

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MINAS**

TESE DE DOUTORADO

**EFEITO DE MAGNÉSIAS COM DIFERENTES ADITIVOS
NAS ESTRUTURAS E PROPRIEDADES DE AÇO
ELÉTRICO DE GRÃO ORIENTADO**

Autor: Paulo César Glerian

Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos

Belo Horizonte, Julho de 2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MINAS**

Paulo César Glerian

**EFEITO DE MAGNÉSIAS COM DIFERENTES ADITIVOS
NAS ESTRUTURAS E PROPRIEDADES DE AÇO
ELÉTRICO DE GRÃO ORIENTADO**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Minas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, pela presença e por me ter conferido persistência e energia para atingir meus objetivos.

Ao Professor Wander Luiz Vasconcelos que, com sabedoria e tranquilidade, foi a minha bússola, me apoiando em todos os momentos necessários.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFMG, pelos recursos e infraestrutura a mim disponibilizados.

A APERAM South America, pelo apoio e aporte financeiro.

Aos Doutores Eduardo Nunes, Daniela Vasconcelos e Lecino Caldeira, pela constante ajuda na realização das análises e no direcionamento da redação final desse trabalho.

Ao Professor Vicente Bueno, pelas sugestões na caracterização e interpretação dos ensaios de raios X e aos amigos Rodrigo Incalado e Andréia Bicalho, pela realização dos ensaios de GDOES e raios X.

Aos amigos da APERAM South America, Walfrido Leão, Dirce Amorim, Anderson Sant Ana, Carolina Cesconetto, Mardlirio Martins, Michella Barony, Núbia Marozzi, Patrícia Assis e Geraldo de Souza, pelos ensaios de caracterização e sugestões para a apresentação dos resultados.

Aos amigos da gerência de metalurgia, Riva Último e Flávio Ribeiro, pelo profissionalismo e excelente trabalho realizado durante os meus momentos de ausência para o desenvolvimento deste projeto.

Aos profissionais Edalmo Magalhães, Cássio Mitraud, Wilsa Domingues, Maria Eunice e Rui Santiago, que em todos os momentos acreditaram e apoiaram, para a realização deste trabalho.

A minha família, especialmente, Jane Barrilao que, em todos os momentos, apoiou a finalização deste projeto de vida.

E, por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, se envolveram neste projeto.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE NOTAÇÕES	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Os Desafios da Ciência dos Materiais.....	4
3.2 Materiais Magnéticos e Magnetismo	9
3.3 Domínios Magnéticos.....	16
3.4 Perdas Magnéticas.....	19
3.4.1 Perdas por histerese.....	21
3.4.2 Perdas por correntes parasitas.....	23
3.4.3 Perdas anômalas.....	25
3.5 O Aço Elétrico de Grão Orientado.....	25
3.5.1 A fabricação do aço elétrico de grão orientado	27
3.5.1.1 <i>Redução e refino</i>	28
3.5.1.2 <i>Laminação a quente</i>	30
3.5.1.3 <i>Laminação a frio e acabamento</i>	32
3.5.2 Características do aço elétrico de grão orientado	34
3.6 O Revestimento do Aço Elétrico de Grão Orientado.....	37
3.6.1 Revestimento primário e secundário.....	37
3.6.2 Lama de magnésia e aditivos	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1 Matérias Primas.....	51
4.1.1 Substrato	51
4.1.2 Magnésia e aditivos.....	53
4.2 Fabricação dos Recobrimentos	54

4.2.1	Preparação das lamas	54
4.2.2	Aplicação das lamas	56
4.2.3	Recozimento das amostras	60
4.3	Técnicas de Caracterização	62
4.3.1	Caracterização da magnésia e dos aditivos	62
4.3.1.1	<i>Análise química</i>	62
4.3.1.2	<i>Análise granulométrica</i>	63
4.3.1.3	<i>Adsorção gasosa</i>	63
4.3.1.4	<i>Análise termogravimétrica</i>	64
4.3.2	Caracterização do substrato e do aço recozido	65
4.3.2.1	<i>Microscopia óptica</i>	65
4.3.2.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	66
4.3.2.3	<i>Análise química</i>	67
4.3.2.4	<i>Espectroscopia de centelhamento</i>	67
4.3.2.5	<i>Difração de raios X</i>	68
4.3.2.6	<i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier</i>	70
4.3.2.7	<i>Propriedades magnéticas</i>	72
4.3.2.8	<i>Coeficiente de isolamento elétrico do recobrimento</i>	74
4.3.2.9	<i>Adesão do recobrimento</i>	75
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1	Caracterização do Substrato do Aço Elétrico de Grão Orientado	77
5.1.1	Caracterização química	77
5.1.2	Caracterização estrutural do substrato	79
5.2	Caracterização da Magnésia e dos Aditivos	87
5.2.1	Caracterização química e física da magnésia	87
5.2.2	Caracterização da distribuição do tamanho das partículas	89
5.2.3	Caracterização por termogravimetria	91
5.2.4	Caracterização por adsorção gasosa	95
5.3	Recozimento das Amostras	96
5.4	Caracterização do Aço Recozido e dos Recobrimentos	98
5.4.1	Microscopia óptica	98

5.4.2	Microscopia eletrônica de varredura	107
5.4.3	Análise química	118
5.4.4	Espectroscopia de centelhamento	121
5.4.5	Difração de raios X	128
5.4.6	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	138
5.4.7	Propriedades magnéticas	143
5.4.8	Coeficiente de isolamento elétrico	152
5.4.9	Adesão dos recobrimentos	154
6	CONCLUSÕES	159
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	161
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	162
	ANEXO 1	170
	ANEXO 2	172

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Relação entre estrutura, processo e propriedades.....	5
Figura 3.2 – Microestruturas de placas de aço após o processo de laminação a quente.	6
Figura 3.3 – Estrutura da recristalização secundária de chapas de aço elétrico de grão orientado.	8
Figura 3.4 – Propriedades de um sistema composto recobrimento-substrato.	9
Figura 3.5 – Indução magnética em função do campo magnético aplicado para diferentes direções cristalinas.	11
Figura 3.6 – Curvas de magnetização típicas para materiais (a) diamagnéticos, (b) paramagnéticos e (c) ferromagnéticos.	13
Figura 3.7 - Curva de magnetização com os principais pontos para avaliar as propriedades magnéticas.....	15
Figura 3.8 - Curvas de magnetização.	16
Figura 3.9 – Ilustração de diferentes estruturas de domínios para redução da energia magnetostática..	18
Figura 3.10 - Separação convencional das perdas magnéticas.	20
Figura 3.11 – Ciclo de histerese de um material ferromagnético.	22
Figura 3.12 – Vista aérea da planta de produção da APERAM South America.	28
Figura 3.13 – Fluxo de fabricação do aço elétrico de grão orientado nas fases de redução e refino.....	29
Figura 3.14 - Fluxo de fabricação do aço elétrico de grão orientado na fase de laminação de tiras a quente.....	30
Figura 3.15 – Fluxo de fabricação do aço elétrico de grão orientado nas fases de laminação a frio e acabamento.....	32
Figura 3.16 – Morfologia da subcamada de óxidos.	38
Figura 3.17 – Recobrimento de forsterita na superfície do aço elétrico de grão orientado..	41
Figura 4.1 – Fluxograma da metodologia.....	52
Figura 4.2 – Ilustração do procedimento de corte das amostras.	53

Figura 4.3 – Máquina de aplicação de revestimento da APERAM South America.....	57
Figura 4.4 – Modelo do empilhamento das amostras revestidas.	59
Figura 4.5 – Empacotamento das amostras.	59
Figura 4.6 – Forno de recozimento da APERAM South America.....	61
Figura 4.7 – Esquema do fenômeno de difração de raios X.....	69
Figura 4.8 – Exemplo do espectro para determinação da relação faialita / sílica.	71
Figura 4.9 – Diagrama ótico do acessório VASR.....	72
Figura 4.10 – Ilustração parcial de um circuito magnético para avaliação de propriedades magnéticas.....	73
Figura 4.11 – Ilustração do equipamento de medição da corrente Franklin.....	75
Figura 4.12 – Ilustração das etapas do ensaio de adesão do recobrimento.	76
Figura 4.13 – Máquina de ensaio de adesão do recobrimento.....	76
Figura 5.1 – Microestrutura encruada do substrato antes da descarbonetação.....	80
Figura 5.2 – Microestrutura recristalizada do substrato após a descarbonetação.	80
Figura 5.3 – Subcamada de óxidos presente na superfície superior da chapa de aço.	82
Figura 5.4 – Subcamada de óxidos presente na superfície inferior da chapa de aço.	82
Figura 5.5 – Morfologia da subcamada de óxidos.	83
Figura 5.6 – Composição química aproximada e espectros obtidos por EDS.....	85
Figura 5.7 – Espectro de FTIR do óxido removido da superfície do aço.....	87
Figura 5.8 – Distribuição granulométrica da magnésia e aditivos.....	89
Figura 5.9 – Curva termogravimétrica do MgO.	92
Figura 5.10 – Curva termogravimétrica do aditivo TiO ₂	93
Figura 5.11 – Curva termogravimétrica do aditivo SrSO ₄	94
Figura 5.12 – Curva termogravimétrica do aditivo Sr(OH) ₂	95
Figura 5.13 – Ciclo térmico de recozimento das amostras.....	97
Figura 5.14 – Fotomicrografias dos recobrimentos N° 1, N° 2 e N° 3.	100
Figura 5.15 – Fotomicrografias dos recobrimentos N° 4, N° 5, N° 6 e N° 7.....	101
Figura 5.16 – Espessura média dos recobrimentos produzidos.	103
Figura 5.17 – Relação entre área de partículas e área de camada contínua.....	104

Figura 5.18 – Distância média entre partículas e camada contínua.....	106
Figura 5.19 – Área média das partículas (μm^2).....	107
Figura 5.20 – Fotomicrografia e caracterização por EDS do recobrimento N° 1, produzido somente com MgO.....	109
Figura 5.21 – Fotomicrografia e caracterização por EDS do recobrimento N° 2, produzido com MgO e 0,8% de SrSO_4	110
Figura 5.22 – Fotomicrografia e caracterização por EDS do recobrimento N° 3, produzido com MgO, 0,8% de SrSO_4 e 1,5% de TiO_2	111
Figura 5.23 – Fotomicrografia e caracterização por EDS do recobrimento N° 4, produzido com MgO, 0,8% de SrSO_4 e 7,0% de TiO_2	113
Figura 5.24 – Fotomicrografia e caracterização por EDS do recobrimento N° 5, produzido com MgO, 5,0% de SrSO_4 e 1,5% de TiO_2	115
Figura 5.25 – Fotomicrografia e caracterização por EDS do recobrimento N° 6, produzido com MgO, 1,5% de TiO_2 e 0,8% de $\text{Sr}(\text{OH})_2$	116
Figura 5.26 – Fotomicrografia e caracterização por EDS do recobrimento N° 7, produzido com MgO, 1,5% de TiO_2 e 5,0% de $\text{Sr}(\text{OH})_2$	117
Figura 5.27 – Residuais de enxofre do aço e recobrimento.....	119
Figura 5.28 – Residuais de nitrogênio do aço e recobrimento.....	121
Figura 5.29 – Curva de GDOES do recobrimento N° 1, produzido com 100% de MgO.....	122
Figura 5.30 – Curva de GDOES do recobrimento N° 2 produzido com 0,8% de SrSO_4	124
Figura 5.31 – Curva de GDOES do recobrimento N° 3, produzido com 1,5% de TiO_2 e 0,8% de SrSO_4	125
Figura 5.32 – Curva de GDOES do recobrimento N° 4 produzido com 7% de TiO_2 e 0,8% de SrSO_4	125
Figura 5.33 – Curva de GDOES do recobrimento N° 6 produzido com 1,5% de TiO_2 e 0,8% de $\text{Sr}(\text{OH})_2$	126
Figura 5.34 – Curva de GDOES do recobrimento N° 5 produzido com 1,5% de TiO_2 e 5% de SrSO_4	127
Figura 5.35 – Curva de GDOES do recobrimento N° 7 produzido com 1,5% de TiO_2 e 5% de $\text{Sr}(\text{OH})_2$	127

Figura 5.36 – Espectro de raios X para o revestimento N° 1, produzido somente com MgO.....	131
Figura 5.37 – Espectro de raios X para o revestimento N° 2, produzido com MgO e 0,8% de SrSO ₄	132
Figura 5.38 – Espectro de raios X para o revestimento N° 3, produzido com MgO, 1,5% de TiO ₂ e 0,8% de SrSO ₄	133
Figura 5.39 – Espectro de raios X para o revestimento N° 4, produzido com MgO, 7% de TiO ₂ e 0,8% de SrSO ₄	134
Figura 5.40 – Espectro de raios X para o revestimento N° 5, produzido com MgO, 1,5% de TiO ₂ e 5% de SrSO ₄	135
Figura 5.41 – Espectro de raios X para o revestimento N° 6, produzido com MgO, 1,5% de TiO ₂ e 0,8% de Sr(OH) ₂	136
Figura 5.42 – Espectro de raios X para o revestimento N° 7, produzido com 1,5% de TiO ₂ e 5% de Sr(OH) ₂	137
Figura 5.43 – Espectros de infravermelho obtidos para os revestimentos produzidos.....	139
Figura 5.44 – Espectros de infravermelho para diferentes ângulos de incidência avaliados no revestimento N° 4.....	142
Figura 5.45 – Perda magnética média no aço.....	144
Figura 5.46 – Indução magnética média no aço.....	145
Figura 5.47 – Correlação entre perda e indução magnética.....	146
Figura 5.48 – Residuais de titânio no revestimento e no aço.....	150
Figura 5.49 – Perda magnética e residual de titânio no aço.....	151
Figura 5.50 – Resultado de corrente Franklin dos revestimentos.....	153

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 – Tempo de recozimento de placas de aço na laminação de tiras a quente.	6
Tabela IV.1 – Informações dos aditivos utilizados na preparação das lamas.	54
Tabela IV.2 – Concentrações dos aditivos misturados às lamas de MgO.	55
Tabela IV.3 – Parâmetros controlados na máquina de revestimento na aplicação das lamas.	57
Tabela IV.4 – Composição das lamas de MgO e pesos de revestimentos calculados.	58
Tabela V.1 - Composição química do substrato.	78
Tabela V.2 - Composição química semiquantitativa (% em peso) das regiões da subcamada de óxidos.	84
Tabela V.3 - Composição química da magnésia.	88
Tabela V.4 – Características físicas da magnésia.	88
Tabela V.5 – Diâmetro médio de partícula (μm).	90
Tabela V.6 – Variação de peso (%) em função da faixa de temperatura de tratamento.	91
Tabela V.7 – Características físicas dos poros obtidas via adsorção gasosa por nitrogênio.	96
Tabela V.8 – Bandas de FTIR para os compostos de forsterita e magnésia.	140
Tabela V.9 – Estruturas, tamanho de grão e propriedades magnéticas das amostras.	148
Tabela V.10 – Padrões de comparação de adesão de recobrimentos.	155
Tabela V.11 – Resultado dos ensaios de adesão dos recobrimentos.	156

LISTA DE NOTAÇÕES

AAC	-	Atividade em ácido cítrico
AGC	-	Controle automático de espessura (<i>automatic gauge control</i>)
ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	-	American Iron Steel Institute
ASTM	-	American Societ for Testing and Materials
B	-	Indução magnética ou densidade de fluxo magnético
B_m	-	Indução máxima do ensaio
B_r	-	Indução residual
B_s	-	Indução de saturação magnética
d	-	Distância interplanar
D	-	Densidade
DSP	-	Dead Sea Periclase
DL	-	Direção longitudinal
DT	-	Direção transversal
e	-	Espessura da lâmina
EDS	-	Analizador dispersivo de energia (<i>Energy dispersive spectrometry</i>)
E_p	-	Tensão alternada aplicada em um enrolamento
E_s	-	Força eletromotriz gerada em um enrolamento
f	-	Frequência
FTIR	-	Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier transform infrared</i>)
GDOES	-	Espectroscopia por centelhamento (<i>glow discharge optical emission spectrometry</i>)
ICDD	-	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
H	-	Intensidade do campo magnético
H_c	-	Campo magnético coercivo
GO	-	Aço elétrico de grão orientado
LC	-	Lingotamento contínuo

M	-	Intensidade de magnetização
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura
MRP-L	-	Convertedor de aciaria (<i>Metal Refining Process by Lance</i>)
O _{2mo}	-	Quantidade de oxigênio depositado (<i>marked oxygen amount</i>)
O _f	-	Oxigênio presente no aço após a etapa de descarbonetação
O _s	-	Oxigênio presente no aço antes da etapa de descarbonetação
P _p	-	Perdas por correntes parasitas
P _{H2O}	-	Pressão parcial de água
P _{H2}	-	Pressão parcial de hidrogênio
PTG	-	Estação de pré-tratamento de gusa
R ²	-	Fator de correlação
VASR	-	Reflectância especular com ângulo variável (<i>variable angle specular reflectance</i>)
VOD	-	Desgaseificador de aciaria (<i>Vacuum Oxygen Decarburization</i>)

Letras gregas

μ	-	Permeabilidade magnética
μ_0	-	Permeabilidade magnética no vácuo
μ_{15}	-	Permeabilidade relativa a 1,5 T
χ	-	Susceptibilidade magnética do material
ρ	-	Resistividade elétrica
θ	-	Ângulo de difração
λ	-	Comprimento de onda

RESUMO

Esse trabalho teve como objetivo a obtenção de recobrimentos de forsterita em um aço elétrico de grão orientado, produzidos com utilização de lamas de magnésias contendo os aditivos TiO_2 , SrSO_4 e Sr(OH)_2 . O processo de avaliação dos recobrimentos foi realizado com diferentes técnicas de caracterização. Observou-se que a utilização desses aditivos favorece na formação do recobrimento e o aumento da quantidade adicionada resulta em maiores espessuras de recobrimento. Verificou-se que a utilização do aditivo TiO_2 favorece a redução de enxofre no recobrimento, ajuda a reduzir a quantidade de partículas próximas ao recobrimento e favorece o aumento da sua resistência, melhorando as propriedades de isolamento elétrico e de adesão do recobrimento. Contudo, o uso excessivo deste aditivo prejudica a perda magnética do aço devido à difusão do elemento químico titânio do recobrimento para o aço. Com relação aos recobrimentos produzidos com aditivos a base de estrôncio, observou-se que a redução do aditivo SrSO_4 ajuda a minimizar a quantidade de enxofre presente na camada contínua de recobrimento e a substituição desse aditivo pelo Sr(OH)_2 induz a deterioração da propriedade de isolamento elétrico. Verificou-se que a adição de SrSO_4 na lama de magnésia favorece a redução da perda magnética e o melhor resultado foi obtido na condição de lama preparada com 0,8% de SrSO_4 e 1,5% de TiO_2 .

ABSTRACT

Grain oriented electrical steel has as their major characteristics the excellent magnetic properties, specially developed for reducing core losses and to increase the efficiency of electrical machines. During the manufacturing process of this steel occurs the formation of forsterite ceramic, obtained from the reaction of the silica present on the surface of the strip with magnesia and other additives. The present work aimed at obtaining forsterite coating on grain-oriented electrical steel using magnesium sludge mixed with TiO_2 , SrSO_4 and $\text{Sr}(\text{OH})_2$ catalysers. Coating evaluation process was carried out using different characterisation techniques. We observed that the use of these addition agents promotes coating formation and the addition rate increase helps to increase coating thickness. The use of TiO_2 addition agents decreases sulphur content on the coating, reduces the amount of particles near the coating and increases coating resistance, thus improving electrical isolation and coating adherence properties. However, when this coating is applied in excess it jeopardises steel core loss because the Ti contained on the coating diffuses to the steel. In regard to the coatings produced with Sr addition agents, when SrSO_4 is reduced it decreases sulphur content on the continuous coating surface and when this addition agent is replaced by $\text{Sr}(\text{OH})_2$ it triggers the deterioration of electrical isolation properties. The addition of SrSO_4 to the magnesium sludge reduces core loss and the best results were presented by samples coated with 0.8% SrSO_4 combined with 1.5% TiO_2 material.

1 INTRODUÇÃO

Um dos insumos mais importantes para a vida moderna é a energia elétrica. Ela tem importância fundamental e sua escassez provoca impactos significativos no desenvolvimento econômico mundial. Há décadas, a taxa de crescimento do consumo é superior à taxa de capacidade de geração de energia, necessitando assim crescentes investimentos em sua geração. Essa demanda aquecida agrava as crises de fornecimento, gerando aumento no custo de vida da população. Assim, evitar desperdícios de energia é questão de elevada importância para a sociedade em geral.

Um dos principais caminhos para a economia de energia elétrica é evitar o desperdício ou a perda durante as fases da geração e distribuição pelas quais passa toda energia produzida e consumida. A utilização de aços elétricos de alta eficiência em máquinas elétricas, tal como o aço elétrico de grão orientado, reduz a perda de energia elétrica e, por consequência, gera uma economia substancial de recursos em toda cadeia de produção e utilização de energia.

O aço elétrico de grão orientado é composto de um substrato de ferro - silício, um revestimento isolante e uma interface entre o substrato e o revestimento. A qualidade magnética e do revestimento são atribuídas à ótima combinação de todos os processos envolvidos na fabricação deste aço.

As funções do revestimento são: isolar eletricamente as superfícies da chapa de aço, melhorar as propriedades magnéticas e proteger o aço contra a corrosão. Esse revestimento é composto por um recobrimento cerâmico de forsterita e, sobre este, um revestimento secundário. O recobrimento cerâmico de forsterita é obtido através da reação de óxidos previamente formados na superfície da chapa do aço com um revestimento de magnésia (MgO) aplicado a esta superfície.

Para se otimizar a composição química da magnésia são adicionados aditivos, que agem como catalisadores, promovendo e intensificando a formação do recobrimento de forsterita, melhorando as propriedades do revestimento final e do aço.

Assim, este trabalho avalia, do ponto de vista da engenharia de materiais e de produto, os efeitos de diferentes aditivos incorporados à magnésia na estrutura e propriedades do aço elétrico de grão orientado.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a avaliação do efeito de magnésias preparadas com diferentes aditivos na estrutura e nas propriedades do aço elétrico de grão orientado.

Objetivos específicos:

- caracterizar o substrato e os insumos utilizados;
- caracterizar os recobrimentos, analisando as diferenças entre eles quando submetidos às diferentes misturas de magnésia e aditivos;
- caracterizar as propriedades do sistema compósito recobrimento-substrato em função das diferentes condições de lamas produzidas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Os Desafios da Ciência dos Materiais

O crescente desenvolvimento de novos produtos com propriedades que satisfaçam as necessidades dos consumidores finais vem colocando a área de ciência dos materiais em constantes desafios.

Segundo DeHoff (1999), a estrutura é o coração da ciência dos materiais e esta conecta o processo com propriedades. A Figura 3.1 ilustra o elo entre processo, propriedades e estrutura. Para alcançar o máximo de performance de um produto é necessário compreender as estruturas dos componentes desse produto e como essas estruturas se desenvolvem sob uma combinação de processos.

Os materiais, em geral, oferecem uma rica variedade de arranjos estruturais nas microestruturas. Essa variedade de arranjos pode ser obtida através de processos tais como um simples tratamento térmico ou uma deformação mecânica. O conhecimento das relações entre propriedades e microestruturas torna possível obter o estado microestrutural objetivado e, assim, alcançar o máximo de desempenho no produto final.

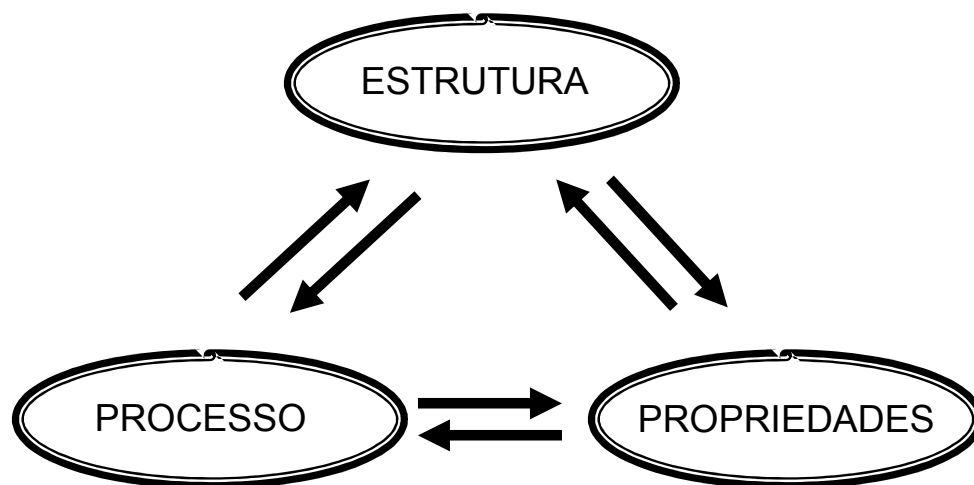


Figura 3.1 – Relação entre estrutura, processo e propriedades (DeHoff, 1999).

Um exemplo da dependência entre processo, estrutura e propriedades para chapas de aço elétrico de grão orientado pode ser obtido através da combinação de diferentes tempos de recozimento de placas durante o processo de laminação a quente, com o comportamento da precipitação do sulfeto de manganês e as propriedades magnéticas do produto final.

O precipitado de sulfeto de manganês é utilizado na produção de aços elétricos de grão orientado e seu principal papel é o de ser inibidor de crescimento de grão, até o momento da recristalização secundária que ocorre durante o recozimento final do produto. Para que o processo de inibição seja eficiente, o sulfeto de manganês deve ser dissolvido e precipitado de forma finamente dispersa e homogênea durante a laminação a quente. A distribuição heterogênea desse precipitado na matriz do aço prejudica o desenvolvimento da microestrutura final, resultando em péssimas propriedades magnéticas (Taguchi, 1977).

A Tabela III.1 e a Figura 3.2 mostram, respectivamente, dois processos com diferentes tempos de recozimento e as microestruturas formadas após laminação a quente para duas placas do aço elétrico de grão orientado. Observa-se que a placa “A” foi produzida com um tempo de recozimento de 190 minutos e sua microestrutura apresentou uma precipitação finamente dispersa e homogênea do sulfeto de manganês.

Tabela III.1 – Tempo de recozimento de placas de aço na laminação de tiras a quente.

Placa	Tempo de recozimento (min.)
A	190
B	145

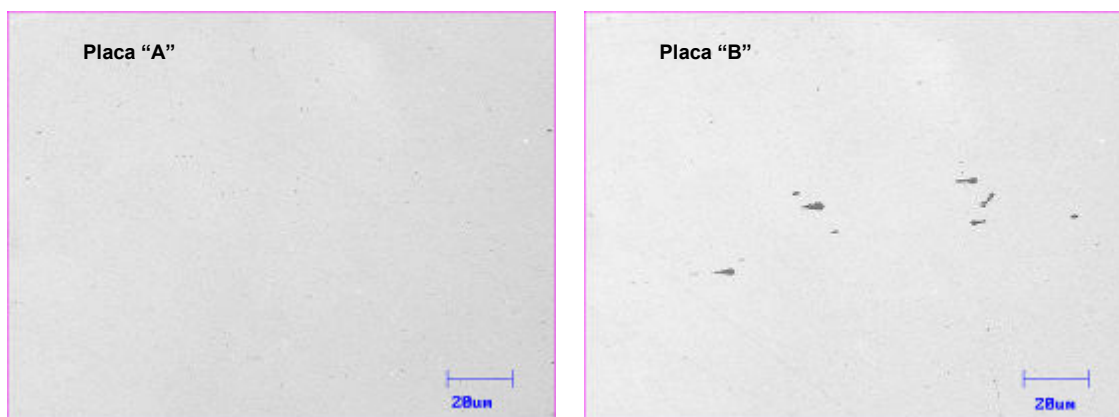


Figura 3.2 – Microestruturas de placas de aço após o processo de laminação a quente.

O oposto desse processo é observado para a placa “B” que foi produzida com um baixo tempo de recozimento (145 min.). Neste caso, o baixo tempo de recozimento não foi suficiente para a total dissolução do sulfeto de manganês e resultou em uma microestrutura com distribuição heterogênea, com a presença de grandes partículas, conforme é apresentado nas micrografias da Figura 3.2.

A Figura 3.3 mostra as estruturas das duas placas de aço (“A” e “B”) analisadas após o processo de recristalização secundária. Observa-se, na Figura 3.3, que a estrutura da placa “A” apresentou-se bem definida e com grãos desenvolvidos, originada através do ótimo processo de dissolução e precipitação do sulfeto de manganês durante a etapa de laminação a quente. Com relação à placa “B”, processada com baixo tempo de recozimento, a microestrutura final não se desenvolveu, permanecendo com grãos pequenos.

Desse modo, os diferentes tempos de recozimento de placas na etapa de laminação a quente influenciaram, profundamente, no desenvolvimento da estrutura final do aço e impactaram nas propriedades magnéticas do produto final. Assim, a permeabilidade magnética da placa “A”, medida na condição de campo magnético de 8000 A/m, resultou em 1860 G/Oe, resultado superior ao da placa “B”, que apresentou uma permeabilidade de 1720 G/Oe.

Dessa forma, é fechado o ciclo proposto por DeHoff (1999), apresentado na Figura 3.1, na qual a alteração de processos de recozimento resultou em diferentes estruturas e impactaram nas propriedades magnéticas finais do aço.

Nas últimas décadas, foi observado um rápido desenvolvimento na quantidade e variedade de técnicas para modificar as superfícies de componentes de engenharia. Uma propriedade final ou o desempenho final de um produto sempre é alcançado com o desenvolvimento de vários componentes com variadas estruturas.

No campo da engenharia de superfícies, tomando-se como exemplo um sistema compósito recobrimento-substrato, observa-se que o desempenho final do produto não pode ser

alcançado por um componente sozinho, tal como o recobrimento ou o substrato. Para se otimizar a performance de um sistema de recobrimento, a escolha da tecnologia correta de recobrimento é uma tarefa primordial haja vista a importância da perfeita combinação entre os componentes do sistema (Rickerby *et al.*, 1991).

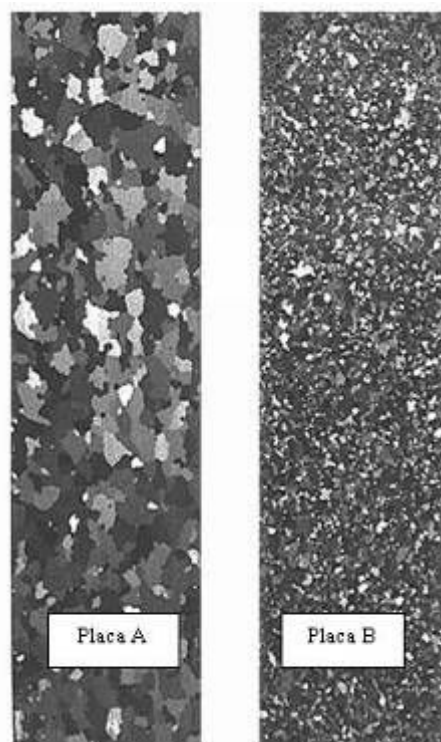


Figura 3.3 – Estrutura da recristalização secundária de chapas de aço elétrico de grão orientado.

A Figura 3.4 ilustra as propriedades de um sistema compósito que podem ser controladas dentro de limites especificados para assegurar que todos os requerimentos sejam satisfeitos.

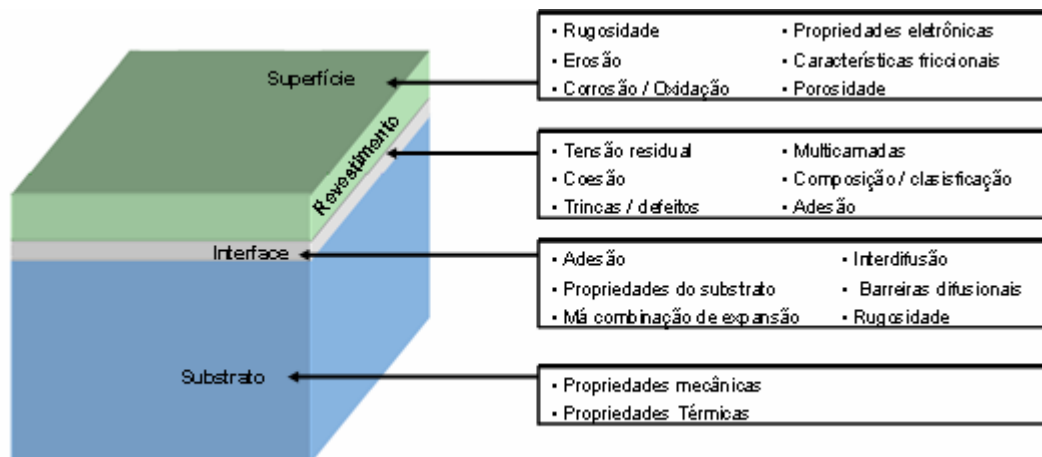


Figura 3.4 – Propriedades de um sistema composto recobrimento-substrato (Rickerby *et al.*, 1991).

Para exemplificar um sistema composto, cita-se o aço elétrico de grão orientado que apresenta um substrato de ferro-silício com uma textura orientada, um recobrimento de forsterita, uma interface entre o recobrimento e o substrato e uma superfície. Esse sistema composto por quatro componentes garante, no produto final, a obtenção de propriedades que contribuem para aumentar o desempenho de máquinas elétricas nobres.

3.2 Materiais Magnéticos e Magnetismo

Em um dado material, cada elétron de um átomo possui um momento magnético orbital e um momento de dipolo magnético de spin que combinam vetorialmente. A resultante dessas duas grandezas vetoriais combina com aquelas para todos os átomos em uma amostra de material. Se a combinação de todos esses momentos de dipolo magnético produz um campo magnético, então o material é considerado magnético (Halliday, 2001; Chikazumi, 1997).

A maior manifestação do magnetismo ocorre entre as forças de atração e repulsão de dois magnetos. Esse fenômeno pode ser descrito, assumindo que há pólos magnéticos livres nas extremidades de cada magneto que exerce forças no outro da outra extremidade. Esse fenômeno é chamado de forças de Coulomb.

O magnetismo é conhecido e explorado há muitos séculos, sendo os primeiros experimentos realizados com o mineral magnetita, o único material que é encontrado naturalmente e apresenta o fenômeno. Contudo, o primeiro estudo científico foi realizado no século XVI por William Gilbert, pesquisador que motivou o desencadeamento de muitas outras pesquisas. Em 1820, Hans Christian Oersted descobriu que uma corrente elétrica, aplicada em um fio reto, produz um campo magnético circular e perpendicular ao próprio eixo do fio (Cullity, 1972; Jakubovics, 1987).

Por definição, materiais magnéticos são materiais em cuja extensão podem ser magnetizados com a aplicação de um campo magnético. Existem materiais magnéticos fortes que são facilmente atraídos por um magneto permanente e materiais magnéticos fracos, nos quais a magnetização pode somente ser detectada por instrumentos sensíveis.

A eletricidade e o magnetismo apresentam uma relação muito forte. Quando um material magnético, como por exemplo o aço, é exposto a um campo magnético externamente aplicado de intensidade H , este se magnetiza e gera, ao seu redor, um campo magnético muito maior que o campo externamente aplicado, podendo ainda ser concentrado em pequenos volumes no espaço (Jakubovics, 1987). No sistema MKS, a unidade de campo magnético H pode ser expressa em ampères por metro [A/m].

A intensidade de magnetização M expressa a extensão na qual um determinado material é magnetizado, quando sujeito a um campo magnético de intensidade H . No vácuo, a magnetização M é zero. A magnetização M tem as mesmas unidades do campo magnético [A/m] e pode ser descrita pela Equação 3.1 (Cullity, 1972; Jakubovics, 1987):

$$M = \chi H, \quad (3.1)$$

onde χ , a suscetibilidade magnética, é uma propriedade do material. Desde que a M e H tenham as mesmas dimensões, χ é adimensional.

A magnetização nos cristais varia de acordo com a direção do campo aplicado. Como exemplo, no caso do ferro que apresenta estrutura cúbica de corpo centrado, a direção $\langle 100 \rangle$ é considerada de fácil magnetização. Contudo, as direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ são consideradas direções de média e difícil magnetização. A Figura 3.5 mostra o comportamento da indução magnética em função do campo aplicado para diferentes direções cristalinas de um aço elétrico de grão orientado (Chikazumi, 1964).

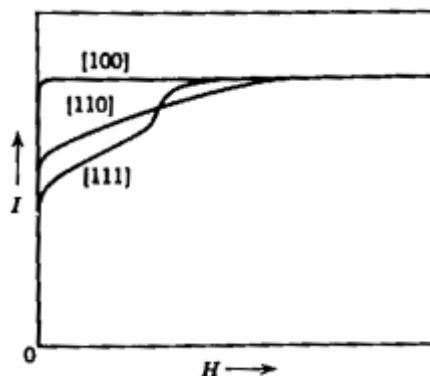


Figura 3.5 – Indução magnética em função do campo magnético aplicado para diferentes direções cristalinas (Chikazumi, 1964).

Em um material magnético, o comportamento da magnetização M varia com o meio e com o campo aplicado H para diferentes classes de materiais. Quando se tem o vácuo, a magnetização é zero. Na presença de um meio, o comportamento da magnetização

distingue-se em três diferentes classes de materiais: diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos.

Nos materiais diamagnéticos a magnetização é muito pequena ou negativa, mesmo com a aplicação de um campo magnético externo muito forte. Esse fenômeno ocorre pelo fato de o campo magnético externo aplicado produzir fracos momentos de dipolo magnético nos átomos, resultando em uma fraca magnetização resultante. Nesses materiais, a magnetização desaparece quando o campo magnético externo é removido.

Nos materiais paramagnéticos, manifesta-se o fenômeno do paramagnetismo, muito comum em elementos de transição, terras raras e actínídeos. Cada átomo de um material desse tipo produz um momento de dipolo resultante permanente; porém os momentos estão orientados randomicamente e o material, como um todo, carece de um campo magnético resultante. Entretanto, um campo magnético externo aplicado pode alinhar parcialmente os momentos de dipolo magnético atômicos, dando ao material um campo magnético resultante. Assim, a magnetização nesses materiais apresenta-se muito pequena, porém positiva, desaparecendo com a remoção do campo magnético externo aplicado.

Quando a magnetização aumenta muito com o campo magnético aplicado, temos a classe de materiais ferromagnéticos. Nesses materiais manifesta-se o ferromagnetismo, uma propriedade de elementos, tais como ferro, níquel e de alguns outros bem como compostos e ligas produzidos com estes elementos. Esses materiais possuem um efeito físico-quântico, chamado “acoplamento de troca” no qual os spins dos elétrons de um átomo interagem com os dos átomos vizinhos, resultando no alinhamento dos momentos de dipolo magnético dos átomos. Esse alinhamento persistente é o que concede aos materiais ferromagnéticos o seu magnetismo permanente. Assim, um campo externo aplicado pode alinhar os momentos magnéticos de tais regiões, produzindo um forte campo magnético para uma amostra de material e essa magnetização persiste parcialmente quando o campo magnético externo é removido (Halliday, 1993).

Se a temperatura de um material ferromagnético for elevada acima de um valor crítico, chamado de temperatura de Curie, o acoplamento de troca deixa de ter efeito devido à quebra do alinhamento através da agitação térmica. Assim, a maioria desses materiais torna-se então, simplesmente, paramagnéticos, e os dipolos ainda tendem a se alinhar com um campo magnético externo, mas muito fracamente e a agitação agora consegue quebrar mais facilmente o alinhamento.

A Figura 3.6 mostra a magnetização para diferentes classes de materiais (Cullity, 1972) e ilustra o comportamento da magnetização com a aplicação e remoção do campo magnético externo. Observa-se que, nos materiais diamagnéticos e paramagnéticos, a magnetização desaparece quando o campo externo é removido, fenômeno que não ocorre nos materiais ferromagnéticos, nos quais uma magnetização parcial persiste com a remoção do campo magnético externo aplicado.

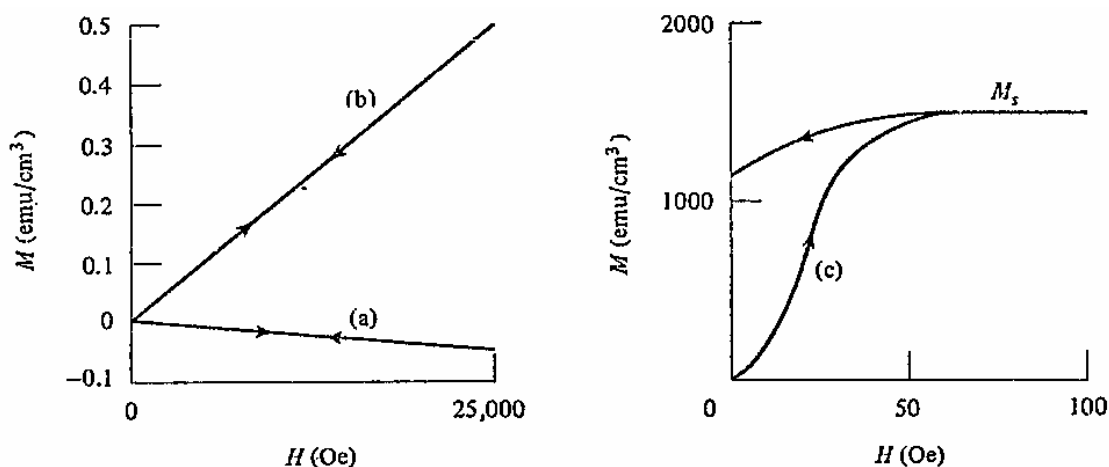


Figura 3.6 – Curvas de magnetização típicas para materiais (a) diamagnéticos, (b) paramagnéticos e (c) ferromagnéticos (Cullity, 1972).

A intensidade de magnetização M pode ser substituída pela indução magnética B que representa a densidade de fluxo magnético na seção transversal de uma amostra. A indução magnética B é de maior interesse para a engenharia e é medida em tesla [T] (sistema MKS), podendo ser descrita pela Equação 3.2 (Jakubovics, 1987):

$$B = \mu_0 (H + M), \quad (3.2)$$

onde μ_0 é uma constante universal, chamada permeabilidade no vácuo e no sistema MKS vale $4\pi \cdot 10^{-7}$ henry por metro [H/m].

A permeabilidade magnética (μ) é uma importante medida para comparar ou classificar aços elétricos entre si. Ela é conhecida como a capacidade de amplificação do campo magnético externamente aplicado (Cullity, 1972).

Segundo Jakubovics (1987), a permeabilidade pode ser definida como:

$$\mu = B/(\mu_0 H). \quad (3.3)$$

Por meio da medida da permeabilidade ou da indução para determinados valores de campo aplicado, é possível comparar materiais entre si. A Figura 3.7 mostra três pontos de interesse de uma curva de magnetização que podem ser utilizados nestas comparações (Campos, 2000):

- 1 – μ_{15} (permeabilidade relativa a 1,5 T);
- 2 – B_{25} (campo B medido para H de 2500 A/m);
- 3 – B_{50} (campo B medido para H de 5000 A/m).

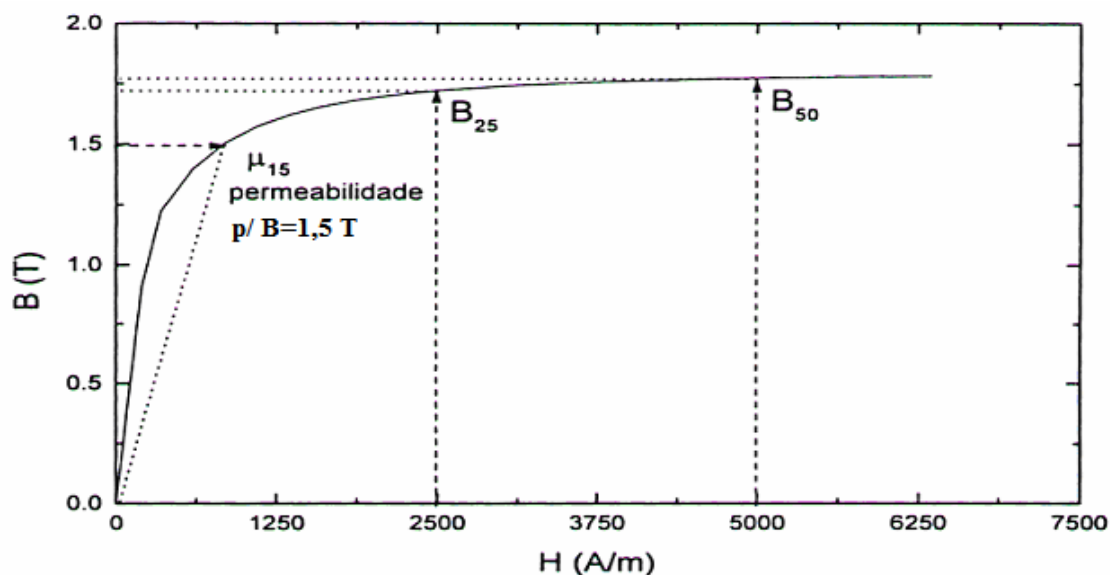


Figura 3.7 - Curva de magnetização com os principais pontos para avaliar as propriedades magnéticas (Campos, 2000).

Na engenharia, materiais ferromagnéticos se diferem largamente devido à maneira que podem ser magnetizados e, por isso são classificados como materiais magnéticos macios ou duros. Materiais magnéticos macios atingem, facilmente, a indução de saturação quando expostos a pequenos campos magnéticos (Figura 3.8 (a)). Geralmente, esses materiais são utilizados em núcleos de transformadores, motores e geradores: máquinas elétricas com alta permeabilidade e baixas perdas magnéticas.

Os materiais considerados magneticamente duros necessitam elevada indução para alcançarem a magnetização de saturação (Figura 3.8 (c)). Em geral, estes materiais são usados na confecção de ímãs, medidores elétricos e outros produtos que necessitam alta coercividade e alta perda magnética. Contudo, dependendo do estado de recozimento ou encruamento, materiais duros e macios podem apresentar o comportamento indicado pela curva (b) da Figura 3.8.

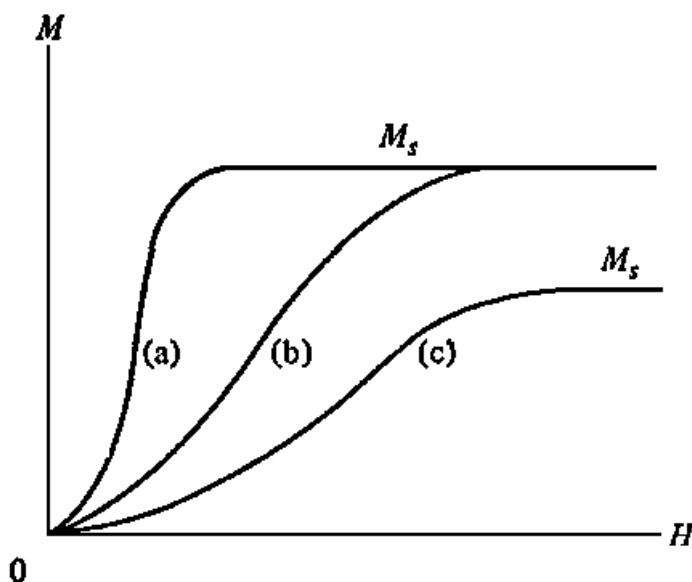


Figura 3.8 - Curvas de magnetização (Cullity, 1972).

3.3 Domínios Magnéticos

Domínio magnético é a região de um monocristal na qual o alinhamento dos dipolos atômicos dos átomos é essencialmente perfeito, permanecendo orientados na mesma direção. Em um material magnético desmagnetizado, os domínios presentes no interior do cristal estão orientados ao acaso, de forma que seus efeitos se cancelam. Entretanto, a aplicação de um campo magnético externo em um material ferromagnético alinha os domínios na mesma direção do campo. Esse alinhamento origina um efeito aditivo, o qual pode ou não permanecer após a retirada do campo externo.

As fronteiras entre os domínios, regiões estreitas nas quais o alinhamento dos dipolos elementares muda de certa orientação em um domínio para uma orientação diferente no outro, recebem o nome de paredes de domínios ou paredes de Bloch. Essas paredes de

domínios apresentam espessuras que podem variar desde nanômetros até décimos de micrometros, dependendo do material e suas propriedades (Chen, 1986; Cullity, 1972; Chikazumi, 1964).

A aplicação de um campo magnético em um cristal ferromagnético desmagnetizado ocasiona dois efeitos: o primeiro é o crescimento em tamanho dos domínios que estão orientados no mesmo sentido do campo externo e esse crescimento ocorre à custa dos domínios que estão orientados em outras direções. O segundo efeito é a reorientação dos dipolos no interior de um domínio que não apresentam a mesma orientação do campo, fazendo com que a orientação dos dipolos no interior do domínio tenha uma direção mais próxima à do campo. A ocorrência desses efeitos de aumento da quantidade de domínios com dipolos alinhados na mesma direção do campo traduz na movimentação e expansão das paredes dos domínios (Halliday, 1993; Chikazumi, 1964).

A saturação magnética ocorre quando o processo de crescimento dos domínios termina com a aplicação de um campo magnético externo e o momento magnético de todos os domínios está alinhado na mesma direção do campo.

A energia magnetostática ocorre devido à interação entre os pólos magnéticos livres. Em um cristal, o aumento da quantidade de paredes de domínios magnéticos reduz a energia magnetostática, pois surgem novos pólos magnéticos e esses reduzem a energia total. Grosseiramente falando, a energia magnetostática deve reduzir em $1/N$ do seu valor total quando o material é dividido em N domínios. O processo de redução de energia se inicia com a formação de uma parede no centro de um domínio, reduzindo a energia pela metade (Figura 3.9 a e b). Com a necessidade de se reduzir mais a energia, novas paredes surgem (Figura 3.9 c) e podem se aperfeiçoar ainda mais com a alteração das paredes de domínios em ângulos de 90° (Figura 3.9 d) (Mccurie, 1994; Chikazumi, 1964).

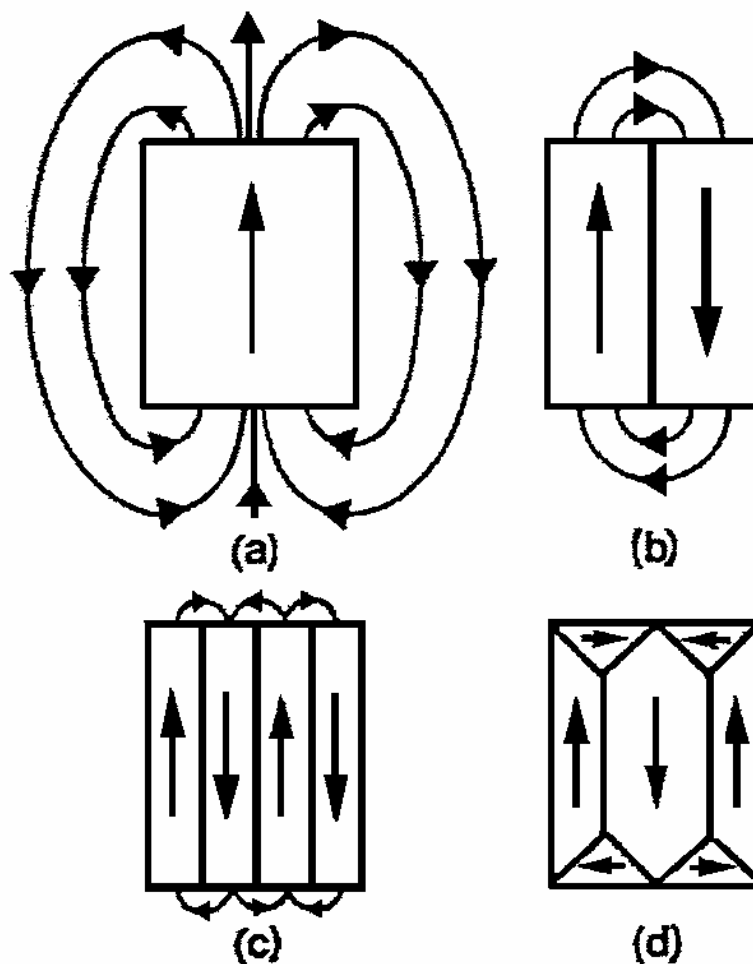


Figura 3.9 – Ilustração de diferentes estruturas de domínios para redução da energia magnetostática. (Mccurie, 1994).

Comumente, materiais policristalinos apresentam elevada quantidade de defeitos na rede cristalina, tais como contorno de grãos, precipitados, deslocamentos e lacunas. Durante a magnetização e expansão dos domínios, o movimento das paredes interage com as imperfeições cristalinas, acarretando no ancoramento das paredes e prejudicando o processo de magnetização do material (Chikazumi, 1964).

Portanto, a pureza e a baixa presença de defeitos cristalinos são indispensáveis para a produção de aços elétricos. Elementos químicos residuais com afinidade para formarem precipitados, tais como carbono, nitrogênio, enxofre e outros necessitam ser eliminados completamente durante as etapas de processamento desses aços. Com relação à baixa presença de defeitos cristalinos, esses aços necessitam ter o mínimo de imperfeições, o que pode ser alcançado através de processos de recozimento e controle do corte e manuseio do material, durante as etapas de preparação e montagem das máquinas elétricas (Cullity, 1972).

Estudos realizados para se alcançarem melhores propriedades magnéticas permitiram que pesquisadores desenvolvessem as técnicas de refino de domínios magnéticos que contribuem, significativamente, para o aumento do efeito da magnetização no aço, reduzindo as perdas magnéticas (Nozawa *et al.*, 1987).

3.4 Perdas Magnéticas

Quando máquinas elétricas são excitadas por correntes elétricas alternadas - caso mais comum - os campos magnéticos são invertidos, periodicamente, na mesma frequência da corrente. Assim, no caso de uma frequência de 60 Hz, os campos se invertem a cada 1/120 s.

Devido à existência dos fenômenos da histerese magnética e da circulação de correntes parasitas induzidas pela variação de fluxo magnético no interior do material, o processo de inversão da magnetização ocorre com dissipação de energia, ou seja, com perdas magnéticas. Devido à importância do rendimento energético das máquinas elétricas, as perdas magnéticas são o principal parâmetro técnico de seleção e controle dos materiais elétricos.

A perda magnética de um material ferromagnético é dada como a potência total consumida por unidade de massa quando o material é submetido à magnetização cíclica. As perdas magnéticas são divididas em três contribuições:

- a) perdas por histerese;
- b) perdas por correntes parasitas;
- c) perdas anômalas.

A Figura 3.10 ilustra a separação convencional das perdas magnéticas em núcleos de transformadores (Cullity, 1972).

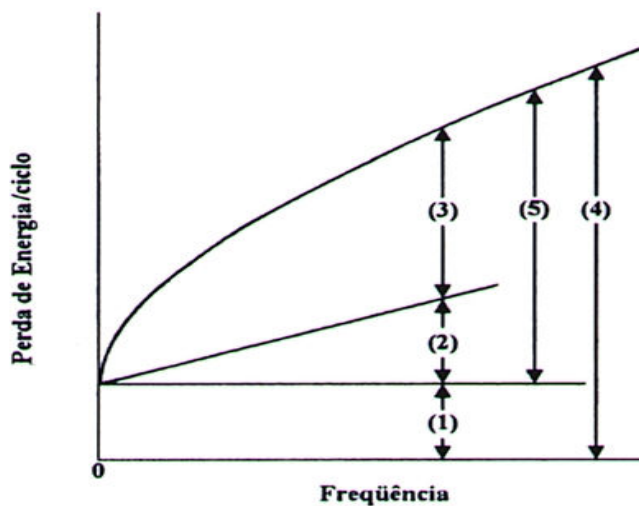


Figura 3.10 - Separação convencional das perdas magnéticas (Cullity, 1972).

- 1 – Perda por histerese;
- 2 – Perda por correntes parasitas;
- 3 – Perda anômala;

4 – Perda total;

5 – Perda por correntes parasitas aparentes (2+3).

3.4.1 Perdas por histerese

O fenômeno de histerese magnética é explicado através do comportamento da indução magnética em função da variação do campo magnético aplicado em um material ferromagnético. A interação entre o campo magnético e a indução magnética resulta em um ciclo ou curva de histerese (apresentada na Figura 3.11) e permite a avaliação de diversas propriedades dos materiais magnéticos bem como a classificação quanto a eficiência do material.

No ciclo de histerese apresentado na Figura 3.11, à medida que se aumenta o campo H , a indução B aumenta até atingir um ponto chamado de indução de saturação magnética (B_s). Uma posterior redução do campo H reduz o valor da indução, mas esse valor não é anulado quando o campo é reduzido a zero. O valor B_r , quando $H = 0$, é chamado indução residual. Para se levar o valor de B até zero, um campo no sentido contrário de valor H_c deve ser aplicado. O campo H_c é chamado de campo coercivo ou força coerciva.

Uma posterior elevação da força de magnetização em sentido contrário, acima da força coerciva, aumenta a indução, agora no sentido contrário, até o valor de $-B_s$. A mudança no sentido do campo e aumento de sua intensidade, até atingir a indução B_s novamente, fecha o ciclo de histerese, conforme mostra a Figura 3.11 (Cullity, 1972; Jakubovics, 1987).

Assim, a perda por histerese é o trabalho necessário para percorrer o ciclo de histerese e é proporcional à área limitada pela curva de histerese (Cullity, 1972). A área interna à curva resulta na energia dissipada por ciclo, em J/m^3 . Esse valor, multiplicado pela frequência [Hz] e dividido pela densidade [kg/m^3], resulta no valor das perdas em Watt/kg (Halliday *et al.*, 1996).

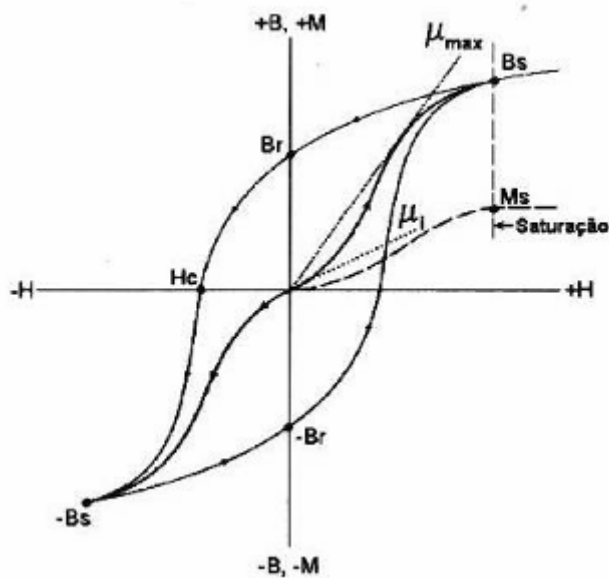


Figura 3.11 – Ciclo de histerese de um material ferromagnético (Cullity, 1972).

Os fatores que melhoram a perda por histerese estão nitidamente ligados com a facilidade de se magnetizar o material. Como exemplo, a baixa concentração de inclusões e precipitados em um aço elétrico ajuda na movimentação das paredes dos domínios magnéticos e, portanto na magnetização, reduzindo a perda por histerese. A mesma analogia é aplicada para defeitos cristalinos, visto que, a presença de lacunas, deslocamentos e outras imperfeições no reticulado cristalino prejudicam a magnetização das paredes (Kuroki, 1989).

Para finalizar, a textura do material tem importância fundamental, visto que, quanto maior é a quantidade de cristais orientados na mesma direção, mais fácil é a magnetização do material (Komatsubara *et al.*, 1998; Kuroki *et al.*, 1989).

3.4.2 Perdas por correntes parasitas

Também conhecidas por perdas de Foucault, as perdas por correntes parasitas ocorrem na presença de corrente elétrica alternada, na qual o material é magnetizado e desmagnetizado, segundo a frequência de operação, causando uma variação no fluxo magnético. Essa variação de fluxo magnético induz a uma diferença de potencial elétrico no material, ocasionando a passagem de corrente elétrica parasita no interior da chapa, dissipando energia por efeito Joule (Halliday *et al.*, 2003).

Segundo Chen (1986), a perda por corrente parasita pode ser descrita pela Equação 3.4:

$$P_p = (\pi B_m f e)^2 / (6 D \rho), \quad (3.4)$$

onde:

P_p , perdas por correntes parasitas, dado por W/kg;

B_m , indução máxima do ensaio, em T;

f , frequência do ensaio, em Hz;

e , espessura da lâmina, em mm;

D , densidade, em kg/m³;

ρ , resistividade elétrica, em $\mu\Omega.m$.

Assim, a corrente parasita pode ser reduzida efetivamente com a diminuição da espessura ou através do aumento da resistividade do material, suportada pelo acréscimo da porcentagem de silício. Contudo, a utilização desses dois artifícios para reduzir a perda magnética esbarra no custo e na trabalhabilidade do aço, pois aumentam consideravelmente a sua fragilidade e a dificuldade da laminação, agregando custo ao processo produtivo e ao cliente (Morito *et al.*, 1997). Desta forma, as chapas de aço elétrico são produzidas em uma espessura otimizada, finas o suficiente para abaixar as perdas magnéticas sem, contudo,

reduzir demasiadamente a trabalhabilidade do aço durante o processo de laminação do material.

Em um trabalho realizado por Washko *et al.* (1980) com relação ao comportamento da perda magnética em função da redução da espessura, observou-se que a diminuição da espessura em amostras de aço elétrico de grão orientado reduziu de forma gradativa e rápida a perda magnética. Porém, a redução da perda foi significativa até a espessura de 0,20 mm e, após, apresentou o comportamento de estabilização.

Para a fabricação de núcleos de transformadores, chapas de aço elétrico de grão orientado são empilhadas umas sobre as outras, facilitando a passagem de corrente parasita entre elas e, conseqüentemente, aumentando a parcela de perda magnética por corrente parasita. Assim, um artifício importante utilizado para reduzir as perdas por correntes parasitas é a aplicação de um revestimento isolante na superfície das chapas de aço, dificultando a passagem de correntes parasitas entre uma chapa e outra dentro de um núcleo de transformador (Washko *et al.*, 1979).

Outra fonte de circulação de correntes parasitas está associada à movimentação das paredes de domínios magnéticos. Durante o processo de magnetização, a movimentação das paredes de domínios causa uma variação local da indução e, conseqüentemente, uma variação do fluxo magnético. A variação do fluxo magnético cria uma diferença de potencial, provocando a circulação de corrente elétrica ou de Foucault.

Para a mesma frequência, a velocidade da parede de domínio é proporcional à distância que a parede movimenta e, quanto maior é a velocidade de movimentação da parede, maior é a circulação de corrente elétrica e, portanto, maior a energia dissipada. Desse modo, a perda por corrente parasita aumenta com a ampliação da largura do domínio magnético (Chen, 1986; Chikazumi, 1993; Kuroki *et al.*, 1989).

Para se evitar esse processo de circulação de correntes parasitas devido à movimentação das paredes de domínios, foi desenvolvida, na década de 1980, uma tecnologia de refino de domínio magnético. Essa tecnologia, chamada de riscamento a laser (*laser scribing*), baseia-se na irradiação de um feixe laser na seção transversal da superfície da chapa de aço, criando pequenas imperfeições e divisões no interior dos cristais, capazes de impedir a movimentação da parede de domínio e conseqüente redução da largura e da velocidade da parede do domínio. Contudo, para temperaturas acima de 500 °C, essa técnica perde o efeito, ocorrendo o desaparecimento do refino dos grãos, aumentando a perda magnética (Morito *et al.*, 1998; Komatsubara *et al.*, 1998).

Outra técnica de refino de domínios é realizada através da aplicação de um revestimento isolante na superfície do material que induz o aparecimento de uma tensão de tração entre o revestimento e o substrato (Nozawa *et al.*, 1987). Essa tensão de tração reduz a perda magnética e melhora a magnetostricção do material (Washko *et al.*, 1979; Washko *et al.*, 1980).

3.4.3 Perdas anômalas

As perdas anômalas são obtidas pela diferença entre a medida experimental e as parcelas parasíticas e por histerese.

3.5 O Aço Elétrico de Grão Orientado

Há três grandes classes de aços elétricos:

- de grão orientado;
- de grão não orientado;
- baixo carbono.

O aço elétrico de grão orientado contém aproximadamente 3,2% de silício, um baixíssimo teor de carbono e é considerado um dos mais importantes materiais ferromagnéticos em virtude de suas excelentes propriedades magnéticas. Esses aços são utilizados em sistemas de conversão e transmissão de energia elétrica, tais como núcleos de transformadores de potência e distribuição, reatores e outras máquinas elétricas.

As principais propriedades requeridas desse aço são a baixa perda magnética, a elevada permeabilidade em alta indução e o baixo nível de ruído em operação (alta magnetostricção). Comparando esse aço com outros materiais de alta permeabilidade, os principais pontos que diferem o aço elétrico de grão orientado são as suas elevadas magnetização de saturação, anisotropia magnética e magnetostricção (Nozawa *et al.*, 1987).

O teor de silício de 3,2% representa o melhor equilíbrio entre a resistividade, magnetização de saturação, fragilidade de processamento e o desenvolvimento de textura apropriada. Além disso, a presença do silício é essencial para que seja evitada a transformação de fase, o que permite uma grande variedade de tratamentos térmicos para se produzir e manter a textura.

Nas últimas décadas, a sucessiva elevação do preço do petróleo no mercado internacional contribuiu para o aumento do valor de todas as fontes de energia, motivando o desenvolvimento de projetos voltados para a melhoria da eficiência das máquinas elétricas. Assim, o custo – benefício da utilização de máquinas de elevada eficiência proporciona, a longo prazo, uma economia substancial de recursos. Em adição, com o ganho em eficiência, torna-se possível a diminuição do tamanho das máquinas elétricas, implicando redução no custo de produção devido a utilização de menor quantidade de insumos tais como cobre, caixa e fiação.

3.5.1 A fabricação do aço elétrico de grão orientado

A então Acesita S.A., fundada em 31 de outubro de 1944, entrou em operação em abril de 1949, com o objetivo de produzir aços especiais para o abastecimento do mercado nacional. Localizada no município de Timóteo, Minas Gerais, a usina passou por grandes expansões até atingir a atual capacidade instalada de 915 mil toneladas/ano de aço líquido. Durante os processos de expansões e aquisições, a Acesita S.A. sempre se manteve como uma empresa altamente eficiente e atrativa, motivo pelo qual pertenceu a diversos controladores nacionais e internacionais, dentre os quais se destacou a Arcelor.

Em maio de 2007 ocorreu a fusão da Arcelor com a Mittal Steel, criando-se a ArcelorMittal, maior empresa produtora de aços do mundo. Com a fusão, a Acesita S.A. passou a se chamar ArcelorMittal Inox Brasil. No início do ano de 2011, o grupo ArcelorMittal realizou a separação do setor de inoxidáveis, criando a empresa APERAM, na qual a empresa ArcelorMittal Inox Brasil passou a chamar APERAM South America. A Figura 3.12 apresenta uma foto aérea da APERAM South America, localizada na cidade de Timóteo, às margens do Rio Piracicaba.

A produção do aço elétrico de grão orientado é compreendida pelas áreas de redução e aciaria, laminação a quente e laminação a frio. Essas áreas, divididas em várias fases e equipamentos, são responsáveis por uma tecnologia diferenciada e de alta complexidade, focada na excelência da qualidade do produto bem como na eficiência do processo produtivo. A descrição do fluxo produtivo é detalhada a seguir.



Figura 3.12 – Vista aérea da planta de produção da APERAM South America.

3.5.1.1 Redução e refino

O fluxo de produção do aço elétrico de grão orientado nas plantas de redução e aciaria é apresentado na Figura 3.13. Observa-se que, nesse fluxo, a fase inicial de produção do aço é o alto-forno. Nesse reator, a carga inicial de minério, pelotas e fundentes é alterada, previamente, com o objetivo de se obter um ferro gusa com uma composição química específica e apropriada para facilitar e garantir o processo subsequente de elaboração e refino do aço.

Na aciaria ocorre a transformação do ferro gusa em aço. Para a produção do aço, são necessários vários processos de refino e ajuste da composição química, realizados em equipamentos diferenciados e descritos a seguir:

- Estação de pré-tratamento de gusa (PTG): equipamento com a função principal de realizar o processo de dessiliciação do ferro gusa, através da adição de agentes dessilicantes.

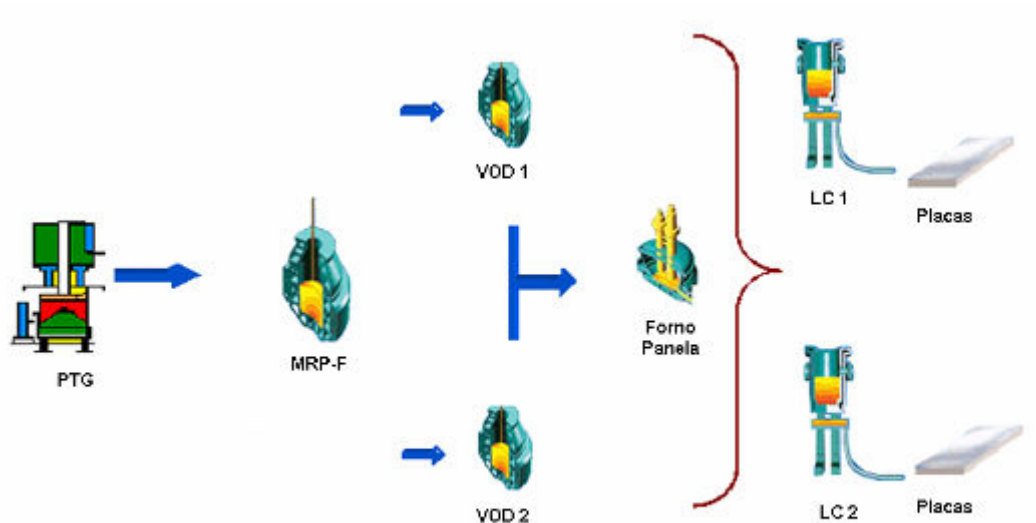


Figura 3.13 – Fluxo de fabricação do aço elétrico de grão orientado nas fases de redução e refino.

- Convertedor (MRP-L - *Metal Refining Process by Lance*): sua principal função é a descarbonização do gusa, realizada com um sopro contínuo de gás oxigênio, que ocorre em conjunto com a queima do residual de silício contido no aço.
- Desgaseificador (VOD - *Vacuum Oxygen Decarburization*): a principal função desse equipamento é a redução do hidrogênio presente no aço para residuais inferiores a 10 ppm. Esse processo é realizado com aplicação de um vácuo profundo no aço, inferior a 10 mbar.
- Forno painel: equipamento cuja principal função é a realização de ajustes finos da composição química do aço, objetivando a correção dos elementos manganês, silício e carbono.

- Lingotamento contínuo (LC): equipamento constituído por duas máquinas, capacitadas a lingotar placas de aço elétrico de grão orientado com dimensões previamente estabelecidas.

3.5.1.2 Laminação a quente

Na laminação a quente, as placas de aço elétrico de grão orientado são tratadas termicamente e laminadas, formando bobinas com uma estrutura adequada de distribuição de precipitados de sulfetos de manganês em uma matriz, contendo como principais elementos de liga o ferro-silício.

O processo de laminação de tiras a quente na APERAM South America é realizado, basicamente, em 5 fases: aquecimento de placas, laminação de desbaste, laminação de acabamento, resfriamento (zona úmida) e bobinamento. O fluxo de produção da laminação de tiras a quente da APERAM South America é mostrado na Figura 3.14.

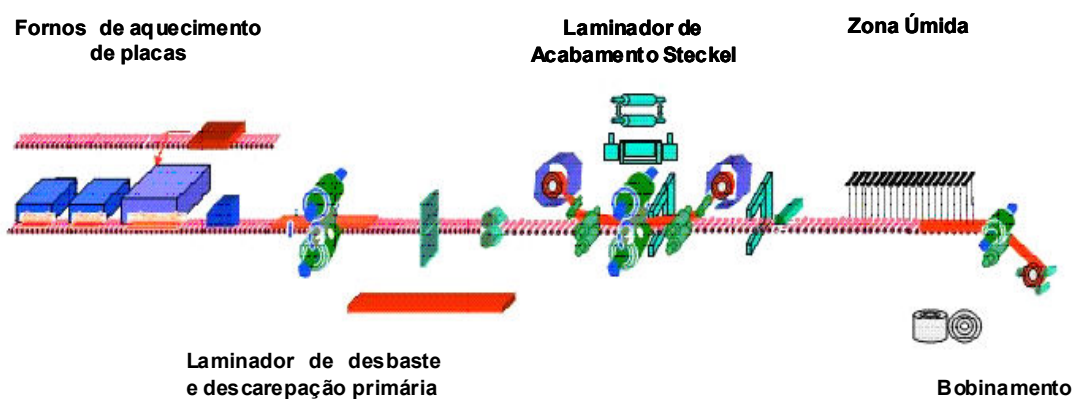


Figura 3.14 - Fluxo de fabricação do aço elétrico de grão orientado na fase de laminação de tiras a quente.

- Aquecimento de placas: nesse forno, as placas de aço recém lingotadas são reaquecidas e encharcadas a temperaturas próximas de 1400 °C. O objetivo desse tratamento térmico é promover a dissolução dos precipitados de sulfetos de manganês, principal inibidor de crescimento de grão utilizado nessa tecnologia de fabricação do aço elétrico.
- Laminação de desbastes: esse processo é realizado em um laminador “*Rougher*” tipo quádruplo reversível, no qual a placa de aço encharcada tem sua espessura reduzida de 200 mm para 16 mm. Essa laminação é realizada em conjunto com um processo de descarepação primária, realizado com um jato de nitrox seguido de uma descarepação hídrica, para remover a carepa gerada durante o processo ou remanescente da placa de aço.
- Laminação de acabamento: é um processo realizado em um laminador acabador Steckel, tipo quádruplo reversível, no qual o esboço proveniente da laminação de desbaste tem a sua espessura reduzida de 16 mm para a espessura final de 2,40 mm em 05 passes de laminação. O laminador Steckel tem apenas uma cadeira de laminação, posicionada entre dois fornos em caixa, providos de um tambor rotativo para bobinar a tira durante o processo de laminação. A perda de calor, durante o processo de laminação de acabamento, é minimizada pelo acondicionamento da tira nos fornos posicionados na entrada e na saída do laminador.
- Resfriamento (zona úmida): após a laminação de acabamento, a tira é resfriada com jatos de água aplicados sobre as superfícies da chapa até uma temperatura em que a formação de oxidação interna e carepa terciária são minimizadas.
- Bobinamento: após a zona úmida, a chapa de aço é bobinada, inspecionada e enviada para a laminação a frio.

3.5.1.3 Laminação a frio e acabamento

A fase de laminação a frio do aço elétrico de grão orientado compreende todo o processamento da chapa após a laminação de tiras a quente. O fluxo de produção na fase de laminação a frio e acabamento do aço elétrico de grão orientado da APERAM South America é mostrado na Figura 3.15. Essa fase é dividida nos seguintes processos:



Figura 3.15 – Fluxo de fabricação do aço elétrico de grão orientado nas fases de laminação a frio e acabamento.

- Recozimento e decapagem: técnica realizada em um equipamento de processamento contínuo, composto de um forno de recozimento a gás, jato de granalha e três tanques de decapagem química com ácido clorídrico (HCl). As funções principais dessa linha é recozer a chapa de aço para recristalizar e homogeneizar a estrutura, e remover toda a carepa de óxidos da superfície do aço proveniente da laminação de tiras a quente, preparando, assim, o material para os processos subsequentes de laminação a frio e descarbonetação.
- Laminação a frio: procedimento realizado em um laminador “*Sendzimir*” fornecido pela Hitachi, modelo ZR-21BB-44, que possui um equipamento de raios X acoplado com um sistema de controle automático de espessura (AGC - *automatic gauge control*), permitindo laminar a chapa de aço à velocidade de 1050 m/min. Para o aço elétrico de grão orientado,

o processo de laminação é realizado, inicialmente, em dois passes até a espessura intermediária de 0,74 mm. Nessa espessura, chamada de bitola intermediária, a chapa de aço se processa novamente na linha de recozimento e decapagem para, após, ser laminada em três passes consecutivos até a espessura final, conforme especificações estabelecidas pelo cliente.

- Descarbonetação e revestimento de magnésia (MgO): este processo é realizado em um equipamento de processamento contínuo, composto de um forno de aquecimento por indução magnética, um forno de recozimento elétrico com atmosfera controlada, uma máquina de aplicação de lama de magnésia e um forno para a secagem do revestimento. As funções principais dessa linha são recozer a chapa de aço para recrystalizar a estrutura laminada e encruada pelo laminador a frio, reduzir o carbono no aço de valores próximos a 400 ppm para residuais inferiores a 20 ppm, formar uma subcamada de óxidos nas superfícies do aço e aplicar e secar o revestimento de magnésia.
- Recozimento em caixa: processo realizado em um equipamento de processamento por batelada, no qual as bobinas são carregadas em fornos elétricos e tratadas termicamente por 120 horas com temperaturas de até 1200 °C na presença de gás hidrogênio seco. As funções principais dessa linha são: a recrystalização secundária com o crescimento exagerado de grãos, a formação do recobrimento de forsterita e a purificação do aço, com eliminação dos elementos químicos residuais de enxofre, nitrogênio e oxigênio.
- Revestimento secundário e aplainamento térmico: este processo é realizado em um equipamento de processamento contínuo, composto por uma máquina de aplicação de revestimento à base de ácido fosfórico, magnésia e cromo, um forno de recozimento a gás de secagem de revestimento e um forno elétrico com atmosfera controlada. São funções principais dessa linha: aplicar o revestimento secundário sobre o recobrimento de forsterita formado no processo de recozimento em caixa, aplainar a chapa de aço, melhorar a forma do material e aliviar as tensões.

Após processo de aplainamento térmico, as bobinas são amostradas e analisadas em um laboratório magnético, no qual são avaliadas todas as propriedades físicas, mecânicas e magnéticas, conforme padrão internacional ou especificação dos clientes.

3.5.2 Características do aço elétrico de grão orientado

Para a obtenção de excelentes propriedades, o aço elétrico de grão orientado é fabricado de modo a induzir uma forte textura cristalográfica do tipo $\{110\} \langle 001 \rangle$, chamada textura de Goss. Nessa textura, quase a totalidade dos cristais que compõem a chapa tem seus planos $\{110\}$ paralelos à superfície da chapa, com a direção $\langle 001 \rangle$ paralela à direção longitudinal da chapa, o que proporciona uma forte anisotropia em relação às propriedades magnéticas. Essa característica lhe confere excelentes propriedades magnéticas (baixa perda e elevada permeabilidade magnética) na direção de laminação da chapa e o torna adequado para uso em núcleos estáticos, onde o fluxo magnético coincide com a direção de laminação, como no caso dos transformadores (Shadahirol *et al.*, 2005).

Antes do advento do material com textura de Goss, desenvolvido em 1933, transformadores de potência e distribuição eram construídos com chapas provenientes da laminação a quente; continham 4% de silício e apresentavam péssimas propriedades magnéticas. A textura de Goss foi desenvolvida através da combinação de dois estágios de laminação a frio, intercalados com etapas de recozimento que favorece a recristalização e o desenvolvimento da textura cristalográfica do tipo $\{110\} \langle 001 \rangle$. A utilização desse processo em escala possibilitou a produção de aços elétricos de grão orientado de melhor qualidade com ótimas propriedades magnéticas na direção de laminação. Muitos problemas de fragilidade e o aparecimento de trincas dificultaram a laminação a frio, porém a redução do teor de silício para valores inferiores a 3,5% melhorou a ductilidade do aço e, conseqüentemente, o processo de laminação foi aperfeiçoado (Littmann, 1981).

Para se alcançar a textura cristalina desejada, estudos intensivos e contínuos vêm sendo realizados na elaboração do aço, objetivando a perfeita combinação de composição química com diferentes processos de laminação e recozimento.

Dentre os estudos, destacam-se a importância da estrutura na recristalização primária e a adequada distribuição dos inibidores de crescimento de grãos até o momento da recristalização secundária. Desde 1958, uma larga variedade de inibidores à base de óxidos, nitretos, carbonetos, selênio e sulfetos foi desenvolvida de forma efetiva, objetivando otimizar a textura (Littmann, 1967; Littmann *et al.*, 1978).

Segundo Morito *et al.* (1998), a introdução de dois estágios de recozimentos com temperaturas entre 820 e 900 °C no ciclo de recozimento em caixa melhora a recristalização secundária, formando, desse modo, núcleos com excelente textura.

Uma característica distinta do aço elétrico de grão orientado e de suma importância para o desenvolvimento da estrutura final é a presença de precipitados ou inibidores que impedem o crescimento de grão na chapa de aço. O principal ponto dessa tecnologia é o processo de recozimento e laminação a quente que induz a precipitação fina e dispersa os inibidores, utilizando a elevada densidade de deslocamentos para a formação da estrutura. Com essa tecnologia, uma forte supressão do crescimento de grão é obtida durante as etapas de processo de recozimento subsequentes, garantindo a fabricação de produtos de excelentes propriedades magnéticas (Komatsubara, 1999).

Um passo típico no processo de fabricação desses aços é a recristalização secundária na qual a orientação, o tamanho e a porcentagem de grãos da recristalização são determinados. Sulfetos e nitretos são compostos usados como inibidores de crescimento de grãos, permitindo a otimização do tamanho e a orientação dos grãos. No trabalho de Littmann *et al.* (1978), a completa recristalização secundária foi alcançada com a combinação de um processo de laminação a frio com apenas um estágio de laminação, utilizando-se um substrato com inibidores de sulfeto de manganês (MnS) e nitreto de

alumínio (AlN). Como conclusão, a inibição do crescimento de grão na recristalização primária e a aplicação de elevadas taxas de deformação a frio (acima de 80%) são itens fundamentais para a obtenção de uma excelente textura de Goss.

Assim, três itens são necessários: forte inibição de crescimento de grão; completa recristalização primária com pequeno tamanho de grão e matriz primária cujos componentes majoritários relacionados com a orientação permita o seu consumo para o crescimento secundário dos grãos com textura de Goss.

Embora a presença de inclusões, tais como as formadas a partir de nitrogênio e enxofre, seja de suma importância para o desenvolvimento da textura, é necessário um rígido controle para se garantir o mínimo de impurezas na estrutura do produto final. Uma vez desenvolvida a textura final, a purificação da estrutura é indispensável para a redução das perdas por histerese. O processo de purificação do aço elétrico de grão orientado é realizado na etapa de recozimento final em caixa com atmosfera seca de gás hidrogênio (Littmann, 1967).

Segundo Cesar *et al.* (1998) a temperatura, o tempo e a atmosfera de encharque do recozimento em caixa são as principais variáveis para a garantia da purificação final do aço. Nesse trabalho, a eliminação dos residuais de nitrogênio e enxofre é garantida para a temperatura de recozimento de 1200 °C durante 15 h em atmosfera de hidrogênio. Segundo os autores, essa condição de recozimento garante a purificação do aço e, conseqüentemente, a otimização das propriedades magnéticas.

Como visto anteriormente, a redução da espessura da chapa de aço proporciona a redução da perda por correntes parasitas. Contudo, um comportamento de estabilização e aumento da perda são alcançados quando se trabalha com espessuras muito finas. (Washko *et al.*, 1980; Littmann, 1981).

3.6 O Revestimento do Aço Elétrico de Grão Orientado

Na fabricação de núcleos de transformadores, chapas de aço elétrico de grão orientado são empilhadas umas sobre as outras e, devido à ocorrência de perdas de energia por correntes parasitas, o isolamento entre as chapas é necessário (Washko *et al.*, 1979).

A obtenção de um isolamento elétrico adequado das chapas de aço envolve a formação do recobrimento de forsterita. Esse recobrimento garante o isolamento elétrico em aplicações de transformadores de distribuição na qual voltagens interlaminares são relativamente baixas. Para transformadores de potência, equipamentos que operam em alta voltagem interlaminar, se faz necessário a aplicação de um isolamento adicional secundário sobre o recobrimento de forsterita, garantindo a eficiência das máquinas elétricas (Washko *et al.*, 1979).

3.6.1 Revestimento primário e secundário

Após a laminação final a frio do aço elétrico de grão orientado, ocorre a etapa de descarbonetação na qual a chapa de aço processa em um forno de recozimento contínuo sob um rígido controle da temperatura e atmosfera. Através das reações descritas pelas Equações 3.5 e 3.6, o carbono do aço proveniente de aciaria é reduzido em 95% do valor inicial, atingindo valores inferiores a 20 ppm (Yamazaki, 1969):



Durante o processo de descarbonetação, a superfície da chapa de aço, em contato com a atmosfera de recozimento, oxida, formando uma subcamada de óxidos de aproximadamente

2 μm , constituída por sílica amorfa (SiO_2) e faialita cristalina (Fe_2SiO_4) (Cesar *et al.*, 1998; Komatsubara *et al.*, 1996). A Figura 3.16 mostra uma micrografia da subcamada de óxidos na superfície do aço, produzida durante o processo de descarbonetação.

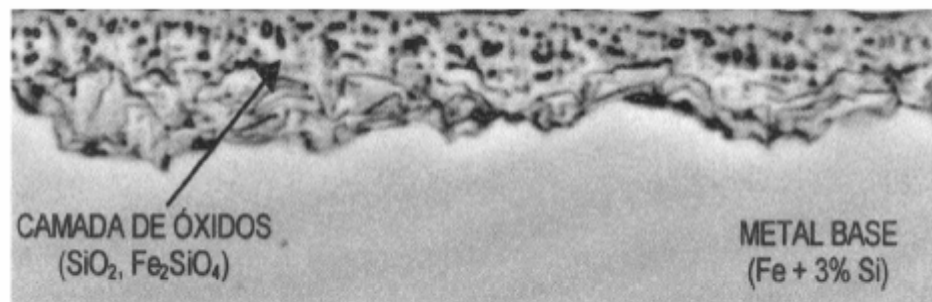


Figura 3.16 – Morfologia da subcamada de óxidos (Vasconcelos *et al.*, 2000).

Segundo Morito *et al.* (1977), a formação da subcamada de óxidos ocorre devido à dissociação do oxigênio da água na superfície do metal base que difunde e reage para o interior da rede ferro-silício, formando partículas de sílica e faialita na superfície da chapa de aço. Contudo, poderá ocorrer o fato de os componentes da subcamada de óxidos diferirem daqueles óxidos formados na superfície do metal. Nesse mesmo trabalho, a condição de baixo potencial de oxidação ($\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$) causa o decréscimo da taxa de oxidação.

No trabalho de Yamazaki (1969), a etapa de descarbonetação ocorre ao longo de todo o ciclo de recozimento, entretanto com taxas diferenciadas, sendo mais intensamente na fase de aquecimento, região cuja oxidação primária é irrelevante. A partir da formação da oxidação primária ou da subcamada de óxidos, a descarbonetação se reduz significativamente, pois a subcamada de óxidos se transforma em uma barreira para a

reação do carbono com a atmosfera. Os processos de descarbonetação e formação da subcamada de óxidos são de suma importância para assegurar a qualidade do produto final.

As reações de formação da sílica amorfa e faialita são descritas nas Equações 3.7 e 3.8 (Komatsubara *et al.*, 1996; Yamazaki, 1969):



A natureza da composição do óxido na superfície do aço é muito importante para a qualidade do produto final, principalmente nos requisitos de qualidade superficial e para as propriedades magnéticas. Desta forma, é muito importante controlar a formação da subcamada de óxidos, especialmente controlando a razão entre faialita e sílica, que segundo Komatsubara *et al.* (1996), estes valores devem permanecer em torno de 0,1 e 0,3.

Outro ponto importante de controle da subcamada de óxidos é a medição da quantidade de oxigênio depositada na superfície do aço, medição abreviada por O_{2mo} (g/m^2) e conhecida internacionalmente por “*marked oxygen amount*”. Segundo Komatsubara *et al.* (1996), a quantidade de oxigênio depositada deve ser constante e suficiente para promover a formação da subcamada de óxidos e garantir uniformidade da camada de forsterita. A quantidade de oxigênio depositada (O_{2mo}) é calculada segundo a Equação 3.9 (Komatsubara *et al.*, 1996):

$$O_{2mo} = D e (O_f - O_s) 10^{-3} \quad (3.9)$$

na qual:

D, densidade da chapa de aço, dado em (g/cm^3);

e, espessura da chapa de aço, dado em (mm);

O_f , oxigênio presente no aço após a etapa de descarbonetação (ppm);

O_s , oxigênio presente no aço antes da etapa de descarbonetação (ppm).

Segundo o autor, chapas de aço que apresentam O_{2mo} abaixo de $0,4 \text{ g/m}^2$ formam recobrimentos de forsterita com pouca adesão e descontínuos. Contudo, caso os valores de O_{2mo} sejam superiores a $1,6 \text{ g/m}^2$, ocorre a formação de recobrimentos de forsterita espessos com pequenas falhas, prejudicando as propriedades magnéticas e o isolamento elétrico das chapas de aço (Komatsubara *et al.*, 1996).

Com relação à composição química do aço, a presença de elementos de liga, tais como níquel, cromo e manganês modificam a reação de oxidação e altera as propriedades do produto final. No trabalho de Morito *et al.* (1977), observou-se que pequenas frações de manganês influenciam fortemente o comportamento da oxidação em ligas de Fe-Si3%, formando os produtos $(\text{FeMn})_2\text{SiO}_4$ e $(\text{FeMn})_2\text{SiO}_3$. A condição de baixo potencial de oxidação na presença de pequenas quantidades de manganês acelera a oxidação do aço, principalmente a formação da faialita, bem como torna estável o composto MnSiO_3 .

Após o tratamento térmico de descarbonetação e de formação da subcamada de óxidos, a chapa de aço é revestida por uma lama composta, praticamente, por magnésia e alguns aditivos. Essa lama evita o colamento entre as espiras durante o recozimento em caixa e reage com a subcamada de óxidos para a formação de um recobrimento com o nome de forsterita ou filme de vidro (Washko *et al.*, 1982; Taguchi, 1977). A Figura 3.17 mostra um exemplo de um recobrimento de forsterita formado na superfície de um aço elétrico de grão orientado, composto por uma camada contínua de forsterita em conjunto com as subpartículas.

Para se produzir um aço elétrico de grão orientado com excelente qualidade magnética e de revestimento, é necessária a seleção das melhores condições de processo para a formação da subcamada de óxidos e controlar a qualidade e a aplicação da magnésia na superfície da chapa de aço (Park *et al.*, 2008).

O processo de recozimento final tem as seguintes funções: formação do recobrimento cerâmico de forsterita, recristalização secundária e purificação do aço. O recobrimento cerâmico de forsterita é formado pela reação da sílica presente na subcamada de óxidos com a magnésia aplicada, que é o separador de espiras aplicado às chapas de aço para evitar o colamento durante o processo de recozimento final. Os processos de recristalização secundária e a formação da forsterita se diferem. Contudo ocorrem com interferência mútua e são igualmente influenciados pela atmosfera de recozimento e pelo aditivo presente na magnésia (Konno *et al.*, 1986; Washko *et al.*, 1979).

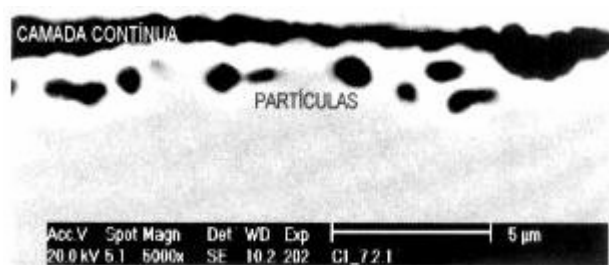


Figura 3.17 – Recobrimento de forsterita na superfície do aço elétrico de grão orientado. (Vasconcelos *et al.*, 2000).

Durante o ciclo de recozimento final, principalmente na etapa de aquecimento, uma elevada quantidade de vapor de água é liberada na atmosfera de recozimento. O surgimento dessa umidade é devido a reações de óxido-redução e a decomposição do $Mg(OH)_2$. As reações de óxido-redução ocorrem através da presença do gás hidrogênio seco com óxidos de ferro presentes no aço e em outras partes do forno e foram descritas por Vasconcelos (1998) pelas Equações 3.10, 3.11 e 3.12. Com relação ao $Mg(OH)_2$, este se decompõe durante a fase de aquecimento, conforme a Equação 3.13.

Essa umidade presente na atmosfera, combinada a altas temperaturas de recozimento, causa uma excessiva geração de óxidos de ferro na superfície da chapa e retarda a formação do recobrimento de forsterita (Morito, 1982). Segundo Park *et al.* (2008), a presença de vapor de água entre as espiras no interior da bobina causa a formação de um recobrimento de forsterita não uniforme ao longo da largura e comprimento da bobina. Em Hayakawa *et al.* (2005), a presença de umidade no recozimento final leva à formação de uma camada super oxidada que degrada as propriedades de corte e punção do produto final, bem como reduz o tamanho de grão final, conseqüentemente aumentando a perda magnética final do produto.



De acordo com Cesar *et al.* (1998), o recobrimento de forsterita deve ser contínuo, apresentar espessura entre 1,0 e 1,5 μm , ter aparência uniforme e apresentar ótima adesão ao metal base, boa resistência à oxidação e bom isolamento elétrico. Contudo, alguns produtores de aços elétricos de grão orientado objetivam a fabricação de uma forsterita mais espessa, na ordem de 3 μm (Kuroki *et al.*, 1989).

Para se obter um recobrimento cerâmico de forsterita de boa qualidade é necessário um ótimo tratamento térmico com o máximo controle da atmosfera de recozimento. Segundo Cesar *et al.* (1998), um ótimo recobrimento de forsterita se forma em temperatura de 1200 °C com a presença de uma atmosfera seca. Em temperaturas inferiores e na condição de atmosfera úmida, o recobrimento de forsterita apresenta falhas com baixa resistência à oxidação. Segundo Hayakawa *et al.* (2005), uma boa formação do recobrimento de

forsterita e a obtenção de melhores perdas magnéticas são obtidas quando se tem uma atmosfera de recozimento final com ponto de orvalho negativo.

Segundo Howe *et al.* (1985), os processos de formação do filme de vidro, recristalização secundária e da purificação do aço ocorrem para temperatura acima de 950 °C durante a fase de aquecimento e encharque do ciclo de recozimento em caixa.

O processo de formação da forsterita no recozimento final ocorre segundo as reações representadas pelas Equações 3.14 e 3.15 (Komatsubara *et al.*, 1996; Taguchi, 1977).



A diferença do coeficiente de expansão térmica entre o aço elétrico de grão orientado e o filme de vidro induz o aparecimento de uma tensão de tração entre o revestimento e o substrato (Nozawa *et al.*, 1987). Essa tensão de tração reduz a perda magnética e melhora a magnetostricção do material (Washko *et al.*, 1979; Washko *et al.*, 1980). Em Konno *et al.* (1985) foi observada uma forte influência de diferentes tipos de revestimentos nas propriedades magnéticas do aço. Neste trabalho, duas amostras com revestimentos foram preparadas sendo que a melhor perda magnética foi alcançada no substrato com maior tensão aplicada pelo revestimento.

A melhoria das propriedades magnéticas no aço devido à introdução dessa tensão de tração ocorre devido ao refino das paredes de domínios magnéticos. A formação da forsterita causa um substancial refino nos domínios magnéticos, gerando ganhos significativos em qualidade magnética. A tensão residual produzida pelo recobrimento de forsterita é tipicamente muito baixa (<3,4 MPa) (Morris *et al.*, 1977; Washko *et al.*, 1979).

No entanto, caso a tensão provocada pelo revestimento seja de compressão, a perda magnética deteriora em aproximadamente 40% acompanhada pelo aumento substancial da magnetostricção (Washko *et al.*, 1979).

Contudo, a formação do recobrimento de forsterita não uniforme e a elevada quantidade de partículas na subcamada interagem com o movimento das paredes de domínios, causando o seu ancoramento e subsequente aumento da perda magnética. Observou-se também que a própria rugosidade do recobrimento causa o mesmo processo de ancoramento, deteriorando as propriedades magnéticas (Washko *et al.*, 1982; Morris *et al.*, 1978; Swift *et al.*, 1975; Shilling *et al.*, 1977; Morito *et al.*, 1980).

Outro ponto importante é a composição química do aço na formação da forsterita. A contaminação do aço com elementos tais como o cromo e níquel dificultam a formação da subcamada de óxidos e prejudicam a formação da forsterita. Em Kuroki *et al.* (1989), observou-se que a presença de cobre causa instabilidade e prejudica a recristalização secundária, contudo ajuda na formação do recobrimento de forsterita. Com relação ao elemento estanho, este apresenta um papel oposto ao observado na adição de cromo. A sua adição ajuda no processo de recristalização secundária, contudo prejudica a formação do recobrimento de forsterita, tornando a camada contínua instável e com falhas. Neste mesmo trabalho, observou-se que a adição simultânea de estanho e cobre no aço, na proporção de 1:0,5 a 1:1, refina a recristalização secundária e ao mesmo tempo favorece a formação do recobrimento de forsterita, contribuindo de forma significativa na melhoria das propriedades do produto final.

Materiais com excelente textura respondem melhor ao aumento da tensão causada pelo revestimento. Em aços elétricos de grão orientado, o recobrimento ideal de forsterita é aquele que aumenta a tensão de tração e que a interface desse recobrimento com o substrato tenha a menor rugosidade possível para se otimizar o ganho em propriedades magnéticas. No trabalho de Washko *et al.* (1982), o recobrimento de forsterita reduziu a perda magnética em até 90 mW/kg pelo refino das paredes de domínios. Contudo, um aumento de

até 145 mW/kg na perda magnética foi provocado pelo ancoramento das paredes de domínios devido à presença de partículas de forsterita na subcamada.

Em um trabalho desenvolvido por Konno *et al.* (1985), o efeito do ancoramento dos domínios na deterioração das propriedades magnéticas pode ser reduzido com o aumento da tensão do revestimento sobre o substrato, que aumenta o efeito do refino e melhora as propriedades magnéticas do aço.

Com a construção e comercialização de transformadores de alta potência, fez-se necessário o desenvolvimento de um revestimento secundário aplicado sobre o recobrimento de forsterita. A utilização desse segundo revestimento otimizou as propriedades magnéticas dos materiais devido ao aumento da tensão do revestimento sobre o substrato. No trabalho de Cesar *et al.* (1999), o recobrimento secundário melhorou o isolamento interlamelar e a tensão de tração sobre o aço, aumentando o efeito do refino dos domínios magnéticos, reduzindo as perdas magnéticas e a magnetostricção do aço. Nesse mesmo trabalho observou-se que o novo revestimento apresentou menor rugosidade e espessura, gerando um ganho significativo no fator de espaço, que é a razão entre o volume real de uma pilha de laminas e o volume calculado de um sólido de mesma massa, obtido a partir da densidade do aço.

3.6.2 Lama de magnésia e aditivos

Em muitos campos da indústria elétrica é necessário revestir os materiais elétricos, objetivando a melhoria das propriedades e performance do produto. Na fabricação do aço elétrico de grão orientado, a lama de magnésia, aplicada na superfície da chapa de aço para formar a forsterita, apresenta as seguintes funções (Sopp *et al.*, 1984; Howe *et al.*, 1985; Howe, 1988):

- evitar o colamento entre espiras durante o processo de recozimento em caixa;

- ajudar na purificação do aço, eliminando os residuais de nitrogênio, oxigênio e enxofre;
- formar o recobrimento de forsterita e garantir a qualidade superficial da chapas de aço.

Para se aplicar a magnésia na superfície da chapa de aço, é necessário, inicialmente, a preparação de uma lama de magnésia em um tanque com constante agitação. Os insumos da preparação dessa lama são baseados na adição de um fino particulado de magnésia, água desmineralizada e adição de pequenas quantidades de aditivos (catalisadores) para ajudar na formação do recobrimento de forsterita. Essa lama é misturada em um tanque com agitação por um tempo mínimo que garanta a homogeneização do banho.

Uma vez preparada, a lama é aplicada na superfície do aço após o processo de descarbonetação. A aplicação é realizada com auxílio de uma máquina de revestir, preparada com rolos ranhurados de borracha. Após a aplicação, a lama passa por um processo de secagem, no qual a água usada como veículo aplicador é eliminada, permanecendo sobre a chapa de aço apenas uma camada de magnésia misturada a aditivos (catalisadores) previamente adicionados à lama.

As propriedades da magnésia influenciam diretamente as propriedades do recobrimento de forsterita, produzido durante o processo térmico do recozimento em caixa. Segundo a patente de Howe *et al.* (1985), uma magnésia de ótima qualidade para a formação do recobrimento deve ter uma reatividade entre 30 s e 85 s, uma pequena quantidade de $MgCl_2$ e um tamanho de partícula de 44 μm (mínimo de 92%).

Durante o manuseio e preparação da lama de MgO , a hidratação precisa ser evitada. Assim, o tipo e as propriedades da magnésia, o tempo de mistura e a temperatura de preparação da lama são fatores que devem ser estritamente controlados.

Após o ciclo térmico do recozimento em caixa, o excesso de magnésia é indesejável e deve ser eliminado para a aplicação do revestimento secundário. Esse excesso de magnésia, também conhecido como magnésia “*tight*”, é eliminado através de limpeza com

escovamento mecânico contínuo da chapa com possibilidade de posterior decapagem. A redução da magnésia “*tight*” melhora o fator de empacotamento do aço, reduz os desvios de material por problemas de revestimento e melhora a aparência do aço (Howe *et al.*, 1985). Segundo Howe (1988), a quantidade de magnésia “*tight*” pode ser reduzida com a adição de compostos catalisadores à base de bário durante o processo de preparação da lama de MgO.

Segundo Park *et al.* (2008), a reatividade da magnésia é muito importante porque influencia na oxidação, na nitretação, na formação do recobrimento de forsterita e no comportamento do inibidor de recristalização secundária. A distribuição da reatividade da magnésia bem como o seu tamanho de partícula tem forte influência na reação com a subcamada de óxidos para a formação do recobrimento de forsterita. Contudo, magnésia com elevada reatividade permite a fácil hidratação da magnésia através da reação $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$ que ocorre durante a agitação da lama. Caso a reatividade seja muito baixa, a formação do recobrimento de forsterita também fica comprometida, dificultando obter-se uma espessura suficiente para garantir as propriedades do produto final.

Para melhorar a qualidade do revestimento e as propriedades do aço elétrico de grão orientado, aditivos com função de catalisadores são adicionados durante a preparação da lama de magnésia. A utilização de aditivos ajuda na estabilização da recristalização secundária e na formação do recobrimento de forsterita, reduzindo o tamanho das partículas, melhorando as propriedades do recobrimento.

Em lamas preparadas com 100% de MgO, o início da formação da forsterita ocorre entre as temperaturas de 900 °C e 1000 °C (Park *et al.*, 2008; Vasconcelos, 1998). A atmosfera úmida de recozimento combinada a temperaturas inferiores a 900 °C favorece a ocorrência de uma oxidação adicional na chapa de aço e prejudica a formação do recobrimento de forsterita (Morito, 1982; Park *et al.*, 2008). Segundo Park *et al.* (2008), a introdução de aditivos à lama de magnésia com ponto de fusão inferior a 900 °C reduz a temperatura de início de formação da forsterita, evitando ou reduzindo a oxidação adicional. Isso significa

que os aditivos adicionados à magnésia têm ação catalisadora e ajudam a melhorar as propriedades da magnésia, em especial na reatividade. Eles contribuem para a formação do recobrimento de forsterita em especial na uniformidade e na aparência, reduzem a temperatura de início da formação e também aumentam a taxa de formação do recobrimento de forsterita.

Para facilitar o progresso da reação da magnésia e da sílica para formação da forsterita, um aditivo com uma ação catalisadora é usualmente aconselhado. Como exemplo, no trabalho de Konno *et al.* (1986), a adição de MnO_2 , TiO_2 , e aditivos à base de estrôncio são efetivos para melhorar as propriedades do recobrimento de forsterita com significativa redução de defeitos que aparecem com a adição de sulfetos (Konno *et al.*, 1986).

Segundo Park *et al.* (2008), a presença de compostos à base de estrôncio combinado com oxigênio contribui para garantia da espessura do recobrimento de forsterita devido ao extra fornecimento de oxigênio para a formação do recobrimento.

Para se assegurar a estabilidade da recristalização secundária, é indispensável que os precipitados estejam finamente dispersos na matriz e que a seleção do tipo de aditivo seja baseado no critério de seleção de mecanismo e material que induzam à recristalização secundária.

Na patente de Konno *et al.* (1986), a adição de um composto de $(Mn_{1-x}Fe_x)N_y$ durante a preparação da lama de magnésia, resultou na estabilização da recristalização secundária e na melhoria do recobrimento de forsterita. Segundo os autores, a melhoria da recristalização secundária ocorreu devido à decomposição do aditivo, liberando e aumentando a pressão parcial de nitrogênio na etapa de aquecimento do recozimento em caixa. Em virtude da decomposição, o óxido remanescente $(Mn_{1-x}Fe_x)$ promove a formação do recobrimento desde o estágio inicial, formando partículas de forsterita com tamanho de $0,5 \mu m$ ou menor, melhorando, significativamente, as propriedades mecânicas do recobrimento, principalmente a adesão. Assim, o material produzido com esse aditivo

apresentou ótimas propriedades magnéticas e de revestimento, permitindo ser aplicado com sucesso em processos de forte severidade de dobramento, sem perder a adesão do recobrimento.

Com o aumento do tamanho das bobinas para melhoria da produtividade no recozimento final, é inevitável a necessidade de adequação da distribuição da temperatura e da atmosfera de recozimento para garantir as propriedades no interior da bobina. Segundo Konno *et al.* (1986), a utilização do aditivo $(Mn_{1-x}Fe_x)N_y$ na magnésia colaborou para reduzir a heterogeneidade de recozimento, melhorando as propriedades do recobrimento e do aço ao longo da largura e comprimento, uma vez que os gradientes térmicos no interior das bobinas alcançam temperaturas próximas a 200 °C.

Nesse mesmo trabalho, foi relatado que a adição de dióxido de titânio (TiO_2) na magnésia é efetiva para promover a reação da SiO_2 -MgO e sintetizar as partículas de forsterita. Porém, para essa condição, o tamanho de grão final da forsterita não foi satisfatório, permanecendo na faixa de 1 μm .

Em Konno *et al.* (1986) é relatado que a adição de óxido de cálcio (CaO) na magnésia colabora para formar um recobrimento de forsterita de ótima adesão e com grão médio de aproximadamente 0,7 μm . Segundo o mesmo trabalho, é aconselhada para a produção de aço elétrico de grão orientado, a utilização de um aditivo para estabilizar a recristalização secundária e outro para ajudar na formação da forsterita. Contudo, quando uma complexa mistura de aditivos é utilizada, uma operação complicada é necessária para a preparação da lama de magnésia e isso acarreta o aumento do custo na fase.

Em um estudo de cristalização de fase vítrea realizado por Lacerda *et al.* (2007), a adição de dióxido de titânio até a quantidade de 3% em peso aumentou a taxa de cristalização bem como reduziu a temperatura de reação dos reagentes. Observou-se também neste trabalho que a presença do catalisador induziu a formação de uma quantidade maior de forsterita na presença da fase de enstatita ($MgSiO_3$).

Segundo Tsunooka *et al.* (2003), que desenvolveram um estudo de obtenção de forsterita através da sinterização de pós puros de MgO, SiO₂ e TiO₂, foi observado que a adição de pequenas quantidades de TiO₂, na ordem de 0,5% a 5%, ajuda a reduzir a temperatura de sinterização da forsterita e aumenta a taxa de formação da mesma.

Da mesma forma, em um estudo realizado por Takashima *et al.* (2010), na fabricação do recobrimento de forsterita para aços elétricos, foi observado que a adição de dióxido de titânio ajuda a melhorar a resistência do recobrimento.

No trabalho de Howe *et al.* (1985), a utilização de aditivos na magnésia, tais como à base de Cr, Ba, (Cr(NO₃)₃, BaO, Ba(OH)₂.8H₂O, reduziu significativamente a quantidade de magnésia “tight” na superfície do aço, provando que os aditivos funcionam como catalisadores da reação de forsterita. Nesse mesmo trabalho, a utilização do aditivo Cr₂O₃, eliminou a magnésia “tight” com, praticamente, total reação da magnésia ao recobrimento.

Em Swift *et al.* (1975), observou-se que a utilização do aditivo alumina (Al₂O₃) na magnésia produziu um recobrimento com superfícies lisas e baixa rugosidade, com significativa redução das perdas magnéticas comparado com materiais com superfícies rugosas. Para a obtenção de superfícies rugosas, o aço foi recozido por um tempo insuficiente, utilizando-se atmosferas oxidantes e após atacado com substâncias químicas.

Em um trabalho desenvolvido por Vasconcelos (1998), o acréscimo do aditivo à base de estrôncio (SrSO₄) colaborou, de forma positiva, para a formação de um recobrimento de forsterita, apresentando este menor quantidade de partículas na subcamada e excelentes propriedades magnéticas. Entretanto, devido à composição química do aditivo, uma elevada quantidade de enxofre permaneceu no recobrimento. Nesse trabalho observou-se que a adição de aditivos à base de titânio e estrôncio melhorou as propriedades magnéticas e mecânicas do recobrimento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as matérias-primas, a metodologia, os equipamentos, os ensaios experimentais e as técnicas de caracterização utilizadas no desenvolvimento do trabalho. A Figura 4.1 ilustra o fluxo completo das etapas para a obtenção dos recobrimentos e as caracterizações necessárias ao desenvolvimento do estudo.

4.1 Matérias Primas

4.1.1 Substrato

Para a realização dos experimentos, utilizou-se como substrato um aço elétrico de grão orientado com espessura nominal de 0,265 mm (AISI M4), previamente escolhido sob rígida análise no fluxo produtivo, garantindo o atendimento às variáveis de processo e eliminando possíveis variações e acidentes que pudessem comprometer o desenvolvimento do trabalho.

A laminação a quente do aço elétrico de grão orientado é realizada em um laminador tipo Steckel. Esse processo apresenta variações de temperatura e tempo entre o início e fim de cada bobina (cabeça e cauda) que provocam alterações na estrutura do aço, acarretando diferentes propriedades nessas regiões. Para se eliminar essas variações de processo e propriedades, a região de amostragem do substrato foi exatamente o meio da bobina, permitindo, assim, que fossem eliminadas as regiões de instabilidade de início e final da bobina.

As amostras do substrato com dimensões de 700 mm x 1040 mm foram retiradas após o processamento industrial na linha de recozimento de descarbonetação e aplicação de MgO. Após a coleta, as amostras passaram por um processo de limpeza com toalhas secas para

remoção do MgO das superfícies da chapa de aço com o seu subsequente empacotamento com papel impermeável e plástico.

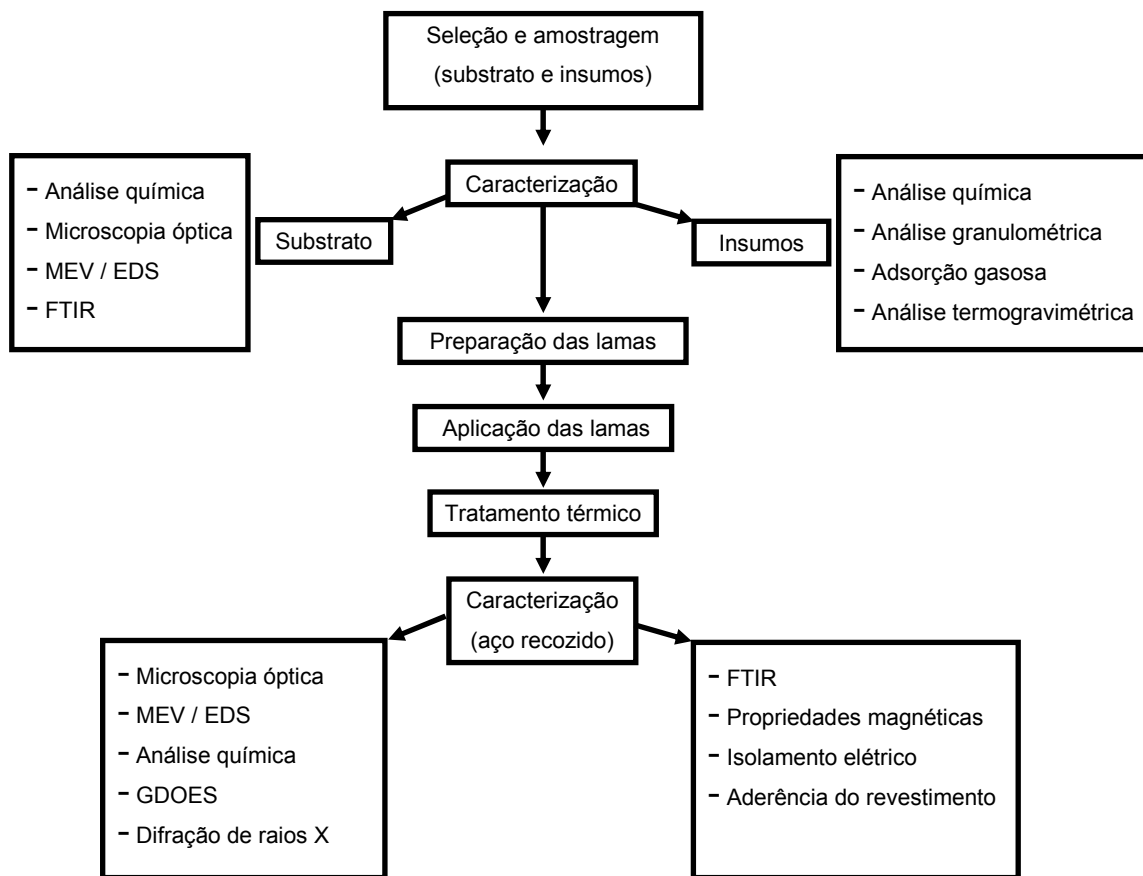


Figura 4.1 – Fluxograma da metodologia.

Com o auxílio de uma tesoura industrial, as amostras originais foram recortadas para a dimensão de 320 mm na direção de laminação (DL) por 100 mm na direção transversal (DT). Para a garantia de uma melhor homogeneidade das amostras, focando experimentar e comparar estruturas semelhantes, foram revestidas doze amostras da região central de cada amostra original. A Figura 4.2 ilustra o corte final e a região central de aproveitamento de amostras para a realização dos experimentos.

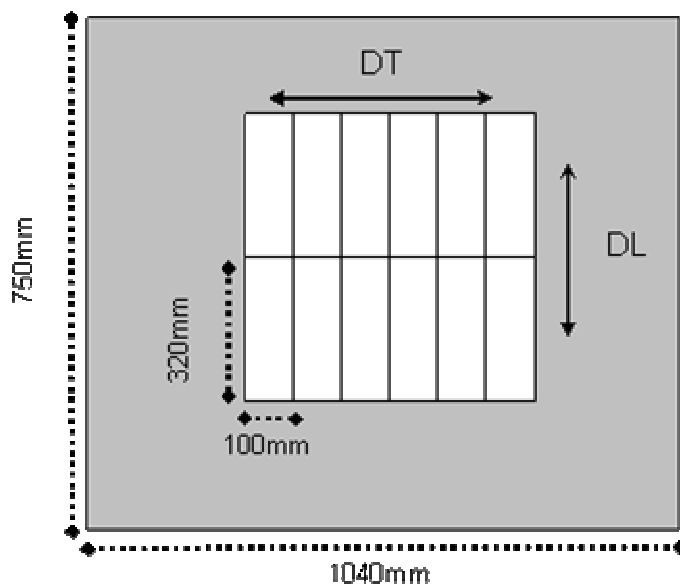


Figura 4.2 – Ilustração do procedimento de corte das amostras.

4.1.2 Magnésia e aditivos

O particulado de magnésia utilizado neste trabalho é proveniente do Mar Morto, sendo adquirido junto ao fornecedor Dead Sea Periclase (DSP). Para se garantir a qualidade do produto final e evitar falhas na realização dos experimentos e formação dos recobrimentos, foi selecionado um lote de magnésia de fabricação recente, com composição química e propriedades que atendem à especificação do processo industrial.

Os particulados de aditivos utilizados na preparação das lamas foram adquiridos junto a fornecedores conceituados e cadastrados na APERAM South America. A Tabela IV.1 detalha as informações destes aditivos.

Tabela IV.1 – Informações dos aditivos utilizados na preparação das lamas.

Aditivo	Fórmula empírica	Pureza mínima	Fornecedor
Dióxido de Titânio Anatásio KA100	TiO ₂	99,9%	Hankook Titanium Co. LTD
Sulfato de Estrôncio	SrSO ₄	99,0%	QUIRIOS Produtos Químicos
Hidróxido de Estrôncio Penta-hidratado	Sr(OH) ₂ x 5H ₂ O	99,0%	MERCK

4.2 Fabricação dos Recobrimentos

A fabricação dos recobrimentos obedeceu às etapas de preparação e aplicação das lamas e recozimento das amostras.

4.2.1 Preparação das lamas

As lamas foram preparadas conforme a Tabela IV.2. As concentrações de aditivos utilizadas em cada mistura foram calculadas em função do peso de magnésia utilizado. As concentrações escolhidas dos aditivos à base titânio e estrôncio foram realizadas observando a quantidade utilizada em plantas industriais e em função de referências internacionais.

Tabela IV.2 – Concentrações dos aditivos misturados às lamas de MgO.

Identificação da lama	TiO₂ (%)	SrSO₄ (%)	Sr(OH)₂ (%)
1	-	-	-
2	-	0,8	-
3	1,5	0,8	-
4	7,0	0,8	-
5	1,5	5,0	-
6	1,5	-	0,8
7	1,5	-	5,0

As lamas experimentais foram preparadas seguindo os seguintes passos:

- a. adição de 200 g de MgO em um liquidificador;
- b. adição dos aditivos, conforme planejamento da Tabela IV.2;
- c. adição de 1200 g de água desmineralizada com temperatura inferior a 1°C;
- d. agitação e homogeneização da suspensão por um tempo de 120 segundos no liquidificador.

Com relação ao aditivo Sr(OH)₂, observou-se que esse pó apresentava um tamanho de partícula acima dos outros insumos. Por esse motivo, utilizou-se um procedimento de diluição do hidróxido em água desmineralizada à temperatura de 50 °C em constante agitação. Após a diluição, o Sr(OH)₂ foi adicionado ao liquidificador com os demais insumos da mistura para conseqüente agitação e finalização da preparação da lama.

4.2.2 Aplicação das lamas

As lamas foram aplicadas nas amostras, utilizando-se uma máquina de revestir, desenvolvida especialmente para aplicação de revestimentos em escala piloto. A Figura 4.3 mostra uma foto da máquina de revestir, destacando o motor acionador, rolos de borracha aplicadores e o sistema de refrigeração.

Nesse processo, a lama recém preparada é introduzida em um reservatório ligado a um sistema de refrigeração. O transporte da lama até os rolos aplicadores é realizado com o auxílio de mangueiras. A aplicação da lama nas superfícies da chapa de aço ocorre com a introdução da mesma entre os rolos aplicadores.

Para se obter uma aplicação homogênea e evitar-se a hidratação da lama de MgO, foram controlados os principais parâmetros de equipamento e processo da máquina de revestimento. A Tabela IV.3 mostra os valores dos principais parâmetros controlados durante a aplicação.

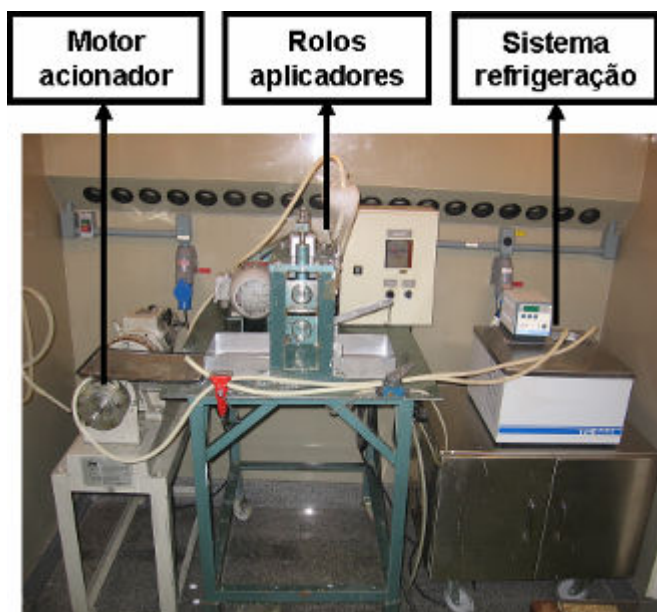


Figura 4.3 – Máquina de aplicação de revestimento da APERAM South America.

Tabela IV.3 – Parâmetros controlados na máquina de revestimento na aplicação das lamas.

Parâmetro	Resultado obtido
Velocidade de aplicação (m/min.)	1,8
Pressão entre rolos aplicadores (kg/m ²)	4
Temperatura da lama (°C)	< 6
Número de passes	4
Tempo de aplicação (min.)	< 10

Após a aplicação da lama, as amostras revestidas foram secadas em um forno estático, tipo mufla, com temperatura de 320 °C por um tempo mínimo de 30 segundos para a eliminação da água fisicamente ligada ao revestimento de magnésia. Com o intuito de se garantir uma

quantidade de revestimento suficiente para as reações de formação do recobrimento e de se evitar o colamento ou soldagem das chapas durante etapa de recozimento, objetivou-se um peso de revestimento depositado por face entre 5,0 g/m² a 6,5 g/m². A Tabela IV.4 mostra o peso de revestimento de MgO calculado para cada condição de experimento.

Tabela IV.4 – Composição das lamas de MgO e pesos de revestimentos calculados.

Identificação da lama	TiO₂ (%)	SrSO₄ (%)	Sr(OH)₂ (%)	Peso de revestimento (g/m²)
1	-	-	-	6,2
2	-	0,8	-	6,5
3	1,5	0,8	-	5,9
4	7,0	0,8	-	4,9
5	1,5	5,0	-	6,0
6	1,5	-	0,8	5,2
7	1,5	-	5,0	5,7

Em cada condição foram revestidas seis amostras, dentre as quais, quatro foram utilizadas como produto final para subsequente caracterização e análise; as restantes foram utilizadas com espaçadores para se evitar o contato direto das chapas entre as diferentes condições experimentadas.

O conjunto total de amostras foram cintadas e prensadas por duas chapas de aço inoxidável AISI 310 com 6 mm de espessura, objetivando-se simular o processo industrial de bobinamento. As Figuras 4.4 e 4.5 mostram, respectivamente, o empilhamento e o empacotamento das amostras a serem recozidas.

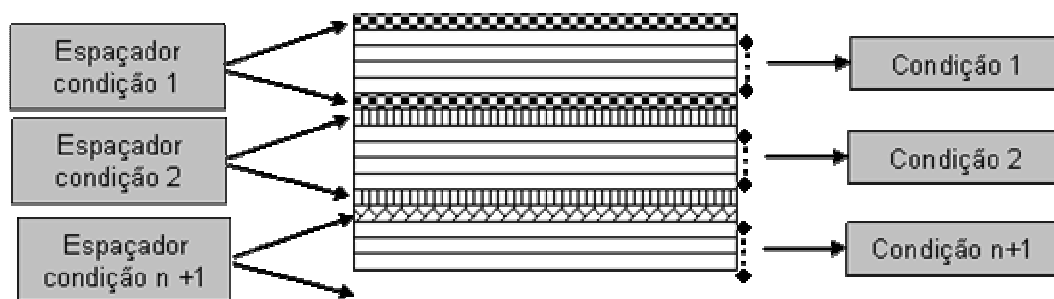


Figura 4.4 – Modelo do empilhamento das amostras revestidas.

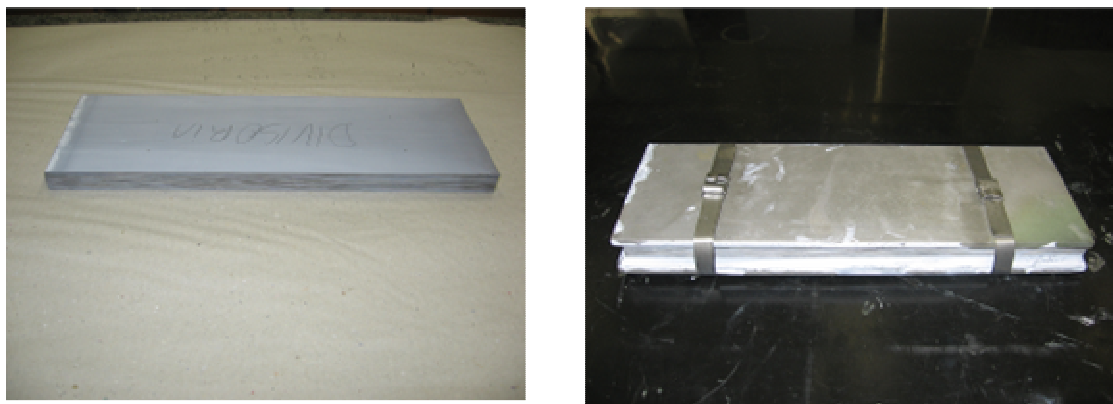


Figura 4.5 – Empacotamento das amostras.

4.2.3 Recozimento das amostras

O recozimento das amostras foi realizado em um forno elétrico capacitado a atingir temperatura de até 1200 °C. A atmosfera de recozimento utilizada foi gás hidrogênio com vazão de 45 L/h.

Durante esse processo, ocorre a liberação de elevada quantidade de umidade na atmosfera de recozimento e essa umidade, combinada a altas temperaturas de recozimento, causa uma excessiva geração de óxidos de ferro na superfície da chapa e retarda a formação do recobrimento de forsterita (Morito, 1982). Devido a esse fato, a quantidade de umidade presente na atmosfera, calculada indiretamente através de um medidor de ponto de orvalho do fabricante Combustol, foi acompanhada ao longo do tratamento térmico, tendo-se como objetivo o monitoramento e controle dessa variável durante o recozimento.

As amostras foram enfiadas com um termopar tipo K, acoplado ao empilhamento, para acompanhamento e controle da temperatura, conforme mostra a Figura 4.6. O ciclo térmico utilizado foi:

- a. purga com gás nitrogênio para a admissão do gás hidrogênio;
- b. aquecimento com taxa de 30 °C/h até a temperatura de 700 °C ;
- c. encharque intermediário à temperatura de 700 °C com duração mínima de 10 h. O reaquecimento somente se inicia quando o ponto de orvalho for negativo;
- d. reaquecimento com taxa de 30 °C/h até 1200 °C;
- e. encharque durante 15 h a 1200 °C;
- f. resfriamento em atmosfera de hidrogênio seco.

O procedimento do encharque intermediário à temperatura de 700 °C com duração mínima de 10 h foi utilizado para se garantir que o ponto de orvalho da atmosfera de recozimento fosse negativo em altas temperaturas e, conseqüentemente, para se evitar a interferência da

formação de outros compostos derivados da oxidação do ferro na formação do recobrimento de forsterita.

Ao término do recozimento, as amostras foram desenformadas e a camada residual de MgO foi removida com toalhas secas. Em seguida, as amostras foram empacotadas com a utilização de papel impermeável e armazenadas em local seco para posterior caracterização.



Figura 4.6 – Forno de recozimento da APERAM South America.

4.3 Técnicas de Caracterização

O processo de caracterização dos insumos (magnésia e aditivos), do substrato e do aço recozido foi realizado nos laboratórios da APERAM South America e do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.3.1 Caracterização da magnésia e dos aditivos

A caracterização dos insumos de magnésia e aditivos teve como foco principal a obtenção de informações das características físicas e químicas dos particulados.

4.3.1.1 Análise química

A análise química da magnésia foi realizada utilizando-se diferentes procedimentos e equipamentos. Os residuais de cloreto e fluoreto foram obtidos através de um analisador espectrofotômetro UV visível, do fabricante THERMO, modelo PHARO 100. As demais análises foram obtidas, utilizando-se a tecnologia de absorção atômica, com o emprego de um espectrômetro de emissão atômica do fabricante PERKIN-ELMER com plasma acoplado indutivo, modelo 5500 DV.

Nesse processo de análise, foi realizada uma avaliação da reatividade da magnésia com a utilização da técnica de atividade em ácido cítrico. Essa informação é de grande importância, pois o conhecimento da reatividade da magnésia permite presumir-se o grau de hidratação da lama durante a preparação e aplicação da magnésia no aço. Segundo Wright *et al.* (1993), magnésia com um ótimo controle de hidratação deve apresentar uma atividade em ácido cítrico inferior a 100 segundos. A atividade em ácido cítrico foi avaliada através de titulometria e o procedimento de análise é descrito no Anexo 1.

4.3.1.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica tem relevante importância técnica, pois as partículas dos insumos devem estar finas o suficiente a fim de garantir elevada área de contato para a reação química da formação do recobrimento de forsterita.

Assim, uma avaliação inicial do tamanho de partícula foi realizada para o MgO, na qual foi utilizado o processo de peneiramento com aberturas de 200 mesh e 325 mesh, que representam respectivamente, peneiras com malhas de 0,74 μm e 0,45 μm .

Uma segunda avaliação da distribuição granulométrica das partículas foi realizada em todos os insumos (magnésia e aditivos) com a utilização de um granulômetro a laser. O princípio de funcionamento desta técnica é baseado na aplicação de um feixe de luz (laser) em uma amostra diluída. A interação do feixe de luz e das partículas provoca o fenômeno de difração, na qual os raios difratados são captados por sensores para posterior processamento e fornecimento das informações de distribuição das partículas.

Essa avaliação foi realizada em um granulômetro a laser do fabricante Cilas, modelo 1064. Os ensaios foram realizados na presença de água filtrada com o tempo de ultrassom de 60 segundos.

4.3.1.3 Adsorção gasosa

A adsorção gasosa, mais precisamente a adsorção física por gás nitrogênio, é uma técnica científica direta para a caracterização da área superficial específica e da porosidade de um determinado material. Nessa técnica, a adsorção ocorre com a interação física entre as moléculas do gás nitrogênio com a superfície do sólido, formando camadas de moléculas

gasosas na superfície do material, permitindo assim obter informações de superfície e porosidade das partículas. A natureza das interações apresenta característica reversível, uma vez que as interações são baseadas em ligações químicas fracas do tipo Van der Waals, que não modificam ou comprometem a superfície da amostra, possibilitando a reversibilidade do processo.

Uma curva de adsorção é obtida através da medição da quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a saturação. Uma curva de dessorção é obtida, executando-se o caminho inverso até zerar a pressão aplicada. Em muitos casos as curvas de adsorção e dessorção não coincidem, resultando em uma curva de histerese. Portanto, o resultado dessa técnica são curvas ou isotermas de quantidade adsorvida em função da pressão parcial, na qual, com aplicação de modelos matemáticos, é possível obter mais informações das partículas e da porosidade do material.

O equipamento utilizado para a determinação da área superficial e da porosidade das partículas dos insumos foi um AUTOSORB QUANTACHROME 1C.

4.3.1.4 Análise termogravimétrica

A análise térmica usa equipamentos que fornecem informações quanto ao desempenho térmico das fases inorgânicas e orgânicas que compõem material em estudo.

A análise de termogravimetria é realizada em um instrumento chamado termobalança, no qual a redução de massa de um material é acompanhada em função da variação da temperatura, de acordo com o tratamento térmico pré-estabelecido. Essas informações são de elevada importância, pois auxiliam o estudo de estabilidade térmica de substâncias, de reações de decomposição e oxidação, bem como na avaliação de água adsorvida e cristalizada.

A análise termogravimétrica foi realizada na magnésia e nos aditivos através da utilização de um equipamento do fabricante Shimadzu, modelo TGA50. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de gás nitrogênio seca com uma vazão de 20 mL/min., utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C / min., com o intervalo de temperatura variando de 30 °C e 1000 °C.

Em conjunto com essa análise, foi realizada uma avaliação complementar do comportamento térmico do MgO, utilizando-se a técnica de perda ao fogo. Essa técnica é usualmente utilizada nas linhas industriais por ser simples e de rápido retorno para avaliar diretamente a quantidade de água presente na magnésia. Essa técnica avalia a variação de massa de um material entre a temperatura ambiente e após um tratamento térmico a 1000 °C durante uma hora. Essa análise realizada no momento da preparação dos revestimentos.

4.3.2 Caracterização do substrato e do aço recozido

4.3.2.1 Microscopia óptica

A microscopia óptica, também conhecida como microscopia de luz, é uma das mais antigas técnicas de microscopia. O microscópio óptico é um instrumento simples, podendo ser considerado uma extensão dos nossos olhos, capacitando-os a verem estruturas que estão abaixo do poder de resolução dos olhos humanos. As principais vantagens da microscopia óptica são baseadas na facilidade e simplicidade de utilização, o que permite a análise de grandes áreas de forma rápida e pouco dispendiosa.

As amostras do substrato e do aço recozido foram analisadas através de um microscópio óptico do fabricante LEICA DMRM, portado de um analisador de imagem IA3001. No aço descarboxetado (substrato) foi avaliado o tamanho de grão e na subcamada de óxidos foram avaliadas a morfologia e a espessura. Para o aço recozido, além da observação da

morfologia dos recobrimentos, foram avaliadas a espessura, o percentual de área entre partículas e camada contínua, a distância média entre partículas e camada contínua e a área média das partículas. O aumento utilizado e o número de campos analisados foram diferentes para as amostras do substrato e do aço recozido e estão descritos no capítulo de resultados.

4.3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um instrumento que permite a avaliação espacial, profundidade e morfologia de superfícies de materiais orgânicos e inorgânicos com resolução que pode variar de 10 vezes à alta magnitude, podendo atingir, com determinada resolução, o aumento de 300.000 vezes. O processo de análise é baseado na varredura da superfície do material por um feixe concentrado de elétrons, na qual a interação da penetração desse feixe com a superfície da amostra provoca uma variedade de emissões de sinais na forma de elétrons secundários, retroespalhados e raios X característicos dentre outros. Estes sinais são capturados por detectores apropriados e são processados e analisados, fornecendo assim informações da superfície do material.

Geralmente, o microscópio eletrônico de varredura possui uma extensão, chamada espectrômetro de energia dispersiva (EDS), que coleta feixes de raios X da interação do feixe principal do MEV e realiza uma análise semi-quantitativa da composição química da região em estudo na amostra.

As amostras do substrato e do aço recozido foram avaliadas através de um microscópio eletrônico de varredura do fabricante Philips, modelo XL30, portado de um EDS OXFORD INCA. Na análise, as superfícies das amostras foram metalizadas com carbono para transformar a superfície em condutora. As análises realizadas foram pertinentes à morfologia, fases e composição química semiquantitativa da subcamada camada de óxidos e dos recobrimentos obtidos.

4.3.2.3 *Análise química*

A composição química da maioria dos elementos do substrato descarbonetado foi obtida através de um espectrômetro de emissão atômica do fabricante PERKIN-ELMER ICP (plasma acoplado indutivo) modelo 5500 DV. Para a determinação do elemento silício foi utilizado via úmida clássica, método gravimétrico. Com relação ao nitrogênio e enxofre, esses elementos foram analisados, utilizando-se aparelhos do fabricante LECO, modelos TC436 e CS444, respectivamente. O nitrogênio e o enxofre foram avaliados no substrato e no aço recozido com e sem recobrimento.

4.3.2.4 *Espectroscopia de centelhamento*

A espectroscopia por centelhamento (*glow discharge optical emission spectrometry - GDOES*) é uma ferramenta útil na análise química de elementos e residuais a partir de uma superfície sólida, podendo determinar a variação da concentração do elemento em função da profundidade da amostra.

Nessa técnica, a superfície da amostra a ser analisada é bombardeada por íons acelerados de argônio produzidos por um plasma. A interação entre os íons de argônio e a superfície da amostra causa a ejeção uniforme dos átomos da amostra (processo chamado de “*sputtering*”) que, por sua vez, difundem pelo plasma, onde são excitados, emitindo fótons com comprimento de onda característico que possibilitam a formação de um espectro da composição química da amostra.

Os espectros foram obtidos através do espectrômetro Shimadzu, modelo GDLS-9950. A calibração foi realizada, utilizando-se padrões presentes no banco de dados do software do equipamento e o tamanho das amostras para análises foi de 50 mm x 50 mm.

4.3.2.5 Difração de raios X

Difração de raios X é uma poderosa técnica usada para caracterização de materiais, fornecendo informações do reticulado cristalino, possibilitando estudar, desde fases cristalinas presentes em materiais, bem como medir propriedades estruturais dos cristais, tais como orientação e estrutura de defeitos.

O princípio dessa técnica baseia-se na aplicação de um feixe de raios X em uma determinada frequência sobre um cristal, na qual os elétrons dos átomos interagem com o feixe e emitem raios X em todas as direções com a mesma frequência do feixe aplicado. Considerando que os cristais apresentam um reticulado ordenado com os espaçamentos conhecidos entre os planos de átomos, é possível a ocorrência de difração nesses planos cristalinos, desde que o comprimento de onda da radiação seja da mesma ordem do espaçamento interplanar do cristal. Desta forma, é possível determinar a distância entre os planos atômicos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina do material. A Figura 4.7 mostra em detalhe o fenômeno de difração de raios X.

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, dada pela Equação 4.1, na qual o ângulo de difração θ depende do comprimento de onda λ e da distância interplanar d . Para a análise de policristais, a radiação incidente é monocromática e o ângulo θ é variável (Culitty, 1977):

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (4.1)$$

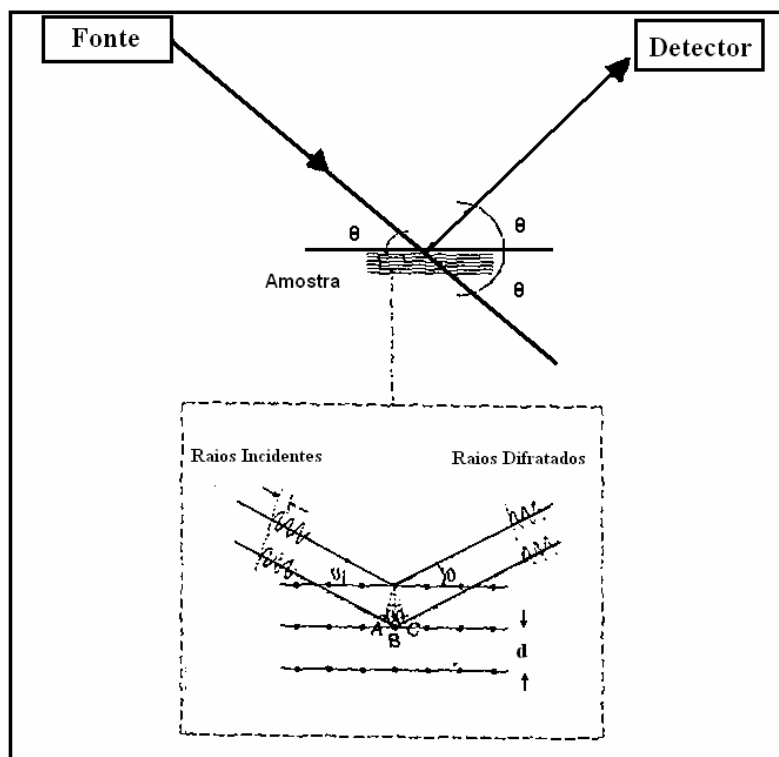


Figura 4.7 – Esquema do fenômeno de difração de raios X. (Cullity, 1979).

O método de análise baseia-se na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas com uma amostra de referência, utilizando-se um padrão do banco de dados. Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise semiquantitativa dessas fases.

Nesse trabalho, as amostras foram submetidas a análises de difratometria de raios X, realizadas em um difratômetro de raios X, marca Philips, modelo X'pert PRO MPD, utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$, cristal monocromador de grafite e intervalo de varredura de 10° até $90^\circ 2\theta$. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do

difratograma da amostra com o banco de dados ICDD – “*International Center for Diffraction Data*”.

4.3.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta analítica bastante útil na identificação de grupos funcionais de um dado material.

Sabe-se que uma molécula não é uma estrutura rígida e que os seus átomos, à temperatura ambiente, oscilam ou vibram constantemente em torno de suas posições de equilíbrio. A amplitude dessas oscilações é muito pequena, entre 0,01 Å e 0,1 Å e sua frequência de vibração é relativamente elevada, de 10^{12} Hz a 10^{14} Hz. Essa frequência é da mesma grandeza que a da radiação infravermelha, de maneira que ocorre interação da referida radiação com as vibrações atômicas da molécula, absorvendo a energia que, por sua vez, é transformada em vibrações e/ou rotações moleculares. Como efeito, iluminando-se um conjunto de moléculas com radiação infravermelha de frequência apropriada, ocorre uma absorção de energia da radiação por parte das moléculas.

O registro gráfico da porcentagem de radiação absorvida (ou transmitida) em função do número de onda (ou comprimento de onda) da radiação infravermelha incidente é o espectro infravermelho, intimamente relacionado com as vibrações moleculares.

A análise de FTIR foi realizada para o pó da subcamada de óxidos removida e diretamente no recobrimento de forsterita das amostras do aço recozido. Para a realização da análise diretamente no pó da camada de óxidos, utilizou-se um procedimento de remoção química dos óxidos da superfície do substrato, detalhado no Anexo 2. O foco de estudo nesta análise foi a determinação da relação de faialita / sílica presente na subcamada de óxidos. Os espectros foram obtidos através do espectrômetro PerkinElmer modelo Spectrum 100

Series. A resolução utilizada foi de 4 cm^{-1} e média de 12 varreduras, percorrendo a região de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} .

O cálculo da razão faialita / sílica dos óxidos removidos foi realizado a partir da dosagem dos óxidos de faialita e sílica pela linha de base, transformando a porcentagem da transmitância na escala de 0 a 100% e transformando esse valor em absorbância. No espectro foram traçadas as linhas de base nos picos centrados em aproximadamente 1100 cm^{-1} para a sílica e 880 cm^{-1} para a faialita, conforme detalhado por Komatsubara *et al.* (1996) e Morito *et al.* (1977). A observação direta no espectro dos valores de transmitância permitiu o cálculo das absorbâncias relativas e o procedimento de cálculo seguiu o exemplo apresentado na Figura 4.8.

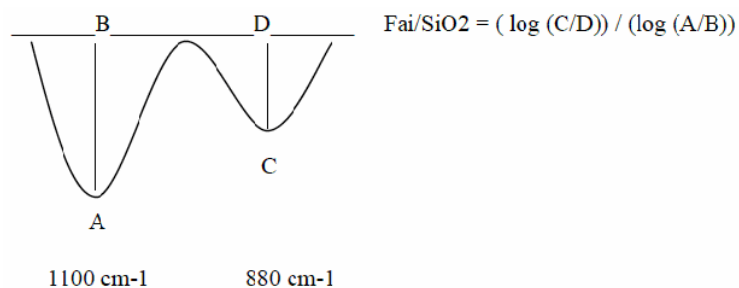


Figura 4.8 – Exemplo do espectro para determinação da relação faialita / sílica.

Com relação ao aço recozido, a análise de FTIR foi realizada diretamente nos recobrimentos através da técnica VARS de variação do ângulo de incidência do feixe de raios infravermelho (*VARS - variable angle specular reflectance*). Essa técnica é útil na investigação de filmes finos, podendo-se obter informações importantes relacionadas à superfície e ao perfil de profundidade do recobrimento em estudo (Vasconcelos *et al.*, 2010). Nessa técnica, a utilização de ângulos pequenos em que o feixe de incidência se aproxima da normal à superfície da amostra permite avaliar camadas internas do filme e até

do substrato. Da mesma forma, a utilização de ângulos elevados, rasantes à superfície da amostra, permite avaliar a superfície do filme. A Figura 4.9 mostra um desenho, representando a variação do ângulo de incidência do feixe de infravermelho no recobrimento.

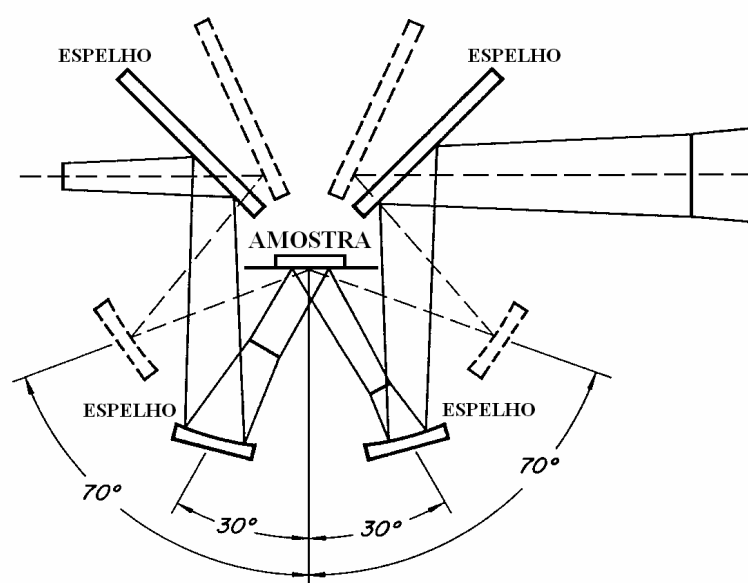


Figura 4.9 – Diagrama óptico do acessório VASR (PERKIN-ELMER, 1998).

4.3.2.7 Propriedades magnéticas

O processo de avaliação das propriedades magnéticas é realizado através de um equipamento constituído por dois enrolamentos (primário e secundário) que, juntamente com o corpo de prova, formam um circuito magnético. A Figura 4.10 ilustra esse circuito magnético.

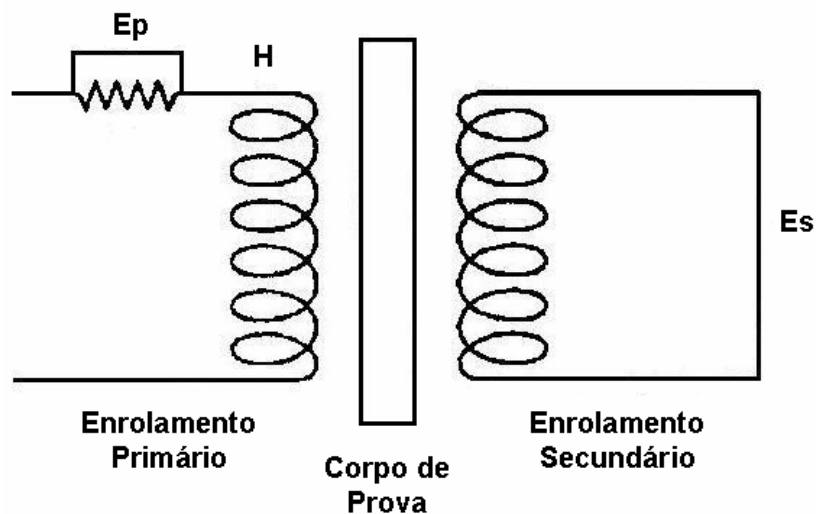


Figura 4.10 – Ilustração parcial de um circuito magnético para avaliação de propriedades magnéticas (Cesar *et al.*, 1999).

O princípio de funcionamento baseia-se na aplicação de uma tensão alternada (E_p) de elevada precisão no enrolamento primário. A tensão aplicada no enrolamento primário produz um campo magnético (H) e este circula em todo o sistema magnético, induzindo ao surgimento de uma força eletromotriz no enrolamento secundário (E_s). A determinação da perda magnética é feita medindo-se a potência dissipada pelo corpo de prova quando submetido a um campo magnético variável (Cesar *et al.*, 1999).

Assim, os dados da amostra de aço elétrico e as diferenças entre as grandezas que entram no enrolamento primário e as medidas no enrolamento secundário são coletadas por um computador central e, em seguida, são processadas em um software que calcula as propriedades magnéticas desejadas.

As propriedades magnéticas avaliadas nas chapas do aço recozido nesse trabalho foram a perda e a permeabilidade magnética. O equipamento de medição utilizado foi um medidor

de chapa única do fabricante BROCKHAUS MESSTECHNIK, modelo MPG 100D - SST 280-30 com o software MPG-Expert.

4.3.2.8 Coeficiente de isolamento elétrico do recobrimento

O método de avaliação do isolamento elétrico de um recobrimento aplicado em aços elétricos é o teste de corrente Franklin. O teste é realizado com a aplicação de um conjunto de dez contatos metálicos de área determinada sobre a superfície revestida do corpo de prova, sob condições especificadas de tensão e pressão de contato (~ 2 MPa). Um resistor de 5 ohm é ligado em série em cada contato e a medida da eficácia da isolação superficial em limitar a circulação de corrente através da superfície é proporcionada pela soma das correntes dos dez contatos, conforme mostra a Figura 4.11.

O contato elétrico com o substrato metálico do corpo de prova é realizado através de duas brocas helicoidais com cerca de 3 mm de diâmetro que perfuram o recobrimento isolante sob a pressão de molas.

Assim, o resultado dessa medição é a soma das correntes dos dez contatos e é indicada diretamente em um amperímetro de escala de 0 a 1.000 mA. Nesse caso, quanto menor for o valor da amperagem medida, melhor é o isolamento da superfície do corpo de prova.

O equipamento de medição, utilizado para avaliar o coeficiente de resistência de isolamento superficial do aço recozido, foi do fabricante Donart Eletronics Inc., modelo SRT1.

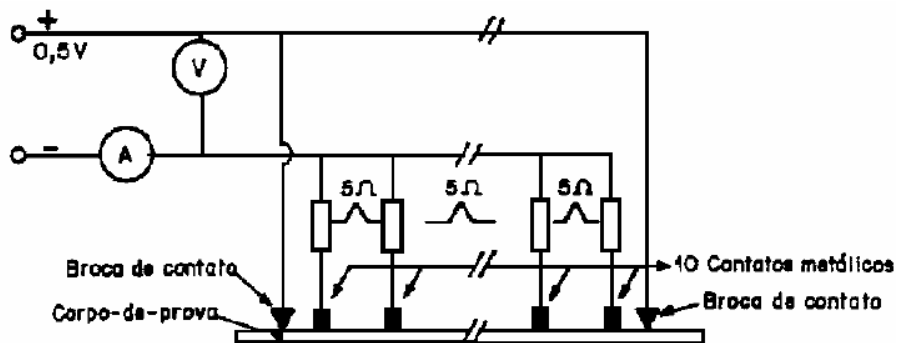


Figura 4.11 – Ilustração do equipamento de medição da corrente Franklin (ABNT, 1997).

4.3.2.9 Adesão do recobrimento

A avaliação da adesão do recobrimento ao substrato pode ser realizada através de diversos ensaios sendo que, em sua maior parte, são considerados ensaios destrutivos. Esses ensaios são caracterizados pela aplicação de um esforço mecânico sobre o recobrimento, focando o desprendimento do mesmo para posterior caracterização.

Muito conhecido por sua boa resistência, boa aderência e baixa ductilidade, o recobrimento cerâmico de forsterita no aço elétrico de grão orientado apresenta os ensaios de adesão baseados na aplicação de uma deformação plástica na amostra.

No presente trabalho, o teste de adesão do recobrimento foi realizado através do enrolamento da amostra em vários cilindros de aço com diferentes diâmetros. Assim, à medida que se reduz o diâmetro do cilindro, maior é a severidade de deformação ao longo da superfície de contato entre a amostra e o cilindro e, com isso, maior é a carga sobre o recobrimento. A avaliação foi realizada para cada recobrimento obtido, observando-se e comparando-se a um padrão o nível do desprendimento do recobrimento em função do diâmetro do cilindro utilizado. As Figuras 4.12 e 4.13 mostram, respectivamente, a

ilustração do ensaio de adesão e a máquina de ensaio, portada dos cilindros com diferentes diâmetros.

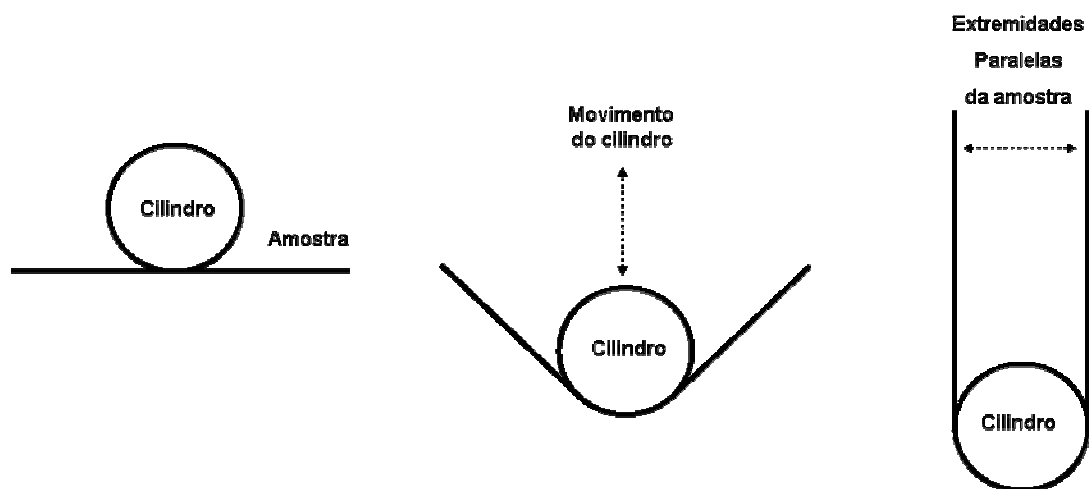


Figura 4.12 – Ilustração das etapas do ensaio de adesão do recobrimento.



Figura 4.13 – Máquina de ensaio de adesão do recobrimento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Substrato do Aço Elétrico de Grão Orientado

Nesta seção, será descrita a caracterização química e estrutural do substrato e da subcamada de óxidos antes da aplicação do recobrimento.

O substrato de aço elétrico de grão orientado foi produzido em um forno contínuo de recozimento, no qual a temperatura de recozimento foi da ordem de 820 °C. A atmosfera de recozimento utilizada foi composta de 52% de gás hidrogênio, 46% de nitrogênio e 2% de monóxido de carbono. A umidade da atmosfera, medida indiretamente através do ponto de orvalho, foi da ordem de 63 °C. Essas condições de recozimento favoreceram a ocorrência das reações de descarbonetação, recristalização primária e a formação da subcamada de óxidos nas superfícies do aço, que são primordiais para o desenvolvimento do produto final.

5.1.1 Caracterização química

A composição química do substrato utilizado nesse trabalho é apresentada na Tabela V.1.

É importante ressaltar que a reação de descarbonetação reduziu o carbono presente no aço de 420 ppm para 12 ppm. Essa variação ocorreu conforme o esperado, como detalhado na seção 3.6.1 e relatado por Yamazaki (1969).

Tabela V.1 - Composição química do substrato.

Elemento	%
C	0,0012
Mn	0,0560
Si	3,1200
P	0,0082
S	0,0317
Cr	0,0350
Ni	0,0160
Mo	0,0010
Al	0,0009
Cu	0,0040
V	0,0003
Nb	0,0026
B	0,0003
Ti	0,0007
Sn	0,0049
Zr	0,0003
Ca	0,0002
N	0,0021
O	0,0028
Co	0,0030

5.1.2 Caracterização estrutural do substrato

O processo de recristalização primária do aço é mostrado nas Figuras 5.1 e 5.2, que representam, respectivamente, fotomicrografias da seção transversal da amostra antes e após o processo de descarbonetação. A fotomicrografia da Figura 5.1 é uma estrutura fortemente encruada, com grãos alongados tendo, em ambas as superfícies da amostra, a total isenção de carepa. Esse perfil de estrutura é condizente com o processo anterior à etapa de descarbonetação: decapagem e laminação final (vide seção 3.5.1.3). Nessa etapa, a adequada preparação da superfície e a total isenção de carepa na superfície do aço são de fundamental importância para a formação da subcamada de óxidos de faialita e sílica, considerada como o alicerce para a obtenção do recobrimento de forsterita (Block *et al.*, 1990).

Com relação à fotomicrografia da Figura 5.2, observa-se que a amostra do aço, após o recozimento de descarbonetação, encontra-se recristalizada, com grãos definidos. Na mