

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado
Engenharia Metalúrgica

“Influência da quantidade e morfologia de faiáita e sílica nas características de um aço elétrico de grão orientado”

Autor: Carolina Cesconetto Silveira
Orientador: Prof. Dr. Vicente T. L. Buono
Co-orientador: Eng. PhD. Marco Antônio da Cunha

Março de 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Carolina Cesconetto Silveira

“INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE E MORFOLOGIA DE FAIALITA E SÍLICA NAS
CARACTERÍSTICAS DE UM AÇO ELÉTRICO DE GRÃO ORIENTADO”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Metalurgia Física

Orientador: Prof. Dr. Vicente T. L. Buono

Co-orientador: Eng. PhD. Marco Antônio da Cunha

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2011

AGRADECIMENTOS

Desejo manifestar aqui meus agradecimentos, aos que de alguma forma ou outra contribuíram na realização deste trabalho.

Ao professor e orientador Vicente Tadeu Lopes Bueno, por guiar o meu trabalho de maneira brilhante, pelo seu apoio, sua paciência e também pelas inúmeras conversas descontraídas recheadas de cultura e bom humor.

Ao coordenador da equipe de aços elétricos do Centro de Pesquisa e co-orientador Marco Antônio da Cunha, pela sua paciência, dedicação, orientação e discussões. Tudo isso com base em sua experiência ímpar em aços elétricos.

Ao gerente do Centro de Pesquisa da Aperam Ronaldo Claret, por seu esforço em conseguir a aprovação para início do mestrado, por todo o seu apoio durante este período e por acreditar no meu desenvolvimento como pesquisadora.

Aos colegas pesquisadores, por todas as discussões e enriquecimento do trabalho.

À colega de trabalho Dirceni de Souza Costa Amorim, por seu empenho em me ensinar a técnica de caracterização FT-IR e pela sua disposição em todas as discussões.

A todos os técnicos do Centro de Pesquisa da Aperam, meu agradecimento especial, pois foram essas pessoas que realizaram as caracterizações mostradas neste trabalho.

Ao colega do Centro de Pesquisa OCAS na Bélgica Tom Van De Putte, pelo apoio a este trabalho com a realização de caracterizações no FIB, MET e EDS.

Aos meus pais José e Sônia, e irmão Ramon, por todo o apoio, carinho e compreensão. E mesmo estando longe, participaram intensamente deste trabalho.

Ao meu namorado, amigo e companheiro, Adolfo Kalergis do N. Viana, por sua compreensão, por sua paciência nos meus momentos de ansiedade e por seu constante bom humor.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	III
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE NOTAÇÕES	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Aços Elétricos Siliciosos	4
3.2. Formação do Filme Cerâmico sobre o Aço Elétrico de Grão Orientado.	5
3.2.1. Processo de obtenção dos óxidos.....	5
3.2.2. Influência dos parâmetros de processo.....	6
3.2.3. Ponto de orvalho.....	7
3.2.4. Temperatura.....	10
3.2.5. Tempo.....	11
3.3. Formação do Filme de Vidro	12
3.3.1. Processo de obtenção do filme de vidro.....	12
3.3.2. Função do filme de vidro.....	16
3.3.3. Características e função da magnésia.....	17
3.3.4. Reatividade da magnésia.....	17
3.3.5. Viscosidade da lama de magnésia.....	19
3.3.6. Função dos aditivos na lama de MgO.....	20
3.4. Influência da Razão Faialita/Sílica na Formação do Filme Primário	24
3.5. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	26
3.5.1. Técnica utilizada.....	26
3.5.2. Lei de Beer-Lambert.....	28
4. METODOLOGIA	30

4.1. Padrões de Faialita e Sílica e suas Misturas	30
4.2. Aço Elétrico de Grão Orientado	31
4.3. Etapa de Descarbonetação	31
4.3.1. Condições de processo para descarbonetação.....	31
4.3.2. Caracterização das amostras descarbonetadas.....	33
4.4. Formação do Filme de Vidro	36
4.4.1. Lama de magnésia.....	36
4.4.2. Condições de processo para a formação do filme de vidro	37
4.4.3. Caracterização das amostras com filme de vidro	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. Validação da Técnica FT-IR na Avaliação da Faialita e Sílica	39
5.1.1. Caracterização dos padrões puros.....	39
5.1.2. Espectros FT-IR das misturas	41
5.1.3. Definição do parâmetro para quantificação de faialita e sílica	43
5.2. Aplicação do Método FT-IR para Caracterização de Amostras Descarbonetadas	50
5.2.1. Tratamento dos dados obtidos por FT-IR.....	50
5.2.2. FT-IR das amostras descarbonetadas	51
5.2.3. Difração de Raios X	55
5.3. Caracterização das Amostras Submetidas ao Tratamento Térmico	56
5.3.1. Teores de carbono e oxigênio	56
5.3.2. Caracterização microestrutural das amostras descarbonetadas	58
5.3.2.1. <i>Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	58
5.3.2.2. <i>Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	62
5.3.3. Caracterização microestrutural após recozimento em caixa.....	66
5.3.4. Propriedades magnéticas após recozimento em caixa	68
6. CONCLUSÕES	74
7. CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO	76
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
APÊNDICE	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Relação entre quantidade de carbono e oxigênio em função do tempo num aço elétrico ⁽⁵⁾	6
Figura 3.2 - Espectros de infravermelho de reflexão para as amostras (a), (b) e (c), processados conforme Tabela 3.1 ^(6, 7)	8
Figura 3.3 - Relação entre potencial de oxidação e temperatura para atmosfera de H ₂	10
Figura 3.4 - Evolução da morfologia da camada superficial da tira de aço elétrico ⁽¹⁴⁾ ..	15
Figura 3.5 - Relação da viscosidade Brookfield com o tempo. ⁽¹⁵⁾	19
Figura 3.6 - Partículas de forsterita na sub-camada ⁽²⁰⁾	21
Figura 3.7 - Filme de forsterita formado na camada mais externa ⁽²⁰⁾	21
Figura 3.8 - Perda magnética para a tira de aço revestida com MgO e MgO + 1%Sr. ⁽²¹⁾	22
Figura 3.9 - Relação entre concentração de nitrogênio na atmosfera e tempo para reduzir o titânio da ferrita para 30ppm. ⁽²²⁾	23
Figura 3.10 - Feixe de fótons incidindo sobre uma amostra.	27
Figura 3.11 - Variação da absorção com a concentração de um composto.....	29
Figura 4.1 - Condições do processo de formação de óxidos localizados no diagrama ponto de orvalho x temperatura.....	33
Figura 5.1 – DRX da sílica amorfa utilizada como padrão.	39
Figura 5.2 – DRX da faialita cristalina utilizada como padrão.	40
Figura 5.3 – Espectro FT-IR, no modo absorbância, da sílica amorfa pura, (a) Espectro do padrão; (b) Espectro da literatura ^(26, 27)	40

Figura 5.4 – Espectro FT-IR, no modo absorvância, da faialita pura, (a) Espectro do padrão; (b) Espectro da literatura ^(26, 27)	41
Figura 5.5 - DRX da mistura com concentração de 50% faialita e 50% sílica.	42
Figura 5.6 - Espectros das misturas. (a) 9,3% de concentração de faialita; (b) 29,8% de concentração de faialita; (c) 74,9% de concentração de faialita.	43
Figura 5.7 - Espectro FT-IR com correção de linha de base de uma mistura com 16,4% de concentração de faialita.	44
Figura 5.8 – Variação da absorvância do pico da sílica com a concentração deste composto.	46
Figura 5.9 - Variação da absorvância do pico da faialita com a concentração deste composto.	47
Figura 5.10 –Razão faialita/sílica em função da variação de massa relativa.	48
Figura 5.11 - Amostra com 5,7% de faialita. Nota-se que não é possível visualizar o pico da faialita neste espectro.	49
Figura 5.12 - Espectro FT-IR da amostra com 20,2% de concentração de faialita. Destacam-se os prolongamentos realizados nos picos de sílica.	49
Figura 5.13 - Esquema de amostragem para análise no FT-IR.	51
Figura 5.14 - FT-IR das amostras submetidas às condições de: (a) temperatura de 900°C e ponto de orvalho de 60°C; (b) temperatura de 850°C e ponto de orvalho de 58°C; (c) temperatura de 820°C e ponto de orvalho de 58°C.	52
Figura 5.15 - Absorvância do pico de faialita pela temperatura de descarbonetação. .53	
Figura 5.16 - Condições do processo de formação de óxidos localizados no diagrama de equilíbrio, destacam-se os pontos experimentais.	54
Figura 5.17 - DRX da mistura das amostras descarbonetadas na forma de pó.	56
Figura 5.18 - Variação do teor de carbono com a temperatura de descarbonetação e ponto de orvalho.	57

Figura 5.19 - Variação do teor de oxigênio com a temperatura de descarbonetação e ponto de orvalho.	57
Figura 5.20 - Variação dos teores de carbono e oxigênio com a temperatura de descarbonetação para o ponto de orvalho de 60°C.....	58
Figura 5.21 - Exemplo dos componentes da microestrutura.	59
Figura 5.22 – MEV, via elétrons retroespalhados, das amostras descarbonetadas. Evolução microestrutural com a temperatura e ponto de orvalho do tratamento.	60
Figura 5.23 – Variação da espessura da oxidação interna com o teor de oxigênio.....	61
Figura 5.24 - Efeito do ponto de orvalho na espessura da oxidação interna.....	62
Figura 5.25 - Imagem via MEV do corte realizado pelo FIB a uma espessura de 80nm.	62
Figura 5.26 – Imagem de campo escuro, via MET, da oxidação interna.....	63
Figura 5.27 - Localização das análises químicas via EDS.....	63
Figura 5.28 - Localização das análises químicas via EDS.....	64
Figura 5.29 - Localização dos óxidos.	65
Figura 5.30 - Avaliação da espessura da forsterita em função da espessura de faialita.	66
Figura 5.31 - Espessura da forsterita em função das condições de descarbonetação.....	66
Figura 5.32 - Variação da espessura de forsterita com o valor de absorbância da faialita por FT-IR.	67
Figura 5.33 - Concentração de partículas na subcamada versus absorbância da faialita.....	68
Figura 5.34 - MEV, via elétrons retroespalhados, das amostras após recozimento em caixa. Evolução microestrutural com a temperatura e ponto de orvalho de descarbonetação.....	69

Figura 5.35 – Variação da perda magnética com a temperatura de descarbonetação.	70
Figura 5.36 – Variação da permeabilidade magnética com a temperatura de descarbonetação.....	70
Figura 5.37 – Variação da permeabilidade com a perda magnética.	71
Figura 5.38 - Influência do diâmetro de grão médio, após o recozimento em caixa, na perda magnética.	71
Figura 5.39 - Influência do diâmetro de grão médio, após o recozimento em caixa, na permeabilidade magnética.	72
Figura 5.40 - Amostra descarbonetada a 850°C com ponto de orvalho de 63°C.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Condições de processo utilizadas por Komatsubara ^(6 e 7)	7
Tabela 3.2 - Estrutura dos cristais dos filmes de óxido com pressão parcial de H ₂ O constante e temperatura variando de 800 a 950°C ⁽⁵⁾	11
Tabela 3.3 - Condições de descarbonetação e oxigênio nas estruturas dos revestimentos ⁽⁸⁾	12
Tabela 3.4 - Condições de descarbonetação. ⁽⁷⁾	25
Tabela 4.1 - Condições de processo para descarbonetação e formação de óxidos.	32
Tabela 4.2 - Composição química (% em massa) das impurezas na magnésia.	36
Tabela 5.1 – Concentrações, em massa, para as misturas de faialita e sílica.	42
Tabela 5.2 - Dados dos espectros FT-IR referentes às concentrações de faialita e sílica.....	46
Tabela 5.3 - Absorbância referente ao pico da faialita com as variações das condições de processo.....	53
Tabela 5.4 - Análise química, via EDS, da amostra da Figura 5.27.	64
Tabela 5.5 - Análise química, via EDS, da amostra da Figura 5.28.	65

LISTA DE NOTAÇÕES

- FT-IR – espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, “*Fourier transform infrared spectroscopy*”;
- tep – tonelada equivalente de petróleo;
- GNO – grão não-orientado;
- GO – grão orientado;
- ACC – atividade em ácido cítrico;
- $W_{17/60}$ – perda magnética na condição de teste 17W/kg e 60Hz;
- UATR – acessório de reflectância atenuada total universal, “*universal attenuated total reflectance*”;
- MEV – microscópio eletrônico de varredura;
- MET – microscópio eletrônico de transmissão;
- FIB – feixe de íons focados, “*Focused ion beam*”;
- DRX – difração de raios X;
- EDS – Espectrômetro de raios X dispersivo em energia, “*Energy-Dispersive (X ray) Spectrometer*”;
- KBr – brometo de potássio.

RESUMO

Os aços elétricos de grão orientado são materiais que apresentam excelentes propriedades magnéticas na direção de laminação. Esses aços siliciosos são usados na fabricação de transformadores de potência e de grandes equipamentos de geração, transmissão e distribuição de energia. Durante a fabricação do aço elétrico de grão orientado, a chapa de aço passa por um processo de descarbonetação, em que, além da redução do teor de carbono, ocorre a formação dos óxidos faialita e sílica sobre a sua superfície. Posteriormente, durante o recozimento final, esses óxidos reagem com a magnésia depositada sobre o aço formando forsterita. Esse composto tem como função isolar eletricamente a superfície do aço e aplicar uma tensão de tração a essa superfície. Neste trabalho, foi desenvolvida metodologia para avaliar quantitativamente, por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, a faialita e sílica formadas durante a descarbonetação. Posteriormente, avaliou-se a influência das condições de tratamento na concentração dos óxidos formados durante a descarbonetação. E, por fim, verificou-se a influência da quantidade de faialita e sílica na formação do filme de vidro de forsterita e nas propriedades magnéticas do material após o recozimento em caixa.

ABSTRACT

Oriented-Grain (GO) electrical steels are materials which show excellent magnetic properties on the rolling direction. These steels have been developed to achieve low core loss and high magnetic permeability, required for higher equipment performance with increased energy saving, such as power transformers. During the decarburization step production the strip carbon content is reduced and occurs formation of fayalite and silica on its inner surface. Afterwards, during the box annealing, these oxides react with the magnesia forming forsterite. The functions of this later compound are to insulate electrically the steel surface and to apply tensile stress on the strip. In this work, it has been developed a methodology to quantify, by means of Fourier transformed infrared spectroscopy, the fayalite and silica formed during the decarburization. Moreover, it has been evaluated the influence of decarburization conditions in the oxides concentration formed during this treatment. Finally, it has been verified the influence of the fayalite and silica concentrations on the glass film morphology and on the steel magnetic properties.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de uma nação passa pelo crescimento econômico de seu país resultando em um consumo maior de energia a fim de gerar riquezas. Estudos realizados pelo Ministério de Minas e Energia do Brasil estimam a taxa de crescimento de consumo de energia em 3,7% ao ano, chegando num consumo de 402,8 milhões tep (tonelada equivalente de petróleo) no ano de 2030, enquanto que em 2005 o consumo real foi de 165 milhões tep. Deste total estimado para 2030, cerca de 18,3% da energia utilizada será eletricidade.

Entretanto, no uso de eletricidade como forma de energia há perdas relacionadas com transmissão e distribuição. Em 2005 as perdas foram de 15,3% e a estimativa para 2030 é de 13,1% do total de energia elétrica. Devido a este último número, observa-se que as perdas relacionadas com transmissão e distribuição de energia elétrica tendem e devem diminuir. Em grande parte, esta diminuição será devido ao desenvolvimento de tecnologias mais avançadas e materiais que restrinjam as perdas de energia nos equipamentos de transmissão e distribuição.

Sob este cenário, os aços elétricos de grão orientado possuem papel de destaque no desenvolvimento de equipamentos com maior desempenho e menores perdas. Esses aços siliciosos são usados na fabricação de transformadores de potência e de grandes equipamentos de geração, transmissão e distribuição de energia. Sua principal característica é apresentar excelentes propriedades magnéticas na direção de laminação.

O aço elétrico de grão orientado, além da complexidade da sua metalurgia, possui um revestimento cerâmico sobre a superfície. As funções do revestimento são isolar eletricamente as superfícies e aplicar uma tensão na chapa de aço. O filme cerâmico é primeiramente formado durante o processo de decarbonetação, gerando os óxidos faialita e sílica. Posteriormente, durante o recozimento final acontecem reações de difusão e forma-se a forsterita pela reação destes óxidos com a magnésia depositada sobre a superfície da tira.

Sabe-se que a concentração relativa entre os óxidos faialita e sílica tem influência na formação do filme de forsterita. Neste trabalho, primeiramente, desenvolveu-se uma

metodologia para caracterizar de maneira quantitativa a faialita e a sílica geradas durante a descarbonetação. Posteriormente, variaram-se as quantidades de faialita e sílica verificando os seus efeitos nas características do revestimento e nas propriedades magnéticas do aço elétrico de grão orientado.

A quantidade de óxidos foi modificada durante a descarbonetação realizada em escala de laboratório através de variações no potencial de oxidação, que inclui temperatura, tempo e ponto de orvalho durante o encharque e foi avaliada através da técnica FT-IR. Adicionalmente, análises de MEV, MET e microscopia ótica foram realizadas para caracterizar a morfologia e a natureza dos óxidos gerados.

Por fim, as amostras descarbonetadas foram cobertas com lama de magnésia e submetidas a um recozimento em alta temperatura. Além do emprego do MEV para verificar a morfologia da forsterita formada, utilizou-se o Brockhaus para medir permeabilidade e perda magnética.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a influência da quantidade de faialita e sílica nas características do revestimento cerâmico e no desempenho magnético do aço elétrico de grão orientado da Aperam.

Os objetivos específicos são:

- Desenvolver metodologia para quantificar através da técnica de FT-IR faialita e sílica.
- Estudar a influência da quantidade de faialita e sílica nas características do revestimento, como continuidade do filme e microestrutura.
- Estudar a influência da quantidade de faialita e sílica nas propriedades magnéticas do aço, após a etapa de recozimento final, através dos resultados de permeabilidade e perda magnética.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aços Elétricos Siliciosos

Os aços elétricos siliciosos são materiais ferromagnéticos moles que podem ser magnetizados com um baixo campo magnético e quando este campo é removido eles retornam ao seu estado inicial com baixo magnetismo residual. São materiais com baixo teor de carbono e até 3,5% de silício. Suas principais características contemplam alta permeabilidade magnética, baixo campo coercivo e baixa perda magnética, sendo divididos em aços elétricos de grão não-orientado e orientado⁽¹⁾:

- Aços elétricos de grão não-orientado (GNO): são utilizados em aplicações que exigem anisotropia das propriedades magnéticas ao longo do plano da chapa. O emprego dos aços GNO é muito amplo, destacando-se o uso em motores elétricos de pequeno e grande porte, reatores de lâmpadas e medidores de energia⁽²⁾.
- Aços elétricos de grão orientado (GO): são principalmente utilizados em núcleos de transformadores. São aços com aproximadamente 3% de silício, produzidos de maneira a induzir uma forte textura cristalográfica do tipo $\{110\}\langle 001\rangle$, ou seja, quase a totalidade dos cristais que compõem a chapa têm seus planos $\{110\}$ paralelos à superfície da chapa, com a direção $\langle 001\rangle$ paralela à direção longitudinal da chapa. Nesta condição suas propriedades magnéticas são excelentes, mas apenas em uma direção⁽³⁾.

Os aços elétricos siliciosos, de uma maneira geral, são revestidos com o objetivo de isolar eletricamente a chapa de aço. No caso particular do aço de grão orientado, ele é revestido com lama de magnésia que além de formar o revestimento de filme de vidro, a lama deve desempenhar outras funções. A primeira delas é promover a separação das várias espiras da bobina, prevenindo a fusão entre elas durante o recozimento em altas temperaturas. A segunda é auxiliar na purificação química do material ferroso, através da saída de enxofre e nitrogênio. Por fim, o filme de vidro aplica tensão na superfície do aço, reduzindo desta maneira a perda magnética e a magnetoestricção que ocorre durante a magnetização do material.

3.2. Formação do Filme Cerâmico sobre o Aço Elétrico de Grão Orientado

3.2.1. Processo de obtenção dos óxidos

O aço elétrico de grão orientado, oriundo da laminação a frio, é direcionado ao processo chamado de descarbonetação. Nesta etapa, além de ocorrer a descarbonetação do aço, forma-se também uma camada de óxidos na superfície composta de faialita e sílica.

O processo de descarbonetação do aço é necessário, pois, dependendo do teor residual deste elemento, pode ocorrer a precipitação de carbonetos que causam o envelhecimento magnético devido ao aquecimento da máquina durante o serviço⁽⁴⁾. A retirada do carbono do aço é realizada em altas temperaturas utilizando atmosfera de nitrogênio e/ou hidrogênio e vapor de água. A reação do carbono com a atmosfera é a seguinte:



Através das reações descritas pelas equações (3.1) e (3.2), consegue-se reduzir em até 95% o carbono oriundo da aciaria, atingindo valores inferiores a 20ppm⁽⁵⁾. Em paralelo ao processo de descarbonetação, a superfície do aço em contato com a atmosfera do recozimento oxida, formando uma subcamada de óxidos constituída por faialita e sílica. Segundo Komatsubara⁽⁶⁾, a formação da subcamada de óxidos é devida à dissociação do oxigênio da água na superfície do metal base. Normalmente, o silício tem maior afinidade com o oxigênio do que o ferro, com isso é formada sílica amorfa na parte mais próxima à superfície da chapa, de acordo com a reação:



Se o potencial de oxigênio desta reação aumenta, a sílica gerada é convertida em faialita cristalina, de acordo com a reação^(5, 6):



Com o aumento mais pronunciado do potencial de oxigênio, o ferro é oxidado:



Contudo, óxido de ferro é prejudicial às propriedades magnéticas e com isso o potencial de oxigênio é controlado para evitar tal reação.

De acordo com Yamazaki⁽⁵⁾, a etapa de descarbonetação acontece durante todo o ciclo de recozimento, ocorrendo mais intensamente na fase de aquecimento, onde a formação da oxidação primária é pequena. A partir da formação da subcamada de óxidos, a descarbonetação reduz significativamente, pois a oxidação transforma-se em uma barreira para a reação do carbono com a atmosfera. Adicionalmente, a estrutura dos óxidos afeta a taxa de descarbonetação. Segundo a Figura 3.1, a sílica amorfa forma uma barreira blindada à saída do carbono, enquanto que a faialita cristalina é permeável e permite maior descarbonetação do aço.

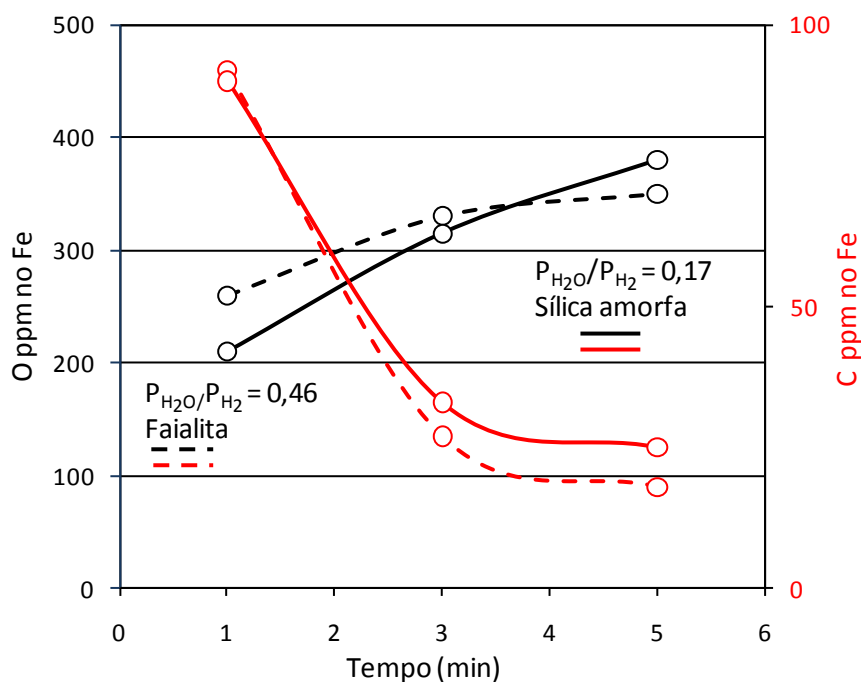


Figura 3.1 - Relação entre quantidade de carbono e oxigênio em função do tempo num aço elétrico⁽⁵⁾.

