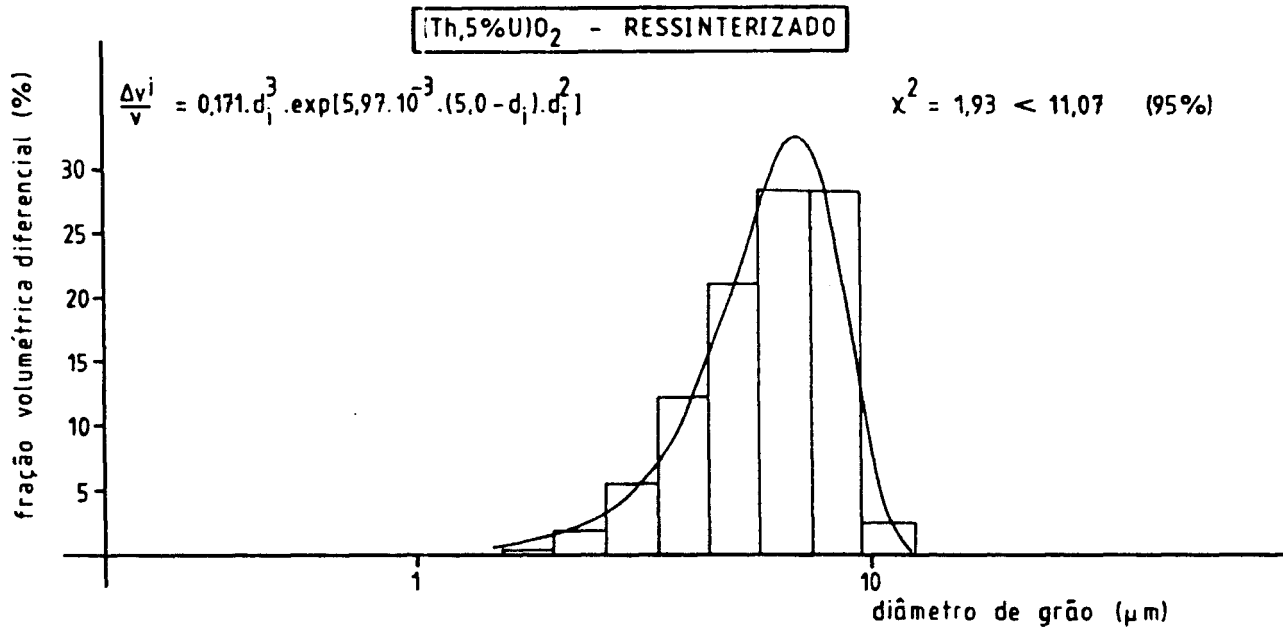
Uma amostra gêmea foi tratada termicamente a 1300°C/10min/H<sub>2</sub>. Observou-se crescimento de grão (Figura 52). O ajuste revelou uma fração pequena de 65%.

---

\*Dados cedidos pela SIEMENS/Group KWU



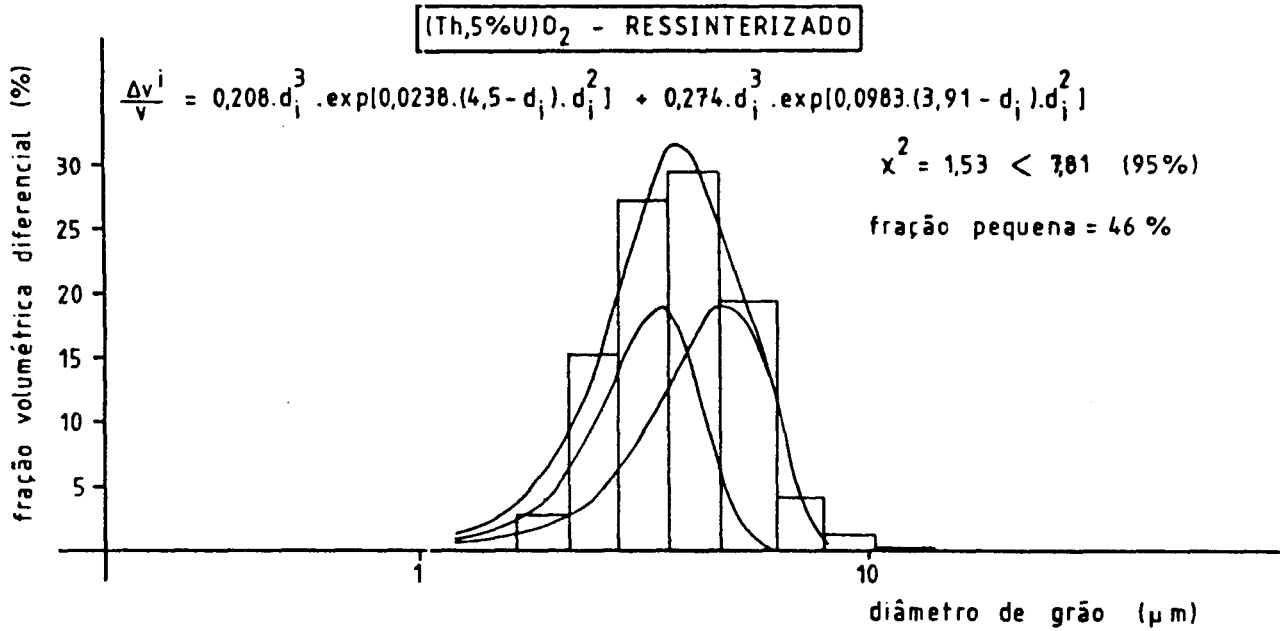
**Figura 47 - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de (Th,5%U)O<sub>2</sub>.**  
 Histograma: resultado da medida  
 Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



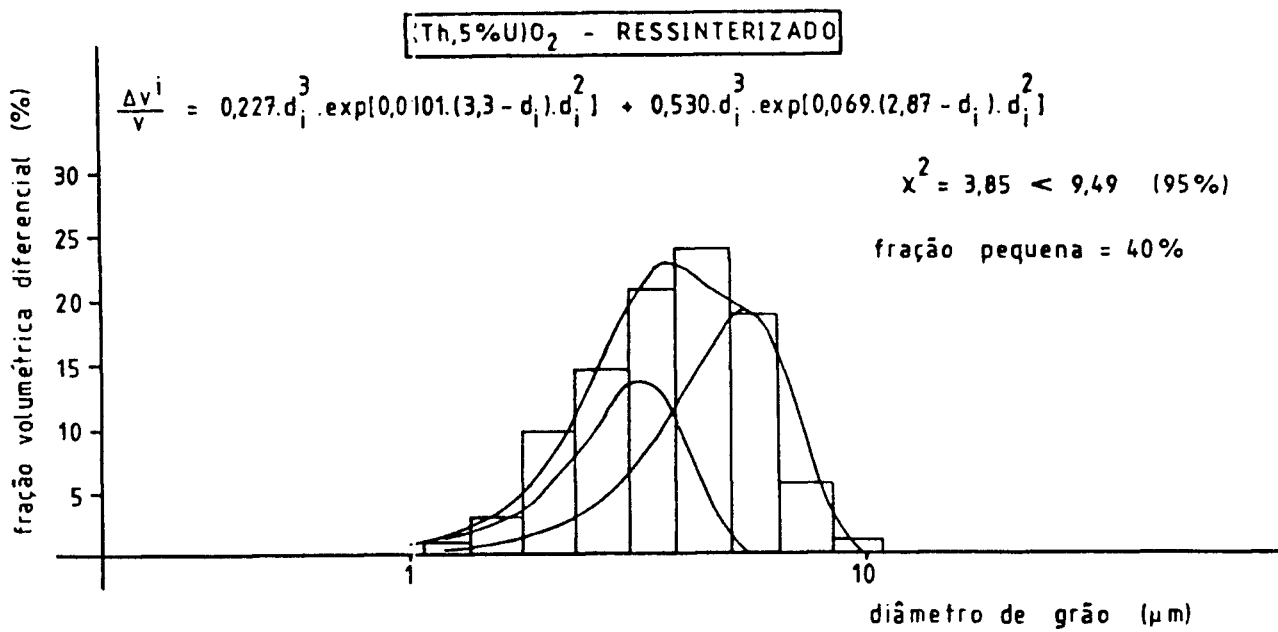
**Figura 48** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de (Th,5%U)O<sub>2</sub>.

Histograma: resultado da medida

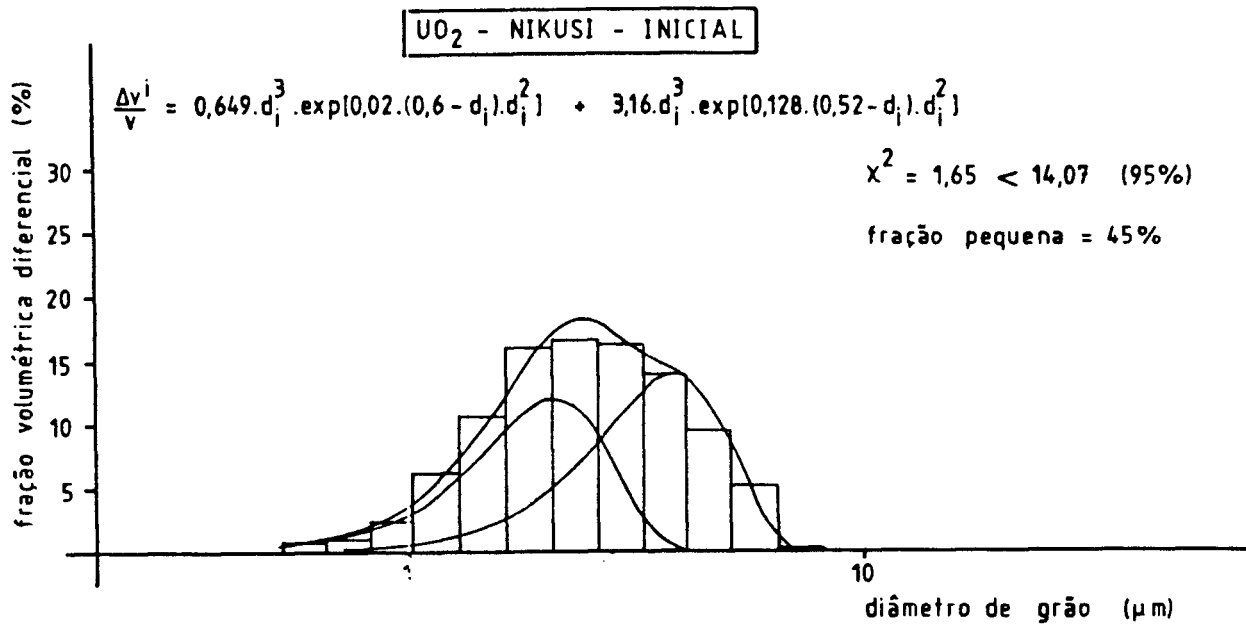
Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



**Figura 49** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de (Th,5%U)O<sub>2</sub>.  
 Histograma: resultado da medida  
 Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



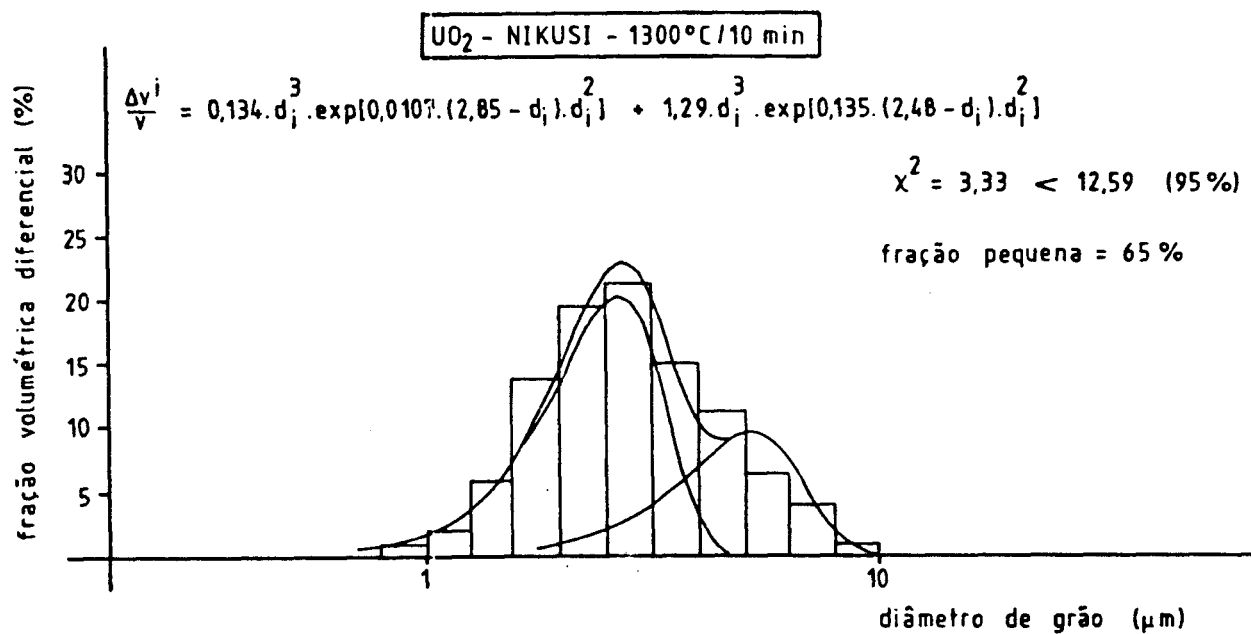
**Figura 50** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de (Th,5%U)O<sub>2</sub>.  
 Histograma: resultado da medida  
 Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



**Figura 51** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de UO<sub>2</sub>.

Histograma: resultado da medida

Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



**Figura 52** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de UO<sub>2</sub>.  
 Histograma: resultado da medida  
 Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.

Ou seja, mais energia interfacial no nível 3 que a amostra inicial. Este é um caso em que a energia do nível 1 diminuiu e a energia do nível 3 aumentou, mas a energia interfacial total diminuiu.

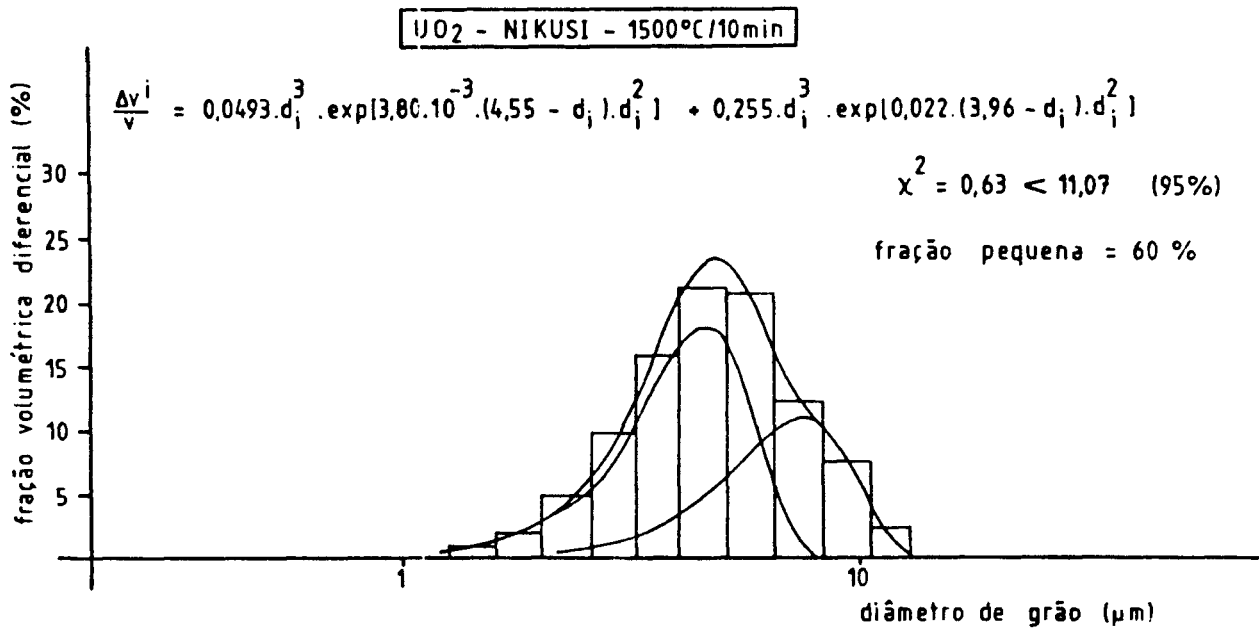
Outra amostra gêmea foi tratada termicamente a 1500°C/10min/Hz. Observou-se crescimento de grão (mais que no caso anterior), veja Figura 53. O ajuste revelou uma fração pequena de 60%, novamente com mais energia interfacial no nível 3 que a amostra inicial, mas com um pouco menos de energia neste nível que no caso anterior.

Uma outra amostra gêmea foi tratada termicamente a 1700°C/10min/Hz. Observou-se crescimento de grão ainda mais acentuado (Figura 54). O ajuste revelou uma fração pequena de 21%, ou seja, esta amostra está bem próxima do estado estacionário.

A evolução da reestruturação desta experiência, interpretada conforme o modelo desta dissertação, é:

- 1) a sinterização permitiu à amostra:
  - acumular energia interfacial no nível 1;
  - não acumular energia interfacial no nível 2;
  - acumular alguma energia interfacial no nível 3;
  - acumular pouca ou nenhuma energia interfacial no nível 4 (a distribuição espacial dos grãos aparentemente é

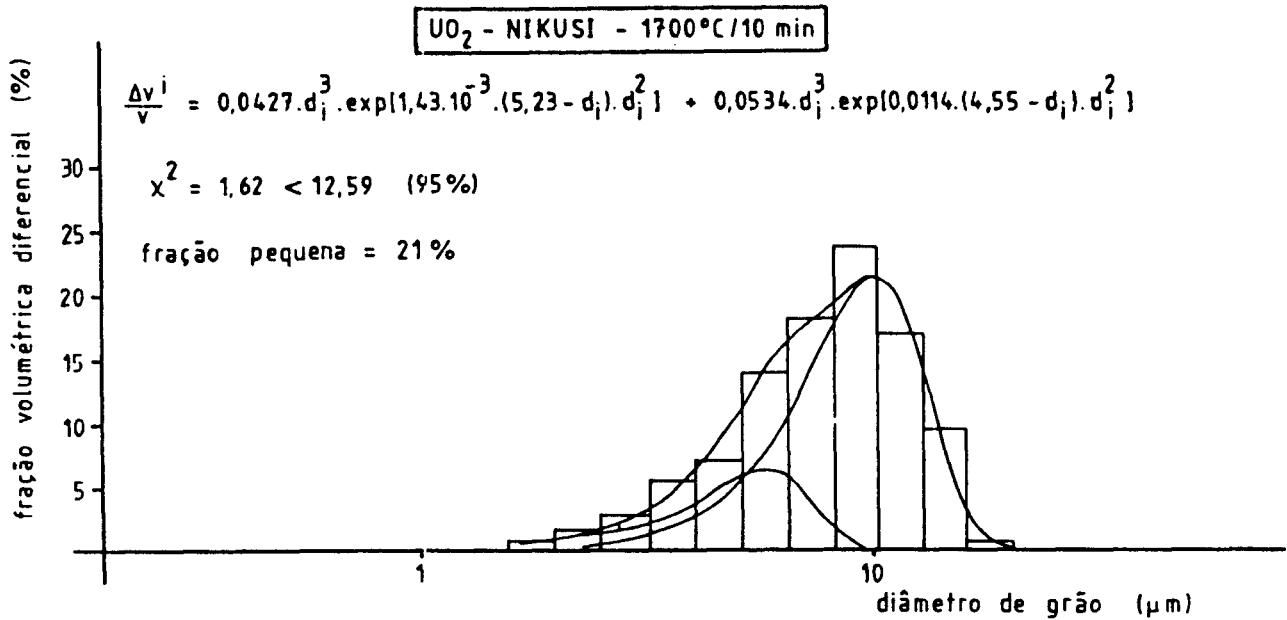




**Figura 53** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de UO<sub>2</sub>.

Histograma: resultado da medida

Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



**Figura 54** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de UO<sub>2</sub>.

Histograma: resultado da medida

Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.

uniforme).

2) a evolução durante os tratamentos térmicos subsequentes

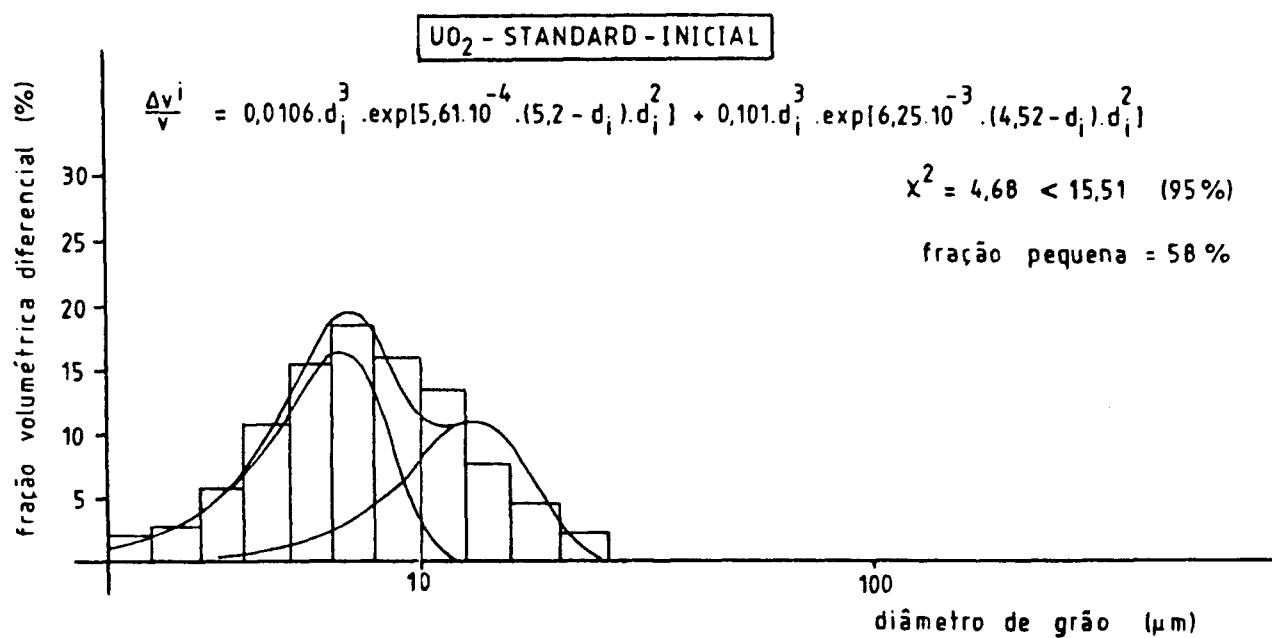
foi no sentido de:

- diminuir a quantidade de energia interfacial acumulada no nível 1 (o número de grãos diminuiu);
- continuar não acumulando energia interfacial no nível 2;
- primeiro aumentar a quantidade de energia interfacial do nível 3 (talvez energia proveniente do nível 1) e depois reduzi-la gradativamente;
- diminuir a energia interfacial eventualmente acumulada no nível 4.

- Standard e Estável -

As Figuras 55 e 56 mostram as distribuições de tamanhos de grãos de duas amostras de  $UO_2$  obtidas por prensagem de pó de  $UO_2$  e sinterização a  $1700^\circ C/2h/H_2$ . O ajuste da distribuição mostrou que a amostra usualmente identificada como "standard" possuía mais energia interfacial nos níveis 1 e 3 que a amostra usualmente identificada como "estável" ("standard" tem menor tamanho de grão e fração pequena maior). Espera-se que a amostra "standard" sofra mais reestruturação que a amostra "estável" por causa disso.

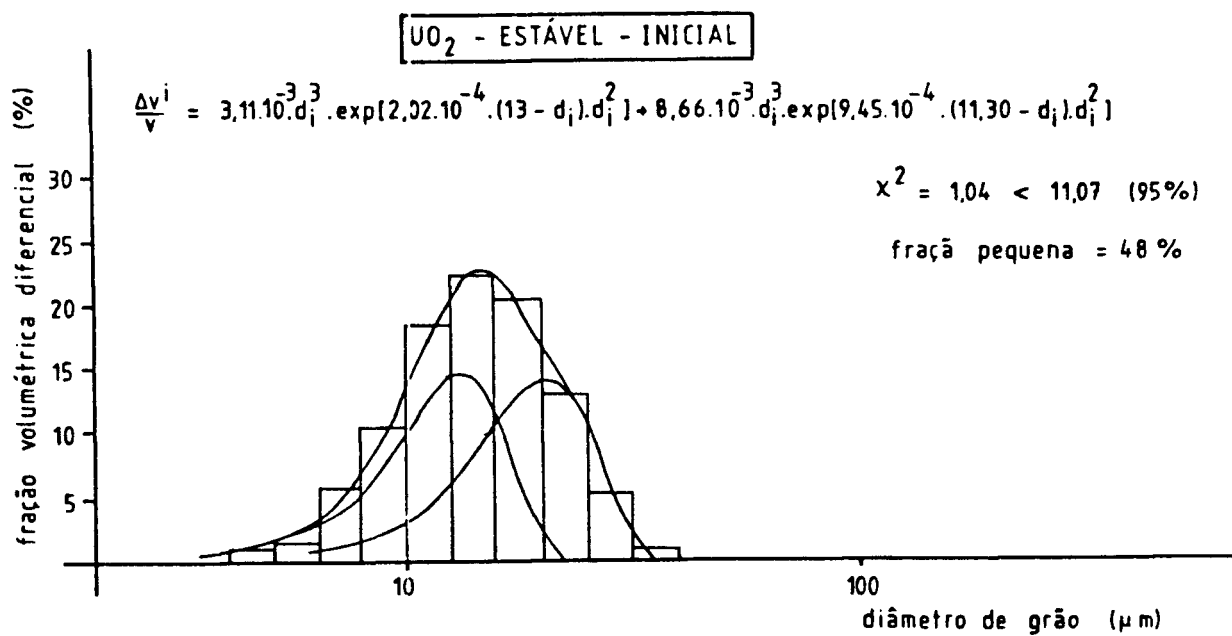
As Figuras 57 e 58 mostram as distribuições de tamanhos de grãos das amostras resinterizadas a  $1800^\circ C/100h/H_2$ .



**Figura 55** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de UO<sub>2</sub>.

Histograma: resultado da medida

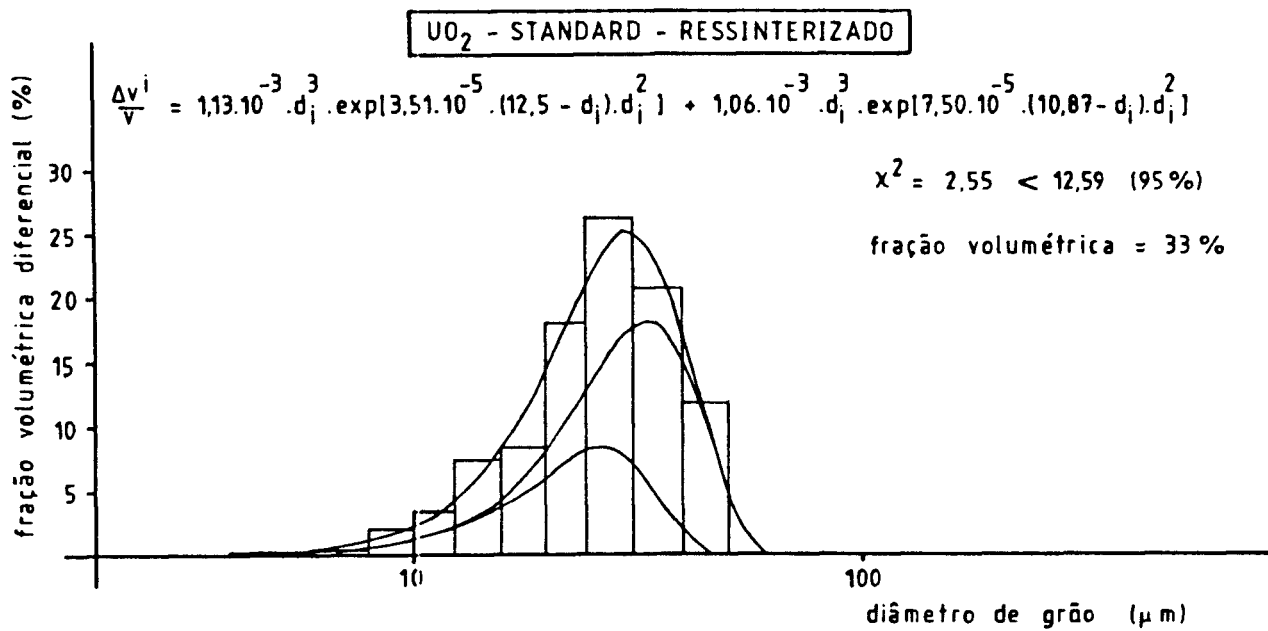
Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



**Figura 56** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra sinterizada de UO<sub>2</sub>.

Histograma: resultado da medida

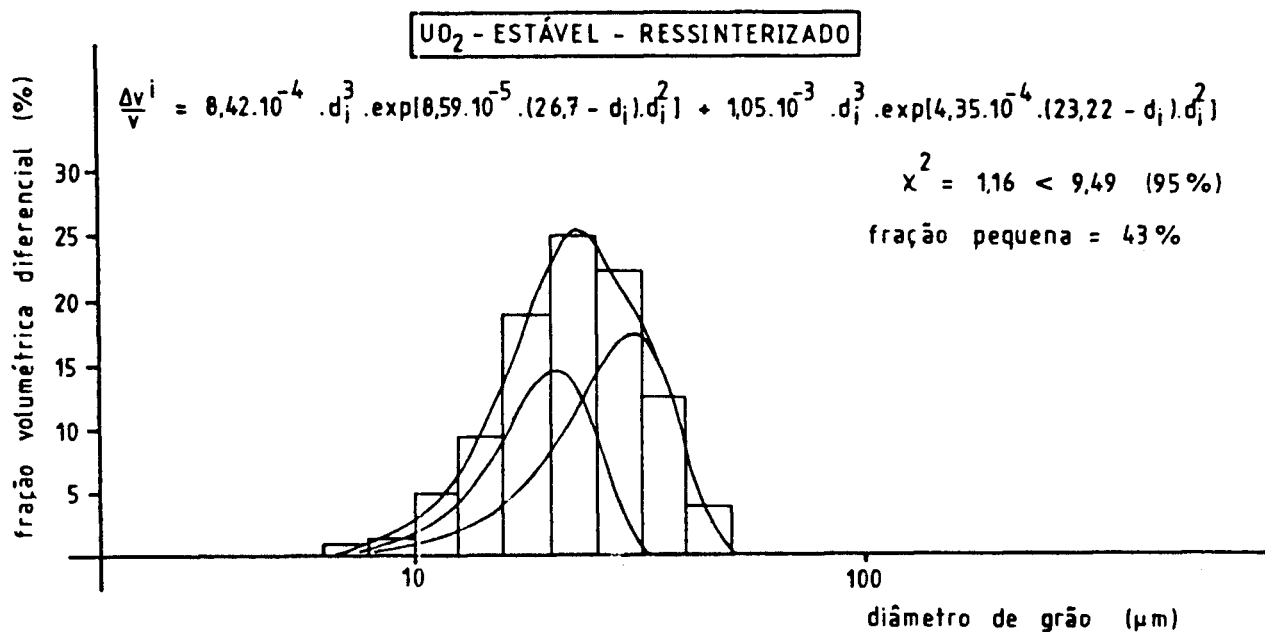
Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



**Figura 57** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de UO<sub>2</sub>.

Histograma: resultado da medida

Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



**Figura 58** - Distribuição de tamanhos de grãos em uma amostra ressinterizada de UO<sub>2</sub>.  
 Histograma: resultado da medida  
 Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.

Observou-se crescimento de grão em ambos os casos. O ajuste revelou que a amostra "standard" passou a ter menos energia nos níveis 1 e 3 que a amostra "estável".

O tamanho de grão médio da amostra "standard", medido pelo método do intercepto médio, cresceu de 5,0 para 19,9  $\mu\text{m}$ . O da amostra "estável" cresceu de 10,8 para 16,7  $\mu\text{m}$ . Deve-se notar que amostras quimicamente iguais revelaram taxas de crescimento de grão diferentes. A causa desta diferença é intrínseca e pôde ser explicada pelo presente modelo. A amostra estável sofreu menos crescimento de grão porque tinha menos energia interfacial. Tendo menos energia interfacial ela tem um menor grau de liberdade para redistribuir energia interfacial entre os diversos níveis. Nestas condições um número cada vez maior de grãos é requerido no processo de reestruturação, o que torna o crescimento mais lento. A amostra "standard", com mais energia interfacial, teve um grau de liberdade maior para redistribuir energia entre os níveis (p. ex., passando energia do nível 1 para o nível 3). Com isto o "caráter local" do crescimento de grão pôde ser mantido por mais tempo, permitindo que este processo exigisse a participação de um menor número de grãos, sendo então mais rápido.



Micropartículas de Chumbo em Latão

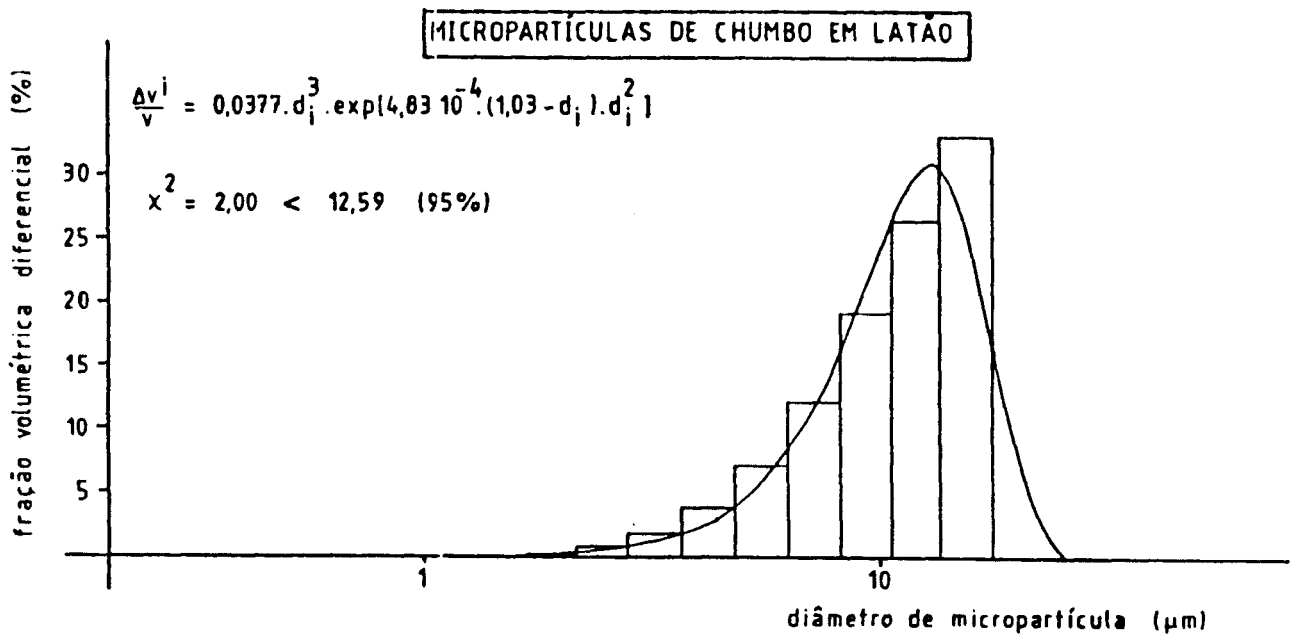
A Figura 59 mostra a distribuição de tamanhos de micropartículas de chumbo em latão recozido. O ajuste revelou que esta amostra não acumula energia interfacial no nível 2. Há energia acumulada no nível 3 porque as micropartículas ainda não são esferas perfeitas.

Micropartículas de Cementita em Aço 1080\*

A Figura 60 mostra a distribuição de tamanhos de micropartículas de cementita em aço 1080. O ajuste revelou que esta amostra não acumula energia interfacial no nível 2. Também há pouca energia acumulada no nível 3, porque as micropartículas têm forma muito próxima da esférica.

---

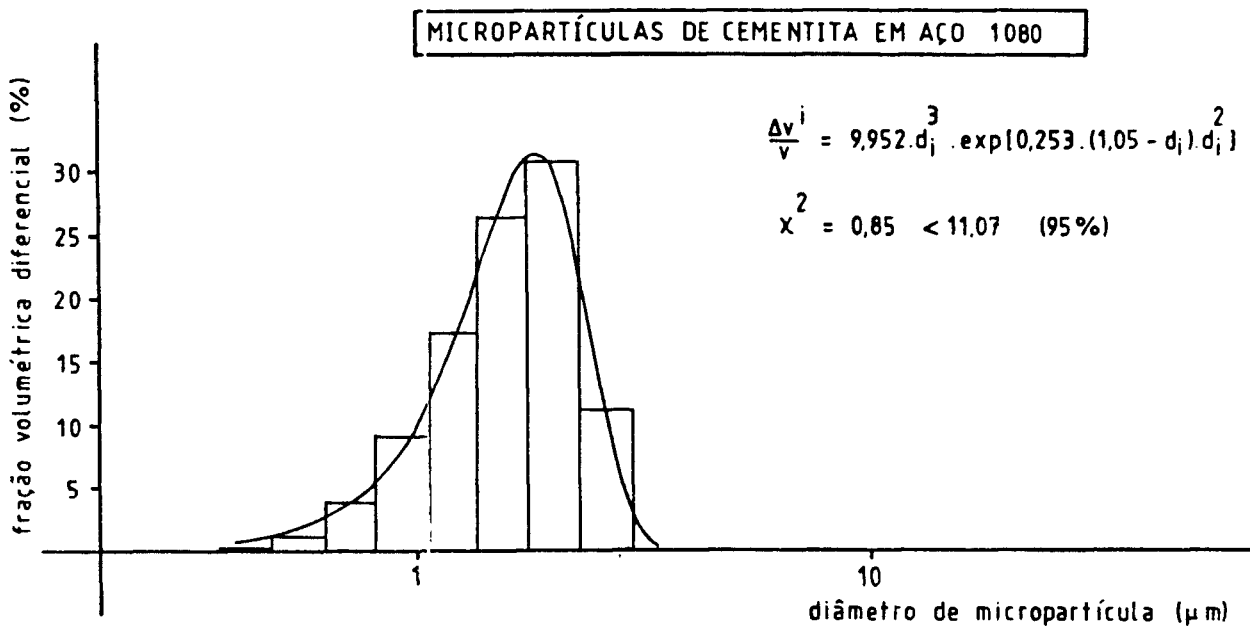
\*Dados cedidos pelo Engo. Sérgio Augusto de Almeida Ferreira



**Figura 59** - Distribuição de tamanhos de micropartículas de chumbo dispersas em latão.

Histograma: resultado da medida

Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.



**Figura 60** - Distribuição de tamanhos de micropartículas de cementita em aço 1080.

Histograma: resultado da medida

Curva: ajuste, conforme o modelo desta tese.

**CONCLUSOES**

1) Foram estabelecidos dois princípios fundamentais que governam a evolução da reestruturação de micropartículas:

1º princípio fundamental

"A evolução da reestruturação de micropartículas se dá no sentido de diminuir a energia interfacial."

2º princípio fundamental

"A evolução da reestruturação de micropartículas se dá no sentido de eliminar gradientes de concentração de energia interfacial."

