

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

**Dissertação de Mestrado**

**“Aspectos termodinâmicos e microestruturais da  
precipitação de fases secundárias em 3%Si-Fe bifásico”**

Autor: Leandro Nakamura Alves Vieira

Orientador: Prof. Ronaldo Antônio Neves Marques Barbosa, PhD.

Co-orientador: Marco Antônio da Cunha, PhD.

Belo Horizonte  
Março, 2011

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

**Leandro Nakamura Alves Vieira**

**“Aspectos termodinâmicos e microestruturais da  
precipitação de fases secundárias em Fe-Si 3% bifásico”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Minas

**Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais**

**Orientador: Prof. Ronaldo Antônio Neves Marques Barbosa, PhD.**

**Co-orientador: Marco Antônio da Cunha, PhD.**

Belo Horizonte – Minas Gerais  
Escola de Engenharia da UFMG  
2011

*“Não foi possível inventar a lâmpada melhorando a vela”*

*Stephen Wolfram*

Dedico este trabalho aos meus pais, Arlene e José, que sempre me incentivaram incondicionalmente.

## **Agradecimentos**

Durante esses dois anos, muitos são aqueles que merecem minha gratidão, em especial agradeço ao Pai Celestial por conceder essa ascensão a minha carreira; aos meus pais, pelas orações e por acreditarem em mim quando nem eu mesmo não acreditava; ao Prof. Ronaldo Barbosa pela orientação e paciência; ao Marco Antônio, exemplo de conduta, pela orientação e pela gentil disponibilidade para esclarecer minhas dúvidas, por mais elementares que elas fossem; ao Ronaldo Claret pela confiança e pela oportunidade de fazer este mestrado; a Aperam South America pelo financiamento deste trabalho; ao Prof. André Costa e Silva da UFF-EEIMVR pelas contribuições as interpretações dos resultados do Thermo-Calc; aos pesquisadores Sebastião Paolinelli, Ângelo Fonseca, Fabrício Alcantara e Carolina Silveira pela amizade e pelas sugestões ao trabalho; a todo pessoal do laboratório, especialmente: Ricardo José Costa, Anderson Sant'Ana, Luciana Favarato, Ronildson Monteiro, Hamlet Dutra, Matosalém Silva, Adailton Coelho, ao Prof. Antonio Ramirez e a Marina Magnani do LNLS, pelo apoio durante a realização dos experimentos; e a Edna Silva da biblioteca, pela incansável busca pelos artigos clássicos da literatura metalúrgica. No mais, se me esqueci de você que esta lendo, lhe digo: - Obrigado!

## Resumo

As propriedades magnéticas dos aços elétricos são afetadas pela precipitação de fases secundárias e estes precipitados podem atuar como um requisito fundamental para desenvolver propriedades magnéticas adequadas quando controlados no processo de fabricação, ou os mesmos podem se tornar resíduos nocivos quando estão presentes.

Neste trabalho foram analisadas fases secundárias (precipitados) de um aço elétrico de grão orientado de alta permeabilidade magnética. As amostras desse aço foram encapsuladas em quartzo sob vácuo e submetidas a um duplo recozimento seguido de resfriamento rápido em água. Foram feitas experiências em diferentes temperaturas de recozimento, durante 2h de encharque. Réplicas em carbono das amostras foram feitas para análise por espectroscopia de energia dispersiva em raio X (EDX) no microscópio eletrônico de transmissão (TEM) e amostras do bulk foram analisadas por EDX no microscópio eletrônico de varredura (SEM). Além disso, foram utilizadas extração eletroquímica e análises por espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivo acoplado (ICPOES) para investigar a composição química destas fases secundárias. Adicionalmente, foi aplicado a termodinâmica computacional para acessar o equilíbrio de fases multicomponentes e as transformações de fases do sistema, tornando possível a comparação dos resultados das experiências mencionadas com os previstos pelo método Calphad utilizado no software de termodinâmica computacional Thermo-Calc™.

## **Abstract**

The magnetic properties of electrical steels are affected by precipitation of secondary phases. The precipitates can work as a key controlled requirement as part of the manufacturing process or as an unwanted harmful residual in the final product.

In this work, secondary phases (precipitates) of high permeability grain oriented electrical steels (HGO) were studied. The samples were encapsulated in a vacuum sealed quartz tube and annealing was carried out in two temperatures followed by quenching in water. These experiments were realized at different temperatures during 2h of soaking. Carbon replicas were used to analyze the samples through energy dispersive spectroscopy in X-ray (EDX) in a transmission electron microscope (TEM) and also bulk samples was analyzed in scanning electron microscope (SEM). In addition, we used electrochemical extraction and optical emission spectroscopy inductively coupled plasma (ICP-OES) to study the chemical composition of secondary phases. Additionally, we also applied computational resources to access the multi-component phase equilibrium, and phase transformation for the system, also compare the results of the experiments mentioned with those predicted by the CALPHAD method used in computational thermodynamic software, Thermo-Calc <sup>TM</sup>.

## Lista de Figuras

Fig. 1 Magnetização de um monocristal de $\alpha$ -Fe para três orientações cristalinas distintas .....	3
Fig.2 Representação esquemática da textura Goss na direção de laminação.....	3
Fig. 3 Métodos da (a) Armco e da (b) Nippon Steel para processamento de aços elétricos de grão orientado .....	4
Fig. 4 Domínios magnéticos em aço de grãos orientados de alta permeabilidade.....	9
Fig. 5 Histórico do desenvolvimento da redução da perda magnética nos aços elétricos de grão orientado .....	10
Fig. 6 Energia livre de Gibbs de formação de um núcleo estável onde a contribuição da energia de deformação da superfície é desprezível.....	11
Fig. 7 Efeitos da energia de deformação sobre (a) o raio crítico $r^*$ normalizado pelo raio atômico $a$ (b) a energia de ativação $\Delta G^*$ normalizado por $kT_e$ e (c) a taxa de nucleação $\dot{N}$ . Em todos os três casos são mostrados em função da temperatura de $T/T(e)$ resfriamento onde $T_e$ é temperatura de equilíbrio de solubilização .....	15
Fig. 8 Nucleação heterogênea de uma partícula $\alpha$ sob outra partícula $\beta$ na matriz $M$ onde $\theta$ é o ângulo de contato do embrião $\alpha$ com a partícula $\beta$ , $\gamma_{\alpha\beta}$ , $\gamma_{M\alpha}$ e $\gamma_{M\beta}$ são as respectivas energias interfaciais.....	16
Fig. 9 (a) Perfil de concentração de soluto ao redor de um precipitado dissolvendo que estava inicialmente em equilíbrio com a matriz esgotada em soluto e seu diagrama de fases correspondente, (b) comparação esquemática do perfil de concentração do soluto para um precipitado crescendo e dissolvendo em função do tempo. ....	20
Fig. 10 Representação esquemática da mudança na distribuição do tamanho de grão durante (a) crescimento normal e (b) crescimento anormal dos grãos .....	23
Fig. 11 Crescimento anormal dos grãos em Al-1%Mg-1%Mn recozido em 600°C....	23
Fig. 12 Dependências do tempo do início da precipitação $t_p$ e o do início da recristalização .....	26
Fig. 13 O efeito do ancoramento de Zener no processo de recristalização para partículas de óxidos em Tálho.....	27



Fig. 14 Curvas de precipitação-tempo-temperatura e resfriamento contínuo para o AlN para o Fe-Si 3%.....	28
Fig. 15 Diagrama precipitação tempo temperatura de sulfetos para um aço de baixo carbono .....	32
Fig. 16 (a) Composição química da sétima corrida do aço utilizado no trabalho e (b) exemplar de uma amostra encapsulada em tubo de quartzo sob vácuo. ....	36
Fig. 17 (a) Recozimento da amostra no forno de indução e (b) imagem infravermelho do perfil térmico da amostra durante o recozimento. ....	37
Fig. 18 (a) Ciclo térmico esquemático do duplo recozimento realizado no forno de indução para cada uma das amostras identificadas na Fig 16 (b) .....	38
Fig. 19 Desenho esquemático da preparação de réplica em carbono .....	39
Fig. 20 (a) Detalhes da montagem experimental para extração eletroquímica de sulfetos antes de iniciar a extração e (b) nos estágios finais. ....	40
Fig. 21 Detalhes da montagem experimental para extração de nitretos .....	40
Fig. 22 (a) Detalhes da filtragem a vácuo através da membrana de teflon e (b) banho ultrasônico da membrana filtradora em HCl. ....	41
Fig. 23 Filtragem final com papel filtro e armazenamento em balão da solução que reagiu com HCl e HNO <sub>3</sub> Resultados .....	42
Fig. 24 Fração em massa, BPW(*) das fases em equilíbrio em função da temperatura em °C .....	43
Fig. 25 Isopleta do carbono para temperaturas entre 600 a 1600 °C.....	43
Fig. 26 Isopleta do carbono para temperaturas entre 1000 a 1450 °C.....	44
Fig. 27 Partição do Al em fração mássica, nas fases em equilíbrio em função da temperatura.....	45
Fig. 28 Partição do Mn em fração mássica, nas fases em equilíbrio em função da temperatura.....	45
Fig. 29 Partição do Cu em fração mássica, nas fases em equilíbrio em função da temperatura (a) destacando o Cu junto à fase MNS e (b) às fases ferrita e austenita .....	47
Fig. 30 Micrografias da amostra E135 recozida em 1350 °C durante 20 minutos com aumento de (a) 25X e (b) 50X.....	47

Fig. 31 Micrografias da amostra E13 recozida em 1350 °C durante 20 minutos e em 1300 °C por 120 minutos com aumento de (a) 25X (b) 50X (c) 200X (d) 500X e (e) 1000X.....	48
Fig. 32 Micrografias da amostra E12 recozida em 1350 °C durante 20 minutos e em 1200 °C por 120 minutos com aumento de (a) 25X (b) 50X (c) 200X (d) 500X e (e) 1000X.....	49
Fig. 33 Micrografias da amostra E11 recozida em 1350 °C durante 20 minutos e 1100 °C por 120 com aumento de (a) 25X (b) 50X (c) 200X (d) 500X e (e) 1000X ..	50
Fig. 34 Micrografias da amostra E10 em diferentes aumentos recozida em 1350 °C durante 20 minutos e em seguida em 1000 °C por 120 minutos com aumento de (a) 25X (b) 50X (c) 200X (d) 500X e (e) 1000X .....	51
Fig. 35 Micrografias da amostra E9 em diferentes aumentos recozida em 1350°C durante 20 minutos e em seguida em 900°C por 120 minutos com aumento de (a) 25X (b) 50X (c) 200X (d) 500X e (e) 1000X .....	52
Fig. 36 Micrografias da amostra E8 em diferentes aumentos recozida em 1350°C durante 20 minutos e em seguida em 800 °C por 120 minutos com aumento de (a) 25X (b) 50X (c) 200X (d) 500X e (e) 1000X .....	53
Fig. 37 Resultados na análise quantitativa das fases ferrita e austenita das Fig. a Fig. em função da temperatura do segundo recozimento (R2) no formato (a) gráfico e (b) tabela. ....	54
Fig. 38 Comparação entre os resultados da porcentagem das fases ferrita e austenita calculado via Thermo-calc e da análise metalográfica quantitativa por microscopia óptica em função da temperatura do segundo recozimento (R2).....	55
Fig. 39 Teor em massa de alumínio como nitreto em função da temperatura de recozimento R2 .....	56
Fig. 40 Teor em massa de manganês e cobre como sulfetos em função da temperatura de recozimento R2 .....	56
Fig. 41 Comparação entre a soma do enxofre equivalente das fases MnS e Cu <sub>2</sub> S com o enxofre total do aço em função da temperatura do segundo recozimento (R2) .....	57

Fig. 42 Comparação do teor em massa de Al como nitreto em função da temperatura de recozimento R2. Os valores calculados via Thermo-Calc são representados pela linha contínua e os valores medidos via ICPOES são os pontos.....	58
Fig. 43 Comparação do teor em massa de Mn como sulfeto em função da temperatura de recozimento R2. Os valores calculados via Thermo-Calc são representados pela linha contínua e os valores medidos via ICPOES são os pontos. ....	58
Fig. 44 (a) Teor de manganês em função do teor de enxofre para a amostra recozida em R2 = 800 °C (b) tabela dos parâmetros medidos para precipitados de manganês e enxofre em função da temperatura de recozimento R2.....	60
Fig. 45 (a) Micrografia de um precipitado na amostra E9 (R2 = 900°C), (b) espectro de raio X e (c) tabela dos elementos químicos encontrados nesta partícula .....	61
Fig. 46 (a) Micrografia de um precipitado na amostra E10 (R2 = 1000°C) e (b) espectro de raio-X desta partícula.....	62
Fig. 47 (a) Micrografia de um precipitado na amostra E10 (R2 = 1000°C) e (b) espectro de raio-X desta partícula.....	62
Fig. 48 (a) Micrografia de um precipitado na amostra E10 (R2 = 1000°C) e (b) espectro de raio-X desta partícula no ponto 1 .....	63
Fig. 49 (a) Micrografia de um precipitado na amostra E10 (R2 = 1000°C) e (b) espectro de raio-X desta partícula.....	63
Fig. 50 (a) Micrografia de um precipitado da amostra E11 (R2 = 1100°C), (b) espectro de raio X do ponto 1, (c) tabela dos elementos químicos encontrados no ponto 1, (d) espectro de raio-X do ponto 2, (e) tabela dos elementos químicos encontrados no ponto 2 , (f) espectro de raio-X do ponto 3, (g) tabela dos elementos químicos encontrados no ponto 3, (h) espectro de raio-X do ponto 4 e (i) tabela dos elementos químicos encontrados no ponto 4.....	66
Fig. 51 (a) Micrografia de um precipitado da amostra E11 (R2 = 1100°C), (b) espectro de raio-X do ponto 1 (c) tabela dos elementos químicos encontrados no ponto 1, (d) espectro de raio-X do ponto 2, (e) tabela dos elementos químicos encontrados no ponto 2 e (e) espectro de raio-X do ponto 3 .....	68

## Lista de notações

GO – grão orientado

GNO – grão não orientado;

HGO – aço silício de grão orientado de alta permeabilidade magnética

MnS – sulfeto de manganês;

MgO – óxido de magnésio;

AlN – nitreto de alumínio;

CLS – sítios de coincidência de rede;

$G$  – energia livre de Gibbs;

$H$  – entalpia;

$T$  – temperatura absoluta;

$S$  – entropia do sistema;

$\Delta G_v$  - energia de volume;

$r$  – raio das partículas;

$\gamma_s$  - coeficiente de energia interfacial;

$K_s$  - produto solubilidade;

$r^*$  - raio crítico do embrião;

$\Delta G^*$  - energia de ativação crítica;

$T_e$  - temperatura de equilíbrio;

$\Delta G_e$  - energia de deformação cristalina;

$\delta$  - desajuste estrutural;

$a_{ppt}$  - parâmetro de rede do precipitado;

$a_m$  - parâmetro de rede da matriz hospedeira;

$\Delta G_{\varepsilon\_coe}$  - energia de deformação para partículas esféricas coerentes;

$g_M$  - módulo de cisalhamento;

$K$  - módulo do *bulk*;

$V$  - volume da partícula;

$\Delta G_{\varepsilon\_incoe}$  - energia de deformação para partículas incoerentes;

$\Delta G_{hom}^*$  - energia crítica de ativação para nucleação homogênea;

$\Delta G_{het}^*$  - energia crítica de ativação para nucleação heterogênea;

$A_{\beta}$  - área de superfície da partícula  $\beta$ ;

$\dot{N}$  - taxa de nucleação;

$N_0$  - de potenciais sites para a nucleação;

$Z$  - fator de Zeldovich;

$\beta$  - fator de frequência;

$\tau$  - tempo de incubação;

$k$  - constante de Boltzmann;

$r_c$  - raio da partícula quando cessa a nucleação;

$t_c$  - tempo quando cessa a nucleação;

$D$  - coeficiente de difusão;

$\Delta C$  - diferença de concentração de soluto entre a superfície da partícula e a matriz;

$\bar{r}_0$  - tamanho médio inicial da partícula quando se inicia o coalescimento;

$C_e$  - concentração de equilíbrio do precipitado;

$V_p$  - volume molar do precipitado;

$R$  - raio de precipitados esféricos;

$C_p$  - concentração do precipitado;

$C_i$  - concentração de soluto na interface matriz-precipitado;

$X$  - fração molar do soluto no precipitado;

$C_M$  - concentração de equilíbrio do soluto na matriz;

CEF - formalismo da energia de compostos;

$G_m^\theta$  - energia de Gibbs da fase  $\theta$  normalizada pelo número de mol;

$^{sf}G_m^\theta$  - energia de Gibbs da fase  $\theta$  do estado de referência;

$^{conf}S_m^\theta$  - entropia configuracional da fase  $\theta$ ;

$^E G_m^\theta$  - energia de Gibbs em excesso da fase  $\theta$ ;

$P_Z$  - força de ancoramento de Zener;

$V_v$  - volume molar do precipitado;

$P_d$  - força motriz da deformação;

$b$  - vetor de Burgers;

$\Delta N_d$  - diferença da densidade de deslocações do estado deformado e o estado recristalizado;

$P_c$  - força motriz da precipitação;

$P_Z$  - força motriz de ancoramento;

fcc – cúbico de faces centradas;

bcc – cúbico de corpo centrado;

hcp – hexagonal compacto;

R1 – primeira temperatura de recozimento 20 min;

R2 – segunda temperatura de recozimento 120 min;

BPW(\*) - fração em massa de todas as fases existentes no equilíbrio;

TEMPERATURE\_CELSIUS – temperatura em Celsius;

BCC\_A2 – cúbico de corpo centrado;

FCC\_A1#1 – cúbico de faces centrada de subrede 1;

LIQUID – líquido;

CEMENTITE – cementita;

MASS\_PERCENT C – porcentagem em massa de carbono;

W(\*,X) - fração em massa do elemento X em todas as fases existentes no equilíbrio;

ICPOES - espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivo acoplado;

SEM – microscópio eletrônico de varredura

TEM – microscópio eletrônico de transmissão;

EDX - espectroscopia de energia dispersiva em raio X;

# SUMÁRIO

Agradecimentos .....	v
Resumo .....	vi
Abstract .....	vii
Lista de Figuras .....	viii
Lista de notações .....	xii
1. Introdução .....	1
2. Objetivos .....	2
3. Revisão bibliográfica .....	3
3.1 Desenvolvimento e produção dos aços elétricos de grão orientado .....	3
3.2 O desenvolvimento da textura Goss .....	6
3.3 Os recentes desenvolvimentos dos aços elétricos de grão orientado .....	7
3.4 Termodinâmica dos sólidos clássica .....	10
3.4.1 A nucleação em soluções sólidas .....	10
3.4.2 Nucleação heterogênea em soluções sólidas .....	15
3.4.3 Taxa de nucleação de uma fase secundária .....	16
3.4.4 Crescimento de precipitados em uma matriz supersaturada .....	17
3.4.5 Coalescimento dos precipitados .....	18
3.4.6 Dissolução de precipitados acima da temperatura solvus .....	19
3.5 Termodinâmica computacional .....	20
3.5.1 O método Calphad .....	20
3.6 O crescimento anormal de grãos (recristalização secundária) .....	22
3.6.1 O fenômeno da recristalização secundária .....	23
3.6.2 O ancoramento de Zener .....	24
3.7 Precipitação de fases secundárias em aços .....	27
3.7.1 O nitreto de alumínio .....	27
3.7.2 Relações cristalográficas do AlN com matriz e MnS .....	28
3.7.3 O sulfeto de manganês e cobre .....	30
3.7.4 Relações cristalográficas do sulfeto de cobre com matriz .....	33
3.8 Métodos de detecção de precipitação .....	33
4. Metodologia experimental .....	35



4.1 Cálculos termodinâmicos computacionais .....	35
4.2 Material utilizado .....	35
4.3 Tratamentos térmicos .....	36
4.4 Análise da microestrutura .....	38
4.5 Replicas em carbono .....	38
4.6 Extração de precipitados e análise via ICPOES .....	39
5.1 Resultado das simulações do Thermo-Calc™ .....	42
5.2 Resultados da metalografia por microscopia óptica.....	47
5.3 Resultados da análise por espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivo acoplado (ICPOES).....	55
5.4 Resultados da análise por microscopia eletrônica de varredura ( <i>SEM</i> ).....	59
5.5 Resultados da análise por microscopia eletrônica de transmissão ( <i>TEM</i> ) .....	61
5. Discussão .....	70
6. Conclusão .....	73
7. Sugestões para trabalhos futuros .....	74
Referências bibliográficas .....	75

## 1. Introdução

Aços elétricos são materiais magnéticos macios utilizados em aplicações elétricas, tipicamente como núcleo magnético para transformadores, motores elétricos e geradores. Sua principal função é amplificar o fluxo magnético externo, com alta permeabilidade e baixa perda magnética.

Os aços siliciosos podem ser classificados em duas categorias sendo um deles de grão não orientado (GNO) e outro de grão orientado (GO). Os aços GNO são processados de modo a desenvolver isotropia magnética planar pois são aplicados em máquinas de núcleo rotativo como motores e geradores elétricos. Por outro lado, os aços GO são anisotrópicos e são empregados em transformadores. Esta anisotropia magnética está intimamente relacionada ao alto grau de alinhamento dos cristais do material com a textura Goss  $\{110\}[100]$  que é desenvolvida através do fenômeno conhecido como crescimento anormal dos grãos ou simplesmente, recristalização secundária. Essa textura alta permeabilidade magnética na direção de laminação o que torna adequado a compor núcleo de transformadores.

Para promover a recristalização secundária dois requisitos essenciais são necessários: i) presença um inibidor de crescimento de grão. ii) uma adequada estrutura com finos grãos recristalizados com a orientação de Goss. Durante o reaquecimento da placa, partículas de fase secundária são dissolvidas e posteriormente reprecipitadas como uma fina dispersão na laminação a quente ou durante os recozimentos do material. Quando estes processos são concluídos, a distribuição inicial dessas partículas está estabelecida, embora ainda possa ser modificada por processos subsequentes.

Grande número de trabalhos tem tratado da precipitação de sulfetos e nitretos em aços porém são poucas as pesquisas relacionadas aos nitretos e sulfetos em aços siliciosos. Além disso, os pesquisadores, muitas vezes concentram-se em trabalhos da fase à quente em uma única faixa de fase austenítica ( $\gamma$ ) ou ferrítica ( $\alpha$ ). Embora a deformação a quente e os tratamentos térmicos dos aços siliciosos de grão orientado 3% silício típicos são realizados dentro de um campo bifásico.

## **2. Objetivos**

Este trabalho visa aplicar recursos de termodinâmica computacional para acessar o equilíbrio de fases multicomponentes e as transformações de fases do aço silício de grão orientado de alta permeabilidade magnética; desenvolver um método para investigar a precipitação de fases secundárias que acontecem no equilíbrio termodinâmico deste aço; comparar os resultados das experiências com os previstos pelo software de termodinâmica computacional.

### 3. Revisão bibliográfica

#### 3.1 Desenvolvimento e produção dos aços elétricos de grão orientado

As tiras utilizadas como núcleos de transformadores são geralmente feitas de aços com 3% Si seus requisitos essenciais são alta permeabilidade e baixas perdas por histerese magnética causadas por correntes parasitas (correntes de *Foucault*). A magnetização é facilitada na direção  $\langle 100 \rangle$  <sup>(1)</sup> Fig. 1 e é feito um controle para que a orientação de Goss seja desenvolvida na direção de laminação, conforme esquematizado na Fig.2. As propriedades magnéticas são otimizadas pelo tamanho de grão adequado e espessura reduzida. Finalmente é desejável ainda, ter o menor tamanho possível e a máxima mobilidade de parede do domínio <sup>(2)</sup>.

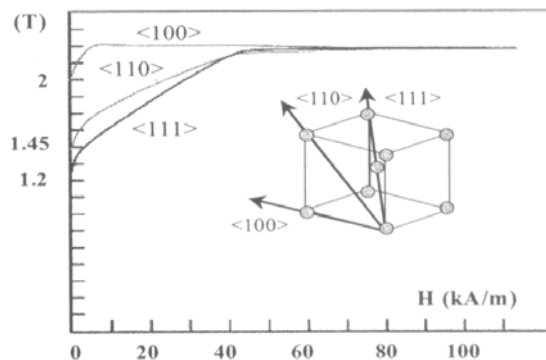


Fig. 1 Magnetização de um monocristal de  $\alpha$ -Fe para três orientações cristalinas distintas

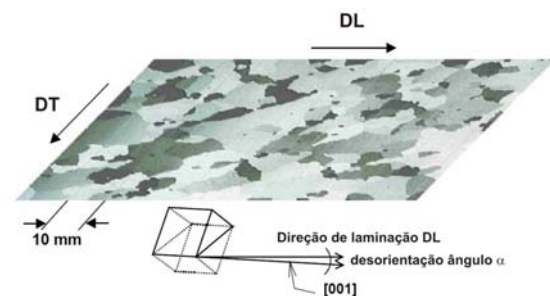


Fig.2 Representação esquemática da textura Goss na direção de laminação

O processo de fabricação comumente empregado é decorrente do trabalho de Goss <sup>(3,4)</sup> que patenteou uma técnica para o desenvolvimento da textura  $\{110\}\langle 001 \rangle$ , Fig.2 na direção de laminação. Este processo é conhecido como método Armco, ou método de duas etapas de laminação. Um fluxograma de dois métodos de processamentos típicos é resumido na Fig. 3

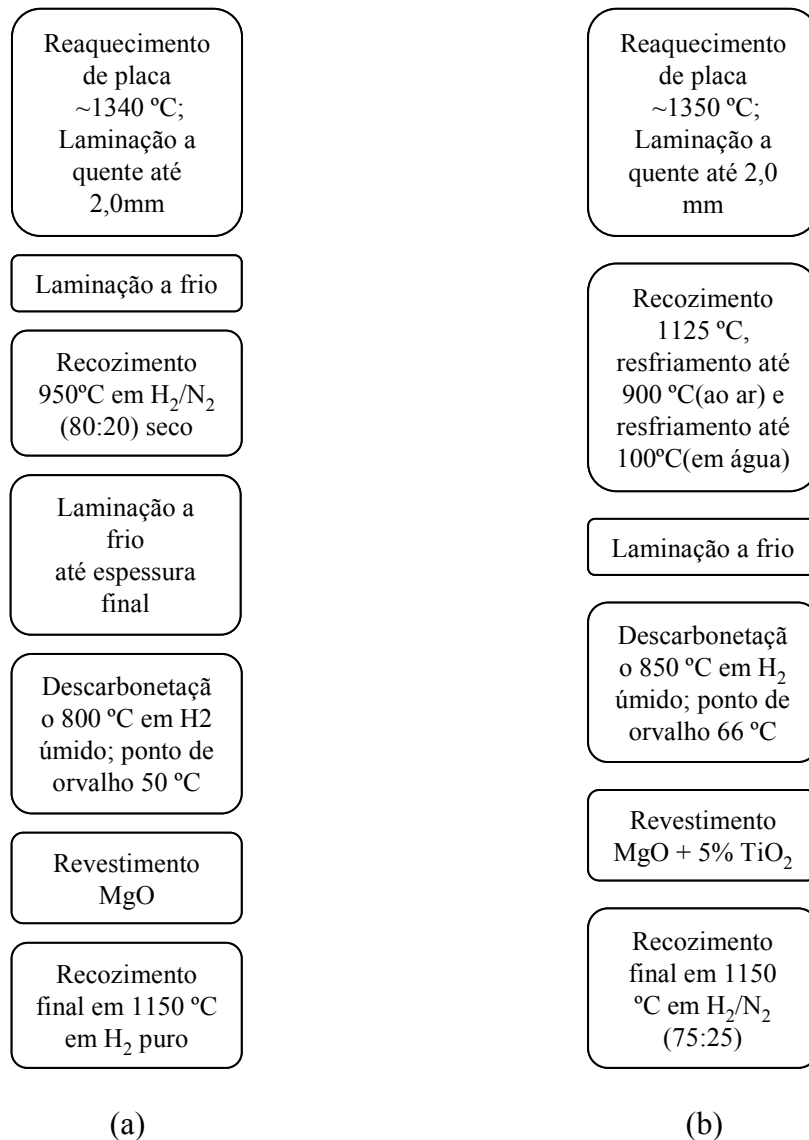


Fig. 3 Métodos da (a) Armco e da (b) Nippon Steel para processamento de aços elétricos de grão orientado

Há três requisitos importantes no método Armco: (i) Promover a nucleação de grãos  $\{110\} \langle 001 \rangle$ , (ii) esses grãos devem ser capazes de crescer e (iii) grãos de outras orientações não devem crescer.

A textura  $\{110\} \langle 001 \rangle$  aparece pela primeira vez durante a laminação a quente devido ao atrito entre o tira e os cilindros de laminação. Essa textura seria em grande parte perdida durante a laminação a frio sendo substituída por duas componentes da fibra- $\alpha$   $\{112\} \langle 110 \rangle + \{111\} \langle 110 \rangle$ <sup>(5)</sup>. O uso de duas etapas de laminação a frio assegura que sua presença é controlada. Além disso, a textura Goss permanece, separando as orientações acima citadas e, nestas condições sua nucleação é favorecida

de modo que os grãos  $\{110\}\langle 001\rangle$  aparecem após a etapa de descarbonetação. Estes grãos são pouco maiores que os das outras orientações e durante o recozimento final eles crescem preferencialmente por crescimento anormal de grãos (recristalização secundária) e predominam na estrutura final.

As condições necessárias para este crescimento são fornecidas pelo controle da microestrutura. Uma fina dispersão de partículas secundárias (precipitados), para este caso o sulfeto de manganês (MnS), é gerada pelo resfriamento adequado antes de laminação a quente. Estas partículas são resistentes ao coalescimento rápido e impedem o crescimento de grão normal<sup>(6)</sup> mantendo o tamanho de grão da matriz pequeno durante os primeiros estágios do recozimento final a temperatura elevada. Durante o recozimento final ocorre a maturação de *Ostwald* e o crescimento anormal de grãos torna-se possível. Assim, os grãos de Goss orientados crescem e ocupam a microestrutura.

Um fluxograma de processamento diferente foi desenvolvido e patenteado pela *Nippon Steel Corporation*<sup>(7)</sup>. Detalhes adicionais deste processo, que utiliza uma única fase de laminação a frio, e o nitreto de alumínio (AlN) como inibidor de crescimento de grão, também estão resumidos na Fig. 3 (b). Tipicamente, esses aços contêm ~0,025% de alumínio e ~0,01% de nitrogênio. As partículas de AlN coalescem rapidamente por esse motivo o processamento envolve um resfriamento rápido após a laminação a quente (2ª etapa na Fig. 3 (b)). Pela mesma razão, a laminação a frio em duas etapas com recozimento intermediário não é realizada. A forte redução da espessura na laminação a frio resulta no decréscimo da componente  $\{110\}\langle 001\rangle$  e um maior tamanho de grão, mas isso é compensado por uma maior perfeição da orientação final. A camada de MgO presente entre as espiras durante o tratamento de recozimento final contém aditivos de que ajudam a controlar a dissolução das partículas de AlN.

No trabalho<sup>(8)</sup>, dois lotes de materiais, um contendo apenas MnS como inibidor e outro contendo MnS e AlN foram processados utilizando o método de laminação direta e dupla laminação a frio. O crescimento anormal de grãos (recristalização secundária), com uma acentuada textura Goss, ocorreu na presença de partículas de nitreto de alumínio, independentemente do processo de laminação empregado. Quando apenas as partículas de MnS estavam presentes, o crescimento anormal de grãos ocorreu somente após duas etapas de laminação a frio. Neste material a textura foi descrita como  $\{334\}\langle 9,13,3\rangle$ , que é semelhante às texturas do tipo  $\{111\}$  encontrado em aços de

baixo carbono recozidos. É geralmente aceito, que o processo da Nippon Steel leva a uma textura Goss mais perfeita, mas com tamanho de grão maior.

### 3.2 O desenvolvimento da textura Goss

A textura  $\{110\}\langle 001\rangle$  desenvolve-se a partir das proximidades da superfície dos grãos recristalizados durante o recozimento final em alta temperatura, e embora este seja um fator crítico no processamento não há ainda uma explicação das bases científicas amplamente aceita deste fenômeno, como foi testemunhado pelo grande número de trabalhos expressando opiniões contraditórias e breves revisões críticas<sup>(9)</sup>. Os fatores que são considerados importantes incluem o tamanho relativo dos grãos de Goss iniciais, a sua orientação com relação à de outros grãos, bem como o papel das partículas de segunda fase. Os dois últimos fatores são consistentes com o fato de que o início do crescimento anormal de grãos exige uma acentuada textura ou um ancoramento dos contornos pelas partículas da segunda fase.

**Tamanho** – Teorias construídas sugeriram que os grãos primários Goss têm uma vantagem de tamanho sobre os grãos de outras orientações<sup>(10,11)</sup>, mas isto não foi confirmado pelo trabalho seguinte<sup>(8)</sup>.

**Orientação cristalina** - É geralmente aceito que a orientação cristalina é o fator mais importante na determinação do crescimento dos grãos de Goss secundários<sup>(8)</sup>. Há relativamente poucos grãos de Goss na microestrutura primária, mas muitos grãos estão relacionadas com a orientação  $\{111\}\langle 112\rangle$  mais abundantes pelas relações de orientações próximas a sítios de rede de alta coincidência CSL ( $\Sigma 9$ )

**Mobilidade de contorno** - O crescimento anormal de grãos pode ocorrer devido a diferenças na mobilidade de contorno, uma maior mobilidade dos contornos próximos a  $\Sigma 9$  tem sido apontado como a causa do crescimento anormal de grãos Goss<sup>(8,12)</sup>. No entanto, há poucas evidências de um aumento da mobilidade das fronteiras<sup>(13)</sup>.

**Partículas de fases secundária** – O crescimento anormal de grãos ocorre quando partículas inibidoras de crescimento coalescem e dissolvem. A pressão de ancoramento de *Zener* nos contornos de grãos pelas partículas é diretamente proporcional à energia de contorno, e há algumas evidências<sup>(14)</sup> que isso pode permitir o

crescimento preferencial dos contornos CSL de baixa energia. Embora não haja evidências diretas de energia mais baixa para  $\Sigma 9$  em aço, isso poderia ser responsável pelo desenvolvimento da microestrutura e da textura durante o crescimento anormal em ferro-silício<sup>(13)</sup>. Embora isso não pareça ter sido considerado, mas também é possível que os efeitos indiretos, tais como a dissolução das partículas mais rápidas nos contornos CSL comparada com outros contornos poderia desempenhar um papel importante na nucleação crescimento anormal.

### 3.3 O desenvolvimento dos aços elétricos de grão orientado

Espessura fina, alto teor de silício, alinhamento cristalino adequado e pequeno tamanho de domínio magnético são as características fundamentais de um aço GO de boa qualidade<sup>(15)</sup>. Os desenvolvimentos recentes envolvem: Otimização da composição química, aperfeiçoamento da textura final, reduções na espessura da tira, controle da estrutura de domínio, desenvolvimento de material com textura cubo, etc.

**Composição química** - É geralmente aceito que as propriedades magnéticas de aços elétricos podem ser consideravelmente melhoradas pelo aumento no teor de silício, mas, este aumento além do limite de 3,1% em massa leva à fragilização durante a laminação a frio<sup>(16)</sup>. No trabalho mencionado foram produzidos aços por um único estágio de laminação a frio contendo até 3,7% de Si, com especial atenção aos aspectos de crescimento anormal de grãos. Verificou-se que a eficácia de inibição do crescimento de grãos no processo de estágio único diminuiu com o aumento do teor de silício e que o crescimento anormal de grãos não ocorreu completamente com 3,7% de Si (0,285 mm de espessura final). No entanto, o alto teor de silício utilizado neste estudo alterou a relação entre as fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) indicando que há uma real possibilidade de que isso pode ter afetado o estado de inibição dos precipitados de MnS e AlN. Assim, foi feito um ajuste no teor de carbono desses aços, de modo a manter uma constante relação  $\alpha/\gamma$  a uma temperatura de 1150 °C. Muitas mudanças pequenas de composição têm sido investigadas, especialmente em relação aos inibidores de crescimento, sendo a maioria dos detalhes encontrados apenas na literatura de patentes, extensas e superficiais. O selênio e antimônio reagem com manganês para formar



apropriadas fases de inibição e quando usado em conjunto com AlN o desvio médio da direção  $\langle 001 \rangle$  para os grãos de Goss é melhorado<sup>(17)</sup>

**Espessura** - É bem conhecido que as perdas magnéticas por correntes parasitas são substancialmente reduzidas em tiras finas, mas até o início de 1980 o material mais fino produzido foi de 0,30 mm de espessura. Atualmente tiras de 0,23, 0,18 e 0,15 mm estão disponíveis, mas a produção destas é dificultada. O crescimento anormal de grãos produz uma quase perfeita textura Goss na espessura 0,60mm, mas ocorre perda da textura quando o material torna-se cada vez mais fino<sup>(16)</sup>. Isto foi atribuído à redução na eficiência da inibição do crescimento que permitiu grãos de orientações indesejáveis chegarem à superfície e se estabilizar.

**Textura cubo** - Se uma acentuada textura  $\{100\}\langle uvw \rangle$  pode ser induzida, o aço resultante teria duas direções  $\langle 100 \rangle$  no plano da tira. Vantagens que existiriam para tal produto seriam em particular para a textura cubo  $\{100\}\langle 001 \rangle$ . O desenvolvimento dessa textura foi relatado pela primeira vez há muitos anos em finas ( $<0,6$  mm) tiras de ferro silício<sup>(18)(19)</sup>. Crescimento normal de grãos foi retardado em tiras finas e grandes grãos com a superfície  $\{100\}$  plana apareceram. Foi reconhecido que um processo de energia de superfície controlada, crescimento de grão anormal (as vezes referido como recristalização terciária) ocorria e verificou-se que, na presença de enxofre os grãos com uma superfície  $\{100\}$  plana crescem na estrutura da matriz. Se o enxofre for removido grãos tipo  $\{110\}$  crescem. Pensou-se naquele momento que o oxigênio poderia ser um ativador na promoção de grãos  $\{100\}$ <sup>(20)</sup>, mas isso foi considerado improvável. Dos outros elementos do grupo VI a superfície de adsorção do selênio leva ao crescimento preferencial de grãos orientados  $\{111\}$  superficiais<sup>(21)</sup>. Apesar das aparentes vantagens oferecidas por essa tira, várias dificuldades permanecem. O tamanho do grão é cerca de quatro vezes maior do que a tira de textura Goss e o tamanho do domínio é maior; e ambos os efeitos são indesejáveis<sup>(22)</sup>. Como em outros produtos a textura nunca é perfeita e a estrutura que prevalece na tira é ligeiramente desorientada e a desorientação pode ocorrer sob cada uma das direções  $\{100\}$ . Esses fatores asseguram que, em alguns casos, a textura cubo não pode competir com o textura Goss. Uma abordagem diferente para a produção de tiras com cubo orientado foi realizada<sup>(21)</sup> para uma liga de Fe-Si de 3,26% processada diretamente para 0,37 mm de espessura, antes de laminação final. Não foram utilizados inibidores e o controle da energia de superfície do crescimento do grão ocorreu. Apesar da falta de inibidores uma acentuada textura  $\{100\}\langle uvw \rangle$  foi desenvolvida com a diminuição da espessura da tira final para 0,15 mm.

**Domínio magnético** - No entendimento da metalurgia física dos aços elétricos tem-se desenvolvido interesses pela estrutura de domínio magnético. A Fig 4 mostra a estrutura do domínio na superfície de uma tira de um aço com 0,23mm de espessura. Destacam-se o grande tamanho de grão, a extensão da desorientação local e a variação do espaçamento da parede de domínio entre 0,25-1,1 mm<sup>(15)</sup>. Idealmente, o espaçamento deveria ser pequeno e isso pode ser induzido parcialmente por um revestimento isolante aplicado à superfície, que desenvolve alta tensão de superfície. No entanto, o comprimento dos domínios é regido principalmente pelo tamanho do grão, que é grande em material altamente texturizado. O problema pode ser resolvido arranhando levemente a superfície em uma direção normal à direção de laminação, a pequena desorientação local produzida age como um contorno de grão artificial. O refino de domínio deste tipo é realizado pela irradiação via laser pulsado, que produz uma tensão local muito pequena na superfície, sem afetar as camadas isolantes e as perdas magnéticas são reduzidas, sem afetar a permeabilidade.

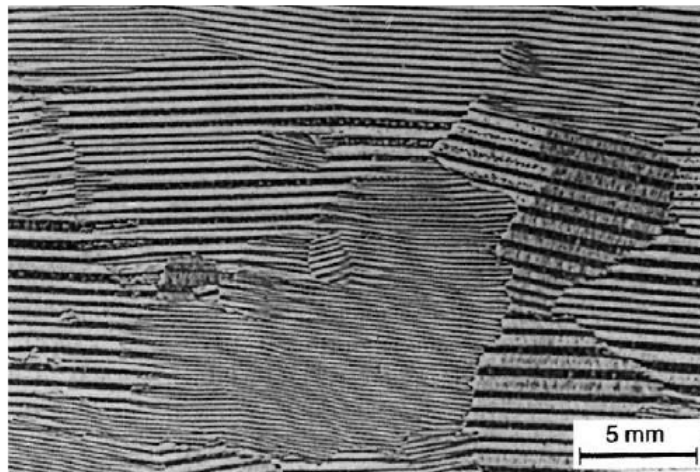


Fig. 4 Domínios magnéticos em aço de grãos orientados de alta permeabilidade

Na Fig. 5 é apresentado um resumo do histórico da redução da perda magnética nos aços elétricos e as descobertas e as respectivas invenções científicas mais relevantes

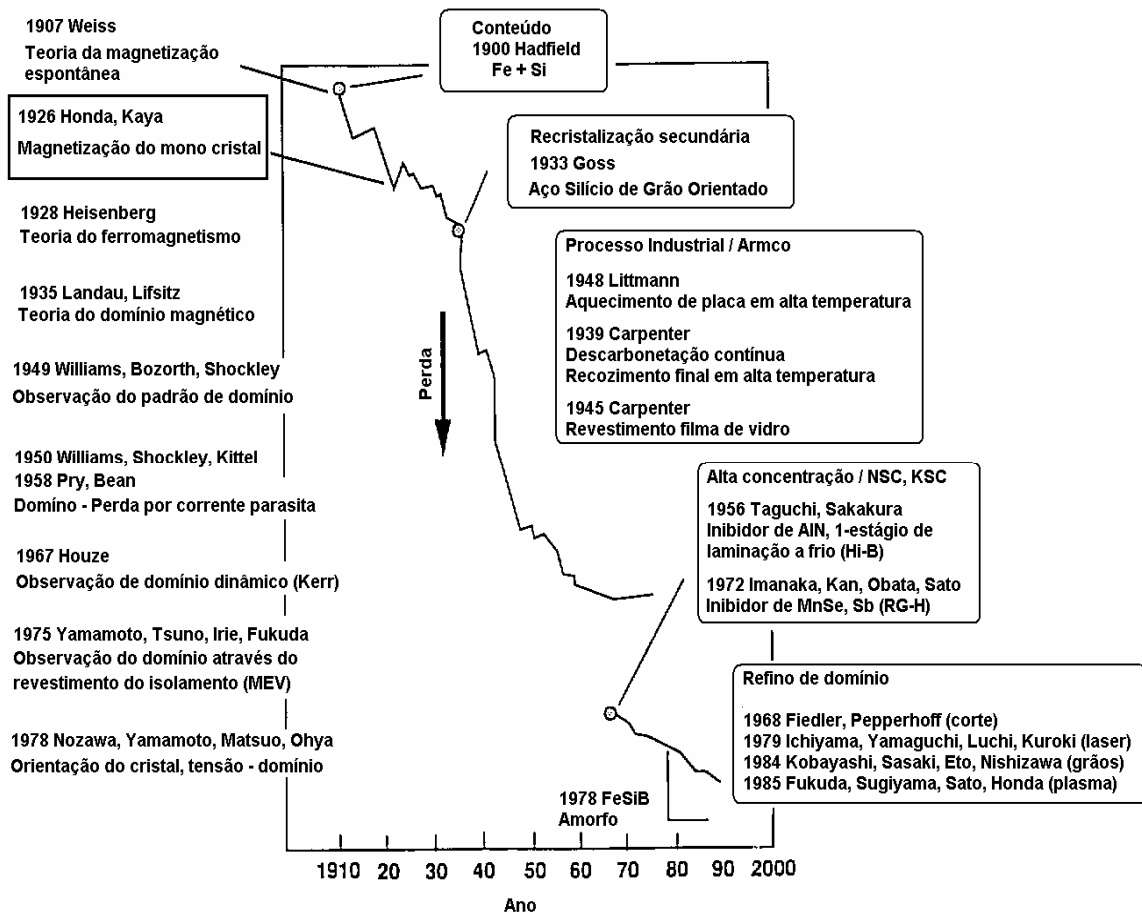


Fig. 5 Histórico do desenvolvimento da redução da perda magnética nos aços elétricos de grão orientado

### 3.4 Termodinâmica dos sólidos clássica

#### 3.4.1 A nucleação em soluções sólidas

A razão fundamental pela qual uma transformação de fase ocorre em um sistema é que o estado inicial é termodinamicamente instável em relação ao estado final, ou seja, a transformação de fase permite que o sistema se mova para um estado de energia mais baixa. Para uma transformação de fase que ocorre a uma pressão e temperatura constantes a estabilidade relativa do sistema é determinada pela energia livre de Gibbs  $G$ , Eq (1):

$$G = H - TS \quad (1)$$

onde  $H$  é a entalpia,  $T$  é a temperatura absoluta e  $S$  é a entropia do sistema. A mudança da energia livre entre o estado inicial e final  $\Delta G$  determina se a reação ocorre ou não, ou seja, para o sistema baixar seu estado de energia livre,  $\Delta G$  deve ser negativo ou, alternativamente,  $dG/dr$  deve ser negativo para um embrião continuar a crescer. Portanto, um critério necessário para qualquer fase é, Eq. (2):

$$\Delta G = G_2 - G_1 \quad (2)$$

onde  $G_2$  e  $G_1$  são as energias livres dos estados final e inicial, respectivamente. Para uma nucleação homogênea e onde a energia de deformação entre a segunda fase e a matriz hospedeira é desprezível, a variação da energia livre  $\Delta G$  pode ser apresentada por uma força motriz e uma força contrária Fig. 6 Eq. (3):

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_s \quad (3)$$

onde  $r$  é o raio de partículas,  $\gamma_s$  é o coeficiente de energia interfacial

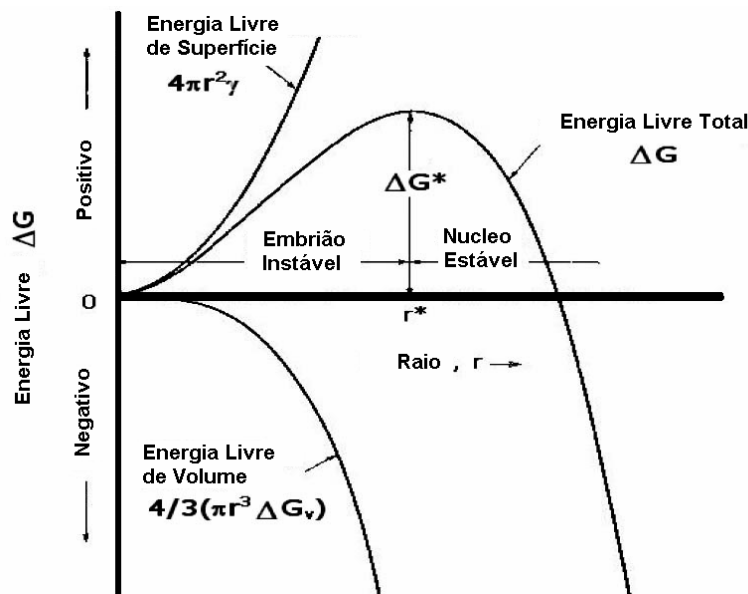


Fig. 6 Energia livre de Gibbs de formação de um núcleo estável onde a contribuição da energia de deformação da superfície é desprezível.

Para uma solução ideal, a força motriz  $\Delta G_V$  é dada por:

$$\Delta G_V = RT \ln K_S \quad (4)$$

onde  $K_S$  é o produto de solubilidade.

A energia de ativação  $\Delta G^*$  e o raio do embrião crítico podem ser derivados da Eq.(3)  $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$  Assim, tem-se Eq (5) e Eq (6):

$$r^* = \frac{-2\gamma_s}{\Delta G_V} \quad (5)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_s^3}{3\Delta G_V^2} \quad (6)$$

Qualquer embrião formado por perturbações na matriz crescerá somente se seu raio exceder o raio crítico  $r^*$ . Se for menor que este valor, este poderá diminuir sua energia livre pela redissolução na matriz

No equilíbrio  $\Delta G_V$  pode ainda ser expresso em termos da entropia e temperatura de equilíbrio Eq. (7):

$$\Delta G_V = \frac{\Delta H(T - T_E)}{T_E} = \frac{\Delta H\Delta T}{T_E} \quad (7)$$

Um super resfriamento proporciona uma grande força motriz para a mudança de fase, ou seja, abaixo da temperatura de equilíbrio  $T_E$  a força motriz  $\Delta G_V$  é negativa e cresce com o resfriamento. Os valores da energia de superfície  $\gamma_s$  são geralmente assumidos independentes da temperatura. Desta forma, substituindo  $\Delta G_V$

$$r^* = \frac{-2\gamma_s}{\Delta G_V} = -2\gamma_s \left( \frac{T_E}{\Delta H\Delta T} \right) \quad (8)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_s^3}{3\Delta G_v^2} = \frac{16\pi\gamma_s^3}{3} \left( \frac{T_E}{\Delta H\Delta T} \right)^2 \quad (9)$$

Assim,  $r^*$  e  $\Delta G^*$  podem ser avaliadas em termos da dependência com a temperatura:

$$r^* \propto \frac{1}{\Delta T} \quad \Delta G^* \propto \frac{1}{\Delta T^2} \quad (10)$$

Por esta abordagem nota-se que pelas Eqs. (10) que um super resfriamento resulta em pequenos embriões críticos e uma pequena energia de ativação é necessária a nucleação desses embriões. Como resultado, a taxa de nucleação seria alta e produziria geralmente partículas finas.

A precipitação de fases secundárias pode causar deformação na rede cristalina por diferenças de espaço na rede entre a matriz e o precipitado, ou ainda por diferença de densidade entre esses dois. Assim, um termo adicional de retardamento  $\Delta G_\epsilon$  na Eq. (3) referente à energia livre de volume deve ser acrescentado, Eq. (11)

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_v + \Delta G_\epsilon) + 4\pi r^2\gamma_s \quad (11)$$

O desajuste estrutural  $\delta$  devido a diferenças no espaçamento da rede entre o precipitado e a matriz<sup>(24)-(26)</sup> pode ser expresso pela Eq (12)

$$\delta = \frac{a_{ppt} - a_m}{a_m} \quad (12)$$

onde  $a_{ppt}$  e  $a_m$  são os parâmetros de rede do precipitado e da matriz, respectivamente

A magnitude desta deformação na rede pode ser determinada por número de fatores, sendo o mais importante deles a coerência, as características elásticas das fases, a natureza da deformação e forma, das partículas. Para partículas esféricas, a energia de deformação ao redor das partículas coerentes é dada por<sup>(24)(25)</sup>, Eq (13)

$$\Delta G_{\varepsilon\_coe} = \frac{6g_M V \delta^2}{1 + \frac{4g_M}{3K}} \quad (13)$$

onde  $g_M$  é o módulo de cisalhamento,  $K$  é o módulo do *bulk* e  $V$  o volume da partícula e para partículas incoerentes<sup>(26)</sup>, Eq (14)

$$\Delta G_{\varepsilon\_incoe} = 6g_M V \delta^2 f\left(\frac{c}{a}\right) \quad (14)$$

onde  $f\left(\frac{c}{a}\right)$  é uma função que considera o formato dimensional das partículas de fases secundárias.

Assim a energia de deformação  $\Delta G_\varepsilon$  é positiva, para ambos os valores de desajustes  $\delta$ , positivo e negativo e a força motriz  $\Delta G_v$  é negativa, o resultado é que a tensão na rede aumenta a energia de ativação  $\Delta G^*$  e o raio crítico  $r^*$  para nucleação de novas fases, conforme as Eqs. (8) ((9)) e (11). O efeito global é que a taxa de nucleação  $\dot{N}$  de novas fases pode ser significativamente reduzida ou completamente interrompida. O efeito da energia de deformação  $\Delta G_\varepsilon$  nos parâmetros da nucleação homogênea (raio crítico  $r^*$ , energia de ativação  $\Delta G^*$  e taxa de nucleação  $\dot{N}$ ) foi investigado para uma liga de Cu-1at% Co com desarranjo de rede  $\delta$  de 1,7% os resultados são mostrados na Fig. 7

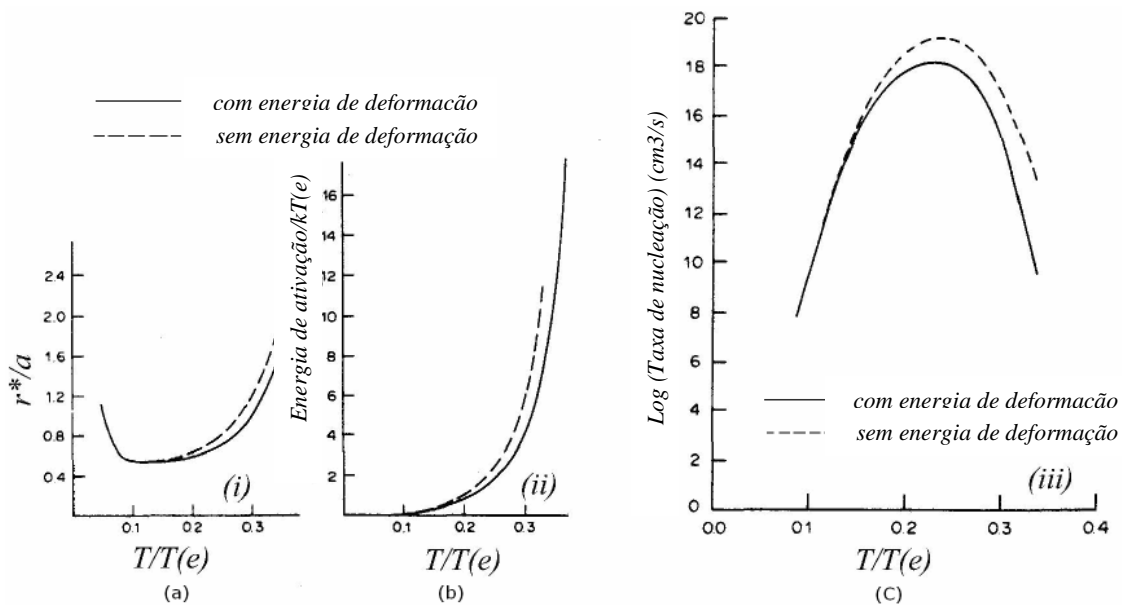


Fig. 7 Efeitos da energia de deformação sobre (a) o raio crítico  $r^*$  normalizado pelo raio atômico  $a$  (b) a energia de ativação  $\Delta G^*$  normalizado por  $kT_e$  e (c) a taxa de nucleação  $\dot{N}$ . Em todos os três casos são mostrados em função da temperatura de  $T/T(e)$  resfriamento onde  $T_e$  é temperatura de equilíbrio de solubilização

O sistema pode ainda reduzir a energia de deformação ao redor das partículas por diversos modos, como pela formação deslocações de desajustes, formação de saliências e dobra na interface e eventualmente perda completa da coerência com a matriz.

### 3.4.2 Nucleação heterogênea em soluções sólidas

Nucleação de uma segunda fase pode ser tanto de forma homogênea ou heterogênea. A nucleação homogênea ocorre quando os embriões formam-se aleatoriamente na matriz, enquanto a nucleação heterogênea os embriões crescem em sítios preferências como: Discordâncias ou deslocações, lacunas, contornos de grão, falhas de empilhamento, em outros precipitados e inclusões. Essa preferência por sítios diminui a barreira de nucleação geralmente diminuindo as energias de superfície e de tensão de oposição durante a nucleação de fase secundária, e então, uma menor energia de ativação é requerida para a nucleação heterogênea do que para a homogênea.  $\Delta G_{\text{hom}}^* > \Delta G_{\text{het}}^*$  A Fig. 8 ilustra o balanço da energia de superfície de uma nucleação heterogênea para as partícula  $\alpha$  e  $\beta$  ambas duas na matriz  $M$



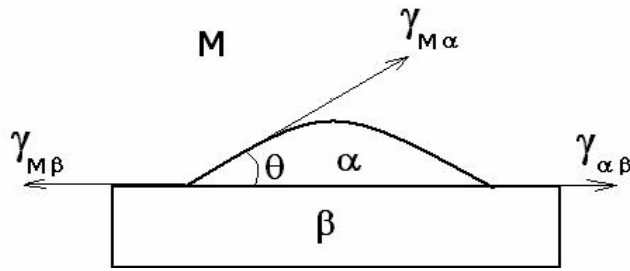


Fig. 8 Nucleação heterogênea de uma partícula  $\alpha$  sob outra partícula  $\beta$  na matriz  $M$  onde  $\theta$  é o ângulo de contato do embrião  $\alpha$  com a partícula  $\beta$ ,  $\gamma_{\alpha\beta}$ ,  $\gamma_{M\alpha}$  e  $\gamma_{M\beta}$  são as respectivas energias interfaciais

Quando a nucleação ocorre sob uma partícula existente, ao invés de nuclear homogeneamente na matriz, uma certa área de superfície da partícula  $A_\beta$  é removida do sistema. Isso fornece força motriz adicional para a nucleação e então a energia livre de nucleação heterogênea em uma superfície pode ser expressa por Eq (15):

$$\Delta G_{het} = -V(\Delta G_V - \Delta G_e) + A_\alpha \gamma_{M\alpha} + A_\beta (\gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{M\beta}) \quad (15)$$

A Eq. (15) indica que o sistema preferencialmente irá selecionar aqueles sítios com alta energia primeiro, onde irá ganhar mais energia através da força motriz adicional  $A_\beta \gamma_{M\beta}$ , para a nucleação de fases secundárias.

### 3.4.3 Taxa de nucleação de uma fase secundária

De acordo com a teoria clássica de nucleação, uma equação geral para uma nucleação homogênea, isotérmica e dependente do tempo pode ser expressa por Eq. (16):

$$\dot{N} = \frac{dN}{dt} = N_0 Z \beta \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(\frac{\tau}{t}\right) \quad (16)$$

onde  $N_0$  é o número de potenciais sites para a nucleação,  $Z$  é o fator de *Zeldovich* que leva em consideração o número de embriões críticos que deixam o estado de equilíbrio de concentração,  $\beta$  é o fator de frequência, que representa o número de átomos que alcançam os embriões, este parâmetro é função do coeficiente de difusão  $D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right)$ ,  $\tau$  é o tempo de incubação e  $k$  é a constante de *Boltzmann*

Se o período de incubação é relativamente longo comparado com o de transformação  $t$  uma nucleação transiente irá ocupar uma fração significativa do tempo total de transformação isotérmica. A razão  $\tau/t$  cresce consistentemente com o aumento de  $\Delta G^*$  então esses efeitos transientes são significantes quando a nucleação é dificultada. No caso do mecanismo de recristalização por migração de contornos induzida pela deformação onde embriões pré-existentes (interfaces recristalizadas pré-existentes) são envolvidos, acredita-se que um tempo de incubação “aparente” melhor representa o lento crescimento ou desenvolvimento de embriões pré-existentes antes de atingir um tamanho crítico onde o crescimento é mais rápido e termodinamicamente possível.

Se  $t \gg \tau$  a Eq. (16) pode ser reduzida a, Eq. (17)

$$\dot{N} = \frac{dN}{dt} = N_0 Z \beta \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (17)$$

A taxa de nucleação  $\dot{N}$  não é uma constante na maior parte das vezes, mas decresce com o decréscimo da força motriz de nucleação com o tempo de uma solução supersaturada. Nesta abordagem é assumido que todos os embriões são formados em estágios muito primitivos da transformação ou são ativados uniformemente com o tempo em uma matriz não transformada.

#### 3.4.4 Crescimento de precipitados em uma matriz supersaturada

Quando a nucleação está praticamente completa, ou seja  $\dot{N} \approx 0$ , as partículas continuam a crescer de uma matriz ainda supersaturada a uma taxa controlada pela difusão dos elementos envolvidos. Este fenômeno pode ser descrito pela expressão cinética<sup>(27)</sup>, Eq. (18)

$$r^2 - r_c^2 = 2D\Delta C(t - t_c) \quad (18)$$

onde  $r_c$  e  $t_c$  são o raio e o tempo da partícula, respectivamente. Quando a nucleação cessa e todos os núcleos posteriores crescem apenas através da difusão dos solutos da matriz.  $\Delta C$  é a diferença de concentração de soluto entre a superfície da partícula e a matriz que a cerca e  $D$  é o coeficiente de difusão do soluto na matriz.

### 3.4.5 Coalescimento dos precipitados

Quando o crescimento dos precipitados de uma matriz supersaturada é encerrado e a matriz alcança um estado de quase-equilíbrio, o sistema continua a diminuir sua energia livre através do coalescimento, onde as partículas grandes crescem em detrimento das menores, ao contrário do crescimento normal a partir de uma supersaturação onde a força motriz é procedente da diminuição da energia livre  $\Delta G_v$ , a força motriz para o coalescimento é a diminuição da energia de superfície total  $\gamma_s \sum A$  do sistema. Com a dissolução das partículas menores do material a população de partículas maiores aumenta. Esse processo pode ser expresso pela Eq (19)<sup>(28)(29)</sup>

$$\bar{r}^3 - r_0^3 = \frac{8\gamma_s DC_e V_p^2 t}{9RT} \quad (19)$$

onde  $\bar{r}_0$  é o tamanho médio da partícula quando inicia-se o coalescimento,  $D$  é o coeficiente de difusão do elemento mais lento do soluto,  $C_e$  é a concentração de equilíbrio e  $V_p$  representa o volume molar do precipitado.

A taxa que o processo de coalescimento em sistemas sólidos ocorre é praticamente sempre controlada pela difusão do soluto que dissolve para a partícula que cresce, a alternativa de controle do mecanismo pelo confinamento de interface é apenas para sistemas líquidos e apenas para alguns sistemas sólidos específicos.

### 3.4.6 Dissolução de precipitados acima da temperatura solvus

Durante a dissolução os precipitados têm um raio inicial finito não nulo  $R_0$  e diminuem o tamanho pela transferência de solutos incorporados pela matriz recuando a interface. Conseqüentemente, o perfil de concentração de soluto resultante é diferente do obtida durante o crescimento Fig. 9

Como no caso do coalescimento, a dissolução de partículas é controlada principalmente pela difusão de solutos na matriz. Para uma matriz idealmente infinita, a velocidade de precipitados esféricos pode ser expressa<sup>(30)(31)</sup> por, Eq (20).:

$$\frac{dR}{dt} = k \left( \frac{D}{R} + \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \right) \quad (20)$$

onde:

$$k = \frac{2(C_I - C_M)}{C_P - C_I} \quad (21)$$

Como ilustrado na Fig. 9,  $C_P$  é a composição do precipitado e pode ser considerado constante para uma partícula com raio  $r$  e tempo  $t$ .  $C_I$  é a concentração de soluto na interface precipitado-matriz,  $C_M$  é a concentração de equilíbrio na matriz e  $D$  é o coeficiente de difusão do soluto na matriz.

A concentração  $C_I$ , varia com a curvatura da interface e pode ser expressa pela equação de *Gibbs-Thompson* modificada<sup>(30)</sup> Eq (22):

$$C_I = C_{I(\infty)} \exp\left(\frac{\gamma_P V_P}{RTXr}\right) \quad (22)$$

onde  $\gamma_P$  é energia interfacial específica na interface precipitado-matriz,  $X$  é a fração molar do soluto no precipitado.

A equação Eq (20) pode ser resolvida para  $R$  pelas seguintes condições de contorno<sup>(31)(32)</sup>  $C(R,t) = C_I$   $0 < t \leq \infty$  e  $C(r,0) = C_M$   $r \geq R$

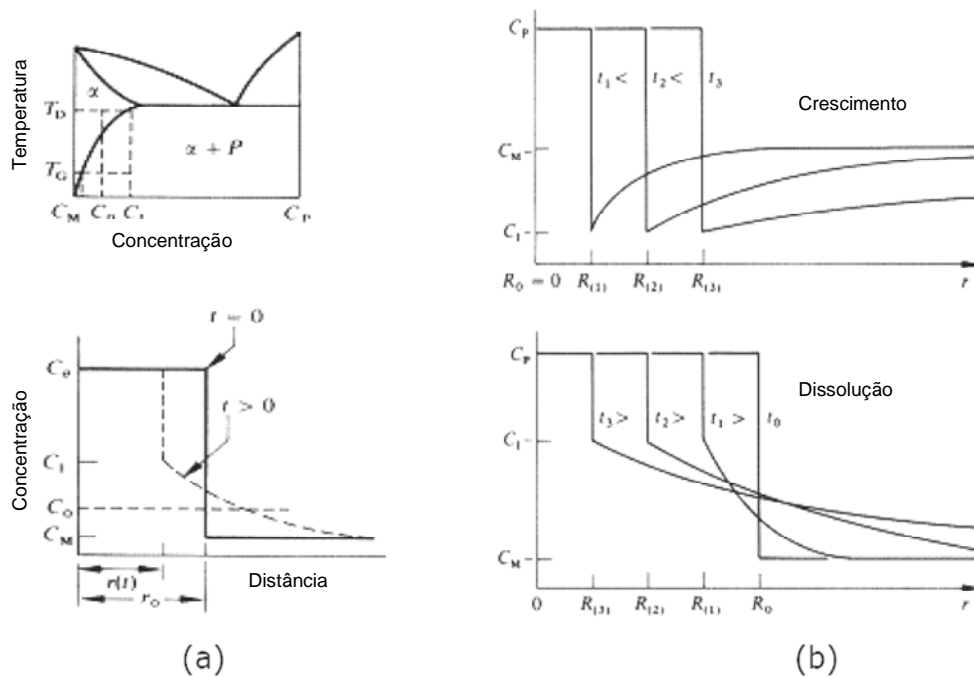


Fig. 9 (a) Perfil de concentração de soluto ao redor de um precipitado dissolvendo que estava inicialmente em equilíbrio com a matriz esgotada em soluto e seu diagrama de fases correspondente, (b) comparação esquemática do perfil de concentração do soluto para um precipitado crescendo e dissolvendo em função do tempo.

Visto que, maioria das ligas tem pequeno parâmetro de supersaturação, tipicamente  $k \approx 0,1$   $(C_p - C_M) \gg (C_I - C_M)$ , é a inequação de concentração  $(C_p - C_M)$  ao invés da reação da interface, que controla a cinética de dissolução dos precipitados em sistemas sólidos<sup>(31)</sup>

### 3.5 Termodinâmica computacional

#### 3.5.1 O método Calphad

O método Calphad iniciou-se com a visão de combinar dados termodinâmicos e propriedades atômicas como o magnetismo em um modelo unificado e consistente. Hoje é um método poderoso com um vasto campo de aplicação usado para cálculo de propriedades e simulações de transformações de materiais multicomponentes reais. O sucesso deste método é intimamente relacionado ao desenvolvimento de uma sólida

base de dados de multicomponentes que descreve vários e diferentes tipos de funções termodinâmicas de modo consistente com os dados experimentais. O desenvolvimento de novos modelos e o avanço de cálculos por primeiros princípios (*ab initio*) tem tornado a construção de base de dados e as técnicas de otimização, dinâmicas e desafiadoras.

Uma fase pode, as vezes, ter características físicas ou químicas que requer um modelo especial para ser precisamente descrita. Sempre que uma expressão matemática generalizada pode ser obtida, é chamado de formalismo da energia de compostos (*CEF*). Um *CEF* generalizado deveria ser capaz de lidar com casos quando vários constituintes adicionados a fase comportam-se de modo diferente, por exemplo, algum destes pode dissolver nos interstícios ou causar ordenamento. De forma geral, o modelo de energia de Gibbs total de uma fase  $\theta$  pode ser expresso por, Eq (23) :

$$G_m^\theta = {}^{sfr}G_m^\theta + {}^{phys}G_m^\theta - T {}^{cnf}S_m^\theta + {}^E G_m^\theta \quad (23)$$

O índice  $m$  significa que a energia de Gibbs está normalizada pelo numero de mol. O índice *sfr* é o estado de referência e representa energia da mistura que não reagiu dos constituintes da fase, não incluído neste é a quantidade  ${}^{phys}G_m^\theta$  que é a contribuição do modelo físico, como transições magnéticas, estes modelos podem ser dependentes da composição através de entidades físicas como temperatura de Curie e número de magnéton de *Bohr*. O índice *cnf* representa a entropia configuracional da fase  $\theta$  e é baseada no número de possibilidades de disposições dos constituintes em uma determinada fase. Esta, pode ser estendida de modo a incluir arranjos aleatórios de várias subredes. O índice *E* é o excesso de energia de Gibbs e descreve parte da energia de Gibbs real restante de uma fase quando os três primeiros termos estão sendo subtraídos da energia total real. Este particionamento significa que, não há nenhuma tentativa de modelar as origens físicas da energia de Gibbs, com exceção daquelas já consideradas em  ${}^{phys}G_m^\theta$ . Assim os termos  ${}^{sfr}G_m^\theta$  e  ${}^E G_m^\theta$  incluirão as contribuições vibracionais, eletrônicas e outras. Existem vários modelos da contribuição de: *sfr*, *phys*, *cnf*, *E* entre outras, para a energia de Gibbs total que descrevem o comportamento termodinâmico de sistemas multicomponentes<sup>(33)</sup>.

Os softwares de termodinâmica computacional que empregam a método Calphad, como o Thermo-Calc™, utilizam essas informações que estão nas bases de

dados na forma de equações algébricas e através de métodos numéricos, por exemplo o de Newton-Raphson, encontram mínimos para energia de Gibbs total de todas as fases possíveis do sistema setado para valores constantes de temperatura, pressão e frações molares dos componentes ou outras condições, desde que zerem os graus de liberdade deste sistema. A energia de Gibbs pode ter vários mínimos compatíveis com as condições, o valor mais negativo representa o mínimo global e corresponde ao estado de equilíbrio, os outros são mínimos locais e correspondem a possíveis fases metaestáveis.

### 3.6 O crescimento anormal de grãos (recristalização secundária)

Há situações em que a microestrutura torna-se instável e alguns grãos podem crescer excessivamente, consumindo os grãos recristalizados menores. Este processo pode levar a um diâmetro de grão de vários milímetros ou mais é conhecido como o crescimento anormal de grãos. Devido à este crescimento descontínuo dos grãos selecionados ter semelhança à cinética de recristalização primária e algumas similaridades microestruturais, como mostra a Fig. 11, este fenômeno é conhecido como recristalização secundária. O crescimento anormal de grão é um importante método de produção de materiais com grãos grandes e contribui para o processamento de ligas de Fe-Si para aplicações elétricas. O crescimento anormal de grãos em altas temperaturas é um aspecto importante do controle do tamanho de grão em aços e outras ligas. Uma extensa revisão de crescimento anormal de grãos em uma grande variedade de materiais pode ser encontrada na literatura<sup>(34)</sup>

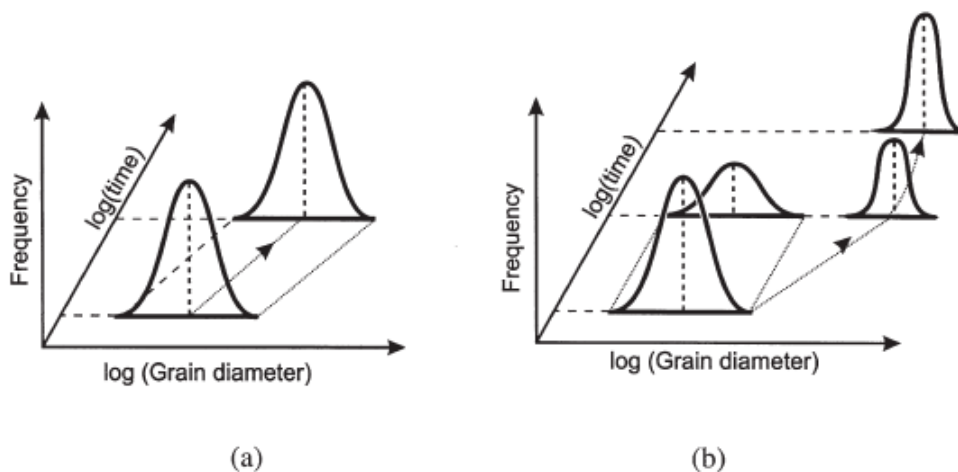


Fig. 10 Representação esquemática da mudança na distribuição do tamanho de grão durante (a) crescimento normal e (b) crescimento anormal dos grãos



Fig. 11 Crescimento anormal dos grãos em Al-1%Mg-1%Mn recozido em 600°C

### 3.6.1 O fenômeno da recristalização secundária

A força motriz para o crescimento anormal de grãos normalmente é a redução da energia do contorno de grão. No entanto, em materiais finos uma força adicional pode surgir a partir da dependência com a orientação da energia de superfície. O crescimento anormal de grão origina-se pelo crescimento preferencial de alguns grãos que têm alguma vantagem especial sobre o crescimento de seus vizinhos, e o progresso do crescimento anormal de grãos pode ser descrito em alguns casos<sup>(20)</sup> pela equação cinética  $JMAK$ <sup>(34)</sup>

Uma questão importante a considerar é se o crescimento anormal de grãos pode ocorrer ou não em um “conjunto de grãos ideais”, ou seja, onde não há impurezas e a energia de contorno é constante. A resposta a esta pergunta pode ser deduzida a partir da teoria de crescimento de grãos<sup>(38)</sup> baseada no modelo microestrutural de células<sup>(39)</sup> que podem ser grãos, subgrãos ou qualquer arranjo destes. Por aproximações para grãos idealmente geométricos<sup>(6)</sup>, pode-se obter condições para o crescimento anormal, porém essa condição teórica nunca é alcançada. Assim, um grão muito grande sempre vai crescer mais lentamente do que os grãos médios em relação ao conjunto de grãos, e acabará por se juntar a distribuição de tamanho normal. Portanto, o crescimento anormal de grãos não pode ocorrer em um “conjunto de grãos ideais”.



Simulações do crescimento anormal de grãos em Monte-Carlo produziram resultados semelhantes (40) aos teóricos. O crescimento anormal de grãos, portanto, só pode ocorrer quando o crescimento normal é inibido, a menos que o grão cresça anormalmente gozando de alguma outra vantagem do que o tamanho sobre seus vizinhos.

O processo de recristalização em materiais bifásicos é normalmente bastante complexo. As partículas de fases secundárias podem retardar ou acelerar o processo de recristalização, se comparado a um material de uma única fase, dependendo das condições. Por exemplo, a presença de precipitados pode afetar a intensidade e a homogeneidade durante a deformação a frio. Quando a liga é plasticamente deformada, as partículas não-cisalhantes causarão aumento da densidade de deslocações, aumentando assim a força motriz para recristalização subsequente, se comparado com um material de fase única. As regiões ao redor das partículas grandes podem também atuar como sítios de nucleação preferencial devido à deformação heterogênea (partículas estimulando nucleação) enquanto ao mesmo tempo, pequenas partículas ou as espaçadas, podem ancorar o contorno de grão limitando o efeito da sua mobilidade. Os elementos dissolvidos (átomos de soluto e aglomerados) podem também afetar a cinética de recristalização pela segregação de deslocações, contornos de subgrão e contornos de grão resultando na redução da mobilidade pelo ancoramento das partículas de fase secundária.

As circunstâncias tornam-se mais complexas com o a realização simultânea ou sequencial de processos de transformação como nucleação e crescimento, ou a transformação de precipitados para um estado mais estável e a recristalização. No caso de precipitados semicoerentes transformado para o estado incoerente, seguido por coalescimento, uma força motriz extra é fornecida no processo com a energia do sistema reduzindo ainda mais e isso promove a recristalização contínua<sup>(41)</sup>. Partículas grosseiras podem formar nas microbandas de cisalhamento considerando que precipitados metaestáveis podem formar e isso pode conduzir a uma evolução microestrutural<sup>(43-46)</sup>

### **3.6.2 O ancoramento de Zener**

A interação das partículas com o contorno de grãos ou subgrãos pode ser explicada pelo efeito de ancoramento de *Zener*<sup>(47)</sup> Quando o contorno de grão migra

para dentro do campo de uma partícula esférica incoerente de concentração  $N$  por unidade de volume, de raio médio  $r$  e cuja energia interfacial  $\gamma_s$  não é alterada pela passagem de um contorno de grão de alto ângulo, a redução na força motriz por unidade de volume também conhecida como força de ancoramento, é então dado por, Eq<sup>(24)</sup>:

$$P_z = \frac{3\gamma_s V_v}{4r} \quad (24)$$

A equação sugere que finos precipitados e grandes frações molares  $V_v$  (ou precipitados finos mais espaçados) são mais efetivos para ancoramento de contornos de grão ou subgrão. Em geral a força motriz para a recristalização (tipicamente  $10^7 Jm^{-3}$ ) é três ordens de grandeza maior que a força de ancoramento de Zener (tipicamente  $10^4 Jm^{-3}$  para frações volumétricas razoavelmente baixas e para poucas partículas coalescidas) Consequentemente, pequenas quantidades de tamanhos médios a grandes de precipitados nos contornos de grão podem não ter efeito termodinâmico significativo na recristalização. No entanto, se partículas pequenas no tamanho e grande em número terão efeito através do impacto sobre a mobilidade dos contornos de grão ou subgrão.

Análises do efeito do ancoramento por solutos ou por impurezas ao redor de um contorno movendo é mais complexo que o efeito pelas partículas, mas esse efeito de ancoramento existe e foi mostrado muitas vezes. Por exemplo, alguns trabalhos<sup>(48)(51)</sup> observaram o início de retardação da recristalização em alta concentração de átomos de soluto e isso foi seguido pela recristalização acelerada e posterior coalescimento. A Fig. 12 mostra o efeito dos átomos do soluto e a sua posterior precipitação e coalescimento na recristalização, ou seja, em alta temperatura de recozimento, a recristalização procede à precipitação enquanto em temperatura menores de recozimento há uma interação entre precipitação e recristalização, e o último é retardado e só acelera depois da precipitação e coalescimento das partículas.

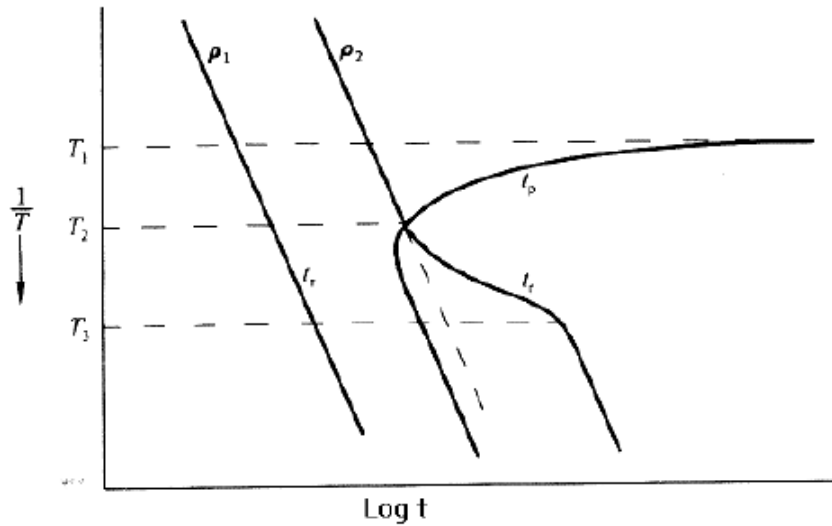


Fig. 12 Dependências do tempo do início da precipitação  $t_p$  e o do início da recristalização

A condição geral para a recristalização prosseguir é então, Eq (25):

$$P_d + P_c > P_z \quad (25)$$

onde  $P_d = \alpha g_M b^2 \Delta N_d$  ( $b$  é o vetor de *Burgers* e  $\Delta N_d$  é a diferença da densidade de deslocações do estado deformado e o estado recristalizado)  $P_c$  são forças motriz devido a deformação e a precipitação de fases podendo ser entendido para a Eq (4) para solução ideal

Em casos extremos do efeito de ancoramento de *Zener*, o processo de recristalização pode parar completamente, esse fenômeno é conhecido como recristalização aprisionada mostrado esquematicamente na Fig. 13 na faixa de temperatura entre  $T_2$  e  $T_3$  para o caso de densidade de deslocações  $\rho_2$ . Além disso, este efeito pode ser manifestado por um grande desvio da linearidade do termo de *Avrami* exponencial  $n$  como mostrado Fig. 13

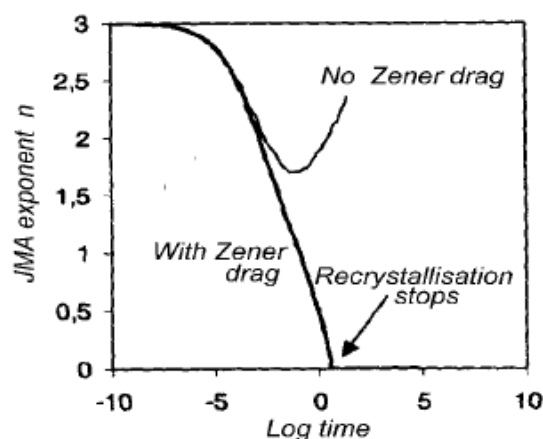


Fig. 13 O efeito do ancoramento de Zener no processo de recristalização para partículas de óxidos em Tálcio

### 3.7 Precipitação de fases secundárias em aços

#### 3.7.1 O nitreto de alumínio

O nitreto de alumínio (AlN) cristaliza-se na estrutura hexagonal compacta (*wurtzite hcp*), tem densidade de cerca de  $3,262\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  <sup>(52)</sup>. Seus parâmetros de rede são  $a = 0,311\text{nm}$  e  $c = 0,4975\text{nm}$  <sup>(53)</sup>, assim a razão  $a/c$  é cerca de 1,599. Provavelmente devido à alta barreira de nucleação de rede da fase *hcp*-AlN, foi relatado que o AlN nucleia-se primeiro como uma fase metaestável coerente cúbica de corpo centrado (fcc) e depois transforma-se em uma estrutura *hcp* estável e incoerente <sup>(54)(55)</sup>. Alguns autores observaram nitretos na forma de (Al,X)N onde X pode ser metais ou semimetais <sup>(56)</sup>. Entretanto, o mecanismo pelo qual essas fases metaestáveis se transformam em *hcp*-AlN estável não está claramente identificada.

Os precipitados de AlN são encontrados de diferentes formas dependendo das condições de tratamento termomecânico e composição química, podendo ser desde partículas aciculares até partículas irregulares grosseiras e achatadas <sup>(57)</sup>.

As expressões clássicas para o produto solubilidade do AlN na fase  $\gamma$ -Fe do aço silício de baixo carbono pode ser expressa por Eq. (26) <sup>(64)</sup> ,:

$$\log(\%Al\%N) = \frac{-7400}{T} + 1,95 \quad (26)$$

e para a fase  $\alpha$ -Fe<sup>(65)</sup>, Eq. (27):

$$\log(\%Al\%N) = \frac{-8296}{T} + 1,69 \quad (27)$$

O diagrama precipitação tempo temperatura (PPT) para o AlN Fig. 14 mostra a temperatura em que a precipitação ocorre de forma mais rápida (e o tempo necessário para início desta precipitação) é cerca de 14s em 1100 °C. Para um resfriamento contínuo cerca de 2 °C/s de um material reaquecido a 1300 °C a precipitação começaria em 1160 °C <sup>(68)</sup>

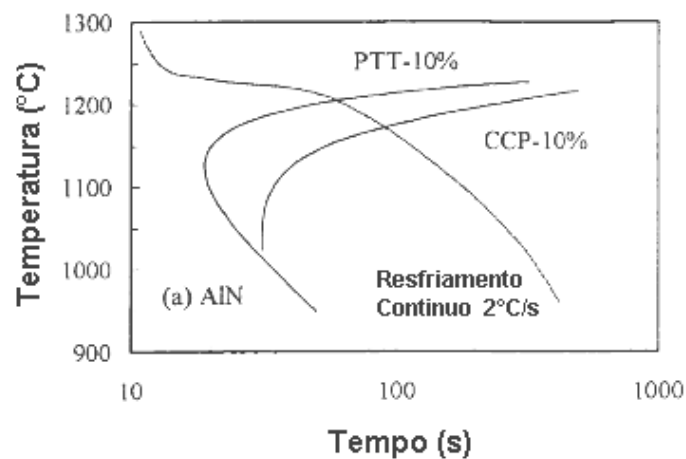


Fig. 14 Curvas de precipitação-tempo-temperatura e resfriamento contínuo para o AlN para o Fe-Si 3%

### 3.7.2 Relações cristalográficas do AlN com matriz e MnS

Experiências com difração de elétrons em aços de baixo carbono relevaram que cristais de *hcp*-AlN e a matriz austenítica ( $\gamma$ -Fe) desenvolvem entre si as seguintes relações cristalográficas<sup>(69)</sup>:



$$(0001)_{AlN} (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma Fe}$$

$$(2\bar{1}\bar{1}0)_{AlN} (110)_{\gamma Fe}$$

Para um cristal de AlN (tipo NaCl) a relação com uma matriz  $\alpha$ -Fe (ferrítica) é do tipo<sup>(55,(70))</sup>:

$$(001)_{AlN} (100)_{\alpha Fe}$$

$$[110]_{AlN} [001]_{\alpha Fe}$$

Foram observados ainda relações *hcp*-AlN com a matriz  $\alpha$ -Fe<sup>(55)</sup>

$$(03\bar{3}4)_{AlN} (110)_{\alpha Fe}$$

$$[2\bar{1}\bar{1}0]_{AlN} [2\bar{2}\bar{3}]_{\alpha Fe}$$

As relações de um cristal *hcp*-AlN e *fcc*-MnS encontradas foram<sup>(71)</sup>:

$$(0001)_{AlN} (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{MnS}$$

$$[10\bar{1}0]_{AlN} [121]_{MnS}$$

$$[2\bar{1}\bar{1}0]_{AlN} [110]_{\gamma Fe}$$

Pode-se notar que as relações desenvolvidas do *hcp*-AlN com *fcc*-MnS são as mesmas do *hcp*-AlN com  $\alpha$ -Fe

### 3.7.3 O sulfeto de manganês e cobre

Enxofre pode estar presente em aços na forma de átomos de soluto ou como sulfeto. Em geral, os sulfetos em aços abrangem uma ou mais fases, como FeS, MnS, CuS, Cu<sub>2</sub>S, CaS, podem haver ainda uma extensiva lista de outros elementos presentes como sulfetos<sup>(58)</sup>, no entanto a fase MnS é a mais encontrada em diversos aços. O MnS (alabandite) tem uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (*fcc*) com um parâmetro de rede de 0,522 nm<sup>(59)</sup>, dependendo da razão Mn/S e da taxa de resfriamento do aço podem ser encontradas quantidades variadas de FeS. Desta forma, a difusão pode então ocorrer durante o reaquecimento subsequente de modo a produzir MnS praticamente isento de ferro.

A morfologia do MnS dependendo da concentração de enxofre e oxigênio na liga pode ser globular, dendrítico, angular ou mesmo como inclusões multifásicas<sup>(60)</sup>. Em geral, o grau de desoxidação contribui para aumentar a mudança morfológica de globular para o tipo angular<sup>(61)(62)</sup>. A deformação a quente pode alterar a morfologia para o tipo agulha ou mesmo tipo achatado afetando adversamente as propriedades mecânicas. Geralmente, cálcio e elementos terras raras e mesmo cério pode ser adicionado para controlar o formato dos sulfetos.

Os sulfetos de cobre podem aparecer combinados com óxidos de silício hexagonal, bastonetes cúbicos, formato de concha ou como nanopartículas esféricas<sup>(63,76)</sup>.

As discrepâncias das diversas expressões para o produto solubilidade de MnS em aços silício podem ser atribuída a diferente composição química dos aços e diferentes métodos e técnicas experimentais empregadas nas análises. Classicamente as equações foram feitas para a fase  $\alpha$ -Fe e são Eq. (28)<sup>(66)</sup>, Eq. (29)

(67), Eq. (30)<sup>(68)</sup>, Eq. (31)<sup>(72)</sup> e Eq. (32)<sup>(73)</sup>:

$$\log(\%Mn\%S) = -\frac{5560}{T} + 0,72 \quad (28)$$

$$\log(\%Mn\%S) = -\frac{14000}{T} + 6,3 \quad (29)$$

$$\log(\%Mn\%S) = -\frac{14855}{T} + 6,82 \quad (30)$$

$$\log(\%Mn\%S) = -\frac{10590}{T} + 4,092 \quad (31)$$

$$\log(\%Mn\%S) = -\frac{9800}{T} + 3,74 \quad (32)$$

A fase mais provável de sulfetos de cobre em aços é digenita ( $Cu_{2-x}S$ ) não estequiométrica<sup>(74)</sup>, com  $x = 0 - 0,25$ , devido a grande quantidade de lacunas na rede<sup>(75)</sup>. Assim, o parâmetro de rede dessas fases é 0,5735 nm para  $Cu_2S$  e 0,556 nm para  $Cu_{1,8}S$ . Porém, as informações encontradas na literatura acerca da precipitação de sulfeto de cobre em aços são escassas e inconsistentes. De acordo a única experiência de solubilidade de Cu em aço<sup>(64)</sup> a temperatura de dissolução  $Cu_2S$  é 1250 °C. Baseada na mesma informação, foi proposto<sup>(75)</sup> um valor de 1196 °C para a dissolução, também foi notado que a estabilidade termodinâmica de  $Cu_2S$  é maior que o MnS para temperaturas inferiores a 1100°C. Entretanto, de acordo com o diagrama de fases binário Cu-S o ponto congruente de fusão é 1130 °C.

A expressão para o produto solubilidade de  $Cu_2S$  para aço silício de grão orientado<sup>(77)</sup> pode ser expressa por Eq(33)<sup>(64)</sup>:

$$\log(\%Cu^2\%S) = -\frac{44971}{T} + 26,31 \quad (33)$$

Dependendo da taxa de resfriamento, razão Mn/S e teor de Cu no aço o enxofre pode estar como átomo de soluto ou na forma de sulfetos. A Fig 15 mostra um diagrama PTT de sulfetos de manganês e cobre para um aço de baixo carbono



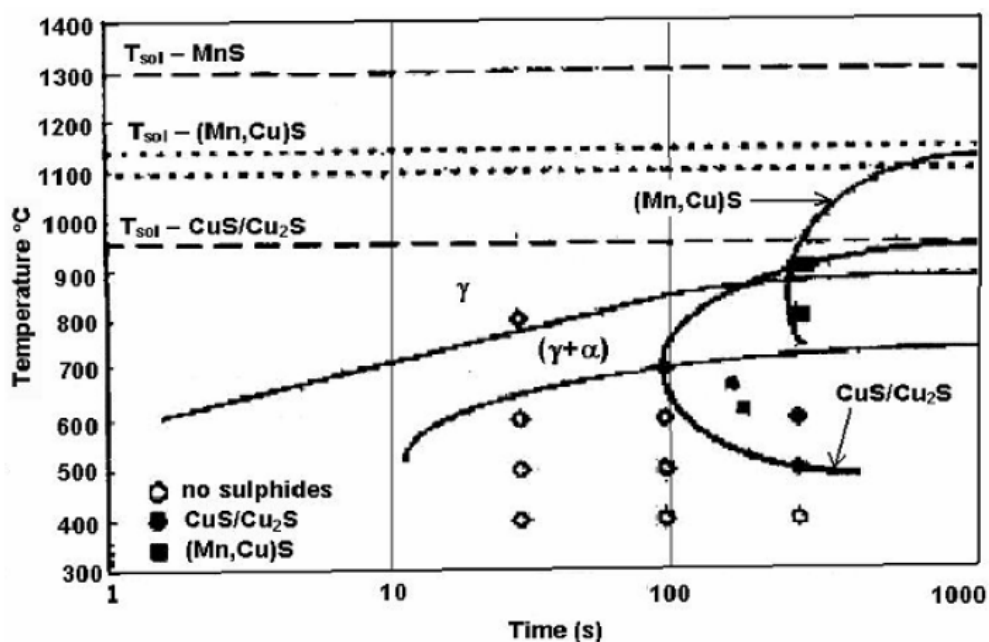


Fig. 15 Diagrama precipitação tempo temperatura de sulfetos para um aço de baixo carbono

No trabalho<sup>(78)</sup> não foram detectados precipitados puramente MnS, mas foi estabelecido que a temperatura de solubilização do (Mn,Cu)S está entre 1100 1150 °C e para o CuS/Cu<sub>2</sub>S é 950 °C

Trabalhos aplicando termodinâmica computacional consideram que a precipitação da fase Cu<sub>2</sub>S é instável em aços de baixo carbono<sup>(80)</sup>, segundo os autores essa fase pode precipitar nas etapas do processo onde o estado de equilíbrio termodinâmico não é alcançado. Além disso, o acúmulo de átomos de Cu na interface MnS/matriz devido ao decréscimo da solubilidade do Cu no MnS com a diminuição da temperatura, e a força motriz positiva para formação de Cu<sub>2</sub>S em regiões onde outros sulfetos não formam devido a alguma razão cinética, juntamente com a baixa barreira energética de nucleação na fase α-Fe devido ao bom ajuste das redes poderiam ser prováveis motivos para a formação desta fase instável. A precipitação incompleta de MnS é proposto como fator decisivo para a distribuição de finos precipitados de Cu<sub>2</sub>S em conjunto com o seu mecanismo de endurecimento.

### 3.7.4 Relações cristalográficas do sulfeto de cobre com matriz

É relativamente comum encontrar cobre associado ao MnS devido ao uso de sucatas na fabricação do aço. Foi sugerido que fase CuS (covelita) com parâmetros de rede  $a = 0,379$  nm e  $c = 1,633$  nm apareceria ao redor das partículas de MnS devido ao baixo desajuste cristalino, cerca de 6%, entre o CuS e uma matriz  $\alpha$ -Fe<sup>(79)</sup>. As relações cristalográficas encontradas foram

$$(0001)_{CuS} (110)_{\alpha Fe}$$

$$[2\bar{1}\bar{1}0]_{CuS} [\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha Fe}$$

Em outros trabalhos<sup>(76)</sup> foram também identificados arcos de (Cu,Fe)S ao redor de MnS. Finas partículas de Cu<sub>2</sub>S. A relação cristalográfica entre este precipitado e a matriz  $\alpha$ -Fe é do tipo cubo-cubo:

$$(001)_{Cu_2S} (001)_{\alpha Fe}$$

$$[001]_{Cu_2S} [110]_{\alpha Fe}$$

## 3.8 Métodos de detecção de precipitação

As abordagens existentes para detectar a precipitação são baseadas nas técnicas clássicas: microscopia eletrônica, extração química ou eletroquímica e análise das propriedades mecânicas

**Microscopia eletrônica** – Amplamente utilizada para investigar partículas de fases secundárias devido à alta sensibilidade de detecção além da capacidade de fornecer informações cristalográficas. Quando esta técnica é usada são empregadas amostras de folha fina ou de extração de réplica em carbono. Para examinar pequenos precipitados, a sensibilidade do método de folha fina é maior que o método de réplica. No entanto, o método da réplica tem se mostrado adequado para medir o tamanho

médio e distribuição de muitos precipitados. Em contraste com o método de folha fina, a réplica é mais fácil de executar, além de mais preciso quando o tamanho médio da partícula é comparável ou maior do que a espessura do filme de carbono.

**Extração química ou eletroquímica** – A etapa chave deste método envolve a extração de precipitados da amostra por técnicas químicas ou eletroquímicas, seguido por um meio de medição destes precipitados, como espectrofotometria, difração de raio X ou microscopia eletrônica. Este método pode fornecer alguns parâmetros úteis relativos à precipitação, como a fração em massa, composição química e em alguns casos específicos o tamanho médio e estrutura das partículas de fase secundária.

**Análises mecânicas** - Medidas diretas da cinética de precipitação em alta temperatura são possíveis através da análise das propriedades mecânicas. Estas experiências podem ser realizadas diretamente na temperatura que a precipitação ocorre, favorecendo a investigação do comportamento da precipitação de fases instáveis em temperatura ambiente. Há vários tipos de técnicas mecânicas para monitorar a precipitação. Por exemplo, tensão-relaxação<sup>(81)</sup>, teste de compressão sob resfriamento contínuo<sup>(82)(83)</sup> e fluência<sup>(84)</sup>.

## 4. Metodologia experimental

Neste estudo foi empregado: o software de termodinâmica computacional Thermo-Calc com a base de dados TCFE6; um forno de indução Inductotherm TSS com 7,5kW de potência, um microscópio óptico Leica DMRM com um software Leco para análise metalográfica quantitativa; um espectrômetro de emissão óptica por plasma indutivo acoplado (ICPOES) PerkinElmer Optma 5300DV; um microscópio eletrônico de varredura (SEM) Phillips XL 30 de 30kV e um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) Jeol 2100 de 200kV

### 4.1 Cálculos termodinâmicos computacionais

O *Thermo-Calc for Windows* versão 5.0 com a base de dados TCFE6 (*TCS Steels/Fe-Alloys database 6.2*) para obter algumas previsões acerca das transformações de fases que ocorrem no equilíbrio do aço elétrico de grão orientado de alta permeabilidade (HGO) cuja composição química simplificada adotada para os cálculos foi: C =  $7,0 \cdot 10^{-4}$ , Si =  $3,1 \cdot 10^{-2}$ , Cu =  $1,0 \cdot 10^{-3}$ , Mn =  $6,0 \cdot 10^{-4}$ , S =  $2,0 \cdot 10^{-4}$ , Al =  $2,0 \cdot 10^{-4}$ , e N =  $8,0 \cdot 10^{-5}$ . Todos esses teores estão em fração em massa.

### 4.2 Material utilizado

A liga emprega neste estudo é um aço elétrico de grão orientado de alta permeabilidade (HGO) produzido na ArcelorMittal Inox Brasil, cuja composição química resumida é mostrado na Fig. 16 (a). Amostras laminada a quente deste material foram encapsuladas em tubo de quartzo sob vácuo Fig. 16 (b), com objetivo de assegurar variações mínimas na composição química durante os tratamentos térmicos em alta temperatura

Elemento	% em massa
C	0,075
Si	3,13
Cu	0,11
Mn	0,061
S	0,0228
sol-Al	0,022
N	0,0086



(a)

(b)

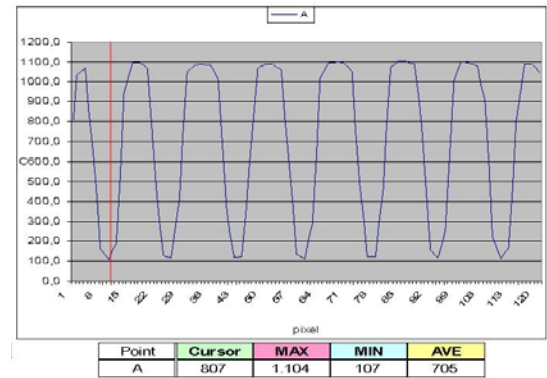
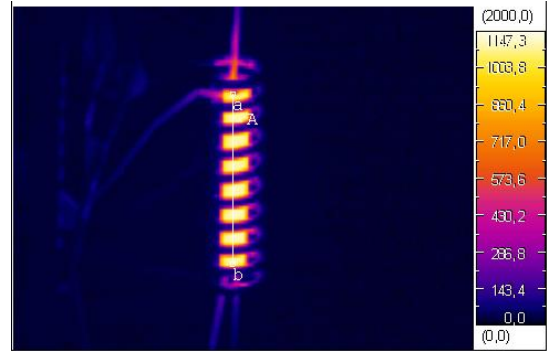
Fig. 16 (a) Composição química da sétima corrida do aço utilizado no trabalho e (b) exemplar de uma amostra encapsulada em tubo de quartzo sob vácuo.

### 4.3 Tratamentos térmicos

Os recozimentos das amostras encapsuladas foram realizados em um forno de indução da Fig. 17 (a). Neste experimento amostras foram submetidas a um duplo recozimento seguido de resfriamento rápido Fig. 18 (a). Para tal, após o segundo recozimento (R2) o tubo era quebrado e a amostra era imersa em água fria (aproximadamente 1 °C), Fig. 17 (a). O primeiro recozimento (R1) foi realizado a 1350 °C durante 20 minutos e teve o objetivo de minimizar a herança dos tratamentos anteriores. O segundo (R2) foi realizado em diferentes temperaturas (1300, 1200, 1100, 1000, 900 e 800°C) durante 120 minutos visou a precipitação das partículas de fase secundárias presentes neste material.

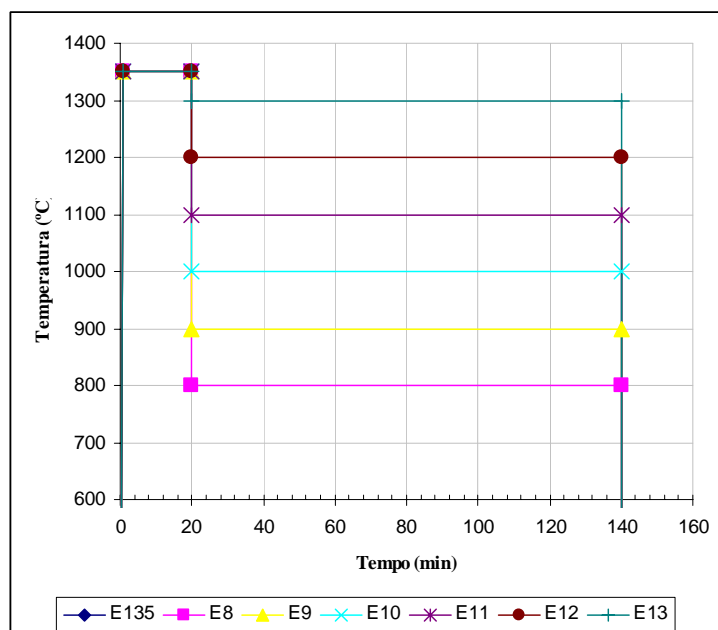


(a)



(b)

Fig. 17 (a) Recozimento da amostra no forno de indução e (b) imagem infravermelho do perfil térmico da amostra durante o recozimento.



(a)

Amostra	R1 (°C)	R2 (°C)
E135	1350	-
E13		1300
E12		1200
E11		1100
E10		1000
E9		900
E8		800

(b)

Fig. 18 (a) Ciclo térmico esquemático do duplo recozimento realizado no forno de indução para cada uma das amostras identificadas na Fig 16 (b)

#### 4.4 Análise da microestrutura

Amostras do material recozido foram embutidas em baquelite, lixadas na sequência de grana 220, 320 e 600 mesh, e o polidas usando lubrificante a base de álcool etílico e abrasivo de diamante na sequência de polidores 9, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . As amostras foram então submetidas a um ataque químico com uma solução de 2% nital e 4% picral durante cerca de 5 a 7 segundos. Para quantificação de fases ferrita e austenita no microscópio óptico mencionado anteriormente.

#### 4.5 Réplicas em carbono

Para extração dos precipitados em réplicas de carbono amostras embutidas, lixadas e polidas conforme descrito foram submetidas a ataque químico foi feito em

nital 10% durante cerca de 15 segundos para expor a maior quantidade de precipitados, uma fita adesiva foi colada cercado as extremidades da amostra e foi depositada uma fina camada de carbono de aproximadamente 20 nm sobre a amostra em uma evaporadora a vácuo. Depois disso fez-se uma malha de cortes de cerca de 2 x 2 mm com um bisturi cirúrgico na amostra. O filme foi despreendido por meio de ataque eletrolítico realizado com corrente constante 0,5A em eletrólito composto de 40mL de trietanolamina, 10g de tetrametilamoniocloreto, 0,02g de hidróxido de lítio em 1 L de metanol. As amostras foram então imersas em metanol, onde os filmes de carbono se despreendem, com uma pinça e grade de Ni passa-se o maior número desses filmes dispersos para um recipiente contendo água destinada, onde o filme de carbono se desenrola, e de onde é novamente coletado em grade de Ni para observação no microscópio eletrônico. A Fig. 19 ilustra o procedimento desta preparação.

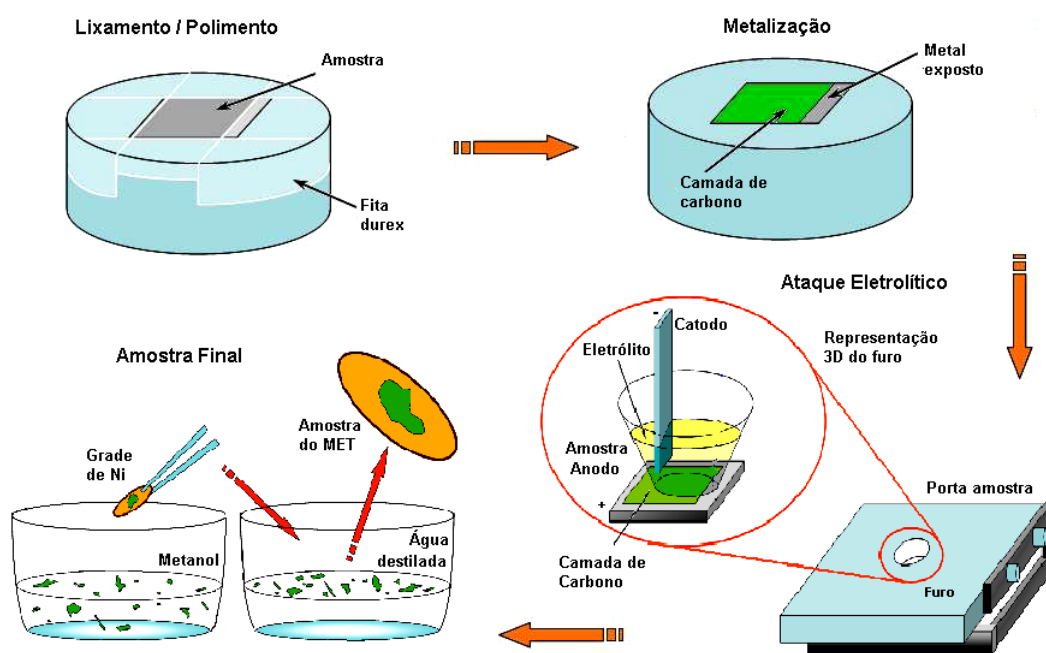


Fig. 19 Desenho esquemático da preparação de réplica em carbono

#### 4.6 Extração de precipitados e análise via ICPOES

Para avaliar a extensão da precipitação para as várias temperaturas mencionadas anteriormente foram analisados os teores de Al, Mn e Cu como precipitados. Para tal os



precipitados foram extraídos por dissolução eletrolítica ou química da matriz. Para extração dos sulfetos foi utilizado dissolução eletrolítica em solução de trietanolamina dissolvido em metanol e a corrente é mantida constante em 0,4A durante as 3h da extração.

Para extração dos nitretos foi utilizado iodo dissolvido em metanol em 60 °C. As montagens experimentais são mostradas nas Fig. 20 e Fig. 21

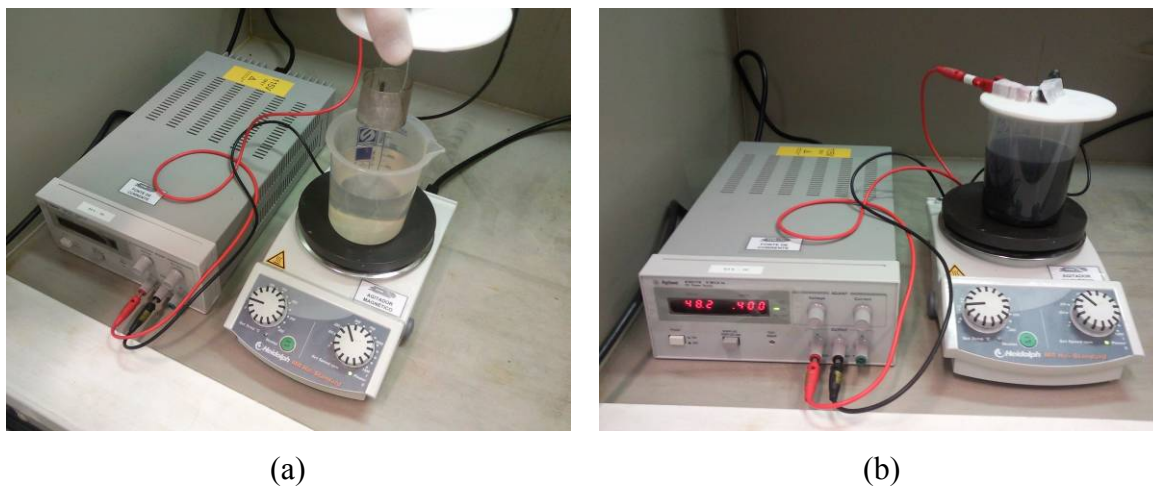


Fig. 20 (a) Detalhes da montagem experimental para extração eletroquímica de sulfetos antes de iniciar a extração e (b) nos estágios finais.



Fig. 21 Detalhes da montagem experimental para extração de nitretos

Após as extrações, ambas as soluções são filtradas através de uma membrana de teflon de 0,2 mm. A seguir esta membrana é submetida a um banho ultrasônico em solução de ácido clorídrico (HCl) Fig. 22



Fig. 22 (a) Detalhes da filtração a vácuo através da membrana de teflon e (b) banho ultrasônico da membrana filtradora em HCl.

Esta solução é filtrada em papel filtro, depois se adiciona de ácido nítrico quente arrastando os particulados com água quente. Por fim, faz-se novamente uma filtração armazenando as soluções uma em cada balão, conforme a Fig. 23. Foram feitas três dissoluções de sulfetos e nitretos e análises no ICPOES para cada valor de temperatura do segundo recozimento (R2).



Fig. 23 Filtragem final com papel filtro e armazenamento em balão da solução que reagiu com HCl e HNO<sub>3</sub> Resultados

## 5.1 Resultado das simulações do Thermo-Calc™

Resultados da fração em massa das fases em equilíbrio (BPW(\*)) em função da temperatura em °C (TEMPERATURE\_CELSIUS) estão representadas na Fig. 24 onde ALN pode ser entendido como a fase AlN, BCC\_A2 a fase ferrita, FCC\_A1#1 a fase austenita, MNS a fase MnS, LIQUID a fase líquida e finalmente CEMENTITE a fase cementita.

THERMO-CALC  
 DATABASE:TCFE6  
 P=1.01325E5, N=1, W(C)=7E-4, W(SI)=3.1E-2, W(AL)=2E-4, W(N)=8E-5, W(CU)=1E-3,  
 W(MN)=6E-4, W(S)=2E-4;

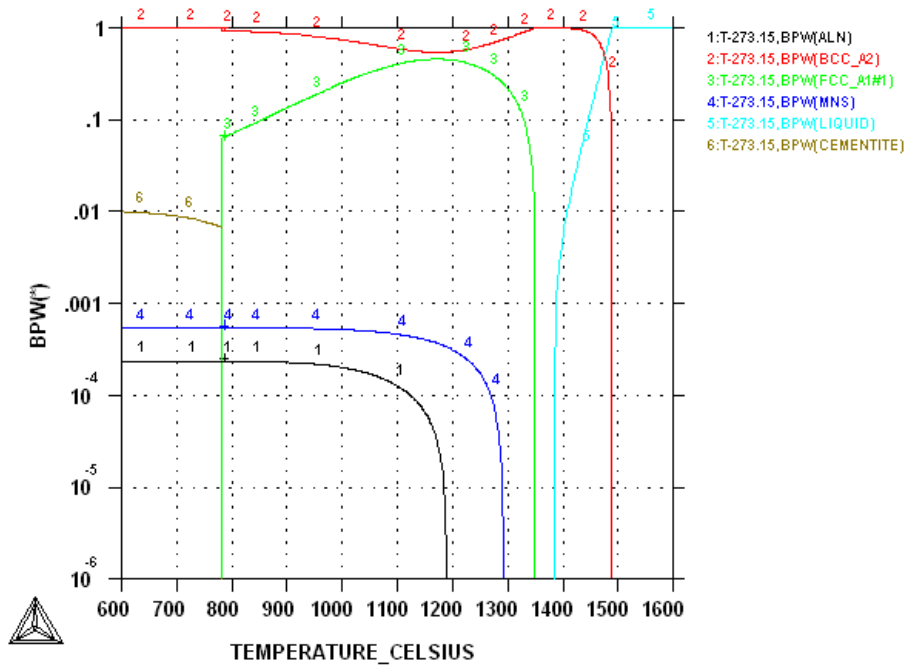


Fig. 24 Fração em massa, BPW(\*) das fases em equilíbrio em função da temperatura em °C

A isopleta do carbono deste material é representada pelas Fig. 25 e Fig. 26

THERMO-CALC  
 DATABASE:TCFE6  
 P=1.01325E5, N=1, W(SI)=3.1E-2, W(AL)=2E-4, W(N)=8E-5, W(CU)=1E-3, W(MN)=6E-4, W(S)=2E-4;

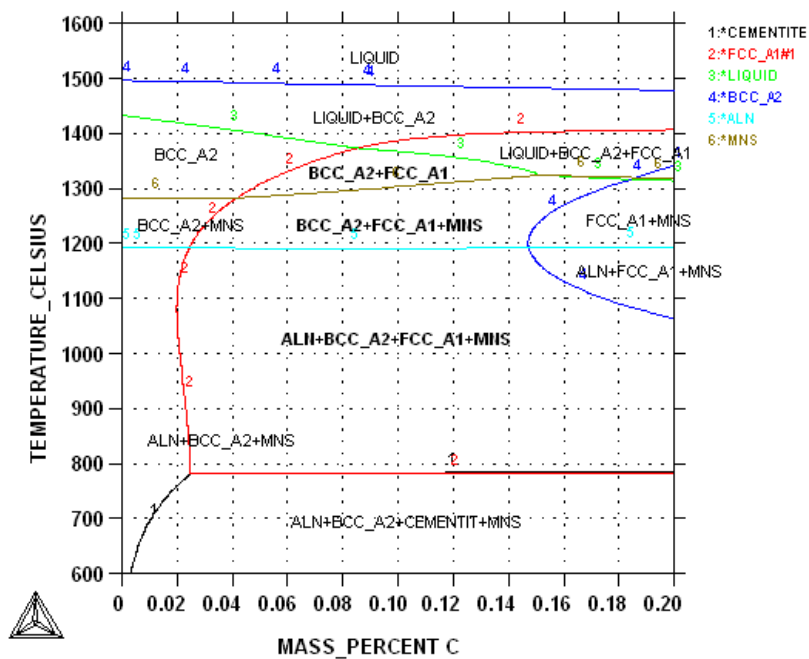


Fig. 25 Isopleta do carbono para temperaturas entre 600 a 1600 °C

THERMO-CALC  
 DATABASE:TCFE6  
 P=1.01325E5, N=1, W(SI)=3.1E-2, W(AL)=2E-4, W(N)=8E-5, W(CU)=1E-3, W(MN)=6E-4, W(S)=2E-4;

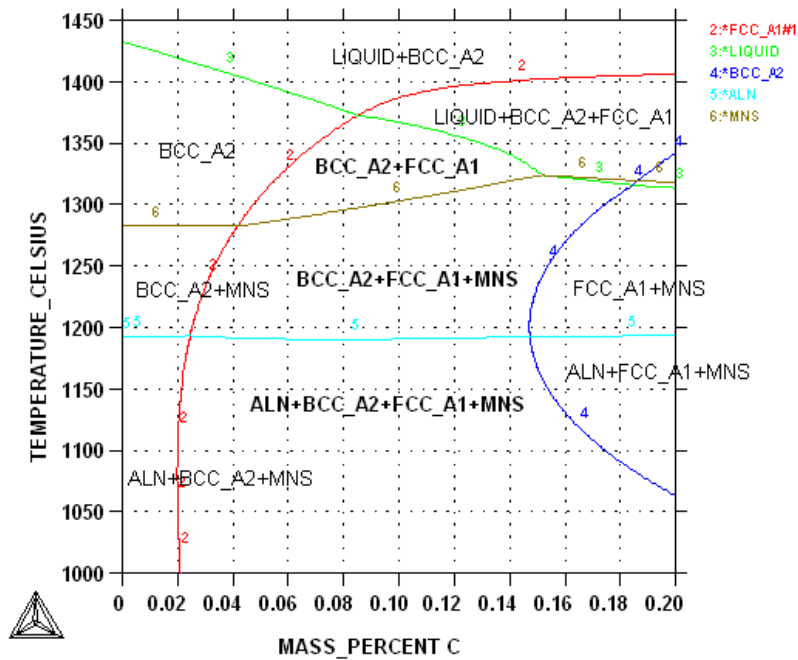


Fig. 26 Isopleta do carbono para temperaturas entre 1000 a 1450 °C

As Fig. 27, 28 e 29 mostram a partição dos elementos Al, Mn e Cu respectivamente em função da temperatura. A notação  $W(*,X)$  representa a fração em massa do elemento X em todas as fases existentes no equilíbrio

THERMO-CALC  
 DATABASE:TCFE6  
 P=1.01325E5, N=1, W(C)=7E-4, W(SI)=3.1E-2, W(AL)=2E-4, W(N)=8E-5, W(CU)=1E-3,  
 W(MN)=6E-4, W(S)=2E-4;

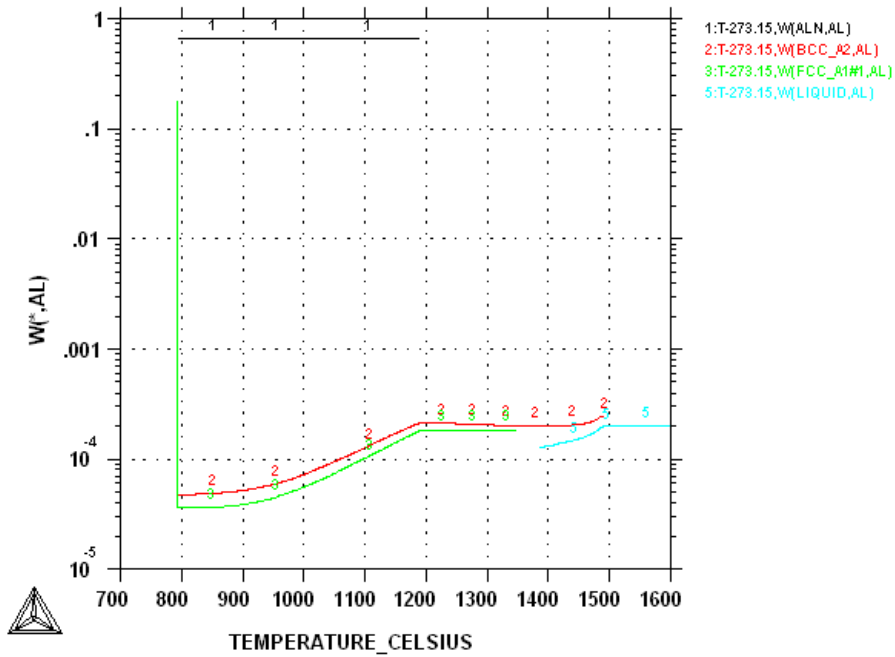


Fig. 27 Partição do Al em fração mássica, nas fases em equilíbrio em função da temperatura

THERMO-CALC  
 DATABASE:TCFE6  
 P=1.01325E5, N=1, W(C)=7E-4, W(SI)=3.1E-2, W(AL)=2E-4, W(N)=8E-5, W(CU)=1E-3,  
 W(MN)=6E-4, W(S)=2E-4;

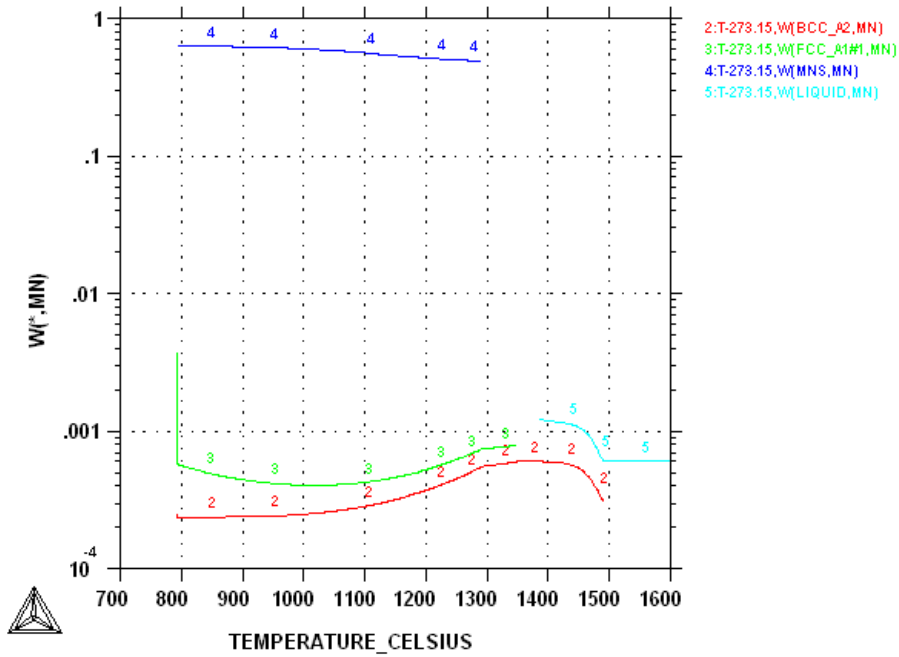
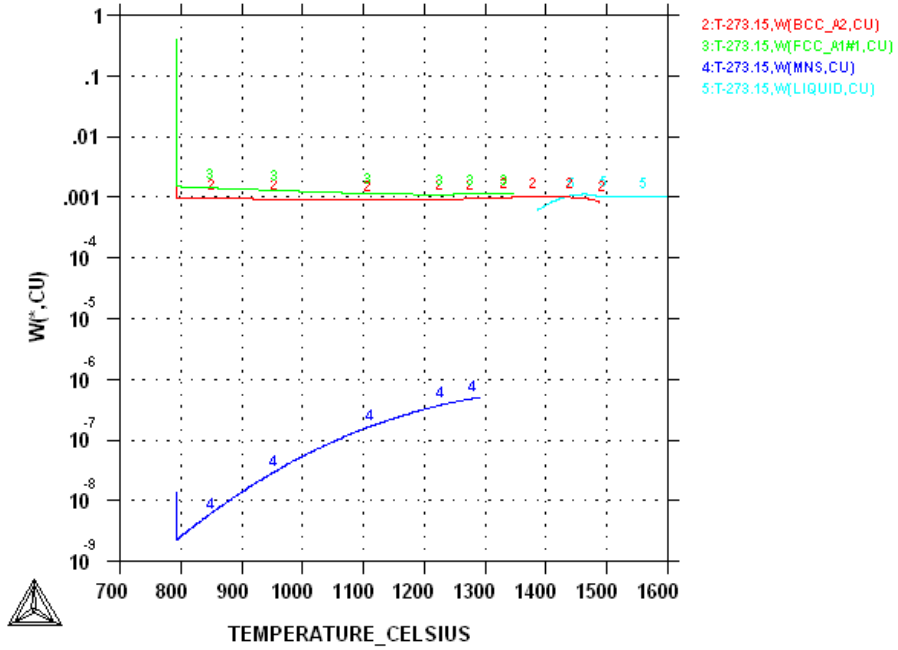


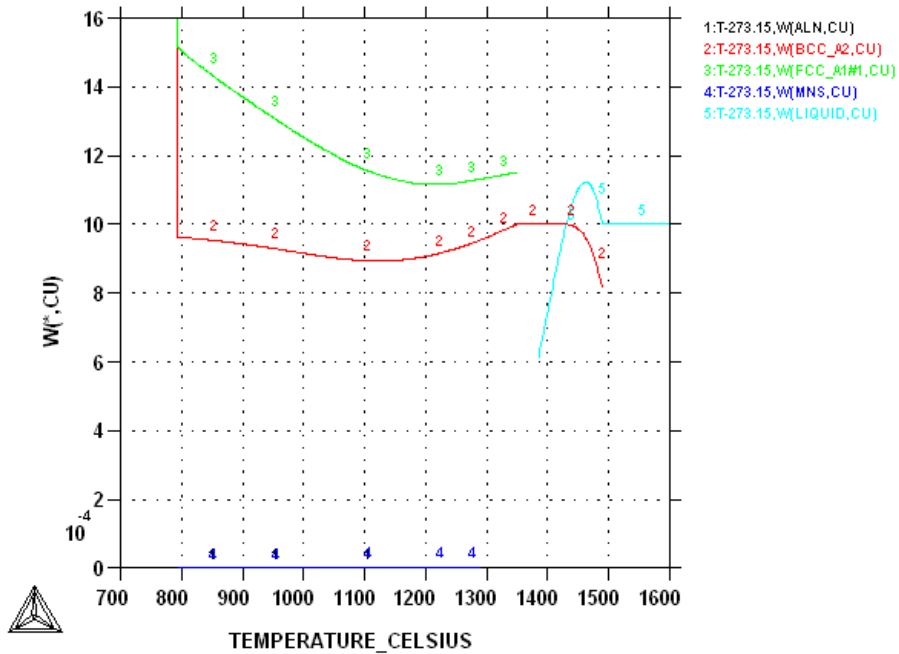
Fig. 28 Partição do Mn em fração mássica, nas fases em equilíbrio em função da temperatura

THERMO-CALC  
 DATABASE:TCFE6  
 P=1.01325E5, N=1, W(C)=7E-4, W(SI)=3.1E-2, W(AL)=2E-4, W(N)=8E-5, W(CU)=1E-3,  
 W(MN)=6E-4, W(S)=2E-4;



(a)

THERMO-CALC  
 DATABASE:TCFE6  
 P=1.01325E5, N=1, W(C)=7E-4, W(SI)=3.1E-2, W(AL)=2E-4, W(N)=8E-5, W(CU)=1E-3,  
 W(MN)=6E-4, W(S)=2E-4;



(b)

Fig. 29 Partição do Cu em fração mássica, nas fases em equilíbrio em função da temperatura (a) destacando o Cu junto à fase MNS e (b) às fases ferrita e austenita

## 5.2 Resultados da metalografia por microscopia óptica

As Fig 30 a Fig. 36 mostram micrografias ópticas das amostras tratadas em diferentes temperaturas. A fase escura é resultante da transformação da austenita no resfriamento rápido.

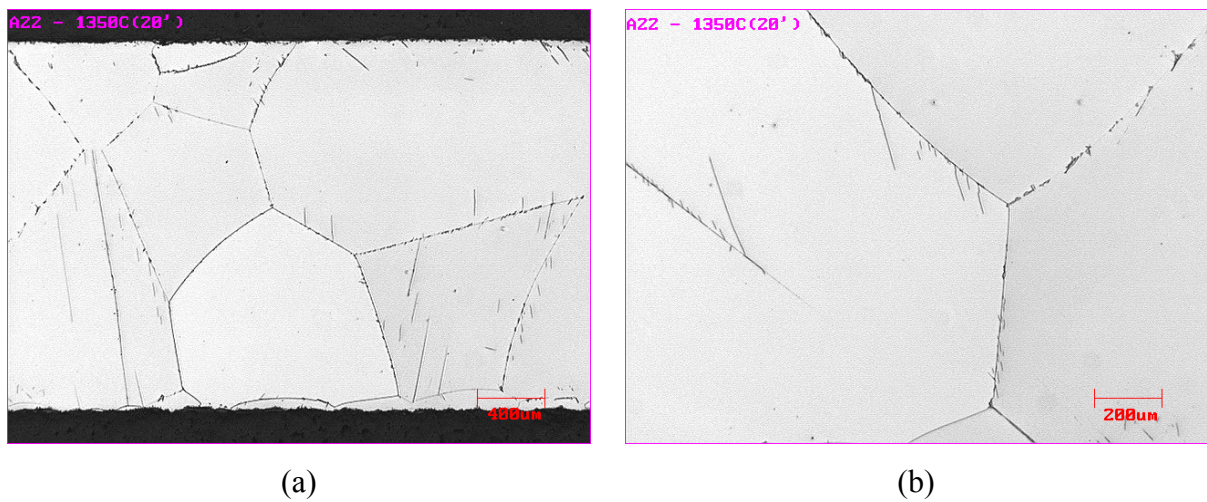
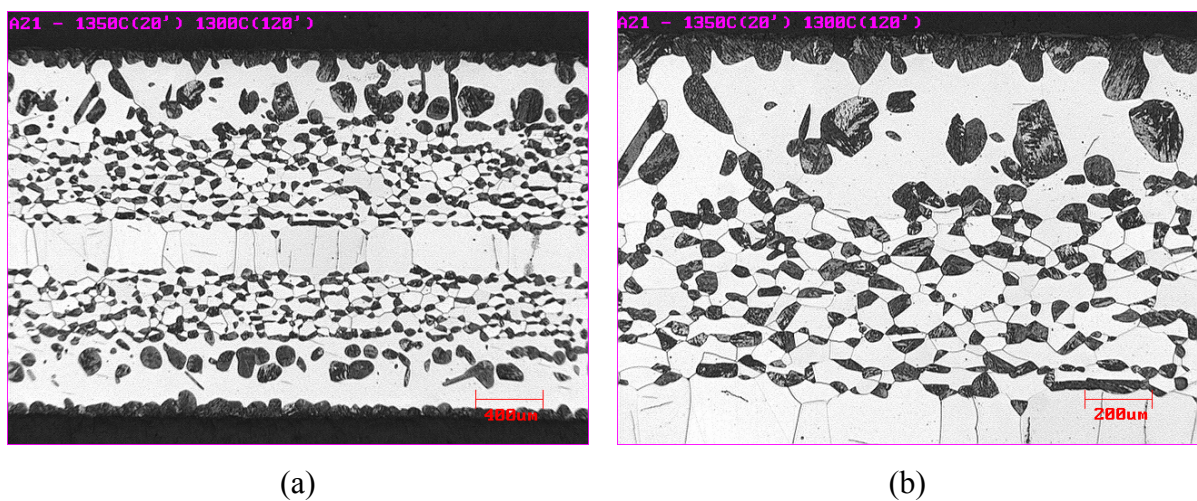
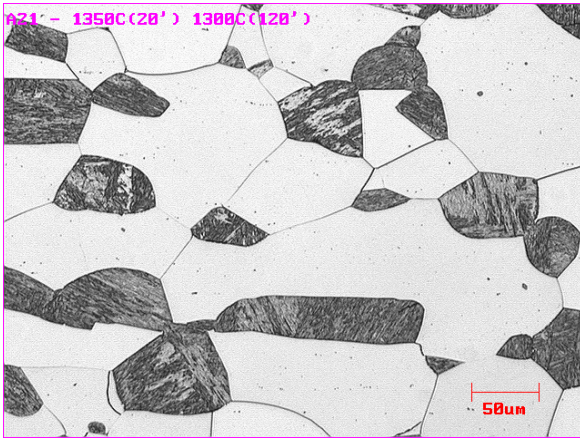


Fig. 30 Micrografias da amostra E135 recozida em 1350 °C durante 20 minutos com aumento de (a) 25X e (b) 50X



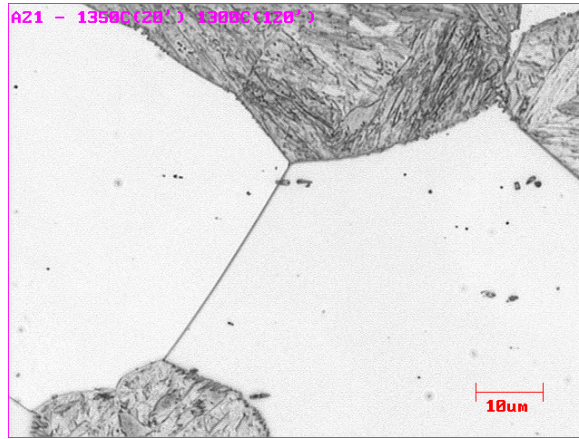




(c)

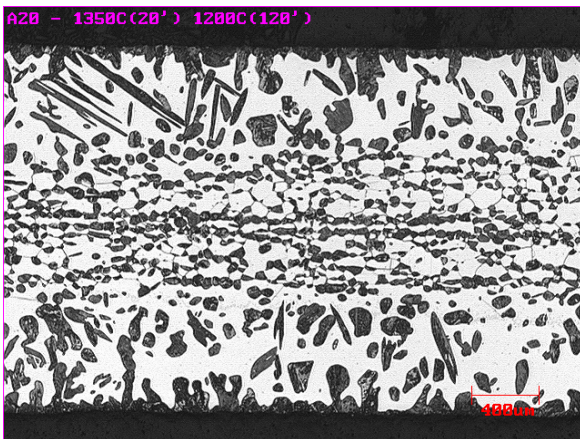


(d)

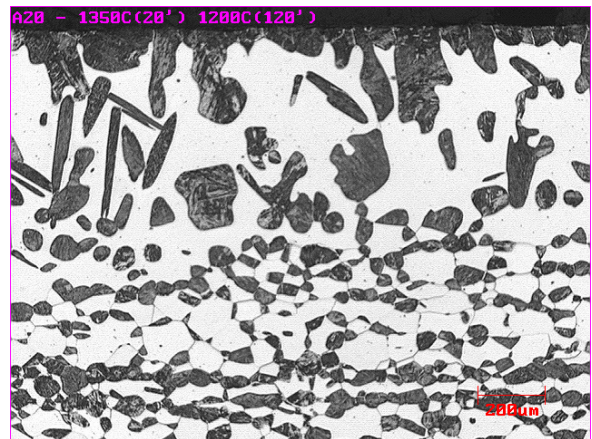


(e)

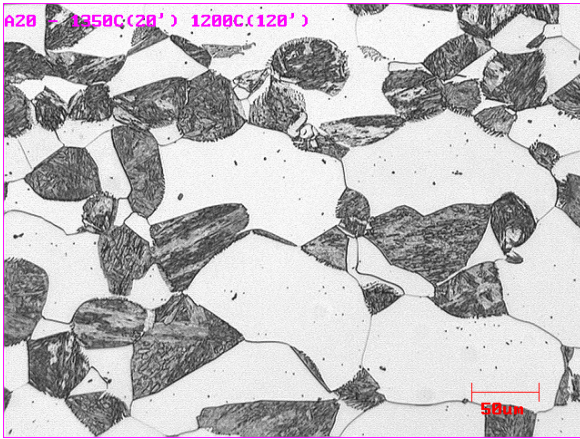
Fig. 31 Micrografias da amostra E13 recozida em 1350 °C durante 20 minutos e em 1300 °C por 120 minutos com aumento de (a) 25X (b) 50X (c) 200X (d) 500X e (e) 1000X



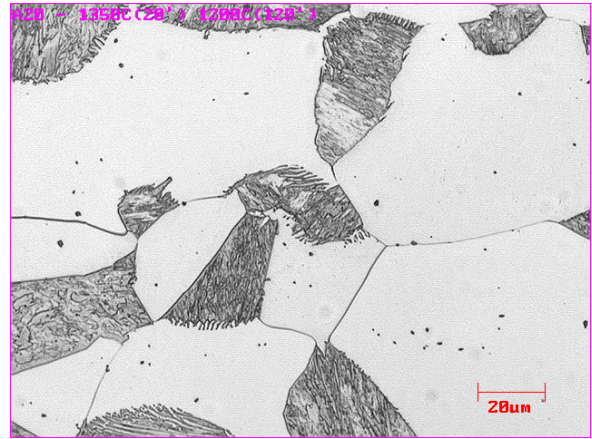
(a)



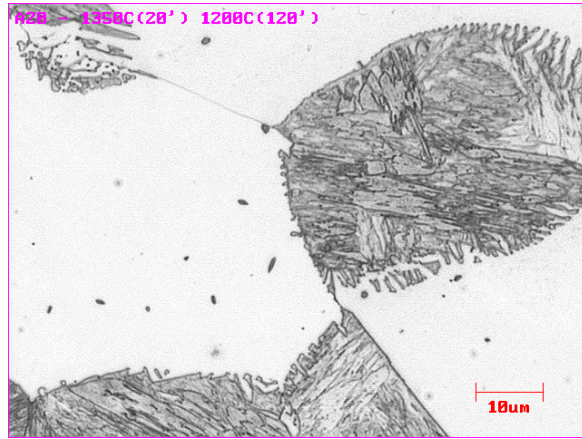
(b)



(c)

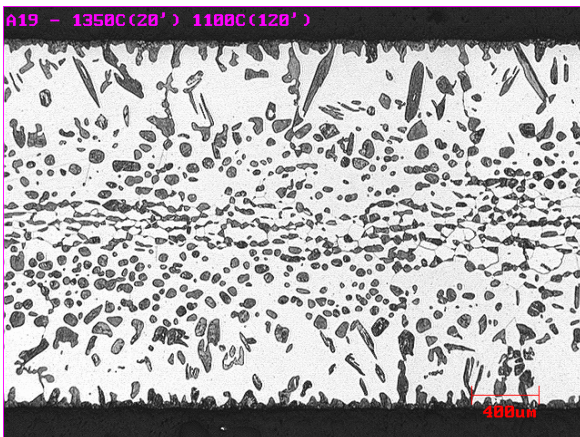


(d)

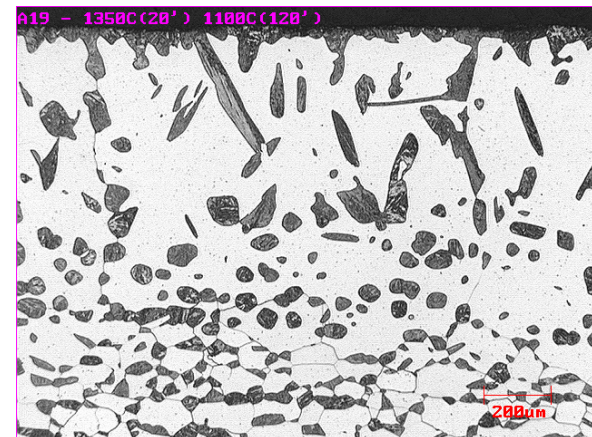


(e)

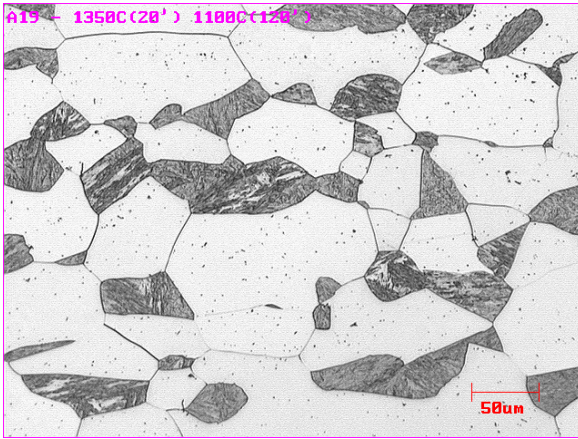
Fig. 32 Micrografias da amostra E12 recozida em 1350 °C durante 20 minutos e em 1200 °C por 120 minutos com aumento de (a) 25X (b) 50X (c) 200X (d) 500X e (e) 1000X



(a)



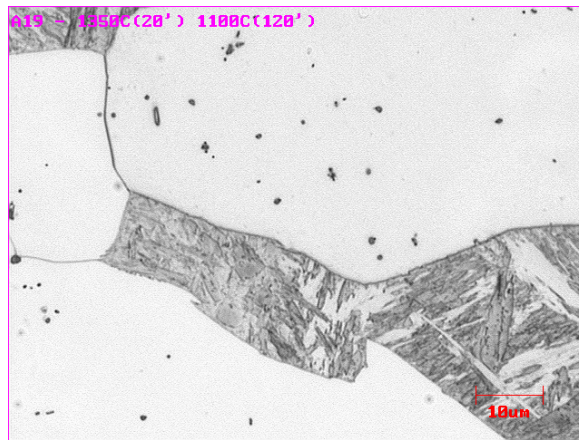
(b)



(c)

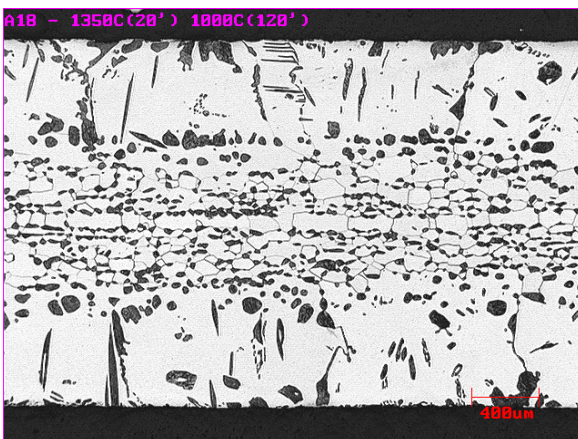


(d)

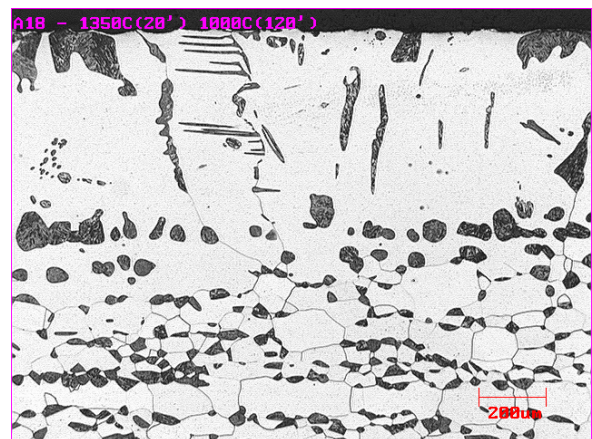


(e)

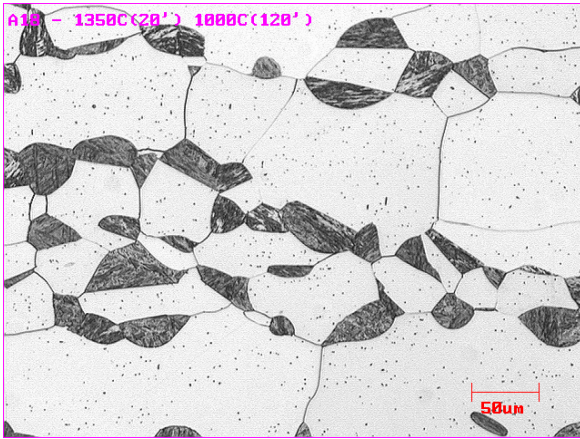
Fig. 33 Micrografias da amostra E11 recozida em 1350 °C durante 20 minutos e 1100 °C por 120 com aumento de (a) 25X (b) 50X (c) 200X (d) 500X e (e) 1000X



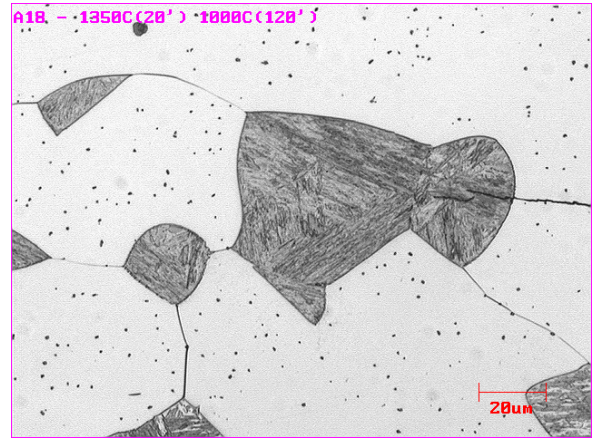
(a)



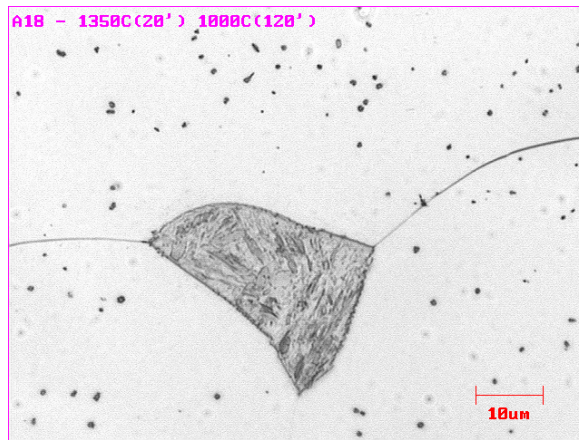
(b)



(c)

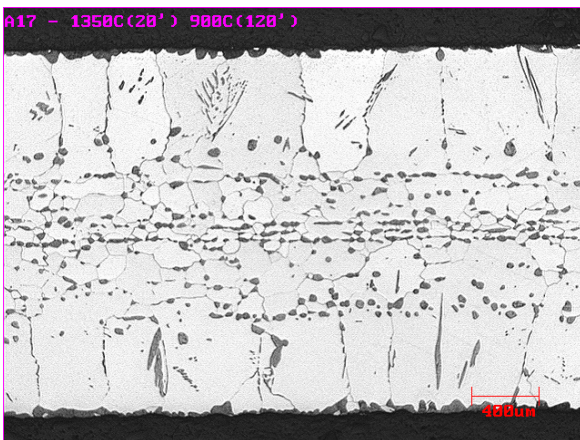


(d)

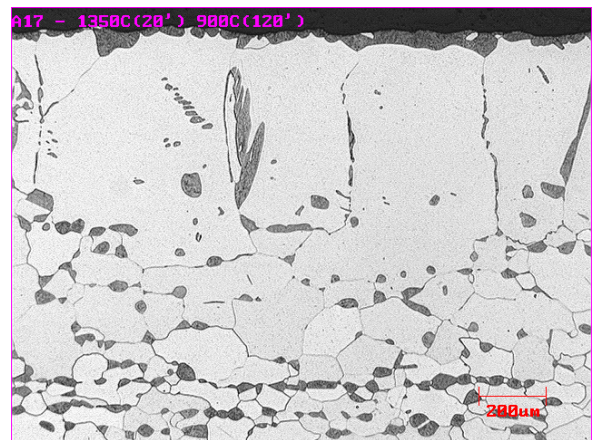


(e)

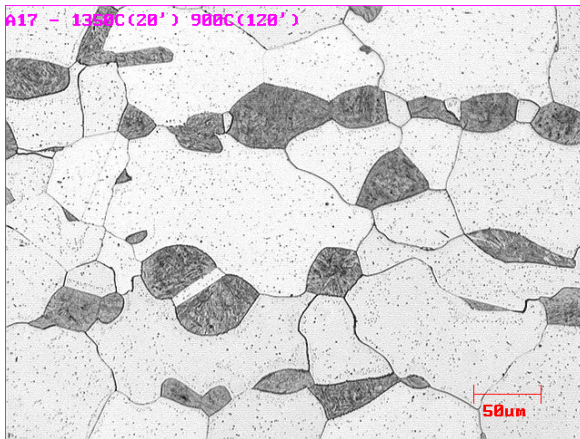
Fig. 34 Micrografias da amostra E10 em diferentes aumentos recozida em 1350 °C durante 20 minutos e em seguida em 1000 °C por 120 minutos com aumento de (a) 25X (b) 50X (c) 200X (d) 500X e (e) 1000X



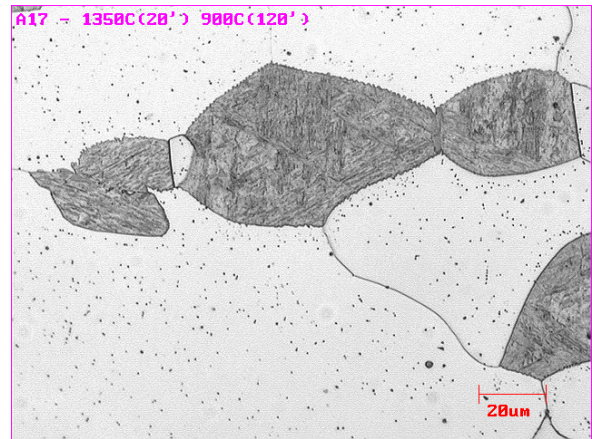
(a)



(b)



(c)

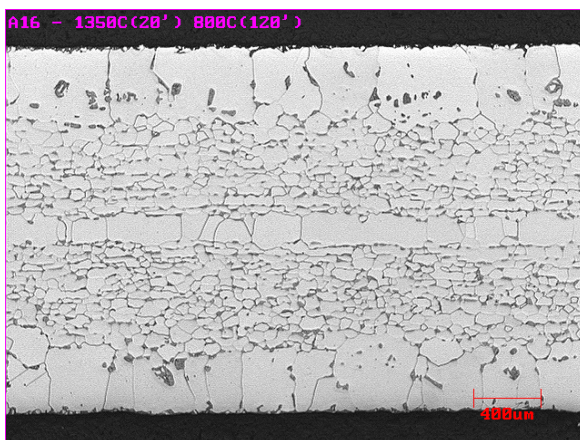


(d)

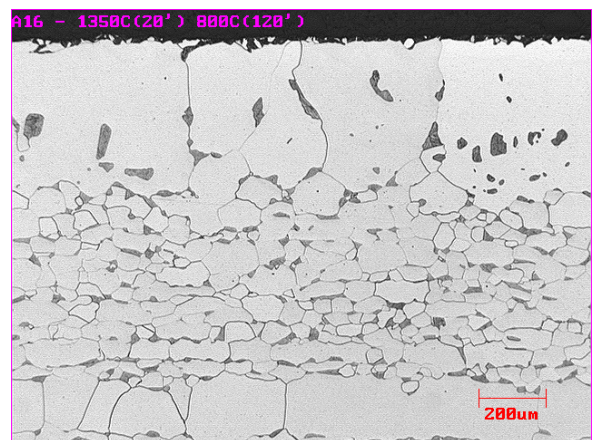


(e)

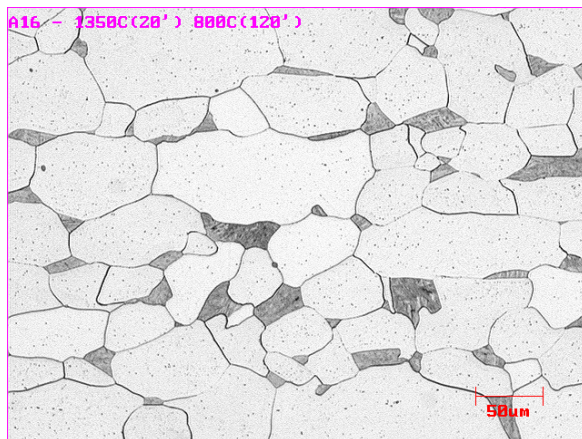
Fig. 35 Micrografias da amostra E9 em diferentes aumentos recozida em 1350°C durante 20 minutos e em seguida em 900°C por 120 minutos com aumento de (a) 25X (b) 50X (c) 200X (d) 500X e (e) 1000X



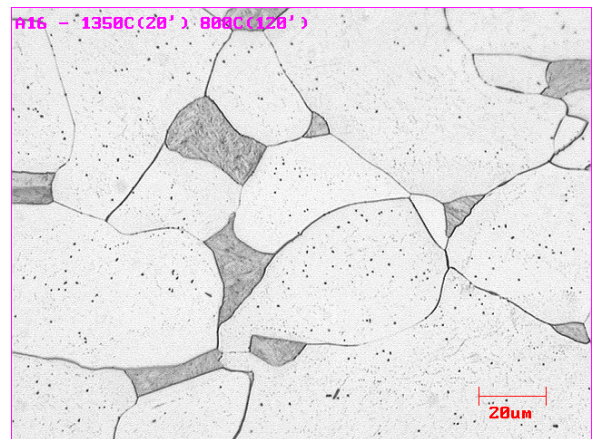
(a)



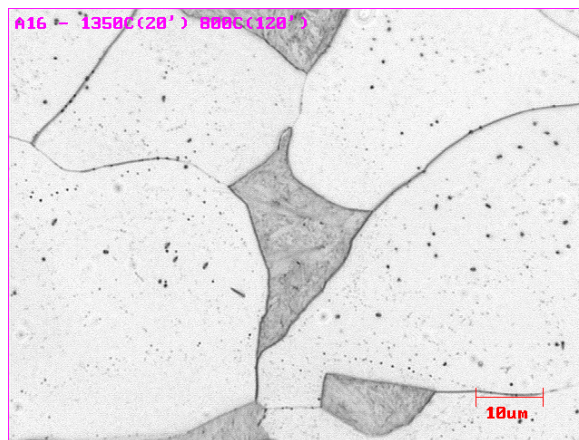
(b)



(c)



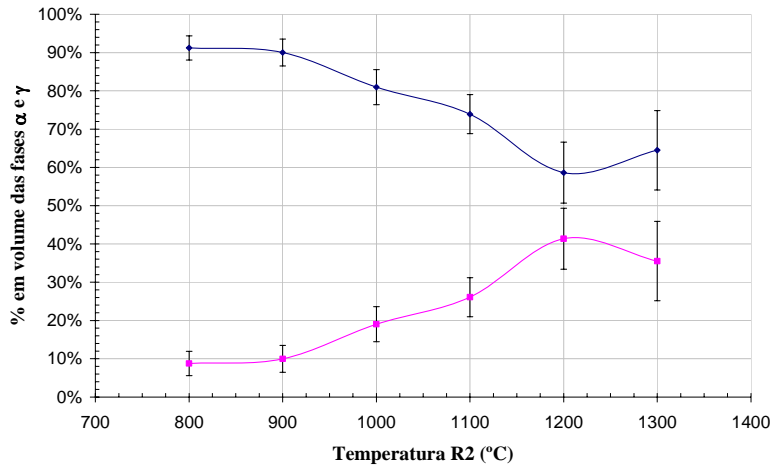
(d)



(e)

Fig. 36 Micrografias da amostra E8 em diferentes aumentos recozida em 1350°C durante 20 minutos e em seguida em 800 °C por 120 minutos com aumento de (a) 25X (b) 50X (c) 200X (d) 500X e (e) 1000X

A fração volumétrica de austenita foi estimada a partir da fração em área medida no software analisador de imagem. Os resultados quantitativos das análise das Fig. 30 a Fig. 36 são sintetizados na Fig. 37



R2 (°C)	α	γ
800	91,2%	8,8%
900	90,0%	10,0%
1000	81,0%	19,0%
1100	73,9%	26,1%
1200	58,6%	41,4%
1300	64,5%	35,5%

(a)

(b)

Fig. 37 Resultados na análise quantitativa das fases ferrita e austenita das Fig. 30 a Fig. 36 em função da temperatura do segundo recozimento (R2) no formato (a) gráfico e (b) tabela.

A comparação entre os resultados calculados pelo Thermo-Calc e a análise quantitativa das fases ferrita e austenita é mostrado na Fig. 38. A linha representa os valores calculados pelo Thermo-Calc e os pontos são referentes à análise metalográfica quantitativa por microscopia óptica.

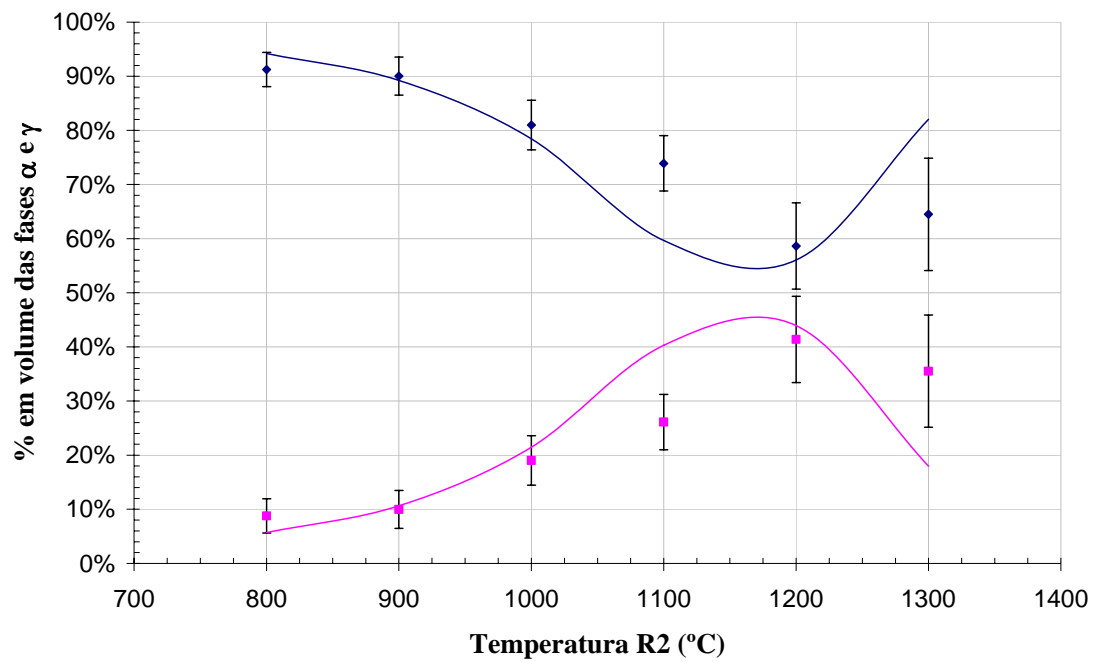


Fig. 38 Comparação entre os resultados da porcentagem das fases ferrita e austenita calculado via Thermo-calc e da análise metalográfica quantitativa por microscopia óptica em função da temperatura do segundo recozimento (R2)

### 5.3 Resultados da análise por espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivo acoplado (ICPOES)

Os resultados do teor em massa do alumínio como nitreto, do manganês e do cobre como sulfetos, em função da temperatura do segundo recozimento (R2) são mostrados nas Fig. 39 a Fig. 40 respectivamente.



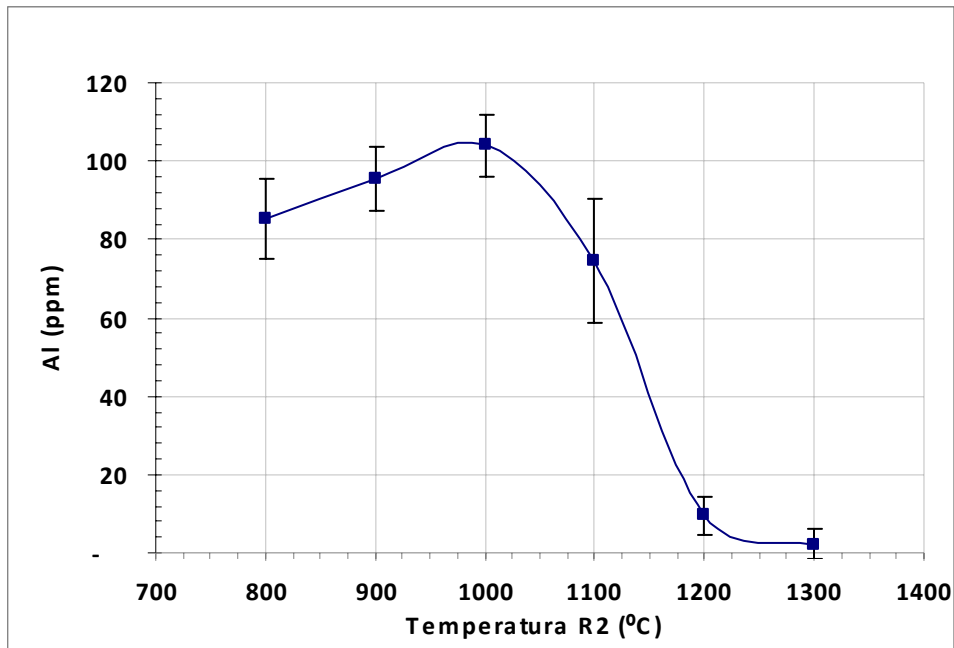


Fig. 39 Teor em massa de alumínio como nitreto em função da temperatura de recozimento R2

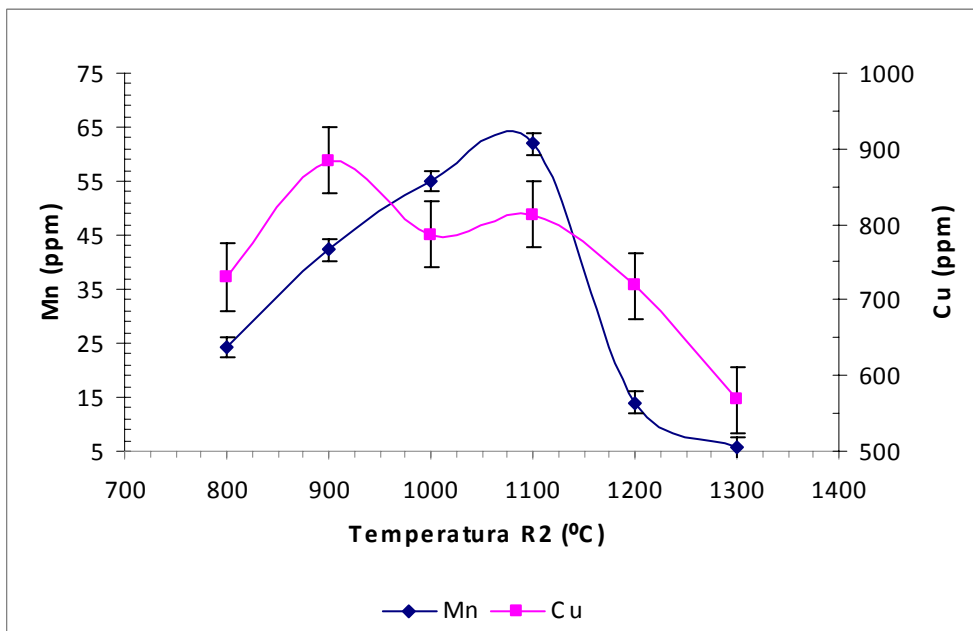


Fig. 40 Teor em massa de manganês e cobre como sulfetos em função da temperatura de recozimento R2

Assumindo-se que o Mn esteja sob a forma de MnS e o Cu como Cu<sub>2</sub>S, pode-se estimar o teor em massa de S como precipitado, como é mostrado na Fig. 41

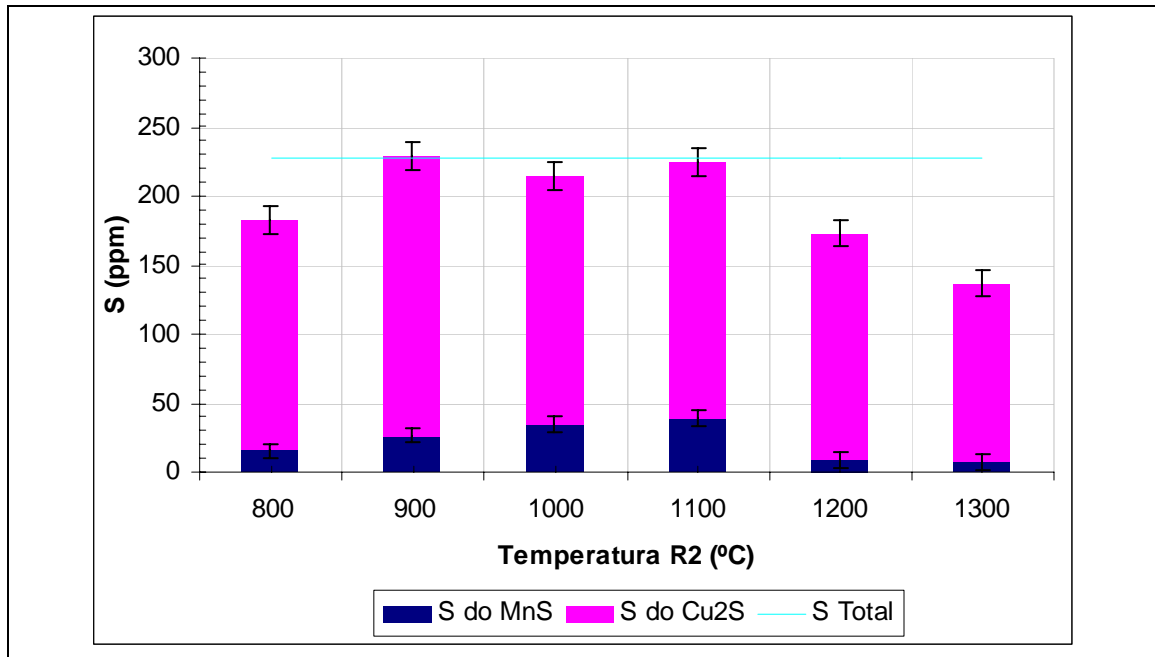


Fig. 41 Comparação entre a soma do enxofre equivalente das fases MnS e Cu<sub>2</sub>S com o enxofre total do aço em função da temperatura do segundo recozimento (R2)

A comparação entre os resultados calculados via Thermo-Calc e as análises realizadas no ICPOES são mostrados nas Fig. 42 e Fig. 43. As linhas representam valores calculados no Thermo-Calc e os pontos são os resultados da análise no ICPOES para ambas as figuras.

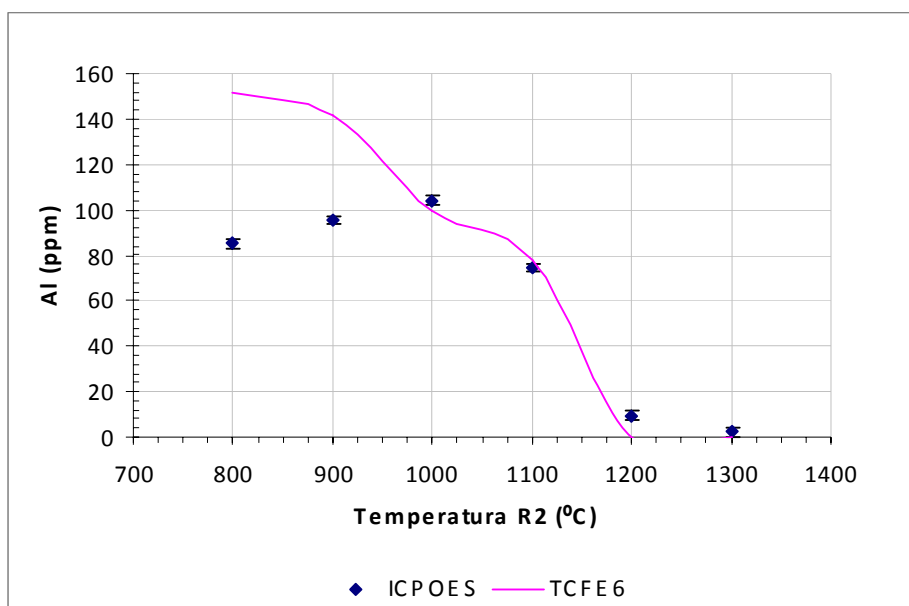


Fig. 42 Comparação do teor em massa de Al como nitreto em função da temperatura de recozimento R2. Os valores calculados via Thermo-Calc são representados pela linha contínua e os valores medidos via ICPOES são os pontos.

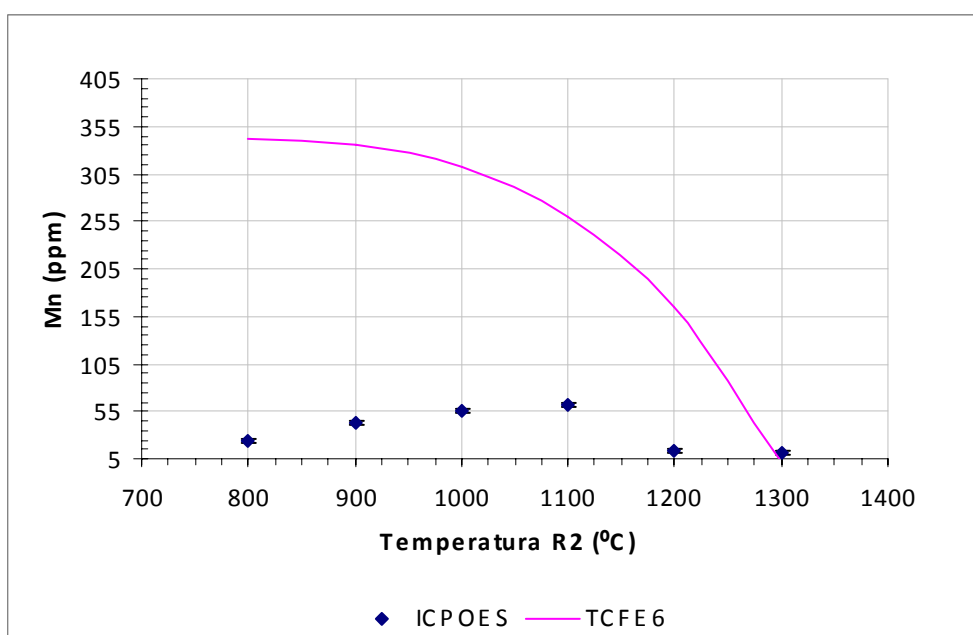
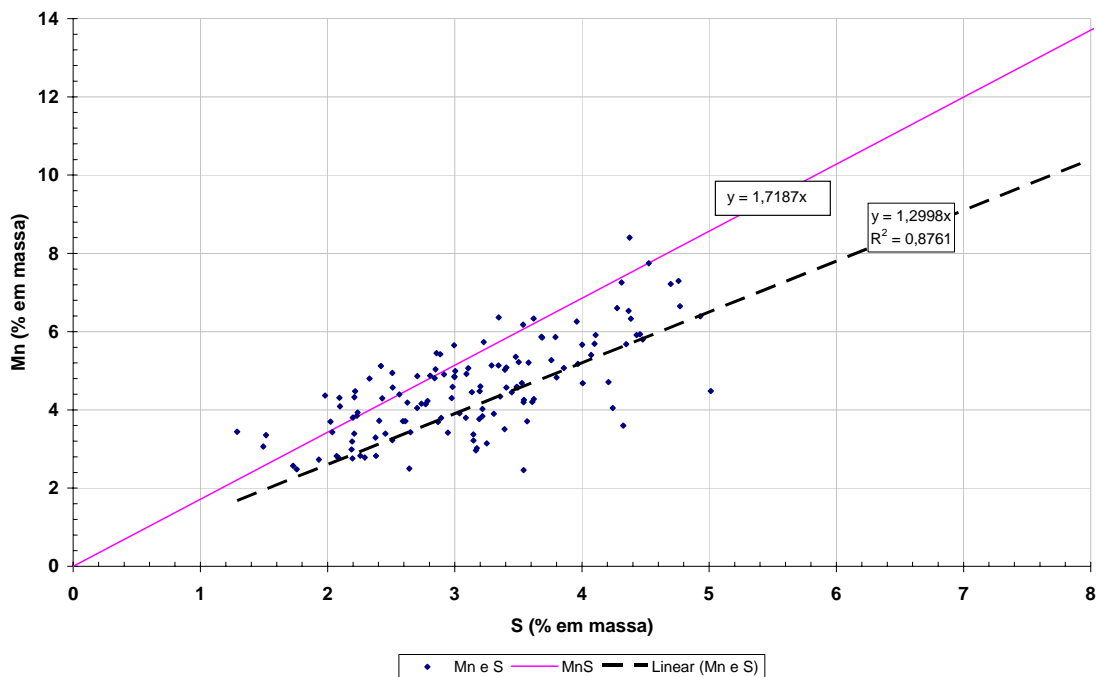


Fig. 43 Comparação do teor em massa de Mn como sulfeto em função da temperatura de recozimento R2. Os valores calculados via Thermo-Calc são representados pela linha contínua e os valores medidos via ICPOES são os pontos.

## 5.4 Resultados da análise por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

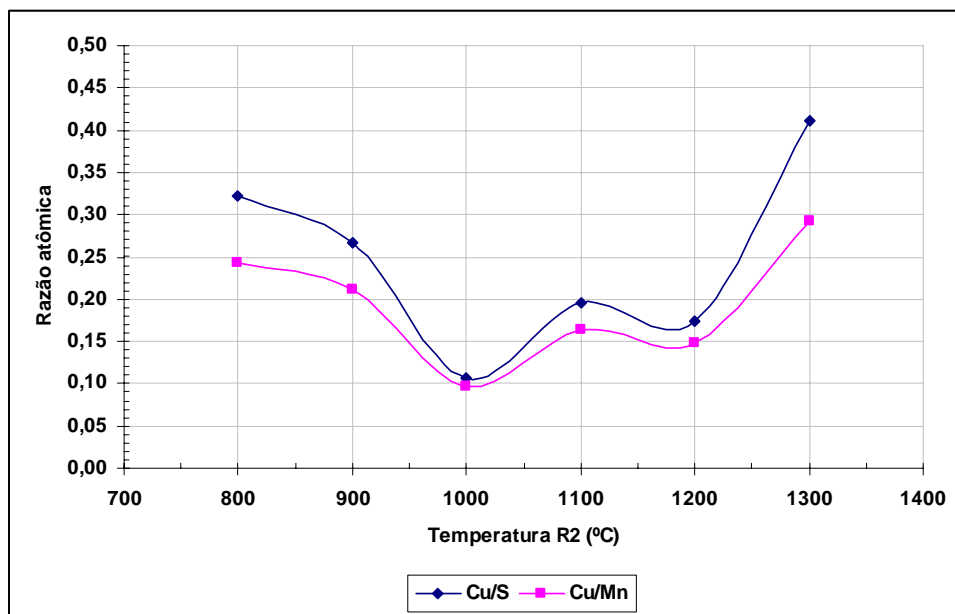
As amostras embutidas foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva em raio X. Esta análise consistiu em varrer uma área de aproximadamente  $1,42 \cdot 10^5 \mu m^2$  em cerca de 100 campos. Foram analisados em média 180 partículas em cada amostra. O resultado do teor em massa de manganês em função do teor em massa de enxofre da amostra E8 recozida em  $R2 = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  é mostrada na Fig. 44(a). A Fig. 44 (b) sintetiza os parâmetros dos precipitados que contêm manganês e enxofre analisados nas amostras. Onde  $\langle r \rangle$  é o raio equivalente destes precipitados,  $m$  é o coeficiente estequiométrico para precipitados sob a fase de  $MnS$ , este valor é a razão  $Mn/S$  em massa =  $55/32 = 1,7188$ .  $m'$  é o coeficiente angular do ajuste linear (linha tracejada) do gráfico do teor de manganês em função do teor enxofre, ambos em % em massa.  $Cu/S$  e  $Cu/Mn$  é a razão atômica supondo-se uma fase do tipo  $(Mn,Cu)S$ , a Fig. 45 mostra o gráfico das razões atômicas  $Cu/S$  e  $Cu/Mn$  em função da temperatura de recozimento  $R2$ .



(a)

R2 (°C)	Nº de partículas	<r> (µm)	Área (µm <sup>2</sup> )	m	m'	Mn fixo	S fixo
				estequiométrico		Cu/S	Cu/Mn
800	149	0,14	1,54E+05	1,7188	1,2997	0,3224	0,244
900	212	0,17	1,56E+05		1,3567	0,2669	0,211
1000	246	0,18	1,50E+05		1,5540	0,1060	0,096
1100	159	0,24	1,55E+05		1,4384	0,1949	0,163
1200	126	0,34	1,55E+05		1,4631	0,1747	0,149
1300	23	0,79	1,19E+05		1,2174	0,4118	0,292

(b)

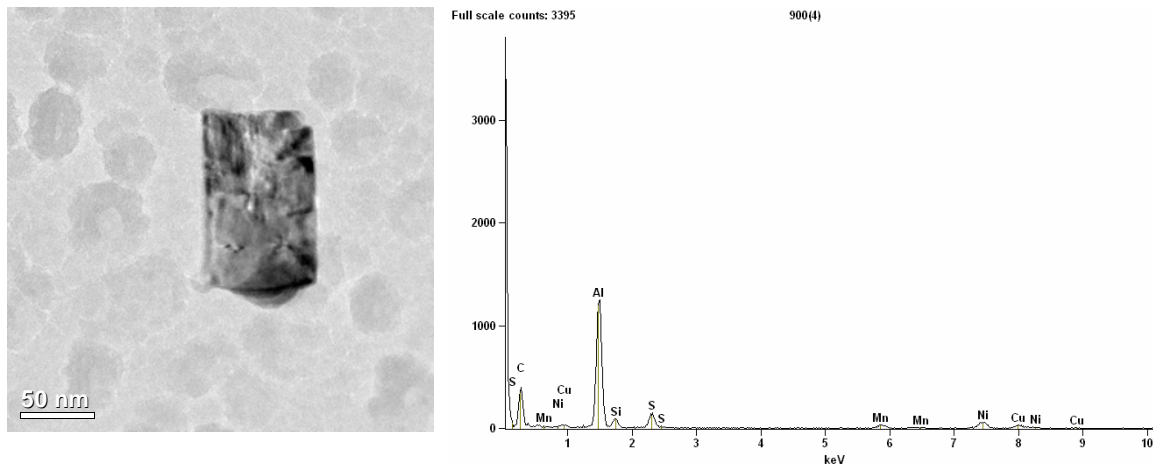


(c)

Fig. 44 (a) Teor de manganês em função do teor de enxofre para a amostra recozida em R2 = 800 °C (b) tabela dos parâmetros medidos para precipitados de manganês e enxofre em função da temperatura de recozimento R2.

## 5.5 Resultados da análise por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

O resultado da análise realizadas por espectroscopia de energia dispersiva em raio X (EDX) via microscopia eletrônica de transmissão da amostra E9 recozida a R2 = 900°C são mostradas nas Fig 45 a Fig. 48.



(a)

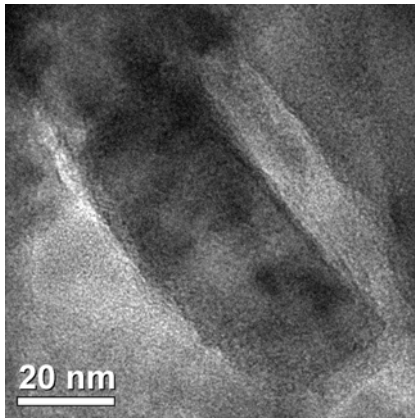
(b)

Element Line	Net Counts	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
C K	2261	77.61	+/- 2.03	88.84	+/- 2.32
Al K	12090	18.29	+/- 0.19	9.32	+/- 0.10
Si K	875	1.91	+/- 0.11	0.93	+/- 0.06
S K	1717	2.02	+/- 0.07	0.87	+/- 0.03
Mn K	521	0.06	+/- 0.01	0.02	+/- 0.00
Ni K	968	0.08	+/- 0.00	0.02	+/- 0.00
Cu K	532	0.04	+/- 0.00	0.01	+/- 0.00
Total		100.00		100.00	

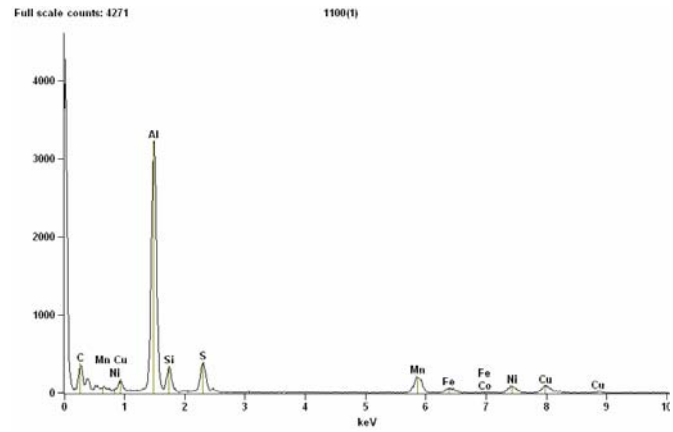
(c)

Fig. 45 (a) Micrografia de um precipitado na amostra E9 (R2 = 900°C), (b) espectro de raio X e (c) tabela dos elementos químicos encontrados nesta partícula

Analogamente, os resultados para a amostra E10, recozida a R2 = 1000°C são mostradas nas Fig. 45 a Fig. 48

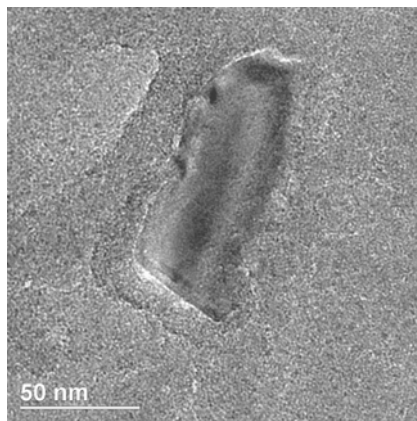


(a)

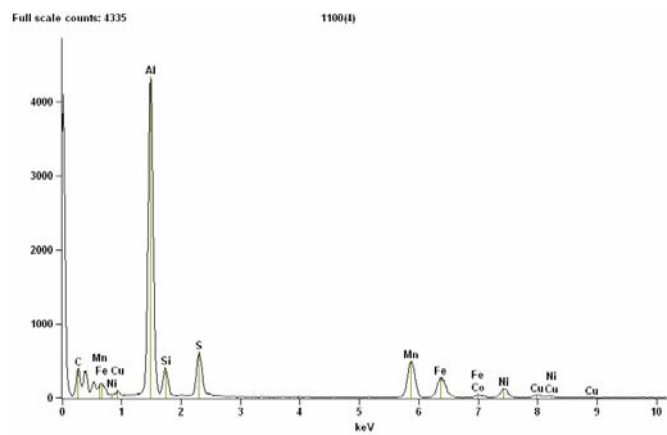


(b)

Fig. 46 (a) Micrografia de um precipitado na amostra E10 (R2 = 1000°C) e (b) espectro de raio-X desta partícula



(a)



(b)

Fig. 47 (a) Micrografia de um precipitado na amostra E10 (R2 = 1000°C) e (b) espectro de raio-X desta partícula

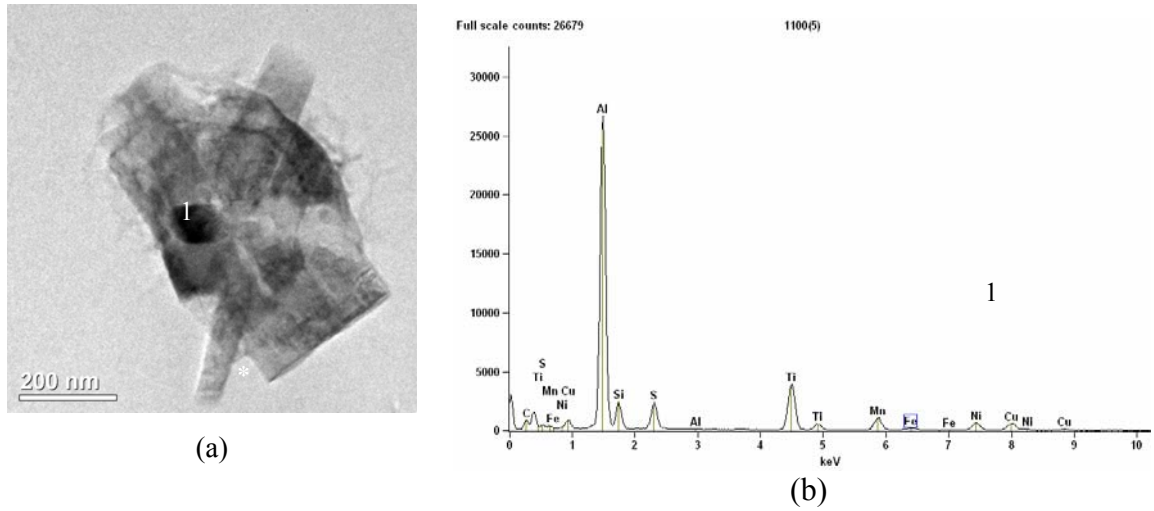


Fig. 48 (a) Micrografia de um precipitado na amostra E10 ( $R_2 = 1000^\circ\text{C}$ ) e (b) espectro de raio-X desta partícula no ponto 1

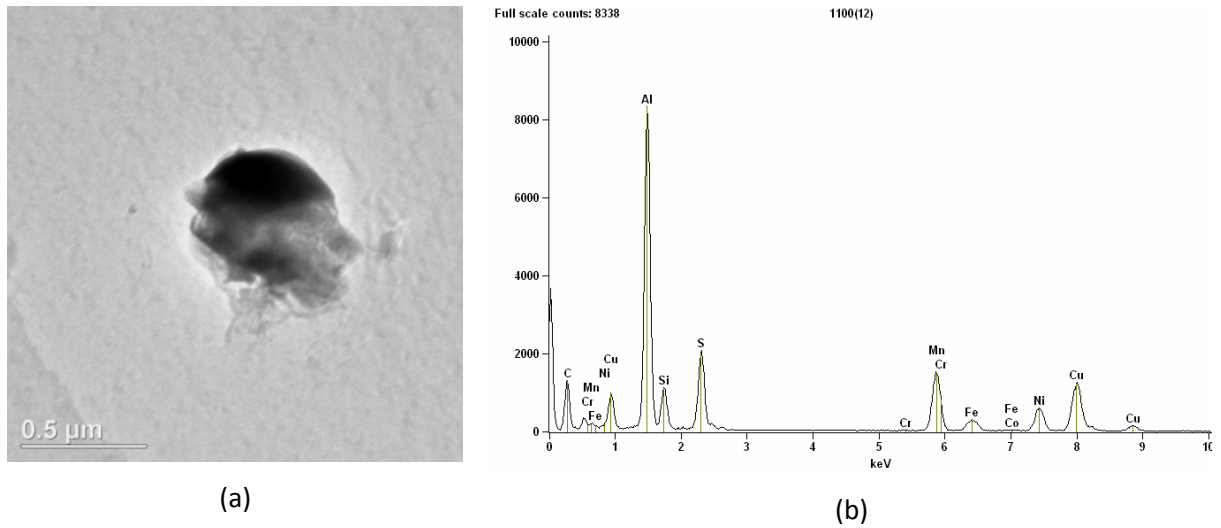
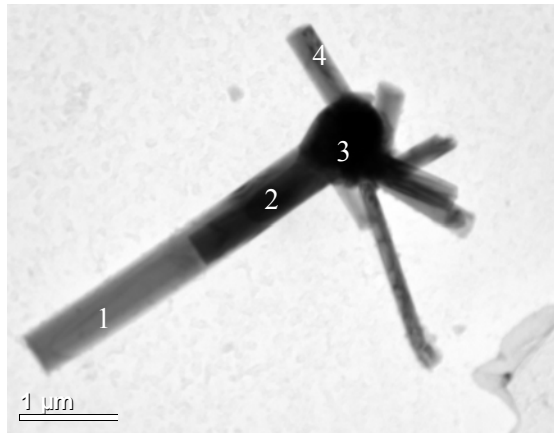


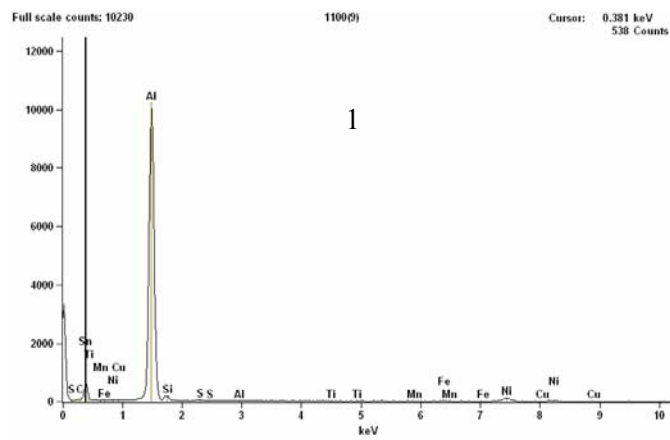
Fig. 49 (a) Micrografia de um precipitado na amostra E10 ( $R_2 = 1000^\circ\text{C}$ ) e (b) espectro de raio-X desta partícula

Do mesmo modo, os resultados das análises da amostra E11 recozida em  $R_2 = 1100^\circ\text{C}$  são mostradas nas Fig 49 a Fig. 51





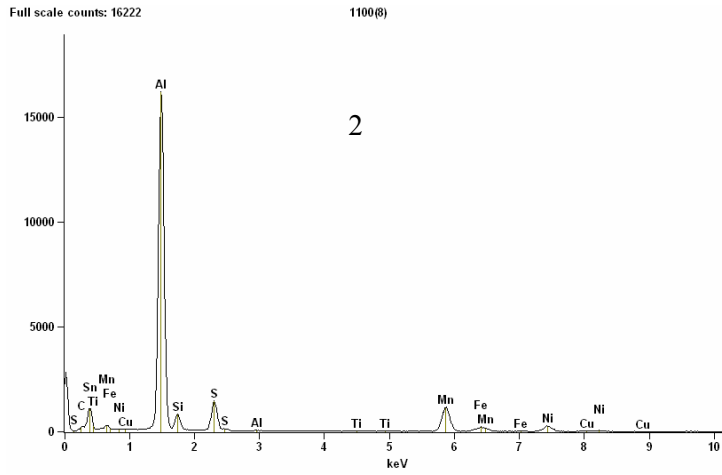
(a)



(b)

<i>Element Line</i>	<i>Net Counts</i>	<i>K-Factor</i>	<i>Weight %</i>	<i>Weight % Error</i>	<i>Atom %</i>	<i>Atom % Error</i>
<i>CK</i>	0	---	0.00	---	0.00	+/- 0.00
<i>AlK</i>	97078	---	90.18	+/- 0.43	90.86	+/- 0.43
<i>SiK</i>	1313	---	8.31	+/- 0.35	8.04	+/- 0.34
<i>SK</i>	290	---	1.07	+/- 0.12	0.91	+/- 0.10
<i>TiK</i>	16	---	0.01	+/- 0.02	0.01	+/- 0.01
<i>MnK</i>	6	---	0.00	+/- 0.01	0.00	+/- 0.01
<i>FeK</i>	78	---	0.02	+/- 0.01	0.01	+/- 0.00
<i>NiK</i>	1986	---	0.36	+/- 0.02	0.17	+/- 0.01
<i>CuK</i>	0	---	0.00	---	0.00	+/- 0.00
<i>SnL</i>	19	---	0.05	+/- 0.09	0.01	+/- 0.02
<b>Total</b>			100.00		100.00	

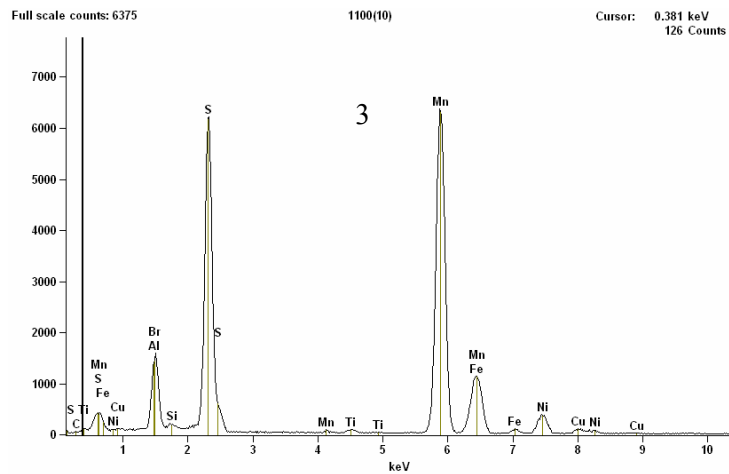
(c)



(d)

<i>Element Line</i>	<i>Net Counts</i>	<i>K-Factor</i>	<i>Weight %</i>	<i>Weight % Error</i>	<i>Atom %</i>	<i>Atom % Error</i>
<b><i>CK</i></b>	1688	---	37.54	+/- 1.71	58.38	+/- 2.66
<b><i>AlK</i></b>	158231	---	46.41	+/- 0.20	32.13	+/- 0.14
<b><i>SiK</i></b>	7137	---	5.98	+/- 0.14	3.98	+/- 0.09
<b><i>SK</i></b>	17497	---	8.67	+/- 0.10	5.05	+/- 0.06
<b><i>TiK</i></b>	58	---	0.01	+/- 0.00	0.00	+/- 0.00
<b><i>MnK</i></b>	19223	---	1.12	+/- 0.01	0.38	+/- 0.00
<b><i>FeK</i></b>	2353	---	0.10	+/- 0.01	0.03	+/- 0.00
<b><i>NiK</i></b>	4570	---	0.15	+/- 0.00	0.05	+/- 0.00
<b><i>CuK</i></b>	281	---	0.01	+/- 0.00	0.00	+/- 0.00
<b><i>SnL</i></b>	18	---	0.01	+/- 0.02	0.00	+/- 0.00
<b><i>Total</i></b>			100.00		100.00	

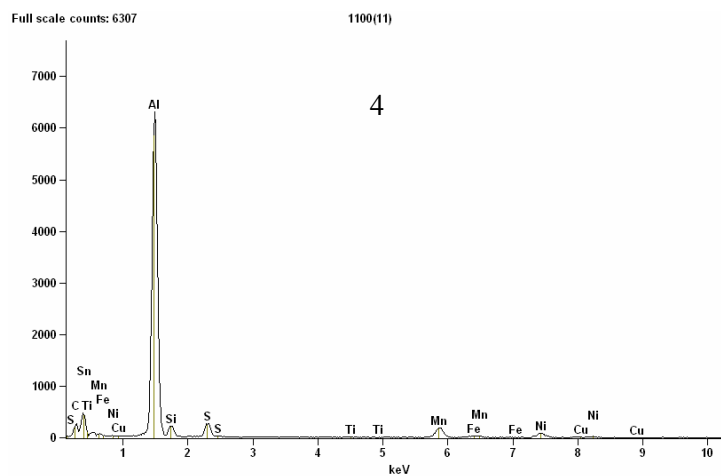
(e)



(f)

<b>Element Line</b>	<b>Net Counts</b>	<b>K-Factor</b>	<b>Weight %</b>	<b>Weight % Error</b>	<b>Atom %</b>	<b>Atom % Error</b>
<b>C K</b>	0	---	0.00	---	0.00	+/- 0.00
<b>Al K</b>	17300	---	18.51	+/- 0.22	23.65	+/- 0.29
<b>Si K</b>	1235	---	1.36	+/- 0.18	1.67	+/- 0.22
<b>S K</b>	91217	---	54.60	+/- 0.33	58.71	+/- 0.35
<b>Ti K</b>	1179	---	0.44	+/- 0.04	0.32	+/- 0.03
<b>Mn K</b>	114109	---	21.97	+/- 0.12	13.78	+/- 0.08
<b>Fe K</b>	11091	---	1.54	+/- 0.06	0.95	+/- 0.03
<b>Ni K</b>	7482	---	1.33	+/- 0.03	0.78	+/- 0.02
<b>Cu K</b>	1548	---	0.24	+/- 0.02	0.13	+/- 0.01
<b>Br K</b>	11	---	0.00	+/- 0.00	0.00	+/- 0.00
<b>Total</b>			100.00		100.00	

(g)



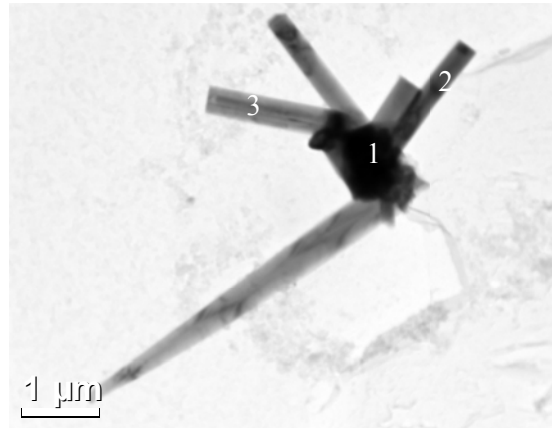
(h)

<b>Element Line</b>	<b>Net Counts</b>	<b>K-Factor</b>	<b>Weight %</b>	<b>Weight % Error</b>	<b>Atom %</b>	<b>Atom % Error</b>
<b>C K</b>	1311	---	52.29	+/- 2.43	71.49	+/- 3.33
<b>Al K</b>	59627	---	40.58	+/- 0.22	24.70	+/- 0.14
<b>Si K</b>	2004	---	3.55	+/- 0.16	2.07	+/- 0.09
<b>S K</b>	3150	---	3.16	+/- 0.09	1.62	+/- 0.05
<b>Ti K</b>	13	---	0.00	+/- 0.00	0.00	+/- 0.00
<b>Mn K</b>	2995	---	0.30	+/- 0.01	0.09	+/- 0.00
<b>Fe K</b>	324	---	0.03	+/- 0.00	0.01	+/- 0.00
<b>Ni K</b>	1508	---	0.08	+/- 0.00	0.02	+/- 0.00
<b>Cu K</b>	69	---	0.00	+/- 0.00	0.00	+/- 0.00
<b>Sn L</b>	0	---	0.00	---	0.00	+/- 0.00
<b>Total</b>			100.00		100.00	

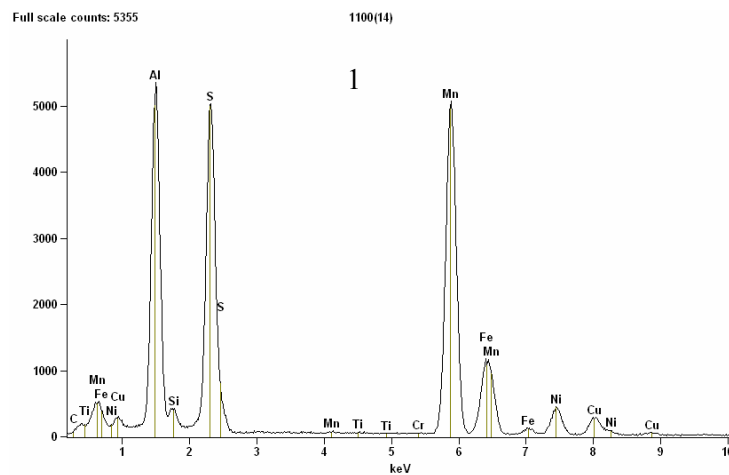
(i)

Fig. 50 (a) Micrografia de um precipitado da amostra E11 ( $R_2 = 1100^\circ\text{C}$ ), (b) espectro de raio X do ponto 1, (c) tabela dos elementos químicos encontrados no ponto 1, (d) espectro de raio-X do ponto 2, (e) tabela dos elementos químicos encontrados no ponto

2, (f) espectro de raio-X do ponto 3, (g) tabela dos elementos químicos encontrados no ponto 3, (h) espectro de raio-X do ponto 4 e (i) tabela dos elementos químicos encontrados no ponto 4



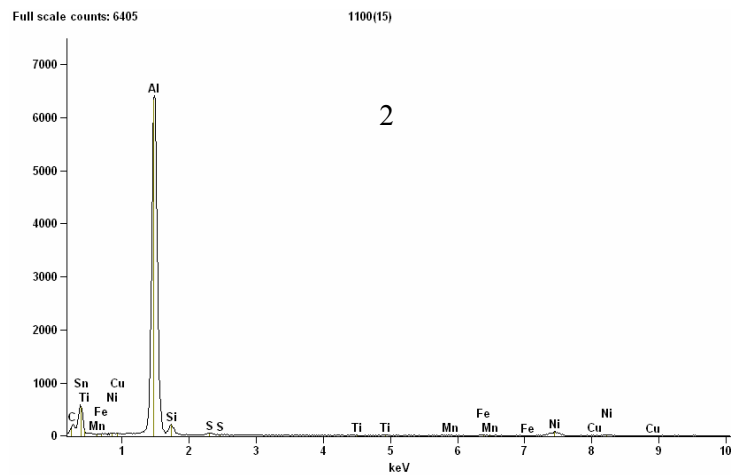
(a)



(b)

<i>Element Line</i>	<i>Net Counts</i>	<i>K-Factor</i>	<i>Weight %</i>	<i>Weight % Error</i>	<i>Atom %</i>	<i>Atom % Error</i>
<i>CK</i>	0	---	0.00	---	0.00	+/- 0.00
<i>AlK</i>	76946	---	37.64	+/- 0.33	43.85	+/- 0.39
<i>SiK</i>	6249	---	5.25	+/- 0.22	5.87	+/- 0.24
<i>SK</i>	87719	---	43.29	+/- 0.35	42.43	+/- 0.34
<i>TiK</i>	358	---	0.08	+/- 0.02	0.05	+/- 0.01
<i>CrK</i>	324	---	0.04	+/- 0.01	0.03	+/- 0.01
<i>MnK</i>	98569	---	11.46	+/- 0.09	6.56	+/- 0.05
<i>FeK</i>	13441	---	1.13	+/- 0.05	0.63	+/- 0.03
<i>NiK</i>	8073	---	0.66	+/- 0.03	0.36	+/- 0.02
<i>CuK</i>	6213	---	0.44	+/- 0.02	0.22	+/- 0.01
<b>Total</b>			100.00		100.00	

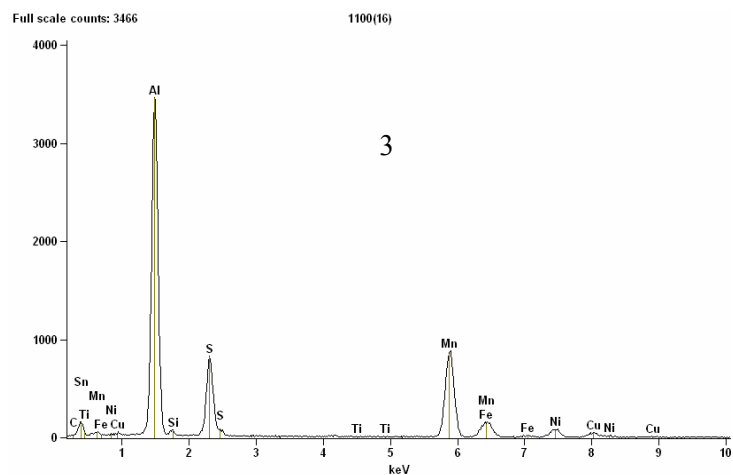
(c)



(d)

Element Line	Net Counts	K-Factor	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
CK	1363	---	53.80	+/- 3.28	72.45	+/- 4.41
AlK	61791	---	42.66	+/- 0.23	25.57	+/- 0.14
SiK	1573	---	3.00	+/- 0.10	1.73	+/- 0.06
SK	413	---	0.45	+/- 0.04	0.23	+/- 0.02
TiK	3	---	0.00	+/- 0.01	0.00	+/- 0.00
MnK	11	---	0.00	+/- 0.00	0.00	+/- 0.00
FeK	59	---	0.00	+/- 0.00	0.00	+/- 0.00
NiK	1214	---	0.07	+/- 0.00	0.02	+/- 0.00
CuK	0	---	0.00	---	0.00	+/- 0.00
SnL	13	---	0.01	+/- 0.02	0.00	+/- 0.00
<b>Total</b>			<b>100.00</b>		<b>100.00</b>	

(e)



(f)

Fig. 51 (a) Micrografia de um precipitado da amostra E11 ( $R_2 = 1100^\circ\text{C}$ ), (b) espectro de raio-X do ponto 1 (c) tabela dos elementos químicos encontrados no ponto 1, (d)

espectro de raio-X do ponto 2, (e) tabela dos elementos químicos encontrados no ponto 2 e (e) espectro de raio-X do ponto 3

## 5. Discussão

As simulações realizadas no software Thermo-Calc, permitiram acessar o equilíbrio de fases multicomponentes e as transformações destas fases para um sistema de 8 elementos (Fe, C, Si, Al, N, Cu, Mn e S). As principais previsões da base de dados TCFE6 na faixa que compreende este estudo são: máximo de austenita em cerca de 1170 °C; temperatura de fusão da liga HGO é aproximadamente 1490 °C; temperatura de solubilização de AlN é cerca de 1190 °C e para o MnS é aproximadamente 1292 °C, conforme as Fig. 24 a Fig 26. Nota-se ainda, que os elementos Al e Mn são descritos majoritariamente como fase secundária pela base de dados mencionada, de acordo com as Fig 27 e Fig. 28. O cobre, por sua vez, contribui com menos de  $10^{-6}$  de sua fração em massa na fase MnS, conforme a Fig 29 (a). Este elemento é considerado principalmente como constituinte das fases ferrita e austenita, vide Fig 29 (b).

As análises da microestrutura por microscopia óptica das amostras apresentaram uma fase escura com aspecto morfológico da martensita Fig 30 a Fig 36 possivelmente devido a transformação de fase adifusional da austenita já que a liga HGO não apresenta nenhum elemento para estabilizar a fase austenita em baixas temperatura. Nota-se ainda, em aumentos de 500 a 1000X, a presença de partículas que podem ser precipitados investigados neste trabalho, uma vez que o ataque químico utilizado nas análises metalográficas via microscópio óptico é semelhante ao da preparação de réplicas em carbono. Os resultados quantitativos das fases ferrita e austenita apresentaram correspondência com os simulados usando a base de dados TCFE6 no Thermo-Calc. As pequenas discrepâncias são atribuídas aos erros experimentais das técnicas de análise empregadas.

Os resultados da análise de nitretos via ICPOES indicam que há menos de 10 ppm em massa de Al como nitreto em 1200 °C Fig 39. Este resultado correspondente com as previsões do software de termodinâmica computacional Thermo-Calc usando a base de dados TCFE6. A comparação entre estes valores apresenta correspondência para temperaturas acima de 1000 °C. Para o valor de R2 = 800 °C as previsões do Thermo-Calc indicam um teor em massa de alumínio no nitreto cerca de 66 ppm (44%) superior aos medidos pelos ICPOES, e para R2 = 900 °C é aproximadamente 46 ppm (32%) superior, vide Fig 42. Possivelmente isso é devido a precipitação incompleta do AlN, ou seja, tempos superiores a 7200 s (2 h) sejam talvez necessários para precipitar todo o

alumínio disponível em solução sólida. O trabalho<sup>(67)</sup> referente a Fig. 14 não explorou os campos de temperatura 800 a 900 °C nem estimou as curvas isotérmicas de final de precipitação. Outro motivo possível são os erros experimentais introduzidos pelos métodos de extração eletroquímica.

As experiências de ICPOES feitas para o sulfeto de manganês indicam que em 1200 °C há cerca de 15 ppm de manganês como sulfeto e em 1300 °C há menos de 5 ppm. Assim, pode-se afirmar que a temperatura de solubilização desta fase é mais próxima a 1300 °C, Fig 40 com razoável correspondência ao previsto pela base de dados TCFE6 do Thermo-Calc. A base de dados empregada neste estudo, não contém informações acerca de fases de sulfeto de cobre, por esse motivo não é previsto nenhuma fase secundária deste tipo no equilíbrio nas Fig 24 e Fig 25. O Cobre é descrito majoritariamente em solução sólida nas fases austenita e ferrita na faixa que compreendeu este estudo, Fig 29(b). Além disso, a dissolução do Cu na fase MnS é considerada insignificante, Fig 29 (a). Possivelmente, o longo tempo dos segundos recozimentos R2 é a razão para ter sido encontrado teores entre 570 ppm (52 % do Cu total) a 890 ppm (80 % do Cu total) de Cu sulfeto, vide Fig. 15. Assumindo que as fases MnS e Cu<sub>2</sub>S podem formar-se nas temperaturas R2 em que foram feitas as experiências, a soma do enxofre equivalente dessas duas fases é próxima do enxofre total do aço para as temperaturas R2: 900, 1000 e 1100 °C. Nas temperaturas R2: 800, 1200 e 1300 isso não foi observado, possivelmente devido a razões cinéticas a 800 °C mencionadas anteriormente e pela dissolução dos precipitados em temperaturas de 1200 a 1300 °C o que diminui a fração volumétrica dos precipitados no equilíbrio, conforme Fig. 24. Os resultados do ICPOES sugerem, assim a existência de uma fase de um sulfeto rico em cobre, Fig. 40 e este cobre têm grande contribuição na competição pelo enxofre para formação de sulfetos, Fig 41. Por esse motivo, há pouca correspondência entre os resultados do Mn como sulfeto previsto pelo Thermo-Calc com as medidas realizadas no ICPOES, Fig 43.

As microanálises realizadas por espectroscopia de energia dispersiva em raio X (EDX) no microscópio eletrônico de varredura (SEM) identificaram principalmente partículas contendo Mn e S. Possivelmente devido a razões de limitação da resolução do sistema de detecção do EDX para partículas pequenas e fenômenos relacionados a número atômico, absorção e fluorescência (ZAF) dos elementos da matriz com os elementos dos precipitados, não foram resolvidos os picos do espectro de EDX para os



outros elementos constituintes dos precipitados estudados. No entanto analisando o desvio da estequiometria, Fig 44 (b) é possível supor fases para um composto do tipo  $(\text{Mn,Cu}_x)\text{S}^{(77)}$  podendo o valor de x variar entre 0,1 a 0,4.

De modo geral, os resultados das microanálises das amostras recozidas a temperatura R2: 900 °C (E9), 1000 °C (E10) e 1100 °C (E11) por microscopia eletrônica de transmissão sugerem que as partículas de sulfetos tendem a se apresentar esféricas ou na forma de bastonetes com extremidades arredondadas. Os nitretos se apresentam como pequenos bastonetes de formas retas, ou pequenos prismas. O pico do espectro EDX referente ao nitrogênio não foi detectado, possivelmente devido à atenuação pelo carbono da réplica. Além disso, nitretos tendem a se conectar aos sulfetos, formando precipitados conjugados. Não foram detectadas partículas de fases secundárias nas amostras recozidas a temperatura R2 1350°C (E135) e 1300 °C (E130). O pico do espectro EDX referente ao Ni é proveniente das grades do porta amostras para TEM empregado nas análises.

## 6. Conclusão

As simulações realizadas pelo Thermo-Calc com a base de dados TCFE6 mostraram ser uma ferramenta útil para previsão das transformações de fase que acontecem no estado equilíbrio para o sistema HGO. De um modo geral, pode-se afirmar que a metodologia das experiências realizadas neste trabalho apresentou estreita concordância com os simulados para as fases ferrita, austenita e AlN considerando passos de temperatura de 100 °C. As divergências encontradas são atribuídas a possíveis erros experimentais dos diversos métodos empregados.

Acredita-se que a formação de sulfetos de cobre em aços 3%Si é semelhante a que ocorrem em aços de baixo carbono instável ou metaestável (80), podendo precipitar onde o estado de equilíbrio termodinâmico não é alcançado ou devido a outras razões cinéticas, não investigadas neste trabalho.

## **7. Sugestões para trabalhos futuros**

Recomenda-se realizar experiências de difração de elétrons utilizando microscópio eletrônico de transmissão (TEM) para analisar as fases e relações cristalográficas entre precipitados-matriz e precipitado-precipitado que são formadas nas amostras recozidas pelo programa proposto. Também é recomendado experiências no TEM para determinar a fração volumétrica e tamanho dos precipitados investigados. Sugere-se ainda, realização de trabalhos minuciosos no campo da termodinâmica computacional utilizando de técnicas de avaliação e otimização, para simular o equilíbrio e a cinética de precipitação de fases secundárias para a liga HGO.

## Referências bibliográficas

- (1) Honda, K., Masunoto, H. and Kaya, S, Sci Rep. Tohoku. Imp. Univ. 17, 11 (1928)
- (2) Kramer, J. J., Metall Trans. 23A, (1987)
- (3) Goss, N. P., US Patent 1965559
- (4) Goss, N. P., Trans. ASM, 23, 511
- (5) Hutchinson, W. B., and Ryde, L. in Thermomechanical Processing (TMP2), Eds. ASM, Ohio, 145 (1997)
- (6) Hillert, M. Acta Metall. 13, 227 (1965)
- (7) Taguchi, S., Sakakura, A. and Takashima, H., US Patent 3287183 (1966)
- (8) Harase, J. and Shimazu, R. Trans. JIM, 29, 388 (1988)
- (9) Morawiec, A., Scripta Mater. 43, 275 (2000)
- (10) May, J. E., and Turnbull, D., Trans. Metall. Soc. A.I.M.E., 121 769 (1958)
- (11) Inokuti, Y., Maeda, C. and Ito, Y. Trans. ISIJ, 27, 140 (1987)
- (12) Abbruzzese, G. and Brozzo, P., (eds.) Grain Growth in Polycrystalline Materials, Trans Tech Publns, Switzerland (1992)
- (13) Hutchinson, W. B. and Homma, H., Proc. 3rd Int. Conf. on Grain Growth, eds. Weiland, Adams and Rollet, Pittsburgh, TMS, 387(1998)
- (14) Humphreys, F. J. and Ardakani, M.G. Acta Mater. 44, 2717. (1996)
- (15) Bölling, F., Günther, K., Böttcher, A. and Hammer, B. Steel 63 405 (1992)
- (16) Nakashima, S., Takashima, K. And Harase, J. ISIJ 13 1007 (1991)
- (17) Fukuda, F. and Sadayori, T. Steel Times Int. July, 38 (1989)
- (18) Assmus, F., Boll, R., Ganz, D. and Pfeifer, F. (1957), Z. Metallk. 48, 341
- (19) Detert, K. (1959), Acta Metall. 7, 589
- (20) Walter, J. L. and Dunn, C.G., Trans. Metall. Soc. A.I.M.E 218,914 (1960)
- (21) Benford, J.G. and Stanley, E.B. (1969), J. App. Phys. 40, 1583.
- (22) Kramer, J. J., Metall Trans. 23A, 1987 (1992)
- (23) Arai, K.J. and Yamashiro, Y. (1989), in MRS Int. Mtg. on Advanced Materials, 11, 187.
- (24) Eshelby, J. D., Proc. Roy. Soc., Vol A241 pp. 376 (1957)
- (25) Russel, K. C., in “Phase transformations” ASM, pp. 219 (1970)
- (26) Nabarro, F. R. N., Proc. Roy. Soc., Vol A175 pp 519 (1940)

- (27) Wert, C. A. and Zener, C., *Journal of Applied Physics*, Vol 21 pp.5 (1950) and *Journal Phys. Chem. Solids* Vol. 6, PP.335 (1958)
- (28) Lifshitz, I. M. and Slyosov, V. V., *Journal of Phys. Chem. Solids*, vol. 19 pp. 35 (1961)
- (29) Wagner, C., *Zeitschrift für Elektrochem.*, vol 65 pp. 581 (1961)
- (30) Hillert M., *Jernkorntorets Ann.* Vol 141 pp. 757 (1957)
- (31) Aaron, H. B. and Kotler G., *Metall. Trans.* Vol 2 pp. 393-408 (1971)
- (32) Whelan, M. J., *Metal Science Journal*, vol 3,pp.95 (1969)
- (33) Hillert, M. *Journal of Alloys and Compounds* vol 320, issue 2, pp. 161-176 (2001)
- (34) Dunn, C.G. and Walter, J.L., in *Recrystallization, Grain Growth and Textures*, ASM, Ohio, 461 (1966)
- (35) Kolmogorov, A. N. *Izv. Akad. Nauk. USSR-Ser-Matemat.* 1(3), 355 (1937)
- (36) Johnson, W. A. and Mehl, R. F., *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E* 135, 416 (1939)
- (37) Avrami, M., *J. Chem. Phys.* 7, 1103 (1939)
- (38) Thompson, C. V., Frost, H. J. And Spaepen, F. *Acta Metall.* 35, 887 (1987)
- (39) Humphreys, F. J., *Acta Mater.* 45, 4231 (1997)
- (40) Srolovitz, D. J., Grest, G. S. and Anderson, M. P. *Acta Metall.* 33, 2233 (1985)
- (41) Clarebrough, L. M., Hargreaves, M. E. and Loretto, M. H., *Proc. Roy. Soc. A232* pp. 252 (1955)
- (42) Doherty, R. D., Hughes, D. A., Humphreys, F. Y., Jonas, J. J., Junsey, D. J., Kassner, M. E., King, W. E., McNelley, T. R., McQueen, H. J. and Rollett, A. D., *Metals Science and Engineering A238* pp. 219-274 (1997)
- (43) Köster, U., *Metal Science*, vol 8 pp. 151-160 (1974)
- (44) Hornbogen, E. and Köster, *Publ. Reider Verlag, Stuttgart*, pp. 159, review (1978)
- (45) Köster, U., and Hornbogen, E. *Z. f. Metallkunde*, vol 59, pp. 792 (1968)
- (46) Kreye, H. and Hornbogen, E. *Praktische Metallographie*, vol 9 pp. 349 (1970)
- (47) Zener, C., Gleiter, H. and Chalmers, B., *Publ. Pergamon Press, Oxford* (1972)
- (48) Listie, W. C., Michalak, J. T. and Aul, F. W., Ed Spencer ET AL, *Publ. Intercience NY* pp. 119 (1963)
- (49) Dimitrov, O., Framageau, R. and Dimitrov, C., *Publ. Riederer Verlag, Stuttgart* pp. 183 (1971)
- (50) Frois, C. and Dimitrov, O., *Ann. Chim. Paris*, vol. 1 pp. 113 (1966)
- (51) Lestie, W. C., Michalak, J. J., Keh, A. S. and Sober, J., *Trans ASM* vol. 58 pp. 672 (1965)

- (52) Jeffrey, G. A. and Wu V. Y., *Acta Crystallograph*, vol 16 pp. 559-566 (1963)
- (53) Hansen M. and Aderko “Constitution of binary alloys” 2nd edition pp. 116 New York, McGraw-Hill (1958)
- (54) Kang, Y., Hao, Y., Jie, F., Wang, F. and Wang, Z., *Materials Science and Engineering* pp. 265-271 (2003)
- (55) Sennour, M. and Esnouf, C., *Acta Materialia*, vol 51, n° 4 pp. 943-957 (2003)
- (56) Wener, F., Koch, K. Ilschner-Gench, C. and Rohde, H. *Forsch. Wirts. Nordrhein-Westfalen*, vol 409 pp. 1-6 (1957)
- (57) Sakai T., Shiozaki M. and Takashina K., *J. Appl. Phys.*, pp. 2369-71 (1979)
- (58) Kiessling, R. and Lange, N. ISI Publication, 100 (1966)
- (59) Mehmed, F. and Haraldsen, H. *Das magnetische Verhalten der allotropen modifikationen des mangan(II)-sulfids*, *Z. anorg. Chem.* Vol. 235 pp. 193-200 (1938)
- (60) Kiessling, R. and Lange, N., “Non-metallic Inclusions in Steel”. *The Metals Society*, London, Part II, pp. 97-145, 1978
- (61) Baker, T. J. and Charles, J. A., *JISI* pp. 210, 702 (1972)
- (62) Oikawa, K. Ohuchi, Y. and Ishida, K. *Thermec’97 Inter. Conf. Thermomechanical Processing of steels and other materials*,
- (63) Liu Z., Kuwabara M., Iwata Y., *ISIJ International*. Vol. 47. n° 11. pp. 1672-1679 (2007)
- (64) Darken L.S., Smith R.P. and Filer E.W., *Trans AIM* 191, 1951.
- (65) Sawamura H. and Mori T., *Tetsu to Hagane* 41, 1955
- (66) Ainslie N. G. and A. U. Seybolt, *JISI*, 194, 341-350, 1960
- (67) Fiedler H.C., *J. Appl. Phys.*, 1967, vol. 239, pp. 260-63.
- (68) Iwayama K. and Haratani T., *J. Magn. Mater.*, pp. 15-17, 1980.
- (69) Cheng, W. C., Jaw, J. H. and Wsang., *Acta Materialia*, vol 51 pp. 279-283 (2004)
- (70) Massardier, V., Voron, L., Esnouf, C. and Merlin J., *Journal of Material Science*, vol 36 pp. 1363-1371 (2001)
- (71) Ushioda, H., Suzuki, H. G., Komatsu, H. and Esaka, K., *Japan Inst. Metals*, vol 59 pp. 3773-380 (1995)
- (72) Wriedt H.A., Hsun H., *Metall Trans A* 1976 vol 7A, pp 711-18.
- (73) Petrova E.F., Rogov A.L., Borisenko V.G., Petrenko A.G., Konov A.A., Shvartsman L.A., Patent Number 669.14.018.0583, 1975, pp117-22
- (74) *ISIJ International*, Vol. 44 (2004), No. 9, pp. 1560–1567
- (75) J. N. Gray and R. Clarke: *Phys. Rev. B*, 33 (1986), 2056.

- (76) Liu, Z., Kobayashi Y. and Kotobu, N., ISIJ International, vol 44 pp.1560-1567 (2004)
- (77) T. Shimazu, K. Chikuma, T. Sakai and M. Tanino: Tetsu-to-Hagané, 70 (1984), S568
- (78) Garbarz, B. Marcisz, J. and Wajtas, J. Materials Chemistry and Physics vol 81 pp. 486-489 (2003)
- (79) Madariaga, I. and Gutierrez, I. Material Science Fórum, vols. 284-286 pp. 419-426 (1998)
- (80) Lee, B-J., Sundman, B., Kim, S. and Chin K-G., ISIJ International, Vol. 47, No. 1, pp. 163–171 (2007)
- (81) Liu, W. J. and Jonas, J. J. Metall. Trans. A, vol. 19A , pp. 1403-13, (1988)
- (82) Moses R., Zarei Hanzaki A., Yue S. and Jonas J. J., 35th MWSP Conf. Proc., ISS-AIME, vol. XXXI, pp. 435-42. (1994)
- (83) Park S. H., Yue S. and Jonas J. J., Metall. Trans. A, vol. 23A pp. 1641-51. (1992)
- (84) Sun W.P., Liu W.J. and Jonas J. J, Metall. Trans. A, vol. 20A, pp. 2707-15 (1989)