3.2.2. Influência dos parâmetros de processo

A formação de um filme de forsterita contínuo está relacionada com a quantidade de faialita e sílica existentes na camada de óxido e a sua morfologia. Com isso, os parâmetros de processamento como temperatura, tempo e ponto de orvalho influenciam de maneira direta na formação destas estruturas.

Primeiramente é necessário definir como o ponto de orvalho está relacionado com a pressão parcial de H₂O. A equação de Antoine, a seguir (ver desenvolvimento no apêndice 01) descreve a relação entre pressão de vapor e temperatura de componentes puros, será utilizada em todo este trabalho sempre que o autor mencionar qual atmosfera foi utilizada para seus experimentos.

$$\text{Ponto de orvalho (}^{\circ}\text{C)} = \frac{1730,63}{8,07 - 2,88 - \log(\text{PH}_2\text{O})} - 233,43 \quad (3.6)$$

3.2.3. Ponto de orvalho

Komatsubara^(6, 7) avaliou a influência do ponto de orvalho na formação da faialita e sílica. Durante a descarbonetação, para uma temperatura de 840°C e tempo total de encharque em dois minutos. As combinações podem ser vistas a seguir:

Tabela 3.1 - Condições de processo utilizadas por Komatsubara^(6 e 7).

Amostras	P(H₂O)/P(H₂)	t (s)
a	0,25	120
b	0,25	100
	0,45	20
c	0,25	100
	0,55	20

Os resultados da análise, utilizando a técnica de infravermelho de reflexão, das amostras da Tabela 3.1, encontram-se na Figura 3.2. O pico de faialita está localizado na posição 980cm^{-1} e o da sílica em 1240cm^{-1} . Verifica-se que conforme se aumenta o potencial de oxidação diminui-se a quantidade de sílica formada e há o aumento de faialita na camada de óxidos.

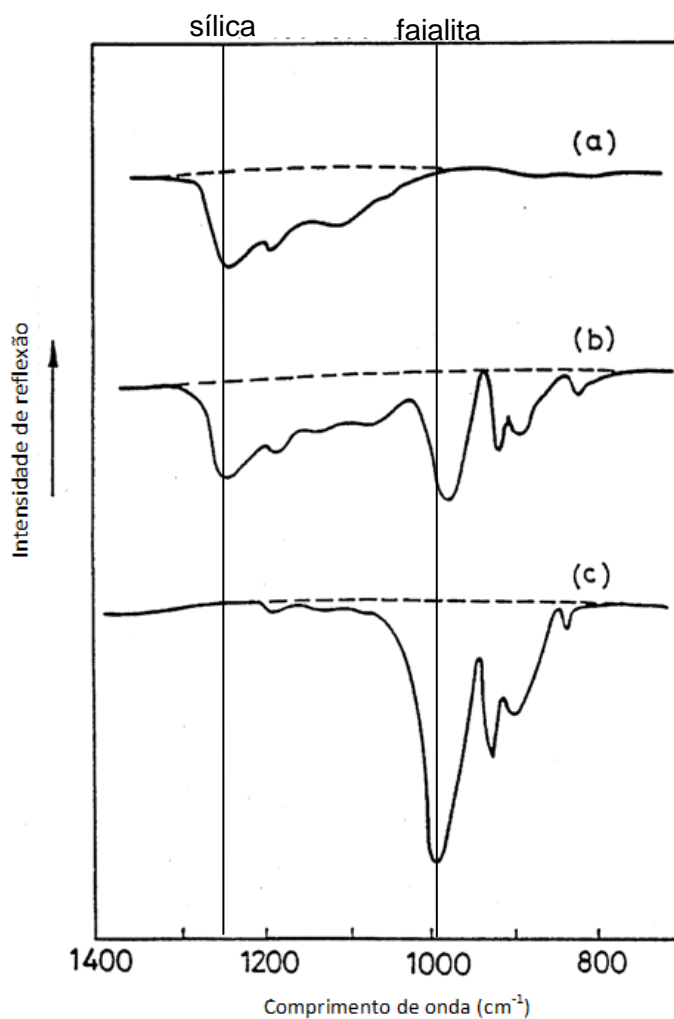


Figura 3.2 - Espectros de infravermelho de reflexão para as amostras (a), (b) e (c), processados conforme Tabela 3.1^(6, 7).

Através de considerações termodinâmicas, a relação entre as fases em equilíbrio (equações (3.3), (3.4) e (3.5)), pressão parcial de oxigênio ($\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$) e temperatura (T em Kelvin) pode ser obtida através das seguintes equações, considerando teor de silício no ferro de 2,86%⁽⁵⁾:

- Reação entre: $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$

$$\log \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{-7599}{T} + 1,856 \quad (3.7)$$

- Reação entre: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{H}_2$

$$\log \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{-670}{T} + 0,34 \quad (3.8)$$

- Reação entre: $2\text{Fe} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2$

$$\log \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{-1891}{T} + 0,84 \quad (3.9)$$

Em resumo, estas relações estão representadas na Figura 3.3 para atmosfera de H_2 . Inclusive, no gráfico pode-se confirmar a informação de Komatsubara^(6, 7) de que para potenciais de oxidação mais baixos tem-se a formação de sílica, depois faialita e com o ponto de orvalho mais alto ocorre a formação de óxido de ferro.

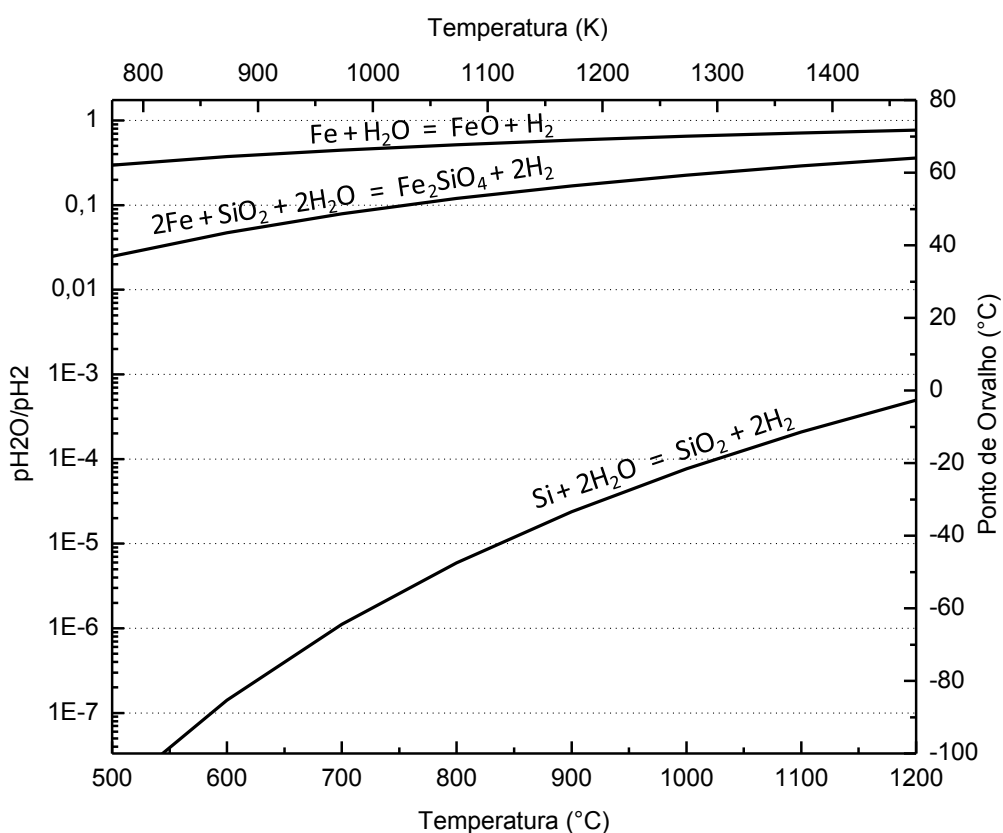


Figura 3.3 - Relação entre potencial de oxidação e temperatura para atmosfera de H₂.

3.2.4. Temperatura

Yamazaki⁽⁵⁾ realizou o estudo da influência da temperatura de recozimento na estrutura do filme de óxidos formado. Os óxidos foram analisados no microscópio de transmissão utilizando difração de elétrons, mantendo a pressão parcial de H₂O e tempo de encharque constantes. De acordo com a Tabela 3.2, nas temperaturas de 800 e 850°C há a presença de revestimento amorfo, ou seja, sílica amorfa e, com o aumento da temperatura, tem-se a formação de faialita.

Tabela 3.2 - Estrutura dos cristais dos filmes de óxido com pressão parcial de H₂O constante e temperatura variando de 800 a 950°C⁽⁵⁾.

P(H₂O)/P(H₂)	Temperatura (°C)	Estrutura do cristal
0,262	800	Amorfa
	850	Amorfa + Faialita
	900	Faialita
	950	Faialita

No entanto, quando se analisa a Figura 3.3, mantendo o ponto de orvalho constante e aumentando a temperatura favorece a formação de filme amorfo no revestimento, enquanto que em temperaturas mais baixas a tendência é formar faialita.

3.2.5. Tempo

Os parâmetros de processamento que determinam a estrutura do revestimento, como já discutido anteriormente, são temperatura e ponto de orvalho. Contudo, a variável tempo controla o grau de oxidação que o material pode sofrer, ou seja, quanto maior o tempo de encharque maior também é a quantidade de oxigênio incorporado ao aço na forma de faialita e sílica.

De acordo com Toda⁽⁸⁾, quando se mantém ponto de orvalho e temperatura constantes, o aumento do tempo de encharque favorece o aumento da quantidade de oxigênio na faialita e na sílica, ou seja, consegue-se camadas mais ricas em óxidos no revestimento, pois houve um maior tempo para proceder com a reação de oxidação (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Condições de descarbonetação e oxigênio nas estruturas dos revestimentos⁽⁸⁾.

Amostras	Ponto de orvalho (°C)	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Quantidade de oxigênio como faialita (g/m ²)	Quantidade de oxigênio como sílica (g/m ²)
a			45	0,05	1,04
b	60	820	90	0,12	1,05
c			120	0,17	1,11

3.3. Formação do Filme de Vidro

3.3.1. Processo de obtenção do filme de vidro

O aço elétrico de grão orientado, após passar pela etapa de descarbonetação e formação da camada de óxidos constituída de faialita e sílica, é revestido por uma camada de lama constituída de magnésia e aditivos.

Esta lama possui diferentes funções. A primeira delas é atuar como separador de espiras da bobina com o objetivo de prevenir a fusão entra as tiras do aço durante o recozimento em caixa. Adicionalmente, a lama ajuda a promover a saída de nitrogênio e enxofre do aço. Por fim, a magnésia irá reagir com a camada de óxidos e gerar o filme de vidro de forsterita⁽⁹⁾.

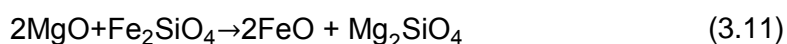
A lama é constituída por óxido de magnésio em pó, aditivos e água a baixa temperatura para evitar a hidratação da magnésia. A mistura é então aplicada sobre a tira de aço e posteriormente é seca. Durante o tratamento térmico final, que é realizado em temperaturas na ordem de 1200°C e tempo superior a 10h, a magnésia reagirá com os óxidos da superfície da tira de aço formando a forsterita.

Durante o recozimento final ocorrerá a formação da forsterita principalmente através de reações no estado sólido. O SiO_2 presente na camada superficial da tira de aço e o MgO depositado sobre o aço reagem da seguinte forma:



Através desta reação é formada forsterita policristalina na camada superficial da tira. O teor de sílica disponível é o parâmetro determinante da extensão da reação. O excesso de MgO , não consumido na reação, serve para prevenir a fusão entre as espiras da bobina de aço. Após o recozimento final, o excesso de MgO é removido da tira⁽¹⁰⁾.

A reação de estado sólido é realizada através da difusão do magnésio e do oxigênio para as lacunas da sílica⁽⁶⁾. Adicionalmente, a reação química entre a faialita e o MgO origina uma solução sólida, formando então a forsterita (equação (3.11)). Minerais do grupo das olivinas podem variar de Fe_2SiO_4 a Mg_2SiO_4 . O Mg e o Fe substituem-se livremente na estrutura cristalina deste silicato, mas não podem substituir o Si e o O . Desta forma, o Fe/Mg , Si e O sempre manterão as razões estequiométricas de 2, 1, 4 exigidas na estrutura cristalina deste material.



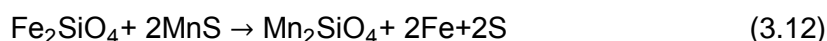
Komatsubara^(6, 7) realizou experimentos nas seguintes condições: (a) $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2 = 0,25$ por 120s, obtendo somente sílica; (b) $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2 = 0,25$ por 100s e em seguida $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2 = 0,45$ por 20s, obtendo sílica e faialita; (c) $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2 = 0,25$ por 100s e em seguida $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2 = 0,55$ por 20s, obtendo somente faialita. Posteriormente submeteu as amostras ao recozimento e verificou a formação da forsterita.

Com isso, a formação de forsterita na amostra (a) ocorreu através da reação no estado sólido com a sílica, ocorrendo em torno de 1050°C , e como a superfície do aço fica exposta a uma atmosfera pouco oxidante a uma temperatura elevada por um

tempo longo, os inibidores de crescimento de grão, tais como MnSe, MnS e AlN, se decompõem, resultando na ausência de recristalização secundária e na deterioração das propriedades magnéticas.

Para a amostra (b), devido à presença de faialita e sílica, a formação da forsterita ocorreu em torno de 850-950°C, resultando na preservação dos inibidores de crescimento de grão e garantindo a recristalização secundária. Isso deve ao fato da reação de substituição (equação (3.11)) possuir a característica de solução sólida e que uma pequena quantidade de faialita atua como catalisador da reação (3.10), diminuindo a sua temperatura de início.

Entretanto, para a amostra (c), que possui uma quantidade excessiva de faialita, os inibidores como MnS, MnSe e AlN se decompõem, por exemplo, pela reação no estado sólido:



A decomposição dos inibidores prejudica as características magnéticas do aço. Além disso, nas regiões onde a faialita se agrega, o recobrimento de forsterita torna-se excessivamente espesso e se solta da superfície do aço, resultando no defeito chamado “bare spot”^(6, 7).

Contudo, a presença de uma pequena quantidade de impureza, ao invés da reação de MgO puro e SiO₂ pura é vantajosa, pois acelera a reação $2\text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4$. Entretanto, para o caso do aço elétrico de grão orientado, a composição química das impurezas e seus teores são limitados às condições de não prejudicarem as propriedades magnéticas e nem as propriedades do filme primário⁽¹¹⁾.

Cunha⁽¹³⁾ e Vasconcelos⁽¹⁴⁾ mostraram, em seus trabalhos, a evolução estrutural do filme de forsterita com o aumento da temperatura de recozimento final. Vasconcelos⁽¹⁴⁾ realizou recozimentos nas temperaturas de 900, 1000 e 1200°C e por 15h a 1200°C em atmosfera de H₂ ultra puro (Figura 3.4). Na amostra tratada a 900°C foi observada a presença de um filme fino na superfície da tira e de uma camada intermediária de óxidos entre o filme e o metal base. Para a amostra tratada a 1000°C, ainda havia a

presença de uma camada intermediária entre o filme e o metal base. Com o aumento da temperatura para 1200°C, o revestimento era composto por uma camada contínua de filme cerâmico e pequenas partículas na subcamada. Manter a temperatura de 1200°C e aumentar o tempo de encharque para 15h não alterou a morfologia do filme.

Cunha⁽¹³⁾ realizou experimentos interrompendo o ciclo de recozimento nas temperaturas de 800, 900, 950, 1000 e 1100°C, e a 1200°C por 15h. Verificou que em 1100°C o filme de forsterita já está formado, mas, sua aderência ao aço é muito ruim. Já no tratamento de 1200°C por 15h, o filme apresenta-se contínuo e com excelente aderência ao aço.

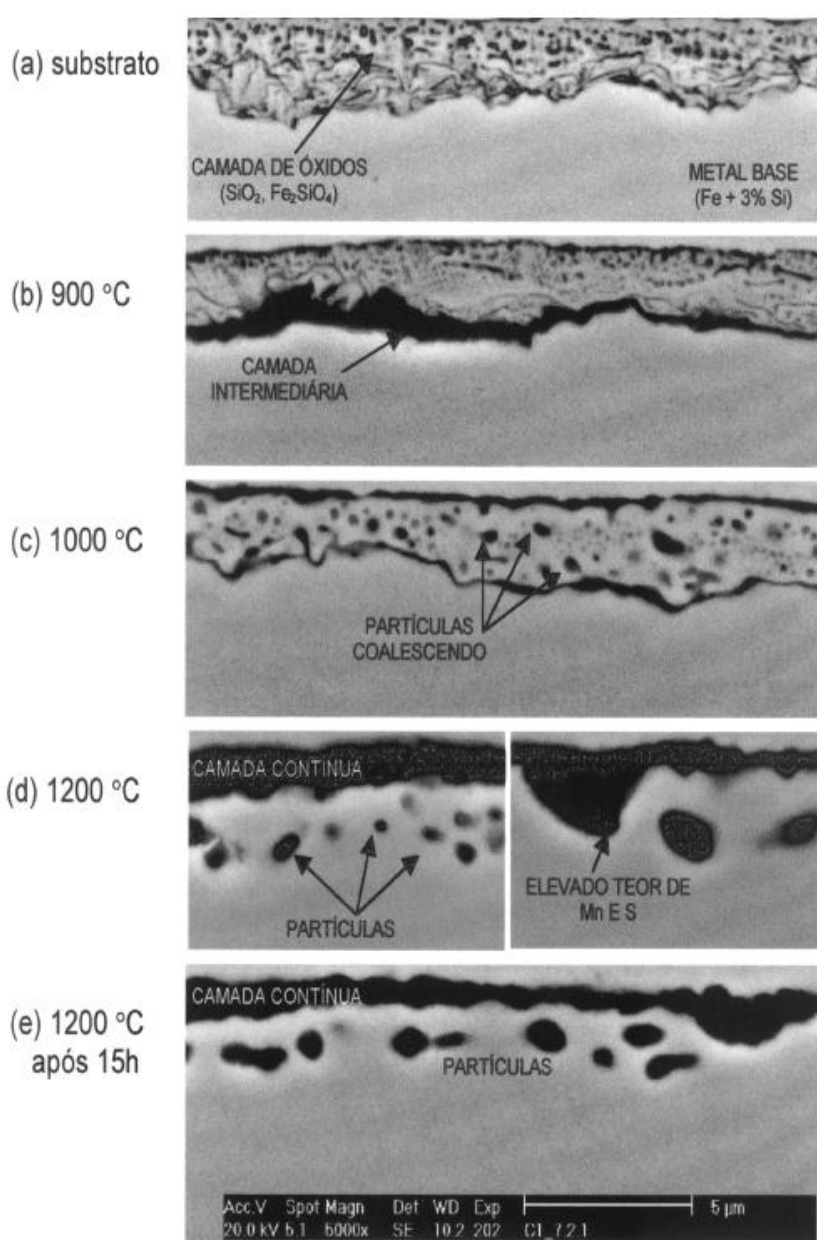


Figura 3.4 - Evolução da morfologia da camada superficial da tira de aço elétrico⁽¹⁴⁾.

3.3.2. Função do filme de vidro

O papel do filme de vidro é isolar eletricamente a superfície do aço, proteger contra a oxidação e reduzir a perda magnética devido a tensões no substrato. Sobre este último efeito, a tensão entre o filme de vidro e o substrato é gerada devido à diferença de coeficiente de expansão térmica da forsterita ($11 \times 10^{-6}/K$) e do aço elétrico ($15 \times 10^{-6}/K$)⁽¹¹⁾.

Ichida⁽¹²⁾, em seu trabalho, fala que a magnetoestricção do aço elétrico de grão orientado é causada pela vibração de estiramento da tira de aço durante a magnetização, e o ruído dos transformadores é na sua maioria causado pela magnetoestricção. Uma tensão de tração fornecida à tira do aço elétrico pelo revestimento, além de eliminar a magnetoestricção, é eficiente para redução da perda por histerese. Assim, quando se forma um filme que induz tensão a um aço que apresenta uma alta indução, a perda de energia será bastante reduzida, ao mesmo tempo em que se elimina a magnetoestricção e se torna possível construir um transformador de pequenas dimensões e que apresente baixo ruído e baixa perda.

Conforme dito anteriormente, a forsterita induz tensão ao aço, e com isso, reduz a perda magnética do aço elétrico de grão orientado. Adicionalmente, o estado de formação da forsterita sobre a superfície do aço possui o importante papel no crescimento do grão com a orientação de Goss $\{110\} \langle 001 \rangle$ durante a recristalização secundária do recozimento final⁽¹¹⁾.

Segundo Masui⁽¹¹⁾, quando se aumenta a temperatura de recozimento durante a recristalização secundária, e quando esta é conduzida sem a formação de um filme primário suficientemente denso, pode ocorrer deterioração das propriedades magnéticas. Este efeito ocorre, pois uma fina camada de nitreto ou sulfeto, cuja função é atuar como inibidor de crescimento dos grãos com orientação aleatória e favorecer o crescimento dos grãos que possuem orientação de Goss, sai do aço em sua forma padrão ou através de decomposição. Este fenômeno deixa o aço pobre em inibidores, gerando produtos com propriedades magnéticas inferiores.

Entretanto, filme de vidro espesso, além de impor tensão de tração ao aço, aumenta a quantidade de material não magnético na superfície do aço, e conseqüentemente, seu

desempenho magnético fica prejudicado, apesar de proporcionar proteção contra corrosão e bom isolamento⁽¹¹⁾.

3.3.3. Características e função da magnésia

Atualmente, os recobrimentos mais comumente utilizados em aços elétricos de grão orientado são óxido ou hidróxido de magnésio. Esses revestimentos, de uma maneira geral, são aplicados sobre o aço através de uma suspensão de óxido ou hidróxido de magnésio em água, normalmente denominados de lama, juntamente com pequenas quantidades de aditivos que servem como aceleradores da reação^(15, 16).

Durante a etapa de recozimento final, o óxido de magnésio reage com as partículas de sílica, previamente formadas sobre a superfície do aço durante o processo de decarbonetação, formando uma camada de filme de vidro. Esta reação no estado sólido, conforme já dito anteriormente, dá origem ao óxido forsterita.

Yakashiro et al.⁽¹⁶⁾ sugerem que para a formação de um filme de vidro com excelentes propriedades deve ser utilizado magnésia com área superficial específica de pelo menos 10m²/g, atividade em ácido cítrico de 40 a 250s e com pelo menos 50% de MgO com tamanho de partículas de até 10µm. Sopp et al.⁽¹⁵⁾ descrevem que para um revestimento com propriedades excelentes a magnésia deve possuir atividade em ácido cítrico principalmente entre 80 e 180s, com pelo menos 90% do tamanho de partículas de magnésia menores que 44µm e um perfil de viscosidade plano.

Com isso verifica-se que a formação do forsterita sobre a superfície do aço é influenciada pelas características da magnésia. A seguir, discutir-se-á propriedades como reatividade, viscosidade e área específica de superfície da magnésia, relacionando com a formação do filme de forsterita.

3.3.4. Reatividade da magnésia

A reatividade da magnésia pode ser avaliada pelo teste denominado atividade em ácido cítrico ou ACC, que mede a taxa de hidratação da magnésia. O parâmetro medido é o tempo requerido para que uma massa de 2,0g de MgO forneça íons hidroxila suficientes para neutralizar 100mL 0,4N de ácido cítrico. Valor baixo de ACC significa magnésia reativa, que hidrata rapidamente.

Ichida et al. ⁽¹⁷⁾ realizaram experimentos empregando magnésias com diferentes valores de área superficial específica, que possuem valores de ACC distintos e observaram:

- 1- Quando uma magnésia com alto grau de atividade (com área específica superficial superior a 30m²/g) é utilizada para recobrimentos de aço elétrico, o resultado final demonstra que a superfície não é completamente coberta com forsterita, ou seja, há regiões na superfície onde o aço fica exposto.
- 2- Quando se utiliza magnésia com baixo grau de atividade (com área específica superficial menor que 7m²/g) o filme resultante é sempre fino e esbranquiçado, sendo sua adesão ruim e esfolia quando é submetido ao teste de dobramento numa curvatura de 50mm.
- 3- Quando uma magnésia que possui um valor intermediário de atividade no ácido cítrico é utilizada, o filme formado possui características superiores do que quando se utiliza magnésia pouco ou muito reativa, sendo uniforme e com boa adesão ao aço. Entretanto, verificou-se que somente de 50 a 85% da área coberta pelo filme é considerado excelente, o restante ainda se apresenta esbranquiçado e com esfoliação quando submetido ao teste de dobramento.

Ichida et al. ⁽¹⁷⁾ então descobriram que a qualidade final do filme de forsterita está relacionada com a distribuição estreita dos valores de atividade em ácido cítrico. A distribuição de atividade depende da variação da razão de reação final da magnésia. Essa razão é obtida entre a quantidade de magnésia reagida com ácido cítrico e a quantidade de magnésia disponível para essa reação. A razão final deve variar entre 20 e 70%.

3.3.5. Viscosidade da lama de magnésia

O óxido de magnésio em suspensão, usado para recobrir o aço elétrico de grão orientado, normalmente é mantido a uma viscosidade adequada para a aplicação sobre o aço. A viscosidade da lama de magnésia geralmente aumenta com o tempo, devido a sua inerente característica de hidratar-se e formar $Mg(OH)_2$ (Figura 3.5). Esta característica, no entanto, pode causar problemas durante a operação de recobrimento^(10, 15).

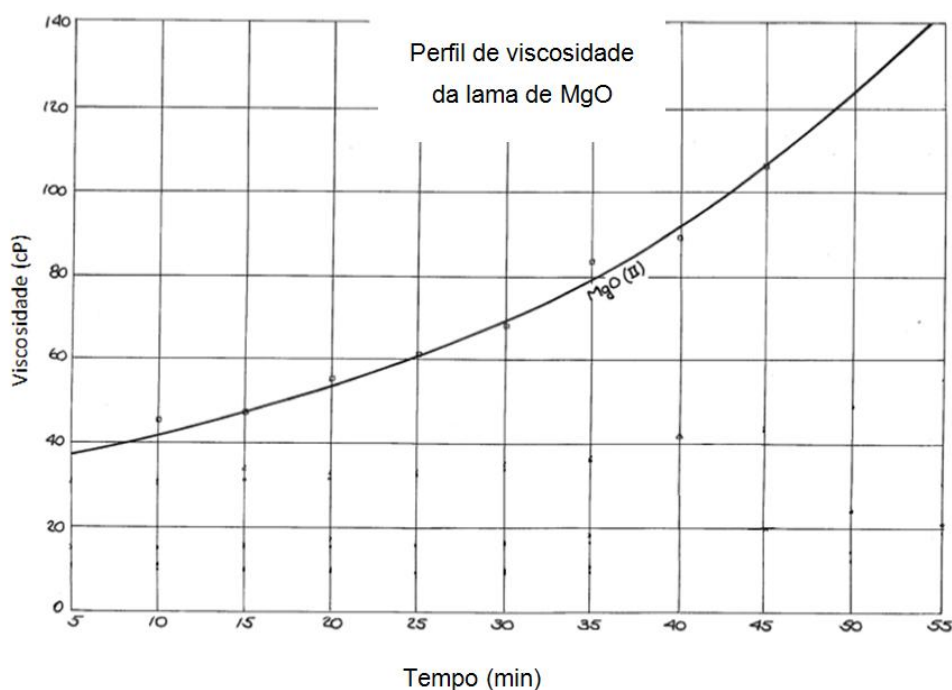


Figura 3.5 - Relação da viscosidade Brookfield com o tempo.⁽¹⁵⁾

O ideal seria obter uma curva de viscosidade que permanecesse constante com o tempo, o que é muito difícil. Sopp et al.⁽¹⁵⁾ sugerem uma mistura de 60:40 em peso de magnésia com alta reatividade (ACC de 40 a 100s) com uma de baixa reatividade (ACC de 200 a 2000s). Desta forma, consegue-se obter uma curva de viscosidade com apenas um leve crescimento.

3.3.6. Função dos aditivos na lama de MgO

Os aditivos possuem duas funções principais: a estabilização da recristalização secundária e a formação estável de um filme de forsterita. No primeiro caso, a seleção dos aditivos é baseada nos critérios sob quais mecanismos induzem a recristalização secundária. Sob essa consideração, a presença de precipitados finos, conhecidos como inibidores, é indispensável para a recristalização secundária, sendo que tais precipitados devem ser mantidos estáveis a altas temperaturas. Uma das maneiras de estabilizar a recristalização secundária é controlar a pressão parcial de nitrogênio, quando se usa nitretos como inibidores, ou controlar a pressão parcial de enxofre, quando se usa inibidores compostos principalmente por sulfetos⁽¹⁸⁾. Os aditivos são então utilizados para controlar a pressão parcial de nitrogênio e enxofre no recozimento final.

Para facilitar o progresso da reação no estado sólido entre a magnésia e a sílica previamente formada sobre o aço durante a descarbonetação, e obter um filme de forsterita, aditivos que atuam como catalisadores da reação são normalmente utilizados⁽¹⁸⁾.

Cesar⁽¹⁹⁾ conclui em seu trabalho que o tipo e concentração de aditivos são as variáveis da lama de magnésia que influenciam as propriedades magnéticas. Os aditivos influenciam a orientação, o tamanho de grão e a porcentagem de grãos de recristalização secundária. Ainda complementa que os aditivos adicionados à lama de magnésia não mudam a composição química básica da forsterita, mas podem incorporar pequenas quantidades de outros compostos ao revestimento.

- *Adição de compostos de estrôncio:*

Os compostos de estrôncio incluem pelo menos um dos seguintes: SrSO_4 , $\text{Sr(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, SrCO_3 e $\text{Sr(NO}_3)_2$. Normalmente, junto com os compostos de estrôncio também encontramos os compostos de titânio na composição da magnésia. Entretanto, neste item será abordado o composto de estrôncio isoladamente.

Quando se utiliza magnésia sem adição de aditivos, os grãos de forsterita são formados logo abaixo da superfície do aço elétrico e impedem a migração das paredes de domínio, provocando um aumento na perda de energia do produto final (Figura 3.6). Segundo Morito⁽²⁰⁾, quando um filme isolante é formado numa tira de aço elétrico usando como separador de espiras magnésia com aditivo de estrôncio, os grãos de forsterita não são todos formados logo abaixo da superfície da tira e sim, completamente formados na camada mais externa da superfície do aço (Figura 3.7). Dessa forma, além da presença de um filme de alta aderência e uma coloração cinza escuro uniforme e bela aparência, o aço ainda apresenta uma baixa perda de energia. Como exemplo, Morito⁽²⁰⁾ adicionou 1% de estrôncio à magnésia e observou diminuição da perda magnética em 7% e aumento da adesão, de 35 para 25mm, quando avaliado através do teste de dobramento 90° em cilindro utilizando como parâmetro de avaliação diâmetros variados.

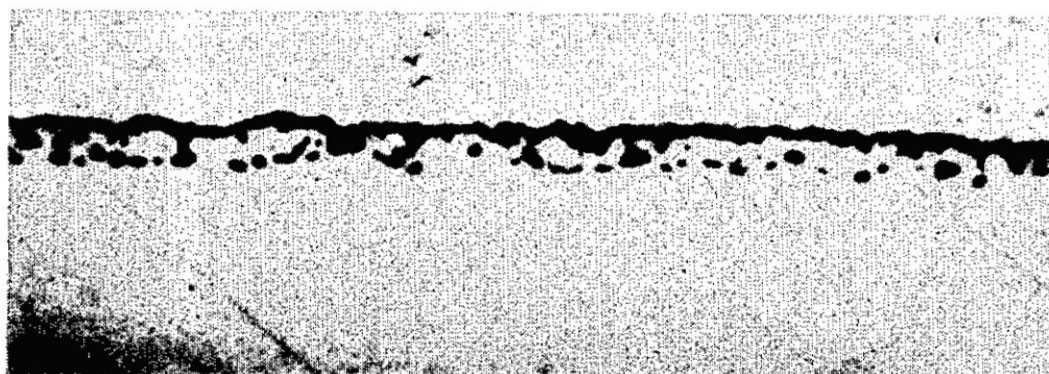


Figura 3.6 - Partículas de forsterita na sub-camada⁽²⁰⁾.

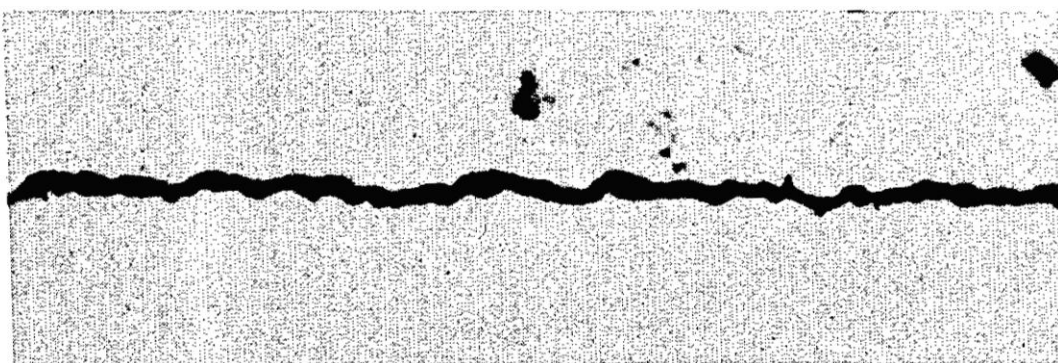


Figura 3.7 - Filme de forsterita formado na camada mais externa⁽²⁰⁾.

Vasconcelos et al.^(10, 21) confirmaram os estudos realizados por Morito⁽²⁰⁾ utilizando o composto SrSO_4 como aditivo na magnésia. A adição do aditivo à base de estrôncio colaborou de forma positiva na formação do filme de forsterita, apresentando menor quantidade de partículas na subcamada e excelentes propriedades magnéticas (Figura 3.8). Contudo, devido à composição química do aditivo, uma elevada quantidade de enxofre permaneceu no revestimento.

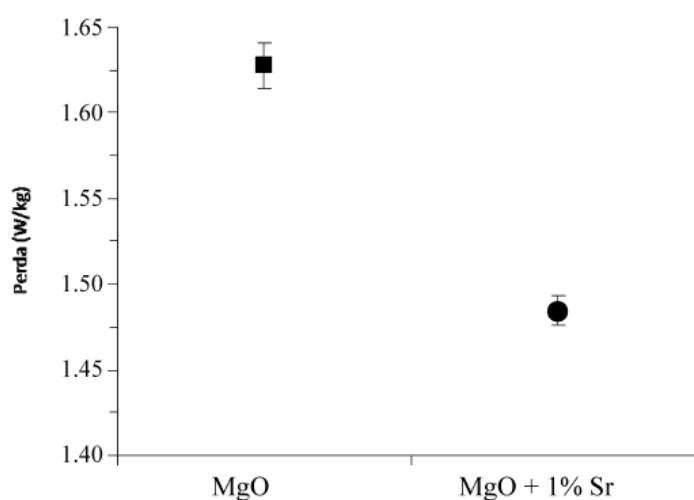


Figura 3.8 - Perda magnética para a tira de aço revestida com MgO e MgO + 1%Sr.⁽²¹⁾

- *Adição de compostos de titânio*

O composto de titânio, na forma de TiO_2 , é utilizado para melhorar as propriedades do filme de forsterita. Segundo Hayakawa et al.⁽²²⁾, o titânio promove adesão da forsterita ao aço e a sua uniformidade quando adicionado na proporção de 2 a 40 partes do total de 100 partes de magnésia. Entretanto, a adição de compostos de titânio pode aumentar a perda magnética do aço durante o tratamento térmico de alívio de tensões.

Muitos núcleos de transformadores fabricados com aço elétrico de grão orientado são núcleos pequenos, do tipo núcleo enrolado. Durante a fabricação desses núcleos, são geradas tensões, uma vez que são aplicadas forças mecânicas externas durante o processo de conformação do núcleo. Com isso, as propriedades magnéticas do

material são deterioradas e há a necessidade de se realizar o tratamento térmico de alívio de tensões a 800°C para recuperação de suas características iniciais.

Contudo, ainda pode haver a deterioração da perda magnética em função da adição de titânio quando realizado o tratamento térmico de alívio de tensões. Este fenômeno é explicado através da precipitação de carboneto, sulfeto ou seleneto de titânio na superfície da ferrita. Devido à precipitação, o movimento das paredes de domínios magnéticos é parcialmente prevenido e então a perda magnética aumenta. Para prevenir a formação de carbonetos é sugerido diminuir o teor de carbono para menos de 0,0015%. Entretanto, é difícil restringir a absorção de dióxido de carbono no MgO ou mesmo a formação de sulfeto ou seleneto de titânio (S e Se provenientes do inibidor) ⁽²²⁾.

Hayakawa et al. ⁽²²⁾ descrevem uma maneira para restringir a formação de carbonetos, sulfetos ou selenetos de titânio com o uso de uma atmosfera não oxidante, rica em nitrogênio no primeiro patamar do recozimento final. Dessa forma, grande parte do titânio combinaria com o nitrogênio disponível formando TiN e permanecendo no recobrimento, ao invés de reagir com outros elementos do aço. O teor de titânio no aço deve ser de no máximo 30ppm para que a perda seja a menor possível antes e após o recozimento de alívio de tensões. O tempo de exposição da tira recoberta, para que o teor de titânio seja menor que 30ppm, é função do teor de nitrogênio da atmosfera no primeiro estágio de recozimento e pode ser observado na figura a seguir:

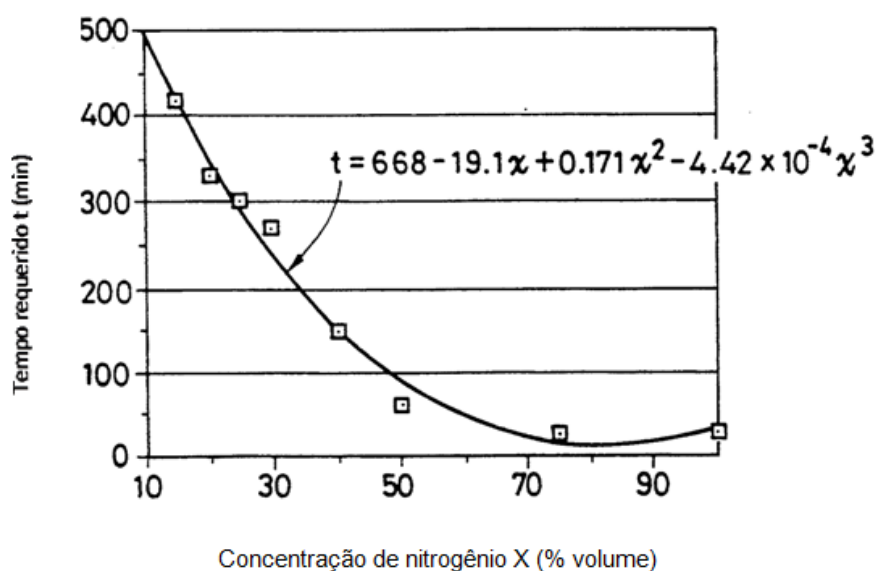


Figura 3.9 - Relação entre concentração de nitrogênio na atmosfera e tempo para reduzir o titânio da ferrita para 30ppm. ⁽²²⁾

O melhor resultado para um aço com 0,10mm de espessura contendo MnSe como inibidor foi obtido com a utilização de uma lama contendo a proporção de 5 partes de TiO_2 para 100 partes de magnésia e o recozimento em uma atmosfera de 50% de N_2 + 50% de Ar, por 2h a 850°C, seguido de uma atmosfera de 100% de H_2 , por 5h a 1200°C, onde os resultados de perda a 1,7T/50Hz foram de 0,82W/kg antes e após o recozimento de alívio de tensões. Para o aço (0,23mm) contendo AlN como inibidor, o melhor resultado foi obtido com a utilização de uma lama contendo a proporção de 10 partes de TiO_2 e o recozimento a uma atmosfera de 25% de N_2 + 75% de H_2 por 5h até 1150°C, e seguida de uma atmosfera de 100% de H_2 por 5h a 1200°C, onde os resultados de perda a $W_{17/50}$ foram de 0,84W/kg antes e após o recozimento de alívio de tensões⁽²²⁾.

3.4. Influência da Razão Faialita/Sílica na Formação do Filme Primário

A principal função da faialita e da sílica desenvolvidas na superfície do aço é permitir a formação de um filme de vidro contínuo e aderente ao aço. Entretanto, podem ocorrer problemas de adesão e falta de continuidade do filme de forsterita quando faialita e sílica estão presentes em quantidades inadequadas.

Com o desenvolvimento de aços elétricos de grão orientado com menores perdas magnéticas e com espessuras cada vez menores, fez-se necessário também diminuir a espessura do filme de forsterita formado sobre a superfície. Com isso, tornou-se indispensável diminuir a quantidade de sílica formada durante o processo de decarbonetação do aço. Contudo, sabe-se que com a diminuição acentuada da quantidade de sílica ocorre não uniformidade e falta de adesão do filme de forsterita.

Komatsubara et al.⁽⁷⁾ realizaram experimentos variando as condições de decarbonetação para verificar a sua influência na formação do filme de forsterita. As condições utilizadas por eles encontram-se a seguir:

Tabela 3.4 - Condições de descarbonetação.⁽⁷⁾

Amostras	P(H₂O)/P(H₂)	t (s)
a	0,25	120
b	0,25	100
	0,45	20
c	0,25	100
	0,55	20

Komatsubara et al.⁽⁷⁾ analisaram as amostras através da técnica de infravermelho de reflexão constando somente sílica na amostra (a) com teor de oxigênio de 1,0g/m², faialita e sílica na amostra (b) com teor de oxigênio de 1,0g/m² e somente faialita na amostra (c) com teor de oxigênio de 1,1g/m².

Posteriormente, Komatsubara et al.⁽⁷⁾ recobriram as amostras com lama de magnésia e submeteram as amostras ao recozimento final na temperatura de 850°C por 50 horas e recozimento de purificação do aço a 1200°C por 10 horas. Os resultados foram os seguintes:

- Amostra (a): formou-se uma camada de forsterita branca, mas com adesão insatisfatória e esfoliação na superfície, resultando num pequeno fluxo magnético.
- Amostra (b): formou-se uma camada uniforme de forsterita na cor cinza claro com boa adesão ao aço com boas propriedades magnéticas, com perda de $W_{17/50} = 0,88$.
- Amostra (c): a forsterita formada apresentou-se na cor cinza claro, mas com defeitos visíveis no revestimento na ordem de 1mm, com deterioração da adesão e das propriedades magnéticas, com $W_{17/50} = 0,98$. Adicionalmente, observou-se que algumas partes do aço não tinham sofrido recristalização secundária.

Devido aos resultados obtidos por Komatsubara⁽⁷⁾, a composição precisa dos óxidos na superfície do aço elétrico é imprescindível para se obter um revestimento fino, mas com boas propriedades magnéticas, com boa adesão ao aço e uniforme na superfície.

Devido a este fato, tornou-se necessário controlar estritamente a razão faialita/sílica formada sobre o aço. Komatsubara et al.⁽⁷⁾ sugerem que a razão da composição da subcamada de faialita e sílica analisado através do infravermelho de reflexão seja de 0,5 a 5,5 e teor de oxigênio por unidade de área na faixa de 0,4 a 1,6g/m².

Entretanto, Komatsubara et al.⁽⁷⁾ verificaram somente a superfície da camada de óxidos. Poultney⁽²³⁾, por sua vez, relata que a composição da camada de óxidos varia com a sua espessura. Através da técnica de potencial eletroquímico em conjunto com FT-IR, Poultney⁽²³⁾ observa que na parte mais superficial da camada de óxidos há presença somente de faialita, enquanto que na camada mais interna, adjacente ao aço, verifica-se a ocorrência de sílica.

3.5. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

3.5.1. Técnica utilizada

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas (14290 a 200cm⁻¹). O objetivo da técnica de espectroscopia no infravermelho é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo funcional absorve em frequência característica de radiação no infravermelho. Desta forma, um gráfico de intensidade versus frequência, o espectro de infravermelho, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou material desconhecido⁽²⁴⁾.

Deste modo, se um feixe de fótons com intensidade I_0 incidir sobre uma amostra com moléculas que apresentam energia de vibração incompatível com a energia dos fótons (Figura 3.10), nenhuma energia será absorvida, $I_0 = I$ e todos os fótons passarão pela amostra.

Por outro lado, se a energia dos fótons for compatível com a energia vibracional (Figura 3.10), cada molécula absorverá um fóton, aumentando seu momento vibracional. Como consequência, a intensidade dos fótons que deixa a amostra será menor do que a intensidade incidente $I_0 > I$, pois parte dos fótons foi absorvida. Portanto, quanto maior o número de moléculas presentes na amostra, menor a intensidade final, pois maior será a chance dos fótons serem absorvidos.

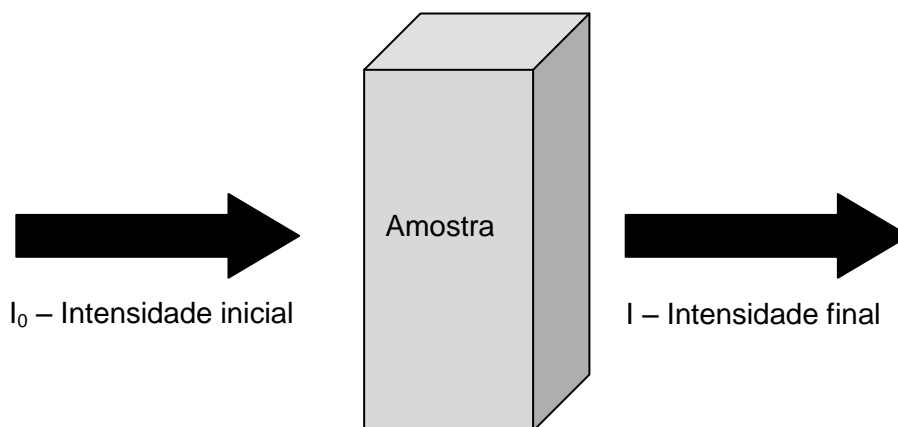


Figura 3.10 - Feixe de fótons incidindo sobre uma amostra.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz infravermelha (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia infravermelho convencional.

O modo transmissão é o mais comumente utilizado no FT-IR, onde a amostra é diluída em um sal transparente ao infravermelho (normalmente KBr), prensada na forma de um “*pellet*” muito fino. As desvantagens deste método são preparação da amostra, pois o KBr é muito higroscópico e contamina a análise no FT-IR com as bandas de umidade, e a morosidade e dificuldade na preparação dos “*pellets*”.

O acessório que vem sendo utilizado recentemente, em substituição ao modo transmissão, é o acessório de reflectância atenuada total universal (UATR). No UATR geralmente não há necessidade de preparação de amostras, sendo realizada a medição diretamente no acessório.

Esta técnica baseia-se no fato de que um feixe de luz internamente refletido pela superfície de um meio transmissor penetra uma distância pequena na superfície refletora e retorna ao meio transmissor durante o processo de reflexão. Se a amostra de índice de refração menor do que o do meio transmissor é posta em contato com a superfície refletora, a luz passa através do material até a profundidade de alguns micrometros, produzindo-se assim, um espectro de absorção.

3.5.2. Lei de Beer-Lambert

Na ótica, a lei de Beer-Lambert relaciona a absorção da luz com as propriedades do meio com a qual ela atravessa. Esta lei define que há uma dependência logarítmica entre transmissão (T) da luz em um meio com o coeficiente de absorção do meio (ϵ), o caminho que a luz percorre no meio (l) e a concentração das espécies no material (c)^(24, 25).

$$T = 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l} \quad (3.13)$$

Onde: **T**: transmissão da luz;

ϵ : coeficiente de absorção no meio;

l: espessura do material absorvente, através do qual passou a radiação;

c: concentração da espécie responsável pela absorção.

Como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.14)$$

Onde, como já mencionado acima:

I: intensidade final;

I_0 : intensidade inicial, ou incidente.

Realizando-se a conversão de transmissão para absorção:

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (3.15)$$

Tem-se:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (3.16)$$

Onde: **A**: absorvância;

ϵ : coeficiente de absorção, característico da intensidade intrínseca da banda de absorção, para o composto em questão;

l: espessura do material absorvente, através do qual passou a radiação;

c: concentração da espécie responsável pela absorção.

Com as equações citadas, é possível correlacionar os resultados de FT-IR com a concentração de uma espécie em uma mistura. Ou seja, com os dados de intensidade incidente, final, coeficiente de absorção do composto e espessura por onde passou a onda é possível determinar a concentração. É aceitável então, criar um gráfico como o da Figura 3.11, onde com o aumento da concentração tem-se o aumento da absorção.

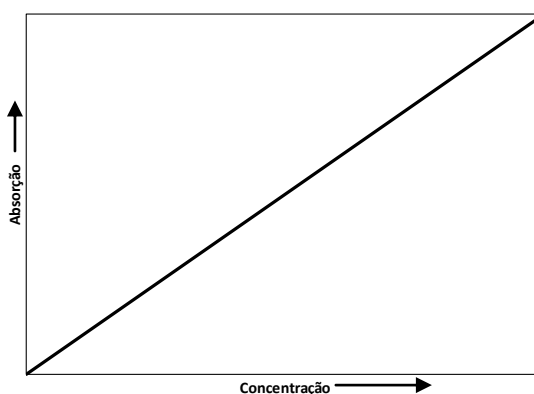


Figura 3.11 - Variação da absorção com a concentração de um composto.

4. METODOLOGIA

Este projeto é composto por três fases principais de caracterização:

- Caracterização dos padrões em forma de pó de faialita e sílica, bem como as suas misturas;
- Após a etapa de descarbonetação com formação dos óxidos faialita e sílica, onde serão realizadas caracterizações da camada de óxidos;
- Após a etapa de formação da forsterita, será caracterizada a morfologia do filme de vidro e, por fim, o desempenho magnético do aço.

4.1. Padrões de Faialita e Sílica e suas Misturas

O padrão de faialita foi preparado a partir de um mineral. Sua preparação constituiu da diminuição de sua granulometria em um moinho de bolas e posteriormente em um almofariz.

A preparação da sílica seguiu a mesma metodologia, moinho de bolas e almofariz. Entretanto, a sílica originou-se de ampolas ultra-puras utilizadas no encapsulamento de amostras de aço para tratamento térmico.

As misturas desses dois padrões foram preparadas em uma balança analítica Sartorius, com 5 casas decimais, com posterior mistura bastante intensiva em almofariz.

As caracterizações empregadas nesses pós foram as seguintes:

- Difração de Raios X
 - Equipamento: Difratorômetro de Raios X, marca Philips, modelo X'pert PRO MPD.
 - Objetivo: verificar os padrões faialita e sílica.
 - Descrição: caracterização de fases na forma de pó.

- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FT-IR, com o acessório UATR:
 - Equipamento: FT-IR da Perkin Elmer de modelo Spectrum 100.
 - Objetivo: definir metodologia de caracterização para quantificação de faialita e sílica.
 - Descrição: para cada mistura realizaram-se 3 medições em diferentes alíquotas do pó.

4.2. Aço Elétrico de Grão Orientado

Os substratos utilizados neste trabalho são amostras de aço elétrico de grão orientado, denominado P999E, com espessura nominal de 0,265mm.

As amostras foram retiradas de bobinas após processo industrial de laminação a frio. A bobina foi escolhida sob rígida análise de atendimento às variáveis de processo, eliminando possíveis variações e acidentes em todo o fluxo produtivo do aço.

Realizou-se análise química para verificar o teor de carbono e de oxigênio após o processo de laminação a frio, a fim de verificar após as diferentes condições de processo de descarbonetação a variação de carbono do aço. Os valores encontrados foram 223 e 15ppm, respectivamente.

4.3. Etapa de Descarbonetação

4.3.1. Condições de processo para descarbonetação

As amostras oriundas da laminação a frio foram direcionadas para o processo de descarbonetação com conseqüente formação da camada de óxidos. Esta etapa foi

realizada no forno estacionário tubular, do fabricante Analogica e modelo AN1468, utilizando atmosfera de 50% de H₂ e 50% de N₂. As variações de processo foram realizadas de acordo com as seguintes condições:

Tabela 4.1 - Condições de processo para descarbonetação e formação de óxidos.

Ponto de orvalho	pH ₂ O/pH ₂	Temperatura forno	Tempo
50°C	0,28	820°C 850°C 900°C	100s
58°C	0,43	820°C 850°C 900°C	
60°C	0,49	740°C 820°C 850°C 900°C 950°C	
63°C	0,58	820°C 850°C 900°C	

As condições de processo foram escolhidas com base na Figura 3.3 e foram realizadas correções no diagrama para atmosfera de 50% de H₂ e 50% de N₂. A Figura 4.1 mostra a localização das condições de processo dentro do diagrama de equilíbrio.

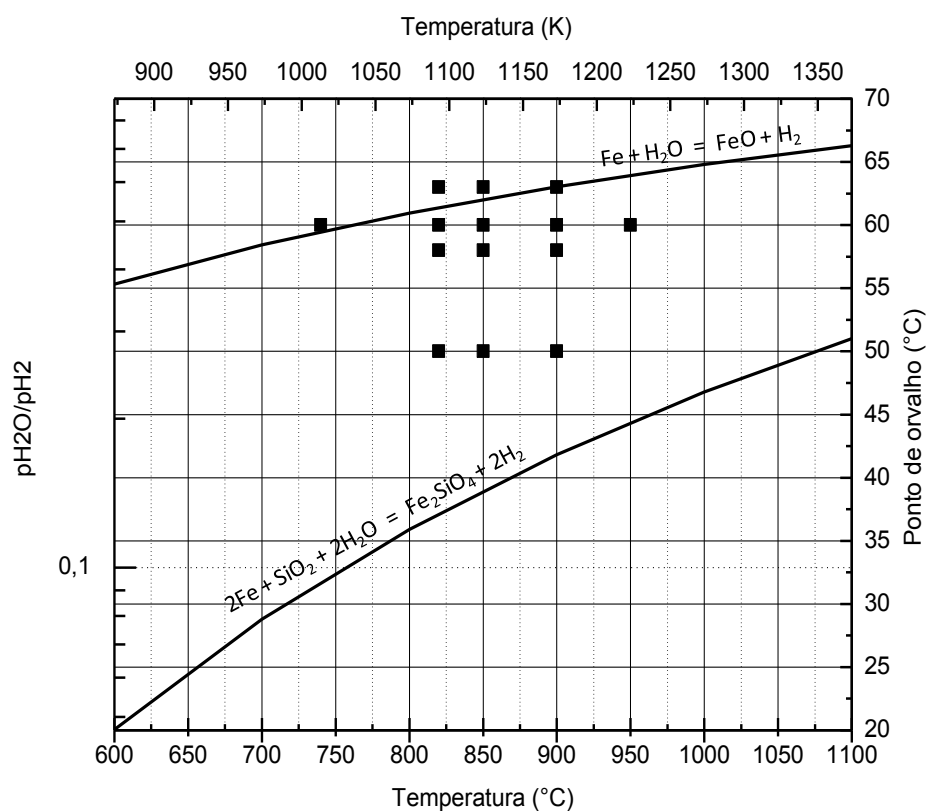


Figura 4.1 - Condições do processo de formação de óxidos localizados no diagrama ponto de orvalho x temperatura.

4.3.2. Caracterização das amostras descarbonetadas

As amostras que passaram pelo processo de descarbonetação foram caracterizadas através das seguintes técnicas:

- Análise química - carbono
 - Equipamento: LECO CF4444, analisador de carbono e enxofre.
 - Objetivo: avaliar o teor de carbono após a descarbonetação.
 - Descrição: análise química realizada em duplicatas. O valor informado é referente à média.

- Análise química – oxigênio
 - Equipamento: LECO TC436, analisador de oxigênio e nitrogênio.
 - Objetivo: avaliar o teor de oxigênio após oxidação durante o tratamento de descarbonetação.

- Descrição: análise química realizada em duplicatas. O valor informado é referente à média.

- Microscopia ótica
 - Equipamento: Microscópio Leica, com analisador de imagem IA3001.
 - Objetivo: determinar a espessura da oxidação interna.
 - Descrição: na seção transversal, a metodologia adotada foi de avaliar 5 campos resultando em 250 pontos de medição de espessura.

- Microscopia eletrônica de varredura
 - Equipamento: Microscópio Eletrônico de Varredura/MEV, Philips XL30.
 - Objetivo: avaliar morfologia da camada de óxido.
 - Descrição: amostra na seção transversal.

- Difração de Raios X
 - Equipamento: Difrátômetro de Raios X, marca Philips, modelo X'pert PRO MPD.
 - Objetivo: avaliar as fases cristalinas presentes.
 - Descrição: as amostras analisadas encontravam-se na forma de pó.

- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FT-IR, com o acessório UATR
 - Equipamento: FT-IR da Perkin Elmer de modelo Spectrum 100.
 - Objetivo: avaliar as quantidades relativas de faialita e sílica geradas na oxidação durante a descarbonetação.
 - Descrição: para uma mesma condição de processamento, foram realizadas medições de duas bateladas e em cada uma delas foram feitas três medições em alíquotas de pó distintas, com isso, para cada condição de processamento foram realizadas 6 medições no FT-IR.

Para a análise dos óxidos via FT-IR e DRX as amostras devem estar na forma de pó, ou seja, foi necessário extrair os óxidos do aço através da seguinte metodologia:

- Cortar de 10 tiras de 100 x 10mm de cada amostra;
- Lavar as tiras da amostra com álcool etílico e secar;

- Sanfonar as 10 tiras manualmente e colocar todas dentro do erlenmeyer de 125mL;
 - Cobrir as tiras com 75mL de solução de 5% de iodo metálico em metanol;
 - Colocar o erlenmeyer no banho de ultrason por 45 minutos;
 - Filtrar a solução a vácuo utilizando a membrana PTFE de 0,2 μ m e descartar as tiras de amostra;
 - Ainda com o vácuo, lavar a membrana com aproximadamente 50mL de metanol, depois 30 mL da solução de Na₂CO₃ 0,2 molar e por fim com 80mL de água destilada. Esta lavagem tem o objetivo de deixar uma camada de óxido limpa sobre a membrana;
 - Colocar a membrana com o óxido filtrado sobre uma placa de petri e secar por 1 hora em estufa a 100 °C;
 - Aguardar o resfriamento e raspar o óxido com uma espátula, armazenando-o numa placa de petri;
 - Voltar com o óxido na placa de petri para estufa por mais 12 horas;
 - Quando retirar da estufa a placa de petri contendo o óxido, armazená-la no dessecador até o momento da análise no FT-IR.
-
- Corte de amostras no FIB
 - Equipamento: FIB (feixe de íons focado) marca Jeol, SMI3050SE.
 - Objetivo: cortar amostras para análise no MET.
 - Descrição: depósito de uma fina camada de platina na superfície para proteger a amostra do corte realizado com Ga+.
-
- Microscopia eletrônica de transmissão
 - Equipamento: Microscópio Eletrônico de Transmissão/MET marca Jeol, 2010, 200kV.
 - Objetivo: avaliar morfologia da camada de óxidos definir quimicamente as partículas de óxidos.
 - Descrição: amostra na seção transversal.

4.4. Formação do Filme de Vidro

Após a etapa de recozimento final formou-se a camada de forsterita sobre o aço elétrico de grão orientado, de acordo com a metodologia e materiais a seguir.

4.4.1. Lama de magnésia

A magnésia utilizada nesta etapa é a mesma utilizada em escala industrial. A especificação das impurezas contidas no óxido de magnésio a ser utilizado pode ser vista na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Composição química (% em massa) das impurezas na magnésia.

Elemento	%Min	%Max
CaO	-	0,6000
Cl	0,0100	0,0200
Na + K	-	0,0100
F	-	0,0500

As lamas foram preparadas por meio de uma suspensão de magnésia em água desmineralizada, com a adição de aditivos.

Os aditivos utilizados para a formação da lama foram os mesmos utilizados no processo industrial:

- TiO_2 – dióxido de titânio;
- SrSO_4 – sulfato de estrôncio.

Em função do peso da magnésia, utilizou-se de 0,8 a 2,0% de dióxido de titânio e 0,5 a 1,5% de sulfato de estrôncio, segundo atual prática industrial.

As lamas foram preparadas através de homogeneização. Primeiramente adicionou-se a magnésia num liquidificador seguido dos aditivos e por fim água destilada à temperatura menor de 1°C. Todo o conjunto foi homogeneizado por 90s à velocidade mínima do liquidificador. As temperaturas de agitação e armazenamento das lamas foram mantidas abaixo de 10°C a fim de evitar a hidratação da magnésia.

Para a aplicação das lamas sob os substratos de aço elétrico utilizou-se uma máquina de revestir com rolos ranhurados. Após a aplicação da lama ocorreu a secagem utilizando um forno mufla com temperatura superior a 200°C.

4.4.2. Condições de processo para a formação do filme de vidro

O recozimento final das amostras cobertas com magnésia aconteceu no forno Analógica 1400. O tratamento térmico foi realizado na temperatura de 1200°C com tempo de encharque de 15 horas em atmosfera com diferentes misturas de hidrogênio e nitrogênio durante todo o ciclo.

4.4.3. Caracterização das amostras com filme de vidro

Esta etapa consiste em caracterizar a morfologia do filme de forsterita formado sobre o aço e o seu desempenho magnético. As seguintes técnicas foram utilizadas:

- Microscopia ótica
 - Equipamento: Microscópio Leica, com analisador de imagem IA3001.
 - Objetivo: determinar a espessura da oxidação interna e a percentagem de óxidos na subcamada.
 - Descrição: na seção transversal, a metodologia adotada foi de avaliar 5 campos resultando em 250 pontos de medição de espessura.

- Microscopia eletrônica de varredura
 - Equipamento: Microscópio Eletrônico de Varredura/MEV marca Philips, XL30.
 - Objetivo: avaliar morfologia da camada de forsterita.
 - Descrição: amostra na seção transversal.

- Propriedades magnéticas
 - Equipamento: Brockhaus MPG100D
 - Objetivo: avaliar permeabilidade e perda magnética do aço com revestimento cerâmico.
 - Descrição: a metodologia utilizada foi de chapa única testada na direção de laminação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Validação da Técnica FT-IR na Avaliação da Faialita e Sílica

Com o objetivo de avaliar a técnica FT-IR, para quantificação dos óxidos sílica e faialita, foi desenvolvido padrões com a mistura desses dois componentes puros e avaliado a resposta mediante o FT-IR.

5.1.1. Caracterização dos padrões puros

A difração de raios X foi utilizada para verificar os padrões puros de faialita e sílica, conforme a seguir:

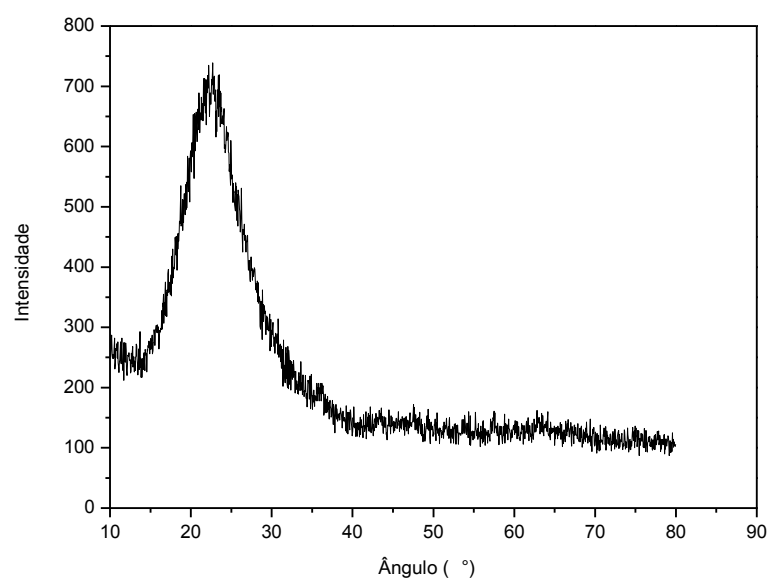


Figura 5.1 – DRX da sílica amorfa utilizada como padrão.

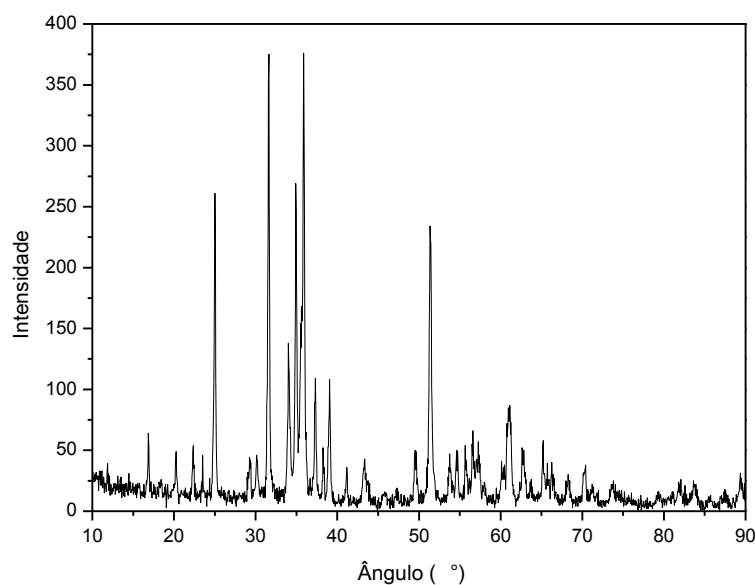


Figura 5.2 – DRX da faialita cristalina utilizada como padrão.

Conforme mostrado na Figura 5.1, confirma-se a natureza amorfa da sílica utilizada como padrão e na Figura 5.2 a faialita cristalina na sua forma ortorrômbica, de acordo com o ICDD 00-031-0649.

Adicionalmente, os padrões puros foram analisados no FT-IR e comparados com a literatura. Nas figuras 5.3 e 5.4, verificam-se à esquerda os espectros adquiridos em laboratório e à direita os espectros referências encontrados na literatura^(26, 27). Os picos característicos da sílica estão em aproximadamente 1100 e 800cm^{-1} já os da faialita em 825 , 870 e 950cm^{-1} . O FT-IR em conjunto com o DRX confirmaram a confiabilidade dos padrões escolhidos.

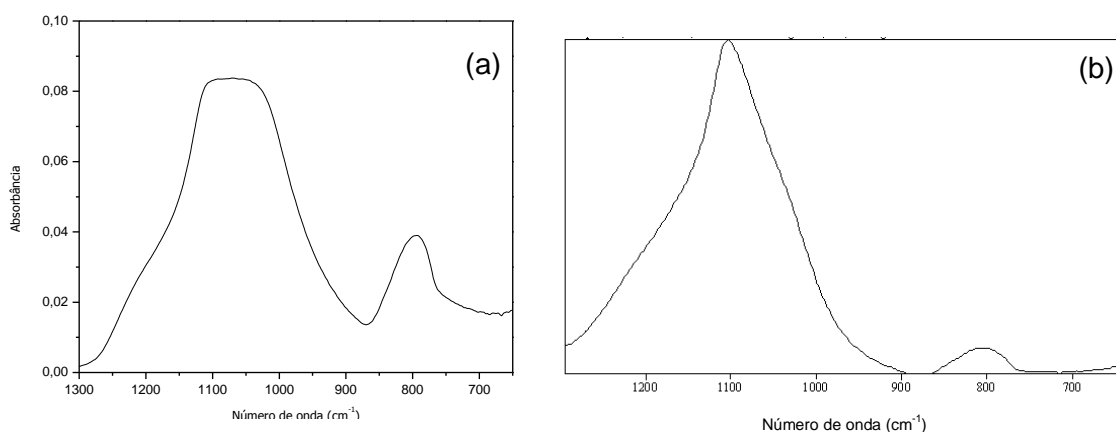


Figura 5.3 – Espectro FT-IR, no modo absorvância, da sílica amorfa pura, (a) Espectro do padrão; (b) Espectro da literatura^(26, 27).

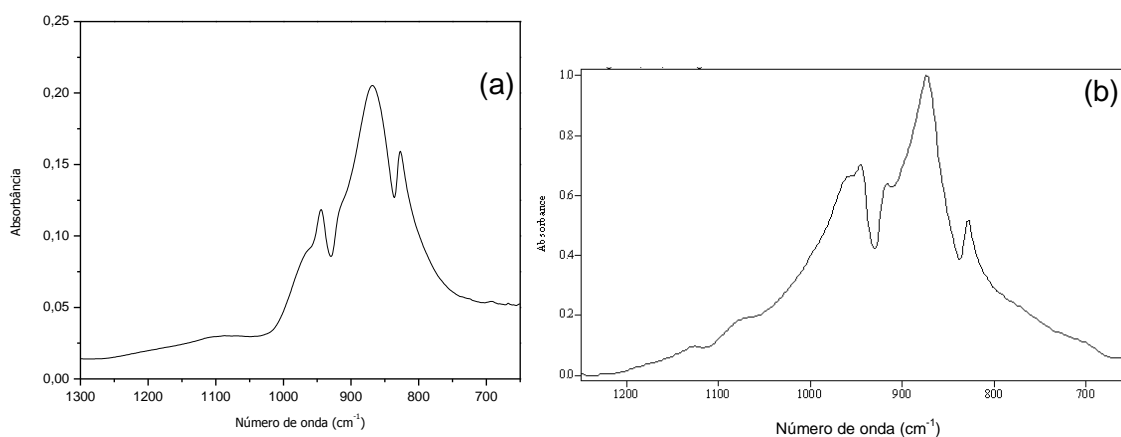


Figura 5.4 – Espectro FT-IR, no modo absorbância, da faialita pura, (a) Espectro do padrão; (b) Espectro da literatura^(26, 27).

5.1.2. Espectros FT-IR das misturas

Após a determinação dos padrões a serem utilizados, as misturas foram realizadas nas proporções mostradas na Tabela 5.1.

A Figura 5.5 ilustra o difratograma de uma amostra com 50% de concentração em massa de faialita. Verificam-se todos os picos referentes à faialita e o halo amorfo à esquerda do difratograma representando a sílica amorfa.

Tabela 5.1 – Concentrações, em massa, para as misturas de faialita e sílica.