2) Com base nos princípios fundamentais, foi definido o fenômeno da reestruturação das micropartículas:

"Entende-se por reestruturação de micropartículas as transformações que estas sofrem nas suas formas, tamanhos, número e distribuição espacial no sentido de diminuir a energia interfacial total do seu conjunto e de eliminar gradientes de concentração de energia interfacial".

3) Foram identificadas cinco maneiras fundamentais, independentes entre si, através das quais um conjunto de micropartículas pode atender aos princípios fundamentais:

- a) diminuição do número de micropartículas;
- b) alteração da distribuição de tamanhos das micropartículas;

- c) alteração da forma das micropartículas;
- d) uniformização da distribuição espacial das micropartículas;
- e) uniformização da energia interfacial por micropartícula.

Durante a reestruturação, estas maneiras fundamentais podem atuar concomitantemente.

4) Foi feita revisão dos modelos da literatura à luz das cinco maneiras fundamentais. Observou-se que a maioria dos modelos não considera todas as maneiras fundamentais, razão pela qual eles não são capazes de lidar com o fenômeno da reestruturação das micropartículas em toda a sua abrangência. Alguns modelos consideram todas as maneiras fundamentais, mas aparentemente de forma implícita.

5) Foi deduzida uma expressão analítica para a forma estacionária da distribuição de tamanhos, a qual resulta da concorrência das maneiras fundamentais b) e e):

$$n_1 = n_0 \cdot \exp [ \lambda \cdot (d_0 - d_1) \cdot d_1^2 ] \quad (89)$$

onde:

$n_1$ : número de micropartículas na classe  $i$ ;

$d_1$ : diâmetro da classe  $i$ ;

$n_0, \lambda, d_0$ : parâmetros da distribuição.

Esta distribuição tem um máximo em  $d_1 = (2/3) \cdot d_0$  e não se

anula para  $d_1 \rightarrow 0$ . A distribuição volumétrica, dada por  $n_1 \cdot d_1^3$ , é bastante próxima da distribuição gaussiana.

6) Foi identificada uma estrutura formada pela combinação de dois poliedros, o dodecaedro e o  $\gamma$ -tetradecaedro, que possui um número específico de pontos quádruplos, um comprimento específico de linhas triplas e uma área interfacial específica menores que a do troncooctaedro. Esta estrutura foi adotada como a forma média ideal das micropartículas em agregados.

7) A evolução da reestruturação das micropartículas foi modelada da seguinte maneira:

- o número de micropartículas diminui continuamente;
- em micropartículas dispersas, a distribuição de tamanhos evolui para a distribuição da equação (89);
- em micropartículas dispersas, a forma das micropartículas tende para a esférica;
- em agregados, a forma média das micropartículas tende para a estrutura de dodecaedros e  $\gamma$ -tetradecaedros. A distribuição de tamanhos tende a ser bimodal, com uma componente correspondente aos  $\gamma$ -tetradecaedros e a outra componente correspondente aos dodecaedros. Ambas as componentes evoluem independentemente para a distribuição da equação (89). A componente correspondente aos dodecaedros tende a ocupar 17% do volume.

8) Foi estabelecido que a minimização da energia interfacial corresponde ao atendimento aos dois princípios fundamentais. Foram definidos quatro níveis onde a energia interfacial é estocada:

nível 1: número das micropartículas;

nível 2: distribuição de tamanhos das micropartículas;

nível 3: forma das micropartículas;

nível 4: distribuição espacial das micropartículas.

Estabeleceu-se que a energia interfacial diminui durante a reestruturação, sendo que a energia de cada nível tende a diminuir. A energia interfacial eventualmente pode aumentar em um ou mais níveis, mas a soma da energia dos quatro níveis deve sempre diminuir. Quando a distribuição de tamanhos torna-se estacionária (equação (89)), a energia do nível 2 se anula. Em micropartículas dispersas, quando a forma das micropartículas torna-se esférica, a energia do nível 3 se anula. Em agregados, ela também se anula quando o conjunto de micropartículas alcança a estrutura formada por 2 dodecaedros e 6  $\gamma$ -tetradecaedros. Quando a distribuição espacial das micropartículas torna-se uniforme, a energia do nível 4 se anula.

9) Definiu-se reestruturação estacionária como sendo aquela na qual só atua a maneira fundamental a). Neste caso só há

energia interfacial no nível 1. Quando o conjunto das micropartículas alcança o estado estacionário, o evento da eliminação de uma única micropartícula requer a participação de todas as micropartículas do conjunto. Como consequência, quanto maior o número de micropartículas, mais lenta será a reestruturação no estado estacionário. Quando o número de micropartículas é muito grande, pode ser possível ao conjunto transferir energia interfacial do nível 1 para os outros níveis, saindo do estado estacionário. Neste caso diz-se que o estado estacionário é "instável". Quando este evento não é mais possível, diz-se que o estado estacionário é "estável".

10) Conforme este modelo, através da determinação da distribuição de tamanhos das micropartículas e do ajuste da função da distribuição de tamanhos é possível saber o "potencial de reestruturação" de uma amostra.

11) Este modelo foi utilizado para descrever a reestruturação de micropartículas nos seguintes casos:

- grãos em  $Al_2O_3$ ;
- grãos em  $UO_2$ ;
- grãos em  $(Th, 5\%U)O_2$ ;
- micropartículas de chumbo em latão.
- micropartículas de cementita em aço 1080.



## REFERENCIAS

- /1/ BRANSFORD, J. D., STEIN, B. The Ideal Problem Solver: A Guide for Improving Thinking, Learning, and Creativity. New York, W. H. Freeman and Company, 1984.p.150.
- /2/ ATKINSON, H. V. Theories of Normal Grain Growth in Pure Single Phase Systems.Acta Metall.,36(3): 469-491,1988.
- /3/ COTTERRIL, P., MOULD, P. R. Recrystallization and Grain Growth in Metals. Survey University Press,1976.Chap. 9, p. 266-325.
- /4/ BURKE, J. E. Some Factors Affecting the Rate of Grain Growth in Metals.Trans. Am. Inst. Min. and Metall. Eng.,180:73-91,1949.
- /5/ BURKE, J. E., TURNBULL, D. Recrystallization and Grain Growth.Progress of Metal Phys.,3: 220-292,1952.
- /6/ SMITH, C. S. Microstructure.Trans. ASM.,45: 533-575,1952.
- /7/ SMITH, C. S. The Shape of Things.Sc. Am., 190:58-64,1954.

- /8/ SMITH, C. S. Some Elementary Principles of Polycrystalline Microstructure. Metal. Rev., 9(33):1-48, 1964.
- /9/ SMITH, C. S. Structure, Substructure, and Superstructure. Rev. Modern Phys., 36: 524-532, 1964.
- /10/ KIKUCHI, R. Shape Distribution of Two-Dimensional Soap Froths. J. Chem. Phys., 24(4): 861-867, 1956.
- /11/ FELTHAM, P. Grain Growth in Metals. Acta metall., 5:97-105, 1957.
- /12/ FELTHAM, P., COPLEY, J. Grain Growth in -Brasses. Acta metall., 6:97-105, Feb. 1958.
- /13/ BOLLING, G. F., WINEGARD, W. C. Grain Growth in Zone-Refined Lead. Acta metall., 6(4): 283-287, 1958.
- /14/ VENGRENOVITCH, R. D. On the Ostwald Ripening Theory. Acta metall., 30:1079-1086, 1982.
- /15/ TSUMURAYA, K., MIYATA, Y. Coarsening Models Incorporating both Diffusion Geometry and Volume Fraction of Particles. Acta metall., 31:437-452, 1983.

- /16/ OEL, J. H. Ueberpruefung der Sintertheorie an einfachen einphasigen Oxiden. Comunicação pessoal ao Dr. Doerr, 1987.
- /17/ HILLERT, M. On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth. Acta metall., 13:227-238, March 1965.
- /18/ CAHN, J. W., PADAWER, G. E. On the Hillert's Grain Growth Catalyst. Acta metall., 13: 1091-1092, 1965.
- /19/ GORDON, P., EL-BASSYOUNI, T. A. The Effect of Purity on Grain Growth in Aluminum. AIME Trans., 233:391-397, Feb. 1965.
- /20/ SIMPSON, C. J., BEINGESSNER, C. J., WINEGARD, W. C. Similarities Between Grain Growth in Metals and Organic Plastic Crystals. Trans. Met. Soc. AIME, 239(4):587-588, 1967.
- /21/ DROPLET, J. P., GALIBOIS, A. The Impurity-Drag Effect on Grain Growth. Acta metall., 13 (12):1387-1398, 1968.

- /22/ GORDON, P., VANDERMEER, R. A. Grain Boundary Migration. In: Recrystallization, Grain Growth and Textures, Metals Park, Ohio, October 16,17, 1965. Papers presentend at a Seminar of the American Society for Metals, p.205-294.
- /23/ WILLIAMS, R. E. Space Filling Polyhedron: Its Relation to Aggregates of Soap Bubbles, Plants Cells, and Metal Crystallites. Science, 161:276-277, 1968.
- /24/ ABOAV, D. A., LANGDON, T. G. The Shape of Grains in a Polycrystal. Metallography, 2:171-178, 1969.
- /25/ ABOAV, D. A. The Arrangement of Grains in a Polycrystal. Metallography, 3:383-390, 1970.
- /26/ WEAIRE, D. Some Remarks on the Arrangement of Grains in a Polycrystal. Metallography, 7:157-160, 1974.
- /27/ ABOAV, D. A. The Arrangement of Cells in a Net. Metallography, 13:43-58, 1980.
- /28/ OKAZAKI, K., CONRAD, H. Grain Size Distribution in a Recrystallized Alpha-Titanium. Trans. J. I. M., 13:198-204, 1972.

- /29/ GREY, E. A., HIGGINS, G. T. A Velocity Independent Drag During Boundary Migration. Scripta metall., 6:253-258, 1972.
- /30/ GREY, E. A., HIGGINS, G. T. Solute Limited Grain Boundary Migration: A Rationalisation of Grain Growth. Acta metall., 21(4):309-321, April 1973.
- /31/ LOUAT, N. P. On the Theory of Normal Grain Growth. Acta metall., 22(6):721-724, June 1974.
- /32/ RHINES, F. N., CRAIG, K. R. Mechanism of Steady-State Grain Growth in Aluminum. Met. Trans., 5: 413-425, Feb. 1974.
- /33/ SA, R. Edros. São Paulo. Projeto Editores Associados Ltda., 1982.
- /34/ DeHOFF, R. T., RHINES, F. N. Quantitative Microscopy, New York, Mc.Graw-Hill Book Company, 1968. 422p.
- /35/ UNDERWOOD, E. E. Quantitative Stereology, Reading. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, 1969. 274p.

- /36/ UNDERWOOD, E. E. The Mathematical Foundations of Quantitative Stereology. In: STEREOLOGY AND QUANTITATIVE METALLOGRAPHY, ASTM STP 504, American Society for Testing and Materials, 1972.p.3-38.
- /37/ SALTYKOV, S. A. Stereometrische Metallographie. Leipzig. VEB Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie, 1974.
- /38/ AINSCOUGH, J. B., OLDFIELD, B. W.; WARE, J. O. Isothermal Grain Growth Kinetics in Sintered UO<sub>2</sub> Pellets. J. Nucl. Mat., 49(2): 117-128, 1973.
- /39/ HU, H. Grain Growth in Zone-Refined Iron. Canad. Metall. Quart., 13(1):275-286, 1974.
- /40/ MORRAL, J. E., ASHBY, M. F. Dislocated Cellular Structures. Acta metall., 22(5): 567-575, 1974.
- /41/ NOVIKOV, V. Y. Computer Simulation of Normal Grain Growth. Acta metall., 26(11):1739-1744, 1978.

- /42/ NOVIKOV, V. Y. On Computer Simulation of Texture Development in Grain Growth. Acta metall., 27(9):1461-1466, Sep. 1979.
- /43/ HUNDERI, O., RYUM, N., WESTENGEN, H. Computer Simulation of Grain Growth. Acta metall., 27(2):161-165, 1979.
- /44/ HUNDERI, O. Steady State Grain Growth: A Note on the Kinetics. Acta metall., 27(2):167-169, Sep. 1979.
- /45/ HUNDERI, O., RYUM, N. Computer Simulation of Stagnation in Grain Growth. Acta metall., 29(10):1737-1745, 1981.
- /46/ HUNDERI, O., RYUM, N. On the Stagnation of Grain Growth. Acta metall., 30(3):739-742, 1982.
- /47/ ABBRUZZESE, G. Computer Simulated Grain Growth Stagnation. Acta metall., 33(7): 1329-1337, 1985.
- /48/ BLANC, M., MOCELLIN, A. Grain Coordination in Plane Sections of Polycrystals. Acta metall., 27(7):1231-1237, 1979.

- /49/ CARNAL, E., MOCELLIN, A. A Topological Model for Plane Sections of Polycrystals. Acta metall., 29(1):135-143, 1981.
- /50/ HUNDERI, O., RYUM, N. The Kinetics of Normal Grain Growth. J. Mat. Science, 15(5):1104-1108, 1980.
- /51/ KURTZ, S. K., CARPAY, F. M. A. Microstructure and Normal Grain Growth in Metals and Ceramics. Part I. Theory. J. Appl. Phys., 51(11):5725-5744, 1981.
- /52/ KURTZ, S. K., CARPAY, F. M. A. Microstructure and Normal Grain Growth in Metals and Ceramics. Part II. Experiment. J. Appl. Phys., 51(11): 5745-5754, 1981.
- /53/ RHINES, F. N., PATTERSON, B. R. Effect of the Degree of Prior Cold Work on the Grain Volume Distribution and the Rate of Grain Growth of Recrystallized Aluminum. Metal. Trans. A, 13A:985-993, 1982.
- /54/ RIVIER, N., LISSOWSKI, A. On the Correlation Between Sizes and Shapes of Cells in Epithelial Mosaics. J. Phys. A: Math. Gen., 15:L143-L148, 1982.



- /55/ RIVIER, N. Statistical Crystallography: Structure of Random Cellular Networks. Phil. Mag. B, 52(3):795-819, 1985.
- /56/ SAFRAN, S. A., SAHNI, P. S., GREY, G. S. Kinetics of Ordering in Two Dimensions. I Model Systems. Phys. Rev. B, 28(5):2693-2704, Sep. 1983.
- /57/ SAHNI, P. S., SROLOVITZ, D. J., GREY, G. S., ANDERSON, M. P., SAFRAN, S. A. Kinetics of Ordering in Two Dimensions. II. Quenched Systems. Phys. Rev. B, 28(5):2705-2716, Sep. 1983.
- /58/ SROLOVITZ, D. J., ANDERSON, M. P., GREY, G. S., SAHNI, P. S. Grain Growth in Two Dimensions. Scripta metall., 17:241-246, 1983.
- /59/ ANDERSON, M. P., SROLOVITZ, D. J., GREY, G. S., SAHNI, P. S. Computer Simulation of Grain Growth - I. Kinetics. Acta metall., 32(5):783-791, 1984.
- /60/ SROLOVITZ, D. J., ANDERSON, M. P., SAHNI, P. S., GREY, G. S. Computer Simulation of Grain Growth - II. Grain Size Distribution, Topology, and Local Dynamics. Acta metall., 32(5):793-802, 1984.

- /61/ SROLOVITZ, D. J., ANDERSON, M. P., GREY, G. S., SAHNI, P. S. Computer Simulation of Grain Growth - III. Influence of a Particle Dispersion. Acta metall., 32(9):1429-1438, 1984.
- /62/ GREY, G. S., SROLOVITZ, D. J., ANDERSON, M. P. Computer Simulation of Grain Growth - IV. Anisotropic Grain Boundary Energies. Acta metall., 33(3):509-520, 1985.
- /63/ SROLOVITZ, D. J., GREY, G. S., ANDERSON, M. P. Computer Simulation of Grain Growth - V. Abnormal Grain Growth. Acta metall., 33(12): 2233-2247, 1985.
- /64/ ANDERSON, M. P., GREY, G. S., SROLOVITZ, D. J. Grain Growth in Three Dimensions: A Lattice Model. Scripta metall., 19:225-230, 1985.
- /65/ SAHNI, P. S., GREY, G. S., ANDERSON, M. P., SROLOVITZ, D. J. Kinetics of the Q-State Potts Model in Two Dimensions. Phys. Rev. Letters, 50(4): 263-266, 1983.
- /66/ SROLOVITZ, D. J. Grain Growth Phenomena in Films: A Monte Carlo Approach. J. Vac. Sci. Technol. A, 6:2925-2931, 1986.

- /67/ SROLOVITZ, D. J., GREY, G. S., ANDERSON, M. P.  
Computer Simulation of Recrystallization - I.  
Homogeneous Nucleation and Growth. Acta metall.,  
34(9):1833-1845, 1986.
- /68/ HATTA, N., KIKUCHI, S., YABUSHITA, S., KOKADO, J. A.  
A Numerical Simulation of Grain Growth in Metals.  
Trans. ISIJ, 25:1257-1266, 1985.
- /69/ WEAIRE, D., KERMODE, J. P. Computer Simulation of a  
Two-Dimensional Soap Froth. I. Method and Motivation.  
Phil. Mag. B, 48(3):245-259, 1983.
- /70/ WEAIRE, D., KERMODE, J. P. The Evolution of the  
Structure of a Two-Dimensional Soap Froth.  
Phil. Mag. B, 47(3):L29-L31, 1983.
- /71/ WEAIRE, D., KERMODE, J. P. Computer Simulation of a  
Two-Dimensional Soap Froth. II. Analysis of Results.  
Phil. Mag. B, 50(3):379-395, 1984.
- /72/ WEAIRE, D., RIVIER, N. Soap, Cells and Statistics -  
Random Patterns in Two Dimensions.  
Contemp. Phys., 25(1):59-99, 1984.

- /73/ DeHOFF, R. T. Insights Provoked by Surprises in Stereology. In: PRATICAL APPLICATIONS OF QUANTITATIVE METALLOGRAPHY. ASTM STP 839, J. L. McCall and J. H. Steele, Jr., Eds. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1984.146-159
- /74/ RHINES, F. N. Microstructology Comunicação pessoal ao Prof. Paulo Pinheiro, May 1984.
- /75/ VOORHEES, P. W., GLICKSMAN, M. E. Solution to the Multi-particle Diffusion Problem with Applications to Ostwald Ripening - I. Acta metall.,32(11) :2001-2011,1984.
- /76/ VOORHEESS, P. W., GLICKSMAN, M. E. Solution to the Multi-particle Diffusion Problem with Applications to Ostwald Ripening - II. Computer Simulations. Acta metall.,32(11):2013-2030,1984.
- /77/ ENOMOTO, Y., TOKUYAMA, M., KAWASAKI, K. Finite Volume Fraction Effects on Ostwald Ripening. Acta metall.,34(11):2119-2128,1986.
- /78/ DeHOFF, R. T. Generalized Microstructural Evolution by Interface Controlled Coarsening. Acta metall.32(1):43-47,1984.

- /79/ CEPPI, E. A., NASELLO, O. B. Computer Simulation of Bidimensional Grain Growth. Scripta metal., 18:1221-1225, 1984.
- /80/ FRADKOV, V. E., KRAVCHENKO, A. S., SHVINDLERMAN, L. S. Experimental Investigation of Normal Grain Growth in Terms of Area and Topological Class. Scripta metall., 19:1291-1296, 1985.
- /81/ FRADKOV, V. E., SHVINDLERMAN, L. S., UDLER, D. G. Computer Simulation of Grain Growth in Two Dimensions. Scripta metall., 19:1285-1290, 1985.
- /82/ SOARES, A., FERRO, A. C., FORTES, M. A. Computer Simulation of Grain Growth in a Bidimensional Polycrystal. Scripta metall., 19:1491-1496, 1985.
- /83/ DeHOFF, R. T., LIU, G. Q. On the Relation Between Grain Size and Grain Topology. Metall. Trans. A, 16A:2007-2011, 1985.
- /84/ FORTES, M. A., FERRO, A. C. Topology and Transformations in Cellular Structures. Acta metall., 33(8):1697-1708, 1985.

- /85/ FORTES, M. A., FERRO, A. C. Trivalent polyhedra: Properties, Representation and Enumeration. Acta metall., **33(9)**:1683-1686, 1985.
- /86/ FORTES, M. A. The Average Number of Grain Boundaries per Grain in a Polycrystal. Acta metall., **34(1)**:33-36, 1986.
- /87/ IKEGAMI, T., MORIYOSHI, Y. Evaluation of Grain Growth Parameters. J. Am. Ceram. Soc., **68(11)**: 587-603, 1985.
- /88/ MULLINS, W. W. The Statistical Self-Similarity Hypothesis in Grain Growth and Particle Coarsening. J. Appl. Phys., **58(4)**:1341-1349, 1985.
- /89/ COLBECK, S. C. Statistics of Coarsening in Water-Saturated Snow. Acta metall., **34(3)**: 347-352, 1986.
- /90/ ABBRUZZESE, G., LUECKE, K. A Theory of Texture Controlled Grain Growth - I. Derivation and General Discussion of the Model. Acta metall., **34(5)**:905-914, 1986.
- /91/ BEENAKKER, C. W. J. The Evolution of Two-Dimensional Soap-Film Networks. Phys. Rev. Letters, **57(19)**:2454-2457, 1986.

- /92/ WEJCHERT, J., WEAIRE, D., KERMODE, J. P. Monte Carlo Simulation of the Evolution of a Two-Dimensional Soap Froth. Phil. Mag. B, 53(1):15-24, 1986.
- /93/ CHEN, I-WEI. A Stochastic Theory of Grain Growth. Acta metall., 35(7):1723-1733, 1987.
- /94/ PANDE, C. S. On a Stochastic Theory of Grain Growth. Acta metall., 35(11):2671-2678, 1987.
- /95/ GLAZIER, J. A., GROSS, S. P., STAVANS, J. Dynamics of Two-Dimensional Soap Froths. Phys. Rev. A, 36(1):306-312, 1987.
- /96/ LAMEIRAS, F. S. Análise dos Efeitos da Microestrutura no Comportamento do Combustível Nuclear ThO<sub>2</sub>-5%UO<sub>2</sub> Durante a Irradiação. (Dissertação de Mestrado), Belo Horizonte, EEUFMG/CCTN, 1982.
- /97/ ASSMANN, H., STEHLE, H. Thermal and in-Reactor Densification of UO<sub>2</sub>: Mechanisms and Experimental Results. Nucl. Eng. and Design, 48(1), June 1978.
- /98/ HERING, W. A KWU Fission Gas Release Model for LWR Fuel Rods. Comparison of Measured and Predicted Gas Release. In: WORKSHOP ON FISSION GAS BEHAVIOUR. Karlsruhe, Oct. 26-27, 1978.

- /99/ LAMEIRAS, F. S., PINHEIRO, P. Simulação da Medida da Distribuição de Micropartículas em Duas Dimensões. In: 31º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA . Vol. I, Brasília, 24 a 27 de maio de 1987, Anais... p.82-103.
- /100/ SCIENTIFIC AMERICAN, February 1983, In: Science and the Citizen, "Topological Perception", page 61.
- /101/ ASHBY, M. F., SPAEPEN, F., WILLIAMS, S. The Structure of Grain Boundaries Described as a Packing of Polyhedra. Acta metall., 26:1647-1663, 1978.
- /102/ FERREIRA, A. N., SANTOS, A., FERRAZ, W. B., DOS SANTOS A. M. M., MIRANDA, O., LAMEIRAS, F. S., CARDOSO, P. E. Desenvolvimento de um Processo para Fabricação de Pastilhas Sinterizadas de (Th,U)O<sub>2</sub> para serem Utilizadas como Combustível Nuclear. In: 33º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA , Serra Negra - SP, 28 a 31 de maio de 1989, (não houve edição de anais).
- /103/ DOERR, W., ASSMANN, H. Sintering of UO<sub>2</sub> at Low Temperatures. In: 4th INTERN. MEETING ON MODERN CERAMICS TECHNOLOGIES, Saint Vincent, Italy, 28-31, May, 1979. Proceedings.