	Concentração faialita (%)	Concentração sílica (%)
Mistura 1	0,0	100,0
Mistura 2	5,7	94,3
Mistura 3	9,3	90,7
Mistura 4	16,4	83,6
Mistura 5	20,2	79,8
Mistura 6	29,8	70,2
Mistura 7	40,9	59,2
Mistura 8	50,0	50,0
Mistura 9	74,9	25,2
Mistura 10	90,1	10,0
Mistura 11	100,0	0,0

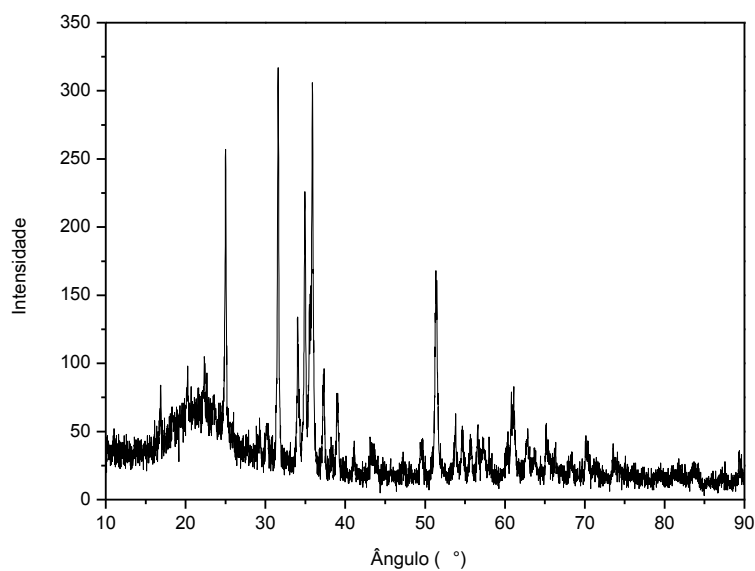


Figura 5.5 - DRX da mistura com concentração de 50% faialita e 50% sílica.

Todas as misturas listadas na Tabela 5.1 foram caracterizadas no FT-IR. A seguir, na Figura 5.6, foram selecionados três espectros das misturas com 9,3 (a), 29,8 (b) e 74,9% (c) de concentração de faialita, respectivamente. À medida que ocorre o

aumento da quantidade de faialita na mistura, os picos característicos deste composto ficam mais evidentes e aumentam em altura de absorbância, enquanto que os picos característicos da sílica diminuem.

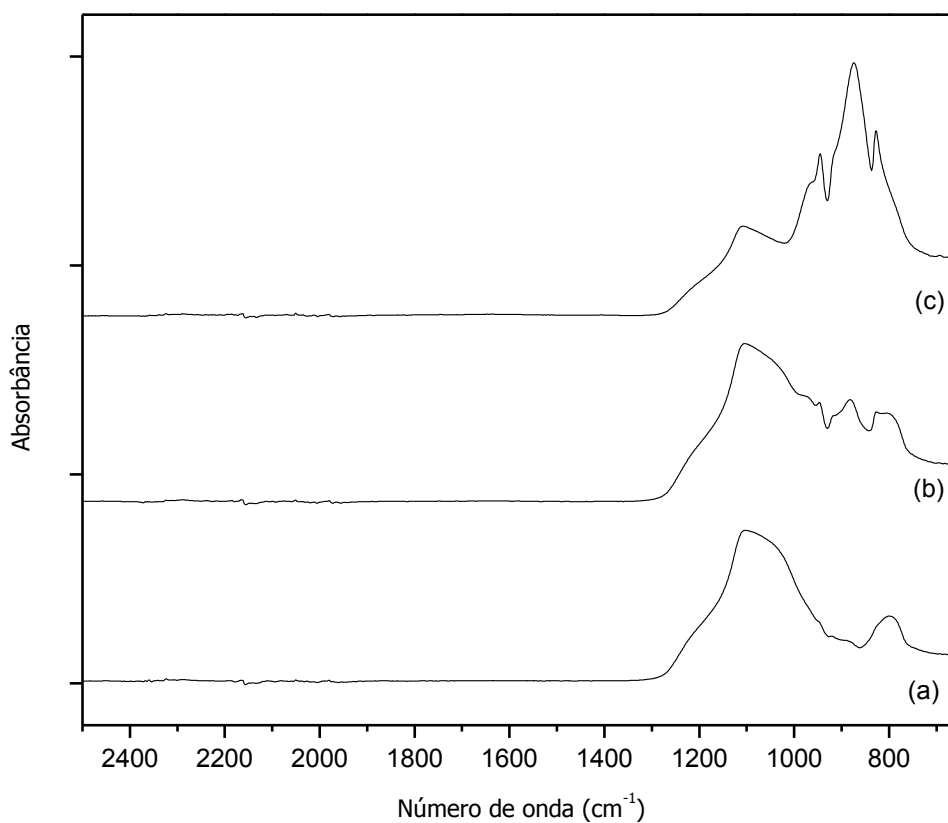


Figura 5.6 - Espectros das misturas. (a) 9,3% de concentração de faialita; (b) 29,8% de concentração de faialita; (c) 74,9% de concentração de faialita.

5.1.3. Definição do parâmetro para quantificação de faialita e sílica

Primeiramente, todos os espectros foram tratados com a criação de linha de base, como o exemplo a seguir:

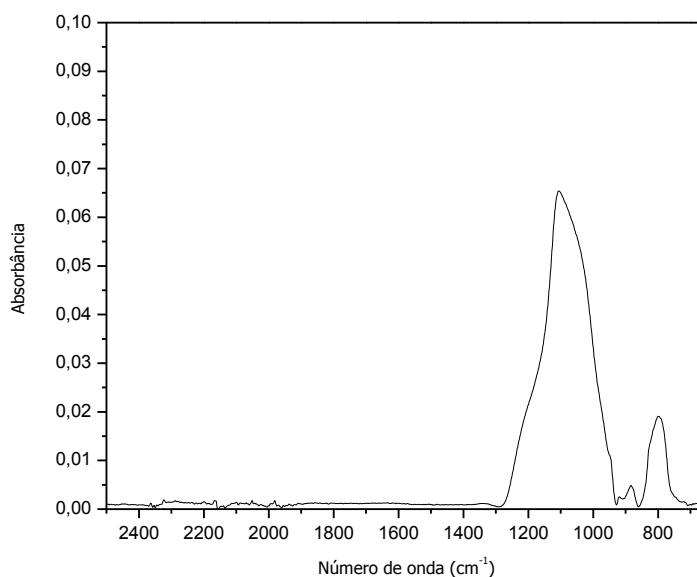


Figura 5.7 - Espectro FT-IR com correção de linha de base de uma mistura com 16,4% de concentração de faialita.

Definiu-se também, que o trabalho seria realizado nos picos de faialita e sílica mais intensos, ou seja, entre 1100 e 1050cm^{-1} para a sílica e entre 880 e 870cm^{-1} para a faialita. A escolha dos picos foi realizada para que pequenas variações de quantidades relativas pudessem ser determinadas pelo FT-IR, ou seja, os picos mais intensos também são os mais sensíveis à variação de composição.

Para a definição do parâmetro de avaliação da quantidade de faialita e sílica foi utilizada a Lei de Beer-Lambert ^(24, 25):

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (5.1)$$

Onde: **A**: absorvância. Considerada a altura líquida do pico selecionado para análise;
 ϵ : coeficiente de absorção, característico da intensidade intrínseca da banda de absorção, para o composto em questão;
l: espessura do material absorvente, através do qual passou a radiação. Para este trabalho, com a utilização do UATR, a espessura foi considerada a mesma em todas as misturas;
c: concentração da espécie responsável pela absorção.

Rearranjando a equação (5.1), a concentração de um composto pode ser determinada por:

$$c = \frac{A}{\epsilon.l} \quad (5.2)$$

Com isso, a concentração de um determinado composto é diretamente proporcional ao valor de absorção encontrado pelo FT-IR. Com estas informações, em todas as misturas de faialita e sílica, foram realizadas as seguintes medições:

- Altura líquida, em absorbância, do pico da sílica – entre 1100 e 1050cm⁻¹;
- Altura líquida, em absorbância, do pico da faialita – entre 880 e 870cm⁻¹;
- Razão entre as alturas líquidas dos picos de faialita e sílica.

Na Tabela 5.2 encontram-se todos os valores de absorbância medidos correspondentes às diferentes misturas. Cada média e desvio padrão encontrados são referentes a três medições realizadas em diferentes alíquotas do mesmo pó.

Com os dados da Tabela 5.2 e com a equação (5.1) geram-se os gráficos para a avaliação dos parâmetros de quantificação.

Na Figura 5.8 podem-se verificar no gráfico, para cada mistura realizada, os valores encontrados de absorbância para o pico principal da sílica. Aplicou-se também uma curva de tendência linear para verificar a aderência dos dados à equação (5.1).

Tabela 5.2 - Dados dos espectros FT-IR referentes às concentrações de faialita e sílica.

% concentração faialita	% concentração sílica	Absorbância faialita (880 - 870cm ⁻¹)		Absorbância sílica (1100 - 1050cm ⁻¹)		Razão faialita/sílica	
		média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão
0,0	100,0	0,000	0,000	0,076	0,005	0,000	0,000
5,7	94,3	0,000	0,000	0,074	0,005	0,000	0,000
9,3	90,7	0,000	0,000	0,062	0,005	0,000	0,000
16,4	83,6	0,004	0,000	0,063	0,003	0,067	0,006
20,2	79,8	0,006	0,000	0,059	0,002	0,108	0,005
29,8	70,2	0,013	0,002	0,055	0,006	0,237	0,022
40,9	59,2	0,027	0,002	0,034	0,001	0,799	0,030
50,0	50,0	0,025	0,003	0,021	0,002	1,166	0,030
74,9	25,2	0,054	0,004	0,022	0,002	2,388	0,059
90,1	10,0	0,076	0,013	0,019	0,003	4,048	0,114
100,0	0,0	0,086	0,007	0,000	0,000	∞	0,000

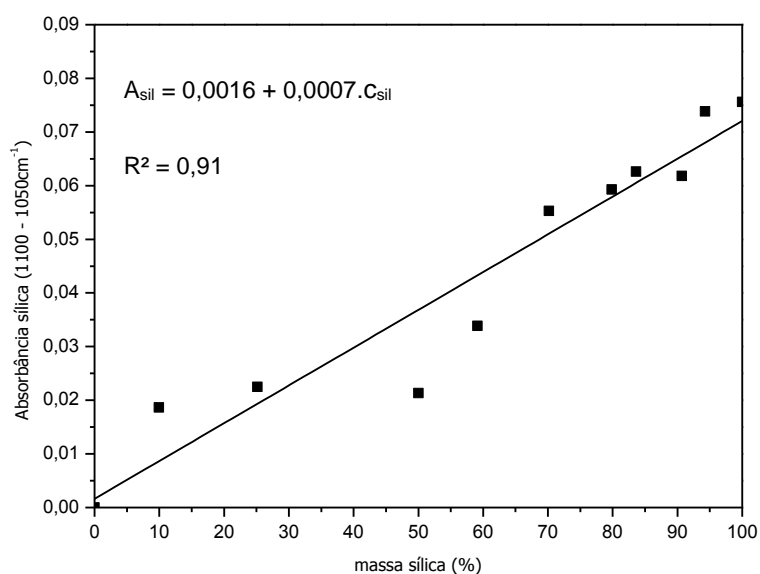


Figura 5.8 – Variação da absorvância do pico da sílica com a concentração deste composto.

Para o pico de absorção da faialita realizou-se o mesmo procedimento:

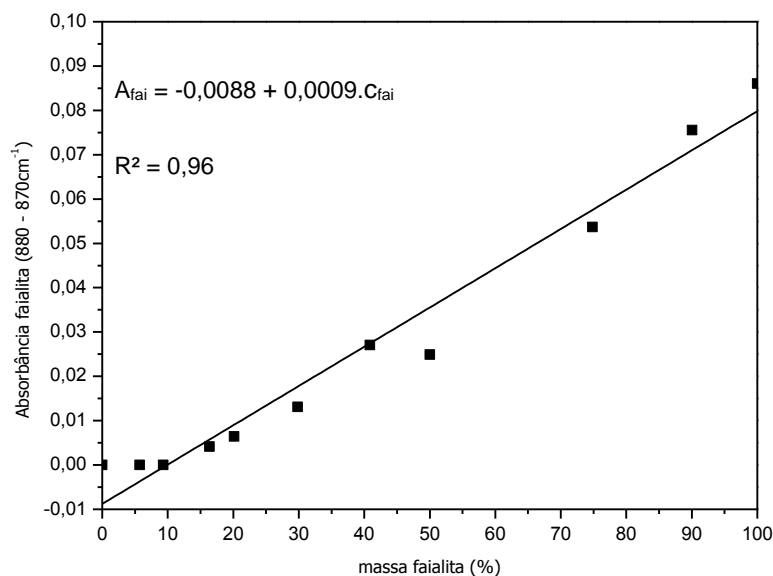


Figura 5.9 - Variação da absorbância do pico da faialita com a concentração deste composto.

A razão faialita/sílica também foi avaliada, pois há textos na literatura que citam este parâmetro para caracterização dos óxidos da subcamada⁽⁷⁾. Para verificar a adesão do parâmetro razão faialita/sílica à lei de Beer-Lambert utilizou-se a seguinte dedução de fórmulas:

$$\text{Razão } \frac{\text{faialita}}{\text{sílica}} = \frac{A_{\text{faialita}}}{A_{\text{sílica}}} = \frac{\epsilon_{\text{faialita}} \cdot l \cdot C_{\text{faialita}}}{\epsilon_{\text{sílica}} \cdot l \cdot C_{\text{sílica}}} = k \cdot \frac{C_{\text{faialita}}}{C_{\text{sílica}}} \quad (5.3)$$

$$\text{Razão } \frac{\text{faialita}}{\text{sílica}} = k \cdot \frac{C_{\text{faialita}}}{100 - C_{\text{faialita}}} \quad (5.4)$$

Onde: **k**: razão entre coeficientes de absorção da faialita e sílica;

C_{faialita}: concentração de faialita.

Com a equação (5.4) foi possível realizar a linearização do gráfico:

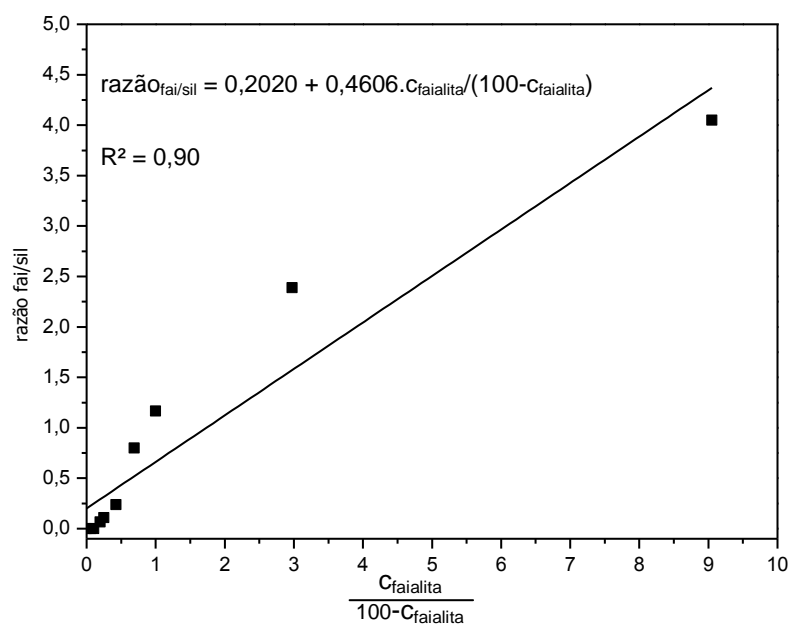


Figura 5.10 –Razão faialita/sílica em função da variação de massa relativa.

De acordo com as análises mostradas, o melhor parâmetro para quantificar faialita e sílica é o pico de absorção da faialita, pois demonstrou o maior valor de R² com 0,96, contra 0,91 para o pico de absorção da sílica e 0,90 para a razão entre os picos.

Adicionalmente, verificou-se uma limitação do método de caracterização. Teores de concentração em massa de faialita abaixo de 10%, como na Figura 5.11, não são identificados pelo FT-IR. A provável explicação reside no fato que o pico mais intenso da faialita encontra-se exatamente entre os dois picos de sílica. Conforme os prolongamentos realizados nos picos de sílica na Figura 5.12, o pico da faialita sofre interferência dos de sílica, fazendo com que quantidades muito pequenas deste composto não sejam visualizadas no espectro.

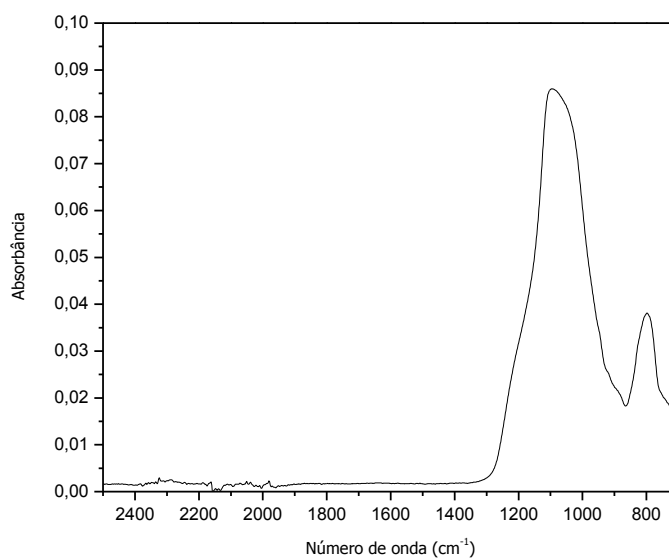


Figura 5.11 - Amostra com 5,7% de faialita. Nota-se que não é possível visualizar o pico da faialita neste espectro.

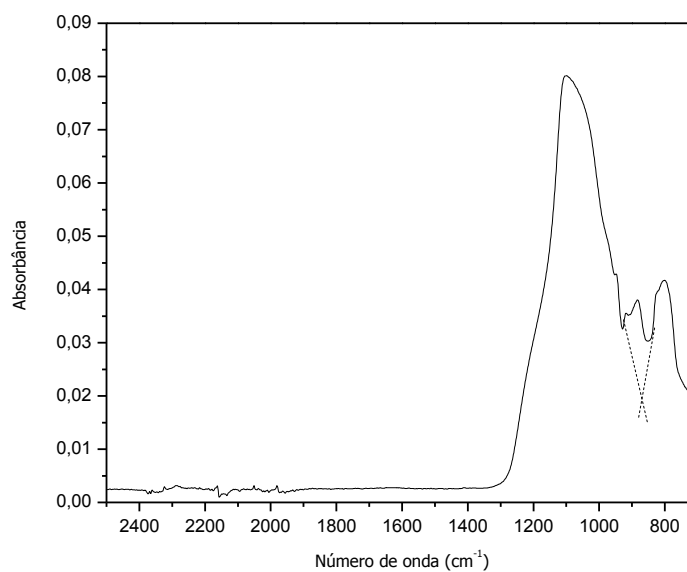


Figura 5.12 - Espectro FT-IR da amostra com 20,2% de concentração de faialita. Destacam-se os prolongamentos realizados nos picos de sílica.

5.2. Aplicação do Método FT-IR para Caracterização de Amostras Descarboxetadas

Conforme já explanado no capítulo 5.1, o parâmetro definido para avaliação da faialita e sílica na mistura é o pico de absorção da faialita localizado entre 880 e 870 cm^{-1} . Com isso, todas as amostras submetidas ao tratamento térmico foram avaliadas sob este critério.

5.2.1. Tratamento dos dados obtidos por FT-IR

Foi possível colocar simultaneamente no forno, devido à capacidade da câmara, duas amostras nas dimensões de 305x30mm. Com isso, houve a necessidade de realizar 3 bateladas, para cada condição de processamento, com o objetivo de gerar amostras suficientes para todas caracterizações.

Conforme Figura 5.13, para análise no FT-IR, foram selecionadas 2 amostras, de diferentes bateladas, de cada condição de processamento. Foi necessário garantir que, amostras submetidas à mesma temperatura, tempo e ponto de orvalho, não obtivessem alterações nas características do material. Com isso, adotou-se o teste-t de Student para verificar os resultados médios, sob o parâmetro do pico de absorção da faialita.

A ferramenta de análise teste-t executa o teste de hipótese de diferença de médias e é utilizada para apurar se os valores de uma amostra são, em média, iguais aos valores da outra, ou seja, se a média das diferenças entre as amostras difere significativamente ou não de zero.

O teste-t de Student foi realizado adotando-se o valor de α em 0,05, ou seja, nível de confiabilidade mínima de 95%. Então, as médias serão consideradas iguais se:

$$x_{\text{médio}} = y_{\text{médio}}, \text{ se } \alpha_{\text{calculado}} \geq \alpha_{\text{escolhido}}$$

Para as amostras aqui estudadas, todos os valores de α calculados encontravam-se acima de 0,05, com isso, todos os $x_{\text{médios}}$ foram considerados iguais aos $y_{\text{médios}}$, para

cada condição de processamento. Ou seja, verificou-se que, sob o ponto de visto do FT-IR, amostras geradas em bateladas distintas são estatisticamente iguais.

A fim de simplificar o estudo, realizou-se então a média final entre $x_{\text{médio}}$ e $y_{\text{médio}}$ para cada condição de processamento, bem como o desvio padrão das medidas.

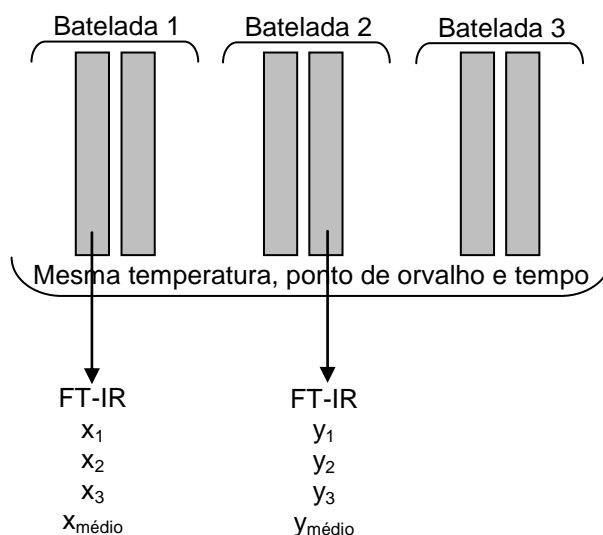


Figura 5.13 - Esquema de amostragem para análise no FT-IR.

5.2.2. FT-IR das amostras descarbonetadas

Na Figura 5.14 podem-se visualizar três espectros gerados das amostras descarbonetadas. Comparando-se com as figuras 5.3 e 5.4, consegue-se verificar que os picos da sílica e faialita, encontram-se exatamente na mesma posição de número de onda que os seus padrões, entre 1100 a 1050cm^{-1} , e 880 a 870cm^{-1} , respectivamente.

Adicionalmente, na Figura 5.14, verifica-se que em (a) não há presença de faialita, em (b) observa-se um pequeno pico e em (c) a quantidade de faialita é superior aos demais.

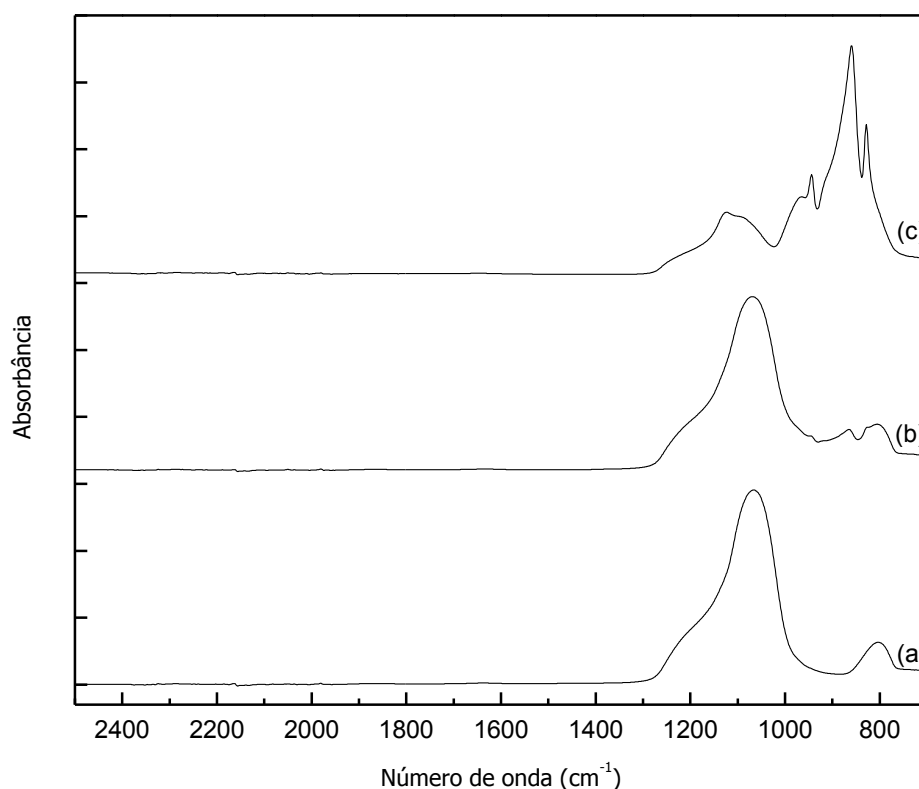


Figura 5.14 - FT-IR das amostras submetidas às condições de: (a) temperatura de 900°C e ponto de orvalho de 60°C; (b) temperatura de 850°C e ponto de orvalho de 58°C; (c) temperatura de 820°C e ponto de orvalho de 58°C.

Em todas as amostras descarbonetadas, o pico da faialita foi avaliado com correção de linha de base, de acordo com o capítulo anterior. Os resultados obtidos das medições e os respectivos desvios padrão podem ser vistos na Tabela 5.3.

Na Figura 5.15 é possível observar o gráfico construído a partir da Tabela 5.3. Quanto maior o valor de absorvância, maior também é a quantidade de faialita no óxido. Observa-se, com isso, que tanto temperatura como ponto de orvalho aumentam a quantidade de faialita na oxidação interna. Adicionalmente, verifica-se que com o aumento da temperatura os valores de absorvância elevam-se mais fortemente do que com o aumento do ponto de orvalho.

Tabela 5.3 - Absorbância referente ao pico da faialita com as variações das condições de processo.

Ponto de orvalho (°C)	Temperatura planejada (°C)	Absorção faialita (%)
50	820	0,00 ± 0,00
	850	0,00 ± 0,00
	900	3,81 ± 1,74
58	820	0,00 ± 0,00
	850	0,00 ± 0,00
	900	14,12 ± 0,61
60	740	0,00 ± 0,00
	820	0,00 ± 0,00
	850	1,75 ± 0,36
	900	16,72 ± 1,69
	950	17,61 ± 3,29
63	820	0,00 ± 0,00
	850	4,54 ± 0,34
	900	18,41 ± 4,86

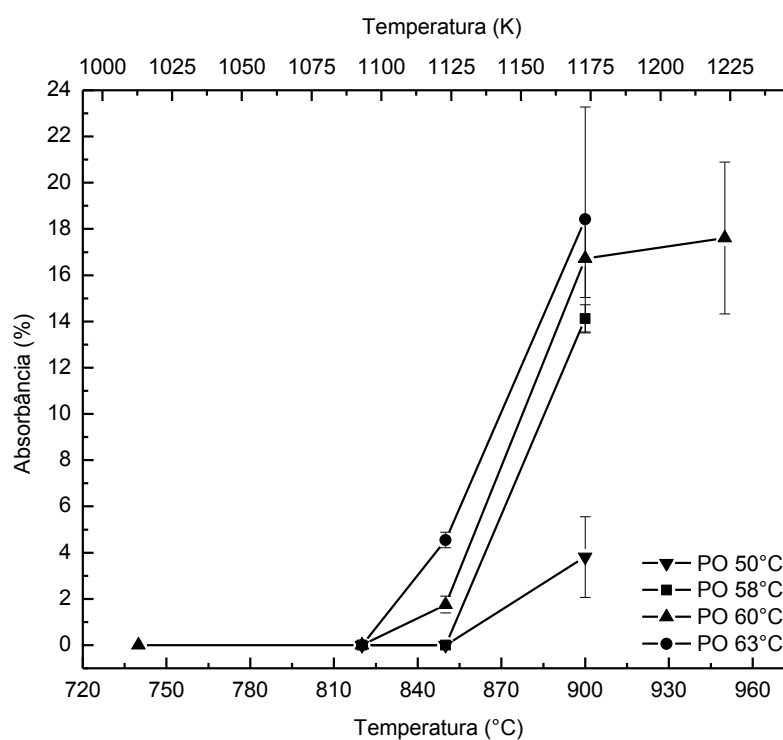


Figura 5.15 - Absorbância do pico de faialita pela temperatura de descarbonetação.

A Figura 5.16 mostra o diagrama de equilíbrio para a formação dos óxidos e os pontos experimentais. De acordo com o diagrama, para um tempo infinito, em nenhuma das condições experimentais seria possível verificar a formação de sílica. Entretanto, os resultados de FT-IR (Figura 5.15) mostraram amostras com somente sílica e outras contendo também faialita.

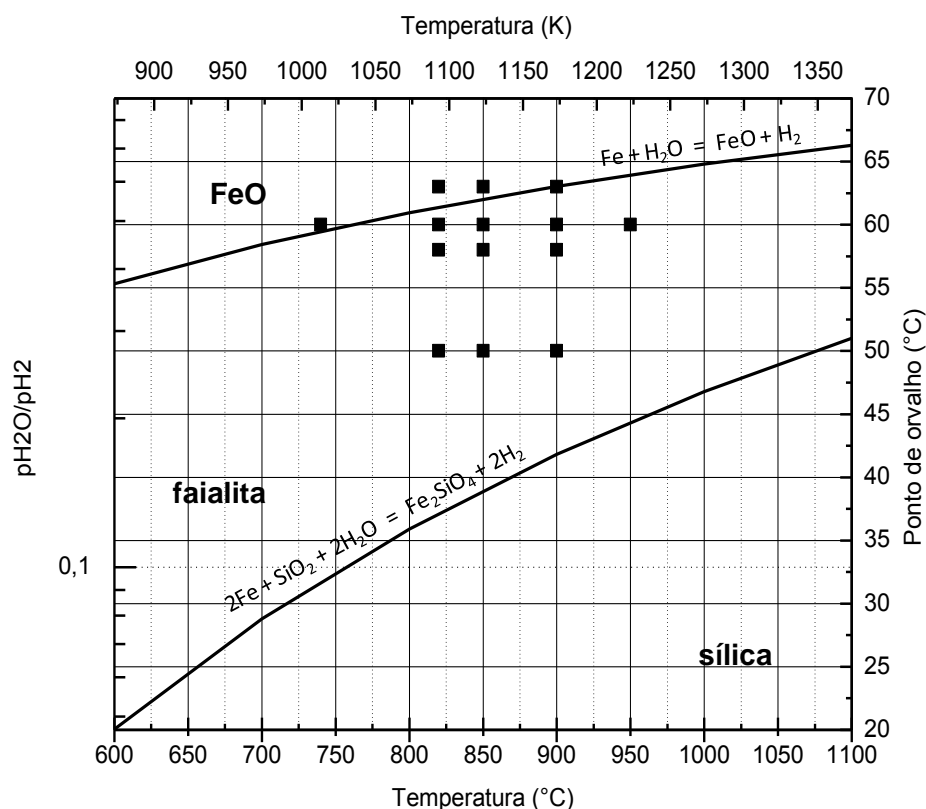
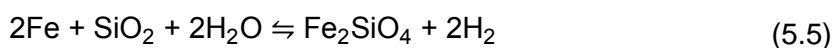


Figura 5.16 - Condições do processo de formação de óxidos localizados no diagrama de equilíbrio, destacam-se os pontos experimentais.

A explicação da diferença entre os resultados obtidos versus o diagrama de equilíbrio reside no fato de que os experimentos realizados não atingiram o equilíbrio, com tempo de encharque de somente 100 segundos. Para a formação da faialita é necessário primeiramente formar sílica, conforme equação (5.5). Como não se atingiu o equilíbrio, não houve tempo suficiente para transformar toda a sílica formada em faialita.



Verificou-se também, que o aumento da temperatura de descarbonetação favoreceu a formação da faialita. Como se tratam de fenômenos difusionais de entrada de oxigênio, a velocidade da reação é aumentada com o incremento da temperatura e, com isso, mais sílica é transformada em faialita.

Yamazaki⁽⁵⁾ quando estudou a influência da temperatura na estrutura dos óxidos formados, verificou que em p_{H_2O}/p_{H_2} de 0,26 formava-se a 800°C uma estrutura amorfa, considerada sílica, a 850°C encontrou estrutura amorfa com faialita e nas temperaturas de 900 e 950°C somente faialita. Os resultados apresentados na Figura 5.15 encontram-se na mesma tendência que Yamazaki⁽⁵⁾, para tempos de encharque utilizados em linhas industriais, aumentando-se a temperatura há o incremento da quantidade relativa de faialita na oxidação interna.

5.2.3. Difração de Raios X

A difração de raios X não é utilizada para quantificar os óxidos faialita e sílica gerados durante a descarbonetação do aço, devido à pequena quantidade de material em forma de pó obtida durante a filtragem (menor que 0,5 gramas). Com isso, o FT-IR é mais adequado, pois utiliza quantidade muito pequena para realizar a análise.

Entretanto, a fim de verificar a estrutura cristalina dos óxidos, foram misturados 15 amostragens dos pós utilizados na análise por FT-IR. O objetivo é de qualificar e não quantificar, visto que há várias condições de processamento misturadas.

Segundo a Figura 5.17, observa-se a esquerda o halo amorfo da sílica e os picos definidos são correspondentes à estrutura ortorrômbica da faialita.

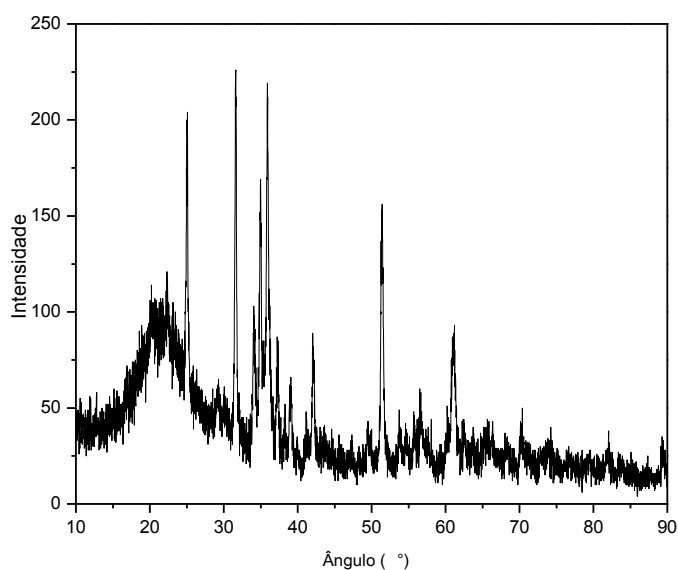


Figura 5.17 - DRX da mistura das amostras descarbonetadas na forma de pó.

5.3. Caracterização das Amostras Submetidas ao Tratamento Térmico

5.3.1. Teores de carbono e oxigênio

Como já discutido, altas concentrações de carbono no aço de grão orientado causam o envelhecimento magnético⁽⁴⁾. Com isso, há a necessidade de se reduzir os teores de carbono para valores menores que 20ppm. A redução do carbono ocorre na etapa de descarbonetação através da reação química entre o carbono e o oxigênio presente na atmosfera do forno⁽⁵⁾.

De acordo com a Figura 5.18, a redução de carbono é favorecida pelo aumento da temperatura e não se verifica relação com o ponto de orvalho. Observa-se que para a temperatura de 740°C praticamente não houve descarbonetação do aço, enquanto que para temperaturas maiores que 820°C os valores encontram-se abaixo de 20ppm.

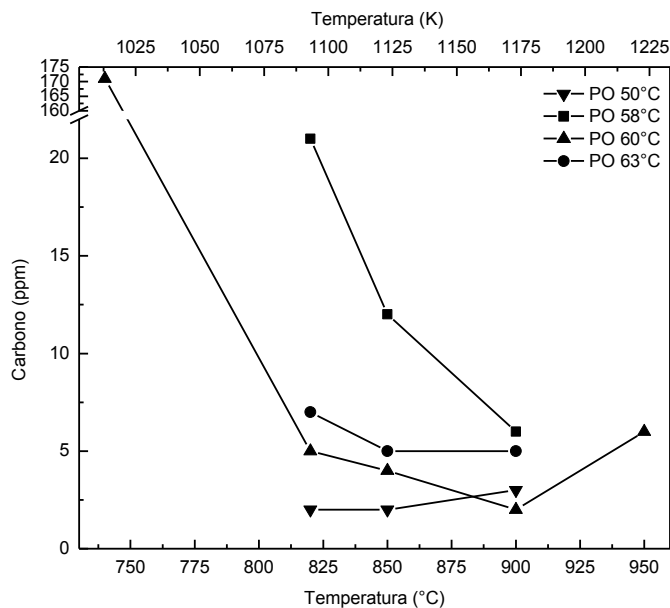


Figura 5.18 - Variação do teor de carbono com a temperatura de descarbonetação e ponto de orvalho.

Em paralelo com a descarbonetação, ocorre a oxidação da superfície do aço, e dependendo do potencial de oxidação, forma-se sílica e/ou faiálica⁽⁶⁾. A Figura 5.19 mostra a incorporação de oxigênio em função da temperatura, para os diferentes pontos de orvalho considerados. Neste caso, além da influência da temperatura, tem-se também a dependência com o ponto de orvalho. Pois, com o aumento do potencial de oxidação há mais “água livre” para reagir com o silício e o ferro da superfície, gerando maior incorporação de oxigênio pelo aço.

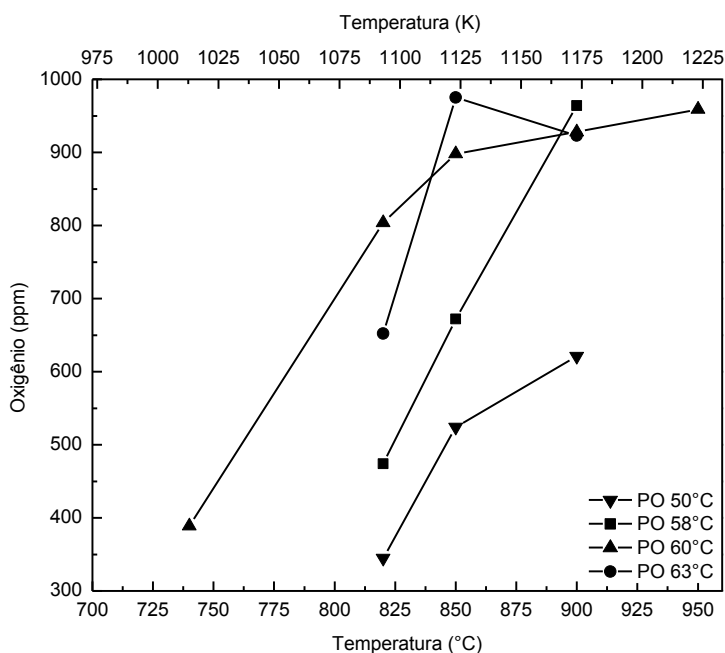


Figura 5.19 - Variação do teor de oxigênio com a temperatura de descarbonetação e ponto de orvalho.

Yamazaki⁽⁵⁾, argumenta que a oxidação também pode inibir a descarbonetação criando uma camada impermeável à saída do carbono. Entretanto, neste trabalho observou-se apenas uma leve blindagem na temperatura de 950°C, conforme ilustra a Figura 5.20. Provavelmente, se a espessura do aço fosse maior que a atual praticada, 0,27mm, a blindagem do carbono poderia ser verificada também nas temperaturas inferiores a 950°C. Este fenômeno pode ser explicado através do caminho que o carbono teria de percorrer para chegar até a superfície. Espessuras maiores levam mais tempo para descarbonetar, mas não afetam a oxidação, pois esta é um fenômeno de superfície e não é alterada pela espessura do aço.

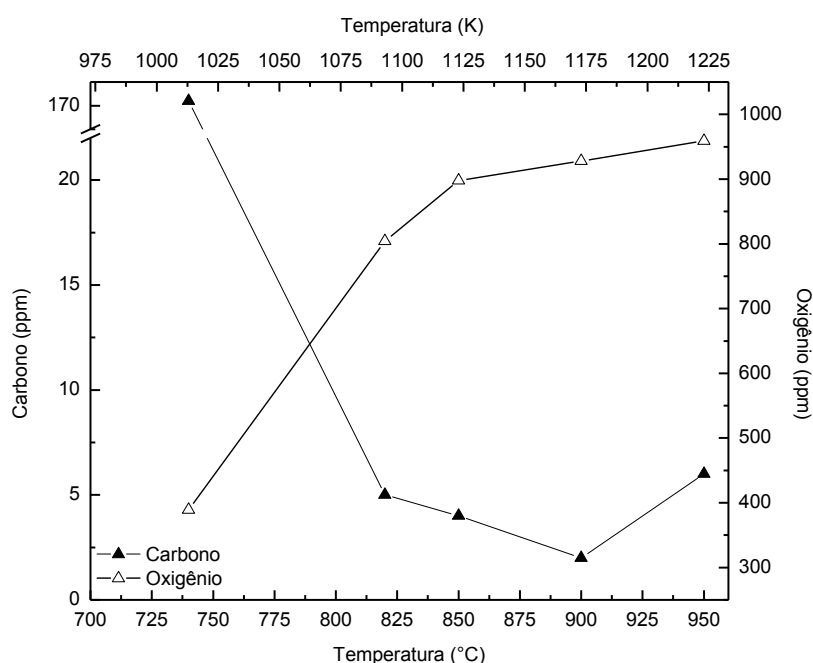


Figura 5.20 - Variação dos teores de carbono e oxigênio com a temperatura de descarbonetação para o ponto de orvalho de 60°C.

5.3.2. Caracterização microestrutural das amostras descarbonetadas

5.3.2.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

Um estudo detalhado da microestrutura foi realizado por MEV nas amostras descarboxetadas. Todas as amostras da Figura 5.22 encontram-se na seção transversal e estão compostas de acordo com a Figura 5.21. O exemplo retrata a parte superior e inferior da oxidação interna da amostra, possuindo um corte central para possibilitar a visualização na mesma figura. Ainda foram utilizados batentes de níquel recozido para permitir que a camada oxidada não fosse danificada durante a sua preparação.

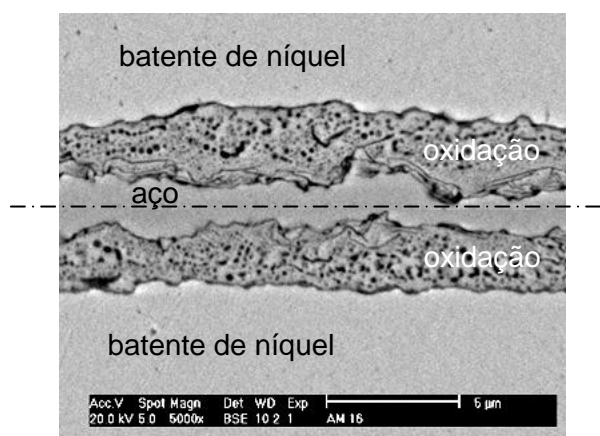


Figura 5.21 - Exemplo dos componentes da microestrutura.

O primeiro ponto a se observar na Figura 5.22 é que a camada estudada é uma oxidação interna, onde se podem observar, em todas as condições, partículas de óxido embebidas no aço.

Adicionalmente, a microestrutura é fortemente dependente da temperatura e é pouco afetada pelo ponto de orvalho. Outro ponto relevante é que não é possível diferenciar, nas imagens de MEV, a natureza da oxidação interna. A seguir, uma descrição detalhada das micrografias da Figura 5.22.

- Temperatura de 740°C: microestrutura difusa. Óxidos muito finos, não há sinais de aglomeração de partículas;
- Temperatura de 820°C: microestrutura difusa. É possível observar linhas de óxidos nas diagonais, principalmente na interface com o aço. Na parte mais externa há uma pequena aglomeração de partículas de óxido;
- Temperatura de 850°C: microestrutura definida. Ainda observam-se poucas linhas nas diagonais. Os óxidos encontram-se mais aglomerados e com tamanho de partículas maior que na temperatura anterior. Verificam-se também óxidos mais contínuos junto à interface com o aço;

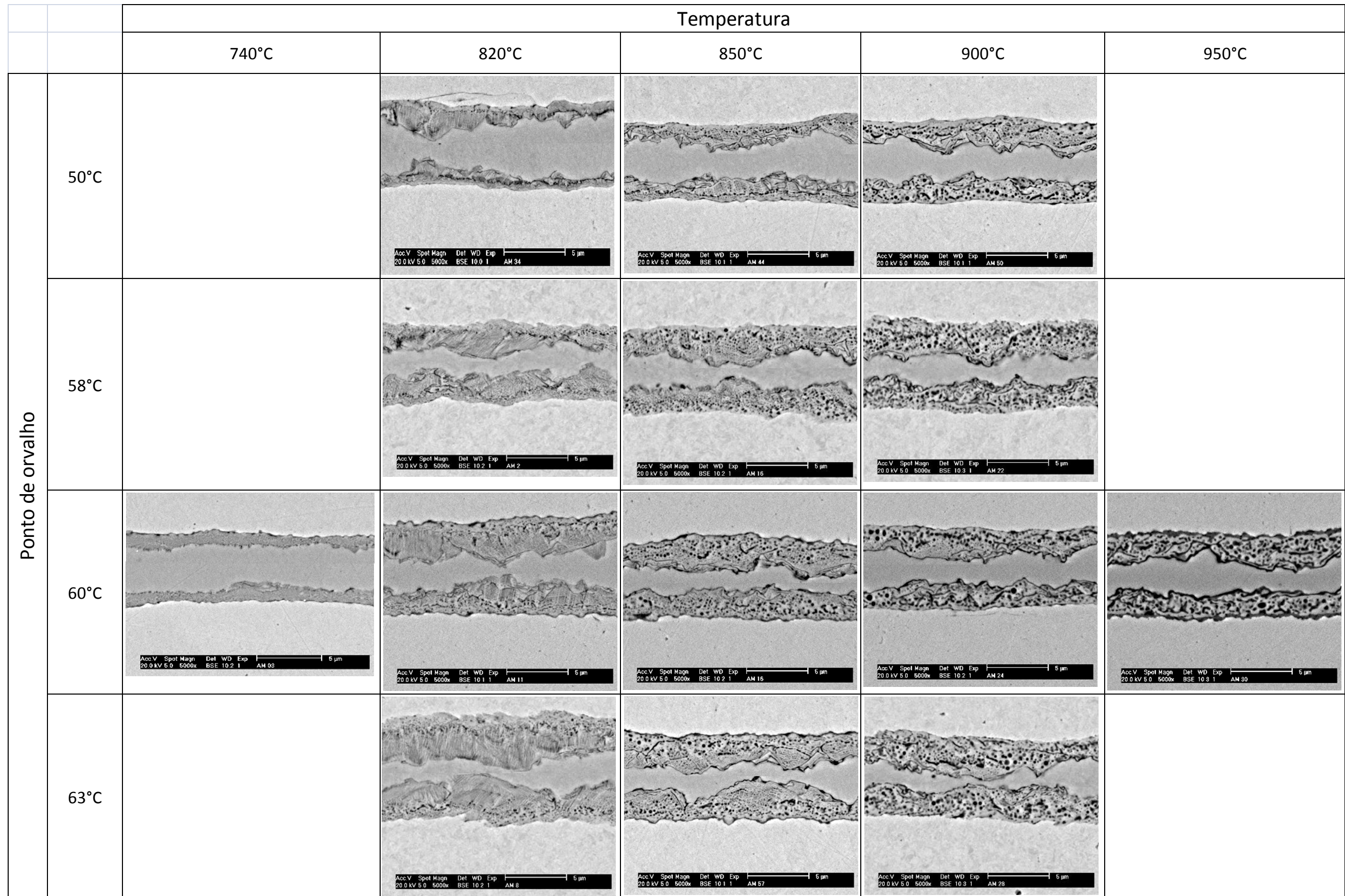


Figura 5.22 – MEV, via elétrons retroespalhados, das amostras descarbonetadas. Evolução microestrutural com a temperatura e ponto de orvalho do tratamento.

- Temperatura de 900°C: microestrutura definida. As partículas de óxidos estão maiores. Há mais oxidação na interface com o aço. Microestrutura muito semelhante à anterior;
- Temperatura de 950°C: microestrutura super-definida: Os óxidos encontram-se bastante aglomerados. Verifica-se uma oxidação muito forte e contínua na interface com o aço. Nota-se também a faixa contínua na interface amostra e níquel.

Realizou-se também a avaliação da espessura da oxidação interna. Segundo a Figura 5.23, com o incremento do teor de oxigênio há também o aumento da espessura da oxidação interna.

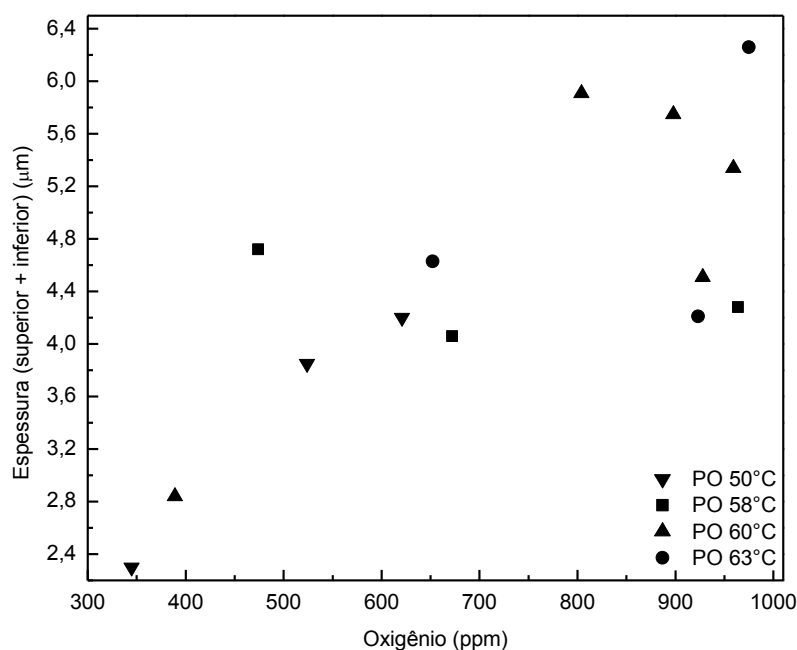


Figura 5.23 – Variação da espessura da oxidação interna com o teor de oxigênio.

Como já explanado, o teor de oxigênio aumenta com a temperatura e o ponto de orvalho. Então, há dois fenômenos controlando a espessura:

- Efeito da temperatura: com o auxílio da microscopia foi possível verificar que os óxidos são gerados na forma de pequenas partículas, aglomeram-se e, nestes mesmos sítios, novos óxidos são gerados, aumentando em massa, mas não em espessura.

- Efeito do ponto de orvalho: o potencial de oxidação decresce à medida que o oxigênio penetra no material, até atingir um ponto onde não ocorre oxidação. Então, quanto mais alto o ponto de orvalho maior é a espessura da oxidação interna. A Figura 5.24 ilustra este efeito.



Figura 5.24 - Efeito do ponto de orvalho na espessura da oxidação interna.

5.3.2.2. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Uma análise microestrutural mais detalhada foi realizada via MET na amostra submetida ao ponto de orvalho de 60°C e a temperatura de 950°C. Na Figura 5.25, pode-se verificar a amostra com 80nm de espessura após o corte realizado com o FIB.

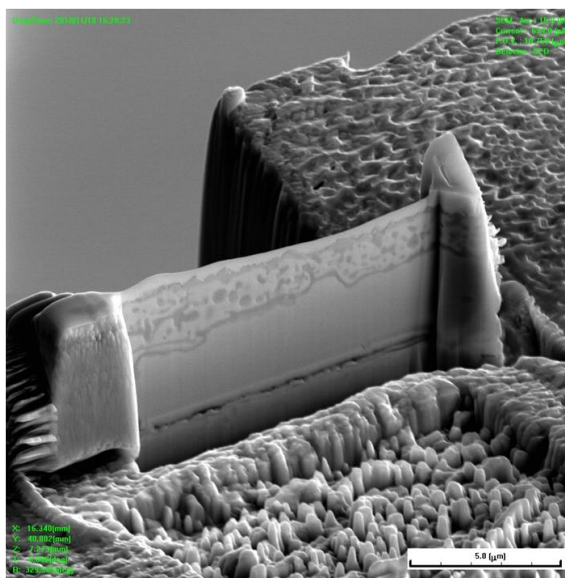


Figura 5.25 - Imagem via MEV do corte realizado pelo FIB a uma espessura de 80nm.

O objetivo da análise via MET, juntamente com a análise química via EDS, foi de identificar na oxidação interna as partículas predominantes de faialita e sílica. Na

Figura 5.26, observa-se a área escolhida para análise, bem como alguns detalhes da microestrutura, como a camada de óxidos da superfície e na interface com o aço.

Nas figuras 5.27 e 5.28 observam-se os locais das análises químicas. Foram escolhidos pontos juntos à interface com o aço e a superfície e partículas de óxido não contínuas. Nas Tabela 5.4 e Tabela 5.5 encontram-se os respectivos teores de oxigênio, silício e ferro.

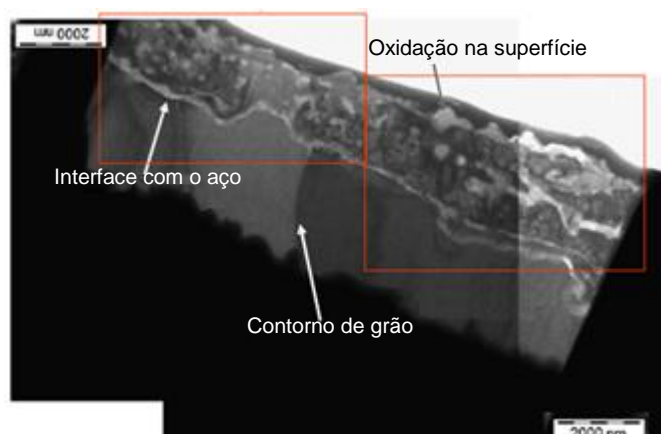


Figura 5.26 – Imagem de campo escuro, via MET, da oxidação interna.

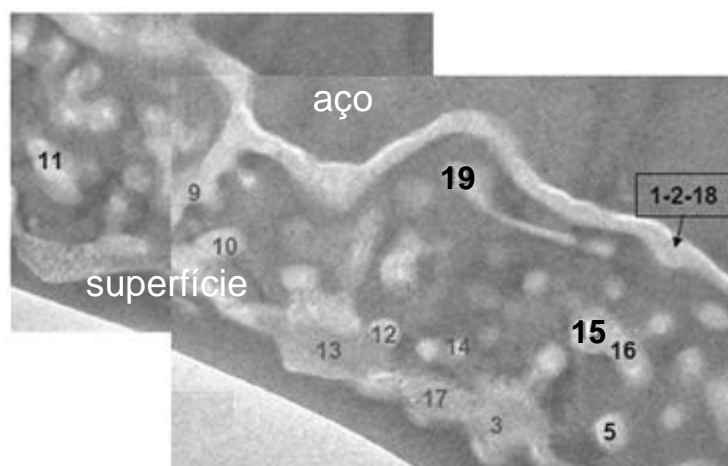


Figura 5.27 - Localização das análises químicas via EDS.

De uma maneira geral, as análises realizadas revelaram 3 tipos de óxidos:

1. Óxidos sem a presença de silício, somente ferro e oxigênio;
2. Óxidos com média concentração de silício e alta razão atômica entre ferro e oxigênio;
3. Óxidos com alta concentração de silício e baixa razão atômica entre ferro e silício.

Considerando a Figura 3.3 onde os possíveis óxidos a serem formados são FeO, Fe₂SiO₄ e SiO₂ e que há interação com o aço da matriz, gerando maior concentração de ferro nas análises químicas, a interpretação dos resultados é a seguinte:

1. 0% de silício = FeO
2. Alta razão Fe/Si = Fe₂SiO₄
3. Alta concentração de silício e baixa razão Fe/Si = SiO₂

Tabela 5.4 - Análise química, via EDS, da amostra da Figura 5.27.

Identificação	% atômica			Razão atômica		Interpretação
	O	Si	Fe	O/Si	Fe/Si	
1	1	5	94	0,2	18,8	faialita
2	2	5	94	0,4	18,8	faialita
3	1	0	98			FeO e aço
4	-	-	-	-	-	-
5	1	5	94	0,2	18,8	faialita
9	39	16	45	2,4	2,8	sílica
10	39	17	44	2,3	2,6	sílica
11	16	6	78	2,7	13,0	faialita
12	35	14	51	2,5	3,6	sílica
13	30	0	70			FeO
14	28	12	60	2,3	5,0	sílica
15	21	19	60	1,1	3,2	sílica
16	6	6	88	1,0	14,7	faialita
17	23	0	77			FeO
18	1	5	94	0,2	18,8	faialita
19	34	15	51	2,3	3,4	sílica

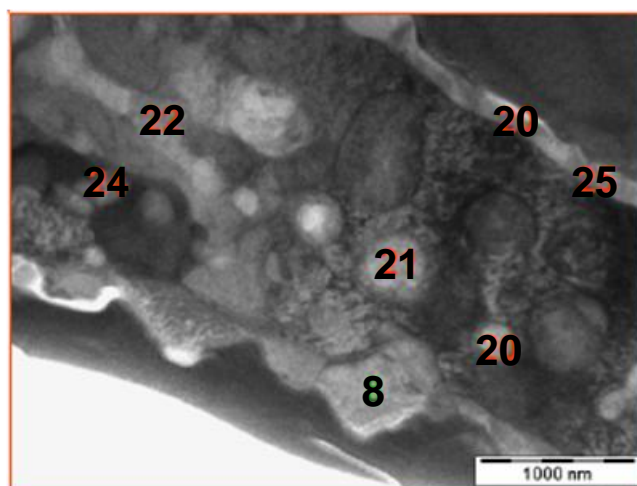


Figura 5.28 - Localização das análises químicas via EDS.

Tabela 5.5 - Análise química, via EDS, da amostra da Figura 5.28.

Identificação	% atômica			Razão atômica		Interpretação
	O	Si	Fe	O/Si	Fe/Si	
7	39	16	45	2,4	2,8	sílica
8	36	0	63			FeO
20	42	16	42	2,6	2,6	sílica
21	43	19	38	2,3	2,0	-
22	39	16	45	2,4	2,8	sílica
23	42	17	41	2,5	2,4	sílica
24	36	14	50	2,6	3,6	sílica
25	43	17	40	2,5	2,4	sílica

As análises via EDS, conforme Figura 5.29, mostraram que o óxido de ferro encontra-se na superfície da amostra, enquanto que na interface com o aço observa-se sílica e faialita e que entre essas suas camadas as partículas são predominantemente sílica.

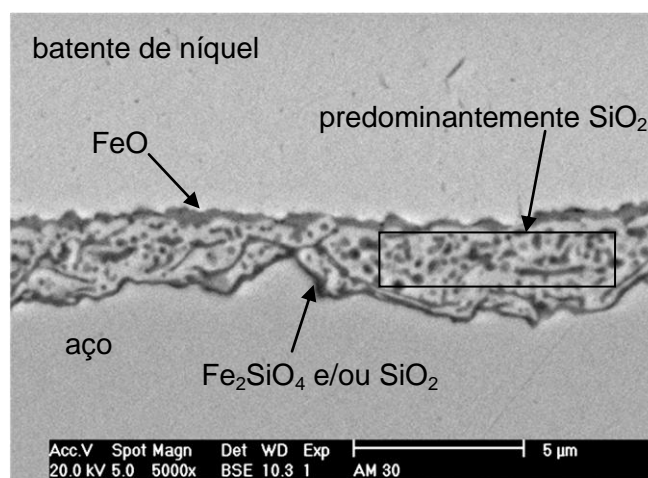


Figura 5.29 - Localização dos óxidos.

É importante ressaltar que esta amostra foi concebida em um ambiente com potencial de oxidação mais alto que o praticado industrialmente e esta é, provavelmente, a razão pela qual observamos FeO na sua superfície. A Figura 5.22 mostra que esta camada não é encontrada nas outras amostras.

Esta caracterização realizada via MET e EDS contradiz Poultney⁽²³⁾, que, através da técnica de potencial eletroquímico em conjunto com FT-IR, observou a presença somente de faialita na parte mais superficial da camada de óxidos, enquanto que na camada mais interna, adjacente ao aço, verificou a ocorrência de sílica.

5.3.3. Caracterização microestrutural após recozimento em caixa

A espessura da forsterita foi avaliada primeiramente em função da espessura anterior da faiárita. Entretanto, de acordo com a Figura 5.30, não existe esta correlação. Contudo, a espessura de forsterita possui uma boa relação com a temperatura de descarbonetação. Conforme a Figura 5.31, a espessura diminui com o aumento da temperatura.

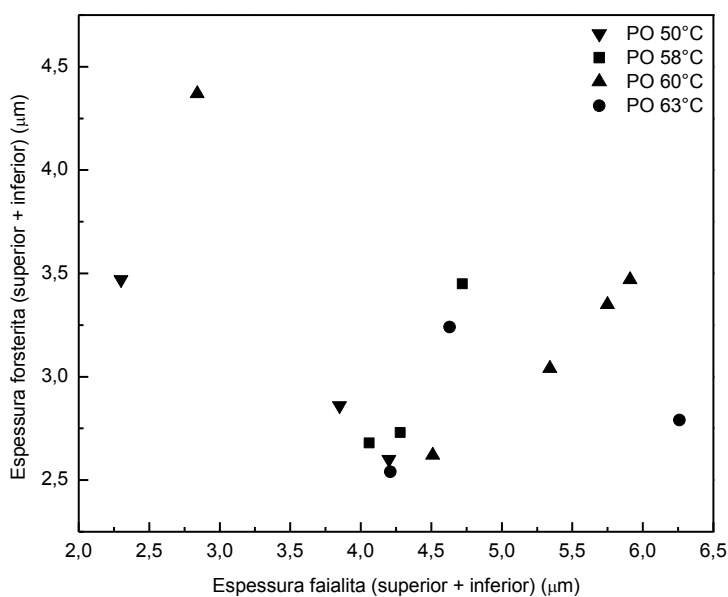


Figura 5.30 - Avaliação da espessura da forsterita em função da espessura de faiárita.

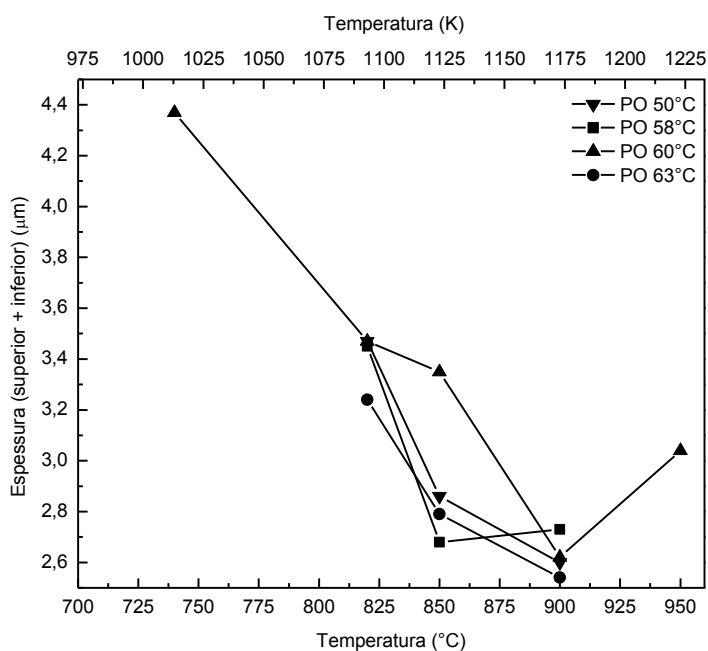


Figura 5.31 - Espessura da forsterita em função das condições de descarbonetação.

Na verdade, a espessura da forsterita está variando de acordo com os óxidos formados na descarbonetação. Conforme já explanado, temperaturas de tratamento mais altas levam a quantidade maior de faialita na oxidação interna. A Figura 5.32 mostra a diminuição da espessura da forsterita com o aumento da quantidade de faialita.

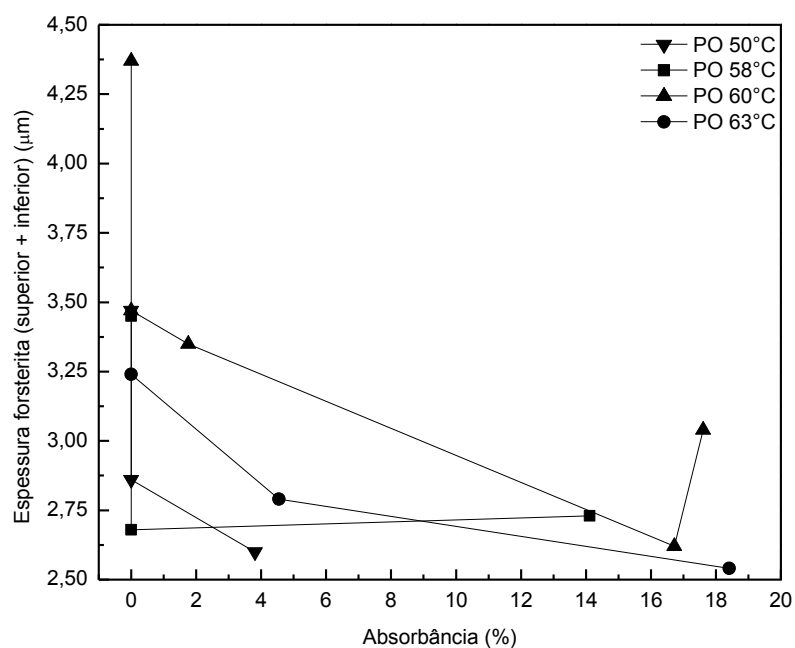


Figura 5.32 - Variação da espessura de forsterita com o valor de absorbância da faialita por FT-IR.

Outro efeito das diferentes quantidades de faialita e sílica na oxidação interna é o resultado da concentração de partículas na subcamada da forsterita. De acordo com a Figura 5.33, a concentração de partículas na subcamada fica maior com o aumento da quantidade relativa de faialita.

Ambos os efeitos sobre a espessura e concentração de partículas de forsterita podem ser confirmados na análise via MEV dos filmes de vidro. A Figura 5.34 mostra a evolução microestrutural do filme de vidro com as condições de processo de descarbonetação. Reforçando que todas as amostras foram submetidas ao mesmo ciclo de recozimento em caixa.

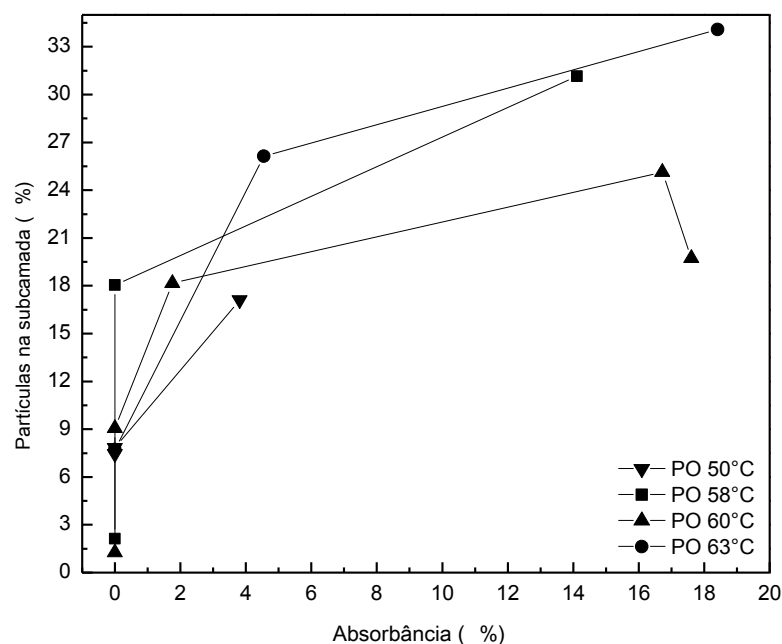


Figura 5.33 - Concentração de partículas na subcamada versus absorvância da faialita.

5.3.4. Propriedades magnéticas após recozimento em caixa

As propriedades magnéticas foram avaliadas após o recozimento em caixa com o filme de vidro formado na superfície. Os resultados, mostrados nas figuras 5.35 e 5.36, revelam que a perda magnética é reduzida e a permeabilidade é aumentada com o incremento da temperatura de descarbonetação.

A Figura 5.37 mostra a relação da permeabilidade com a perda magnética. Este resultado revela que com o aumento da permeabilidade magnética há diminuição da perda. A permeabilidade magnética é diretamente afetada pela orientação dos grãos, então, grãos com menor desvio da orientação de Goss resultam em maior permeabilidade e menor perda magnética.

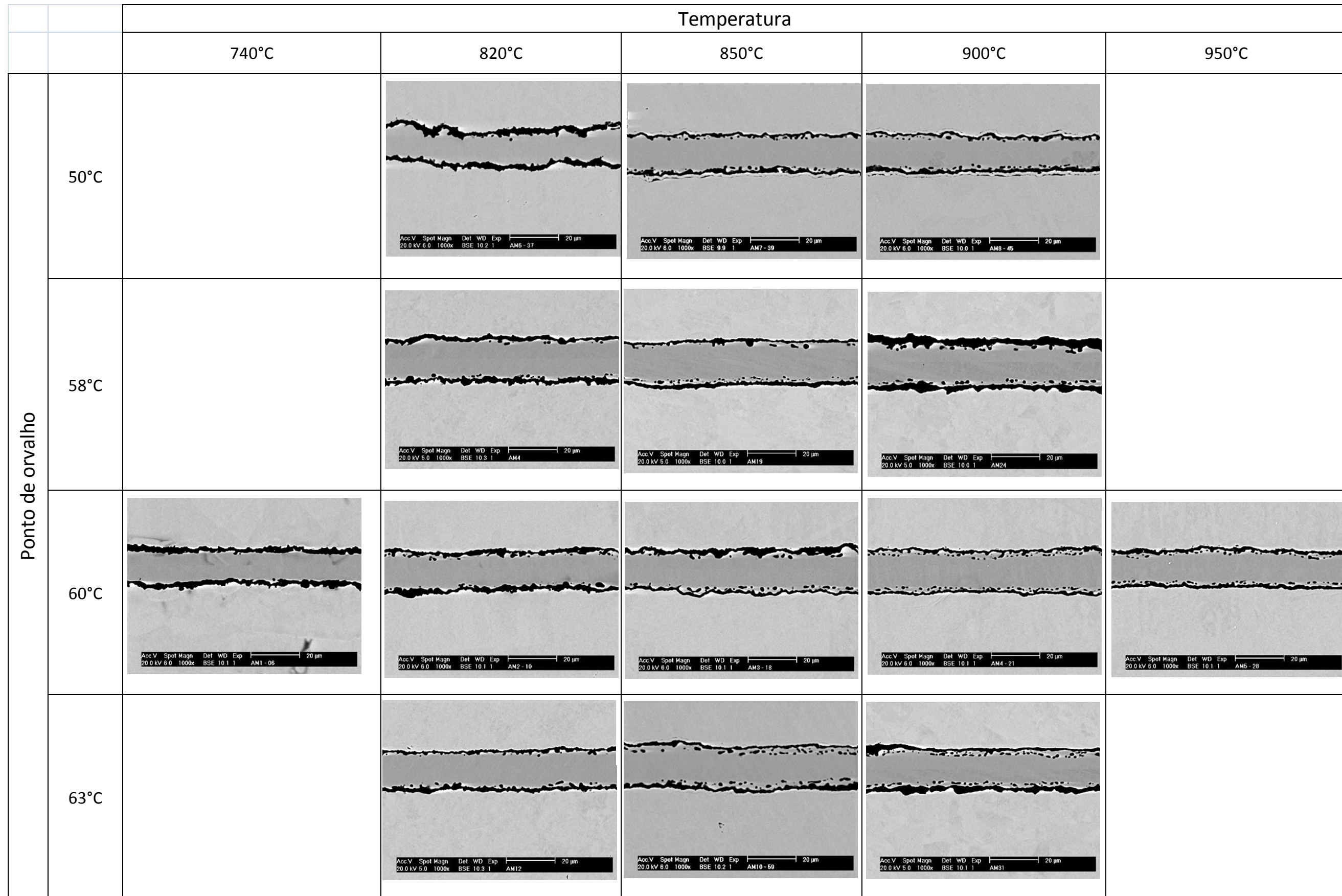


Figura 5.34 - MEV, via elétrons retroespalhados, das amostras após recozimento em caixa. Evolução microestrutural com a temperatura e ponto de orvalho de decarbonetação.

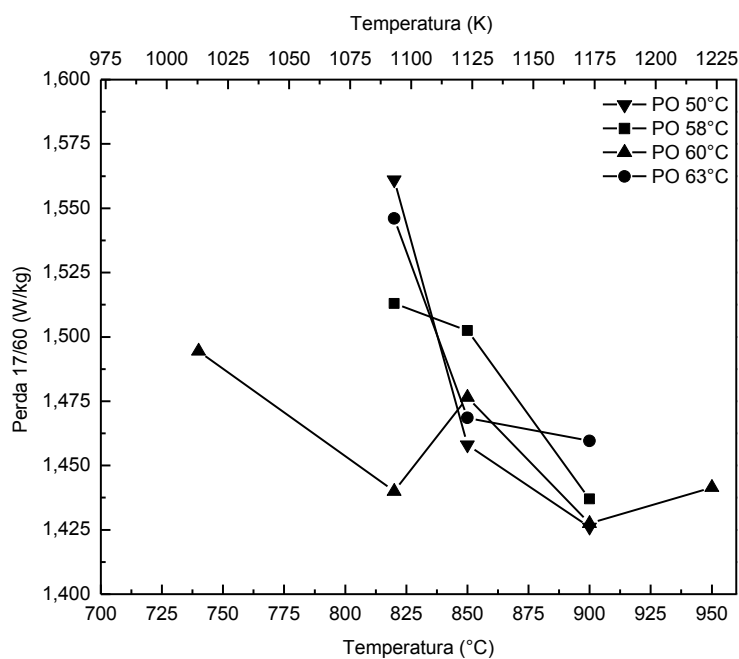


Figura 5.35 – Variação da perda magnética com a temperatura de descarbonetação.

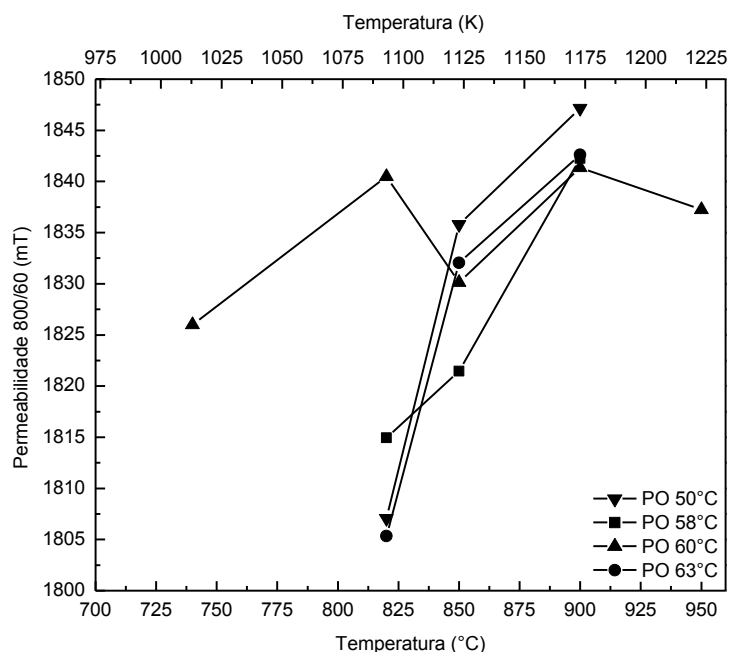


Figura 5.36 – Variação da permeabilidade magnética com a temperatura de descarbonetação.

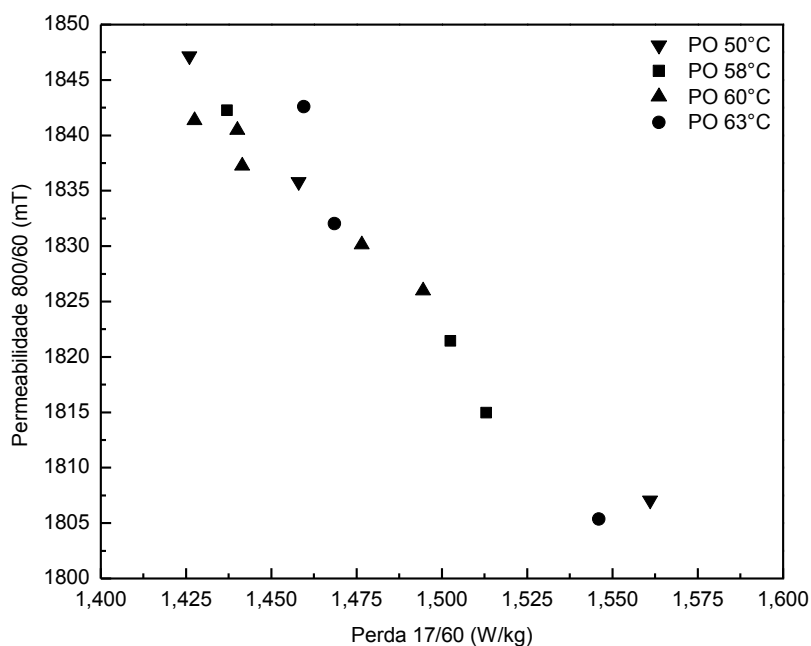


Figura 5.37 – Variação da permeabilidade com a perda magnética.

Realizou-se também a medição do tamanho de grão final após a recristalização secundária. Conforme mostrado nas figuras 5.38 e 5.39, há uma tendência de diminuição da perda magnética e aumento da permeabilidade com o aumento do diâmetro médio de grão. Entretanto, a variação no tamanho de grão é pequena, e os diâmetros encontrados estão abaixo dos valores desejados (>3mm).

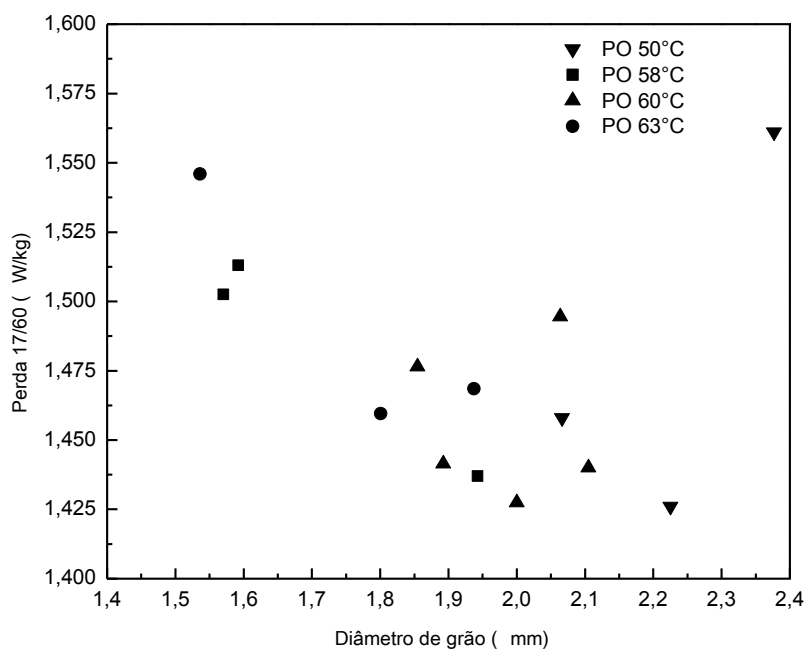


Figura 5.38 - Influência do diâmetro de grão médio, após o recozimento em caixa, na perda magnética.

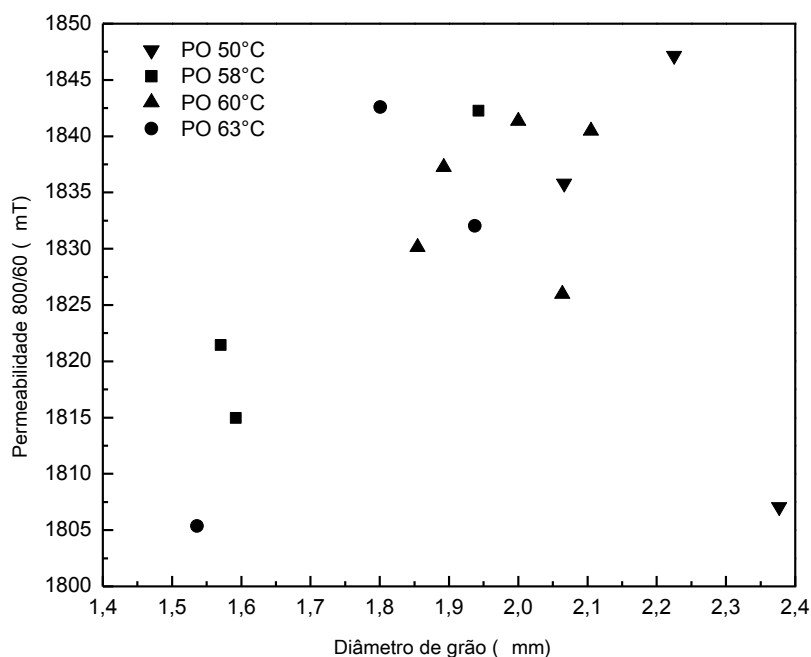


Figura 5.39 - Influência do diâmetro de grão médio, após o recozimento em caixa, na permeabilidade magnética.

Ushigami et al.^(28, 29) relatam em seus trabalhos que a camada de oxidação na superfície possui papel fundamental para controlar a saída do inibidor de crescimento de grão durante o recozimento em caixa. Uma baixa taxa de saída do inibidor previne o crescimento de grão, prolonga o tempo de incubação antes da recristalização secundária e promove o crescimento de grão seletivo com orientação Goss.

Fazendo uma correlação com os resultados aqui apresentados, as camadas oxidadas em temperaturas mais elevadas originaram filmes de óxido contínuos na interface com o aço. Esta camada contínua pode prevenir a saída antecipada do MnS. A Figura 5.40 mostra a oxidação contínua na interface com o aço. É importante frisar que essa camada contínua é resultado da temperatura de descarbonetação mais elevada e não tem correlação com a natureza do óxido formado.

Como já mostrado na Figura 5.33, a quantidade de partículas aumentou com a presença da faialita na subcamada, o qual nota-se alguma correlação com a temperatura de descarbonetação. Entretanto, Morito⁽²⁰⁾ e Vasconcelos^(10, 21) afirmam em seus trabalhos que partículas na subcamada de forsterita são prejudiciais às propriedades magnéticas, pois, impedem a migração das paredes de domínio, provocando um aumento na perda de energia do produto final. Devido a este estudo, acredita-se que o efeito da quantidade de partículas foi suprimido em decorrência da

melhoria da orientação cristalográfica, observada indiretamente pelo acréscimo da permeabilidade.

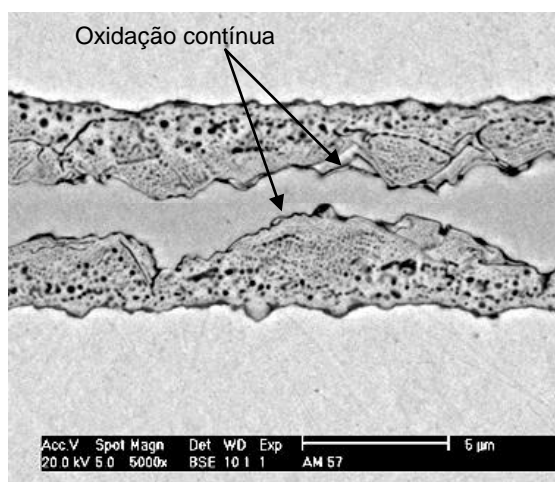


Figura 5.40 - Amostra descarbonetada a 850°C com ponto de orvalho de 63°C.

6. CONCLUSÕES

Todos os objetivos propostos neste trabalho foram atingidos. As principais conclusões são as seguintes:

Metodologia para quantificar faialita e sílica da camada oxidada:

- A metodologia para quantificar faialita e sílica foi desenvolvida através da técnica de caracterização FT-IR com o uso do acessório UATR. A lei de Beer-Lambert foi aplicada correlacionando as concentrações em massas das misturas de faialita e sílica com os espectros obtidos.
- O parâmetro definido para quantificar faialita e sílica, no espectro de FT-IR, foi o pico característico e mais intenso da faialita, localizado entre os números de onda 880 e 870 cm^{-1} .
- Não foi possível verificar por FT-IR concentrações de faialita menores que 10% na mistura.

Caracterização das amostras submetidas ao tratamento térmico de descarbonetação:

- Nas condições de descarbonetação definidas neste trabalho e com a utilização do FT-IR, verificou-se que, na oxidação interna, houve aumento da quantidade de faialita com o incremento do ponto de orvalho e da temperatura de processamento.
- Através da difração de raios X confirmou-se que a faialita e a sílica da oxidação interna possuem estrutura cristalina ortorrômbica e amorfa, respectivamente.
- O teor de carbono diminuiu com o aumento da temperatura de descarbonetação, mas não obteve relação direta com o ponto de orvalho. Observou-se na temperatura de 950°C uma leve blindagem à saída do carbono.
- O teor de oxigênio aumentou com o incremento da temperatura e do ponto de orvalho.
- Com o auxílio do MEV constatou-se que a oxidação interna é composta por partículas de óxidos embebidas no aço.

- A microestrutura da oxidação interna é fortemente dependente da temperatura, mas pouco afetada pelo ponto de orvalho de tratamento. Com o aumento da temperatura de descarbonetação a microestrutura evolui de um aspecto difuso a totalmente definido com aglomeração dos óxidos e criação de oxidação contínua na interface com o aço.
- Uma descrição mais detalhada da microestrutura foi realizada com o auxílio do FIB, MET e EDS. Constatou-se que, na temperatura de descarbonetação de 950°C, há presença de óxido de ferro na superfície da amostra, enquanto que na interface com o aço observa-se sílica e faiáita e que entre essas suas camadas as partículas são predominantemente sílica.

Caracterização das amostras após recozimento em caixa:

- As concentrações dos óxidos formados na descarbonetação interferem nas características dos filmes de vidro obtidos no recozimento em caixa. Verificou-se que a espessura é menor e a quantidade de partículas na subcamada da forsterita é maior para concentrações mais elevadas de faiáita.
- Houve aumento de permeabilidade e diminuição da perda magnética com o desenvolvimento da oxidação contínua na interface com o aço gerada na descarbonetação. Esta oxidação contínua serve de barreira para a saída antecipada dos inibidores de crescimento de grão, neste caso MnS, durante o recozimento em caixa. Isso favorece o crescimento dos grãos na orientação Goss e diminui a nucleação e crescimento daqueles que não estejam nesta orientação.

7. CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO

- Desenvolvimento da metodologia para quantificar faialita e sílica geradas no tratamento de descarbonetação do aço elétrico de grão orientado.
- Determinação dos óxidos formados durante a descarbonetação com a evolução da temperatura e ponto de orvalho de tratamento.
- Descrição detalhada da microestrutura da oxidação interna.
- Influência das concentrações de óxidos gerados durante a descarbonetação nas características do filme de vidro formado no recozimento em caixa.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência do tempo de descarbonetação nas concentrações dos óxidos obtidos.
- Caracterizar com o auxílio do FIB, MET e EDS a microestrutura de descarbonetação obtida na faixa de temperatura de 800 a 850°C e ponto de orvalho de 58°C a 63°C.
- Recomenda-se realizar recozimento em caixa com interrupções durante o ciclo para avaliação do teor de enxofre no aço. Com isso, é possível verificar a faixa de temperatura que ocorre a saída do inibidor e correlacioná-la com a microestrutura da oxidação gerada na descarbonetação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JILES, D. C. Recent advances and future directions in magnetic materials. **Acta Materialia**, 51, 5907–5939, 2003.
- [2] BOHN, F. et al. Propriedades magnéticas de aços elétricos de grão não-orientado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. XVI, 2004, Porto Alegre, RS.. Porto Alegre: Nov. 2004.13p..
- [3] XIA, Z. KANG, Y. WANG, Q. Developments in the production of grain-oriented electrical steel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 320, 3229-3233, 2008.
- [4] ELOOT, K. DILEWINJINS. et al. Evaluation of the susceptibility of an electrical steel to magnetic aging using a new internal friction technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 133, 223-225, 1994.
- [5] YAMAZAKI, T. On the Decarburization of silicon steel sheet. **Transactions ISIJ**, 9, 66-75, 1969.
- [6] KOMATSUBARA, M. et al, KAWASAKI STEEL CORPORATION, Japan. **Decarburized steel sheet for thin oriented silicon steel sheet having improved coating/magnetic characteristics and method of producing teh same**. Int. Cl6. H01F 104. U. S. P. nº 5,571,342. 14 Dec 1993; 5 Nov 1996.
- [7] KOMATSUBARA, M. et al, KAWASAKI STEEL CORPORATION, Japan. **Thin decarburized grain oriented silicon steel sheet having improved coating and magnetic characteristics**. Int. Cl6. C21D8/12. E. P. nº 0 488 726 B1. 14 Nov 1991; 26 Feb 1997.
- [8] TODA, H. SATO, K. KOMATSUBARA, M. Characterization of internal oxide layers in 3% Si grain-oriented steel by electrochemical methods. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 6, 722-727, 1997.
- [9] CESAR, M. G. M. M. VASCONCELOS, D. C. L. VASCONCELOS, W. L. Microstructural characterization of magnesias derived from different sources and their influence on the structure of ceramic films formed on a 3% silicon steel surface. **Journal of Materials Science**, 37, 2323 – 2329, 2002.
- [10] VASCONCELOS, D. C. L. **Influência de aditivos da magnésia na estrutura do recobrimento cerâmico e nas propriedades magnéticas de um aço silício de grão orientado**. 1998. 380f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1998.
- [11] MASUI, H. et al, NIPPON STEEL CORPORATION, Japan. **Grain oriented silicon steel sheet having excellent primary film properties**. Int. Cl6. B32B15/04. U. S. P. nº 5,565,272. 10 Jul. 1992; 15 Oct. 1996.
- [12] ICHIDA, T. et al, KAWASAKI STEEL CORPORATION, Japan. **Method for forming a heat-resistant coating on an oriented silicon steel sheet**. Int. Cl2. B05D 3/02. U. S. P. nº 4,238,534. 27 Nov. 1978. 9 Dec. 1980.

- [13] CUNHA, M. A. CESAR, M. G. M. M. Forsterite film formation and grain growth in 3% Si steel. **IEEE Transactions on Magnetics**, 30, 6, 4890-4892, 1994.
- [14] VASCONCELOS, D. C. L. CESAR, M. G. M. M. VASCONCELOS, W. L. Evolução estrutural do filme cerâmico de forsterita obtido sobre o aço silício de grão orientado. **Cerâmica**, 46, 300, 239-244, 2000.
- [15] SOPP, S. W. et al, CALGON CORPORATION, USA. **Magnesium oxide composition for coating silicon steel**. Int. Cl3. C01F5/06. U. S. P. n° 4,443,425. 9 Dec. 1981. 17 Apr. 1984.
- [16] YAKASHIRO, K. et al, NIPPON STEEL CORPORATION, Japan. **Process for producing grain-oriented electrical steel sheet having excellent glass film and magnetic properties**. Int. Cl6. H01F1/18. U. S. P. n° 5,840,131. 16 Nov. 1995. 24 Nov. 1998.
- [17] ICHIDA, T. et al, KAWASAKI STEEL CORPORATION, Japan. **Method for forming a forsterite insulating film on the surface of a grain-oriented silicon steel sheet**. Int. Cl3. C23C3/04. U. S. P. n° 4,249,966. 19 Oct. 1979. 10 Feb. 1981.
- [18] KONNO, T. et al, NIPPON STEEL CORPORATION, Japan. **Annealing separator used in the finishing annealing step for producing a grain-oriented electrical steel sheet**. Int. Cl4. C21D8/12. E. P n° 0 239 688 B1. 03 Apr. 1986. 25 Jan. 1989.
- [19] CESAR, M. G. M. M. **Influência de diferentes tipos de lama de magnésia na qualidade física do revestimento primário e na qualidade magnética de um aço silício de grão orientado**. 1993. 224f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1993.
- [20] MORITO, N. et al, KAWASAKI STEEL CORPORATION, Japan. **Method of forming an insulating film on a grain-oriented silicon steel sheet**. Int. Cl3. H01F1/04. U. S. P. n° 4,242,155. 23 Apr. 1979. 30 Dec. 1980.
- [21] VASCONCELOS, D. C. L. et al. Influence of MgO containing strontium on the structure of ceramic film formed on grain oriented silicon steel surface. **Materials Research**, 02, 03, 159-164, 1999.
- [22] HAYAKAWA, Y. et al, KAWASAKI STEEL CORPORATION, Japan. **Method of manufacturing grain oriented silicon steel sheets**. Int. Cl5. C21D9/46. U. S. P. n° 5,318,639. 24 Sep. 1992. 7 Jun. 1994.
- [23] POULTNEY, D. SNELL, D. Evaluation of oxide layers formed during the decarburisation of grain-oriented electrical steel using a Fourier transform infrared (FT-IR) technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 320, 645-648, 2008.
- [24] CIENFUEGOS, F. VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.
- [25] UNIVERSIDADE de Sheffield Hallam. Disponível em: <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/beers1.htm>. Acesso em 12 de janeiro de 2011.

[26] FARMER, V. C. **The infrared spectra of minerals**. London: Mineralogical Society, 1974. 539p.

[27] OPERANT LLC. **FT-IR Spectra**. Versão 1.50.252, 2009. Software.

[28] USHIGAMI, Y. et al. Recent development of low-loss grain-oriented silicon steel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 254-255, 307-314, 2003.

[29] USHIGAMI, Y. et al. Modeling and computer simulation of secondary recrystallization in grain-oriented silicon steel. **Soft Magnetic Materials**, 16, 1, 487-492, 2003.

APÊNDICE

Apêndice 01 – Equação de Antoine

$$T = \frac{B}{A - \log_{10} p} - C$$

Sendo, T em °C e p em mmHg.

Para a água, os coeficientes da equação de Antoine são as seguintes:

Componente	A	B	C	Tmin(°C)	Tmax(°C)
Água	8,07	1730,63	233,43	01	100
Água	8,14	1810,94	244,48	99	374

Transformando p em mmHg para p_{H₂O} em atm e utilizando os coeficientes para temperatura da água entre 1 e 100°C temos:

$$T (^{\circ}\text{C}) = \frac{1730,63}{8,07 - 2,88 - \log(p_{\text{H}_2\text{O}})} - 233,43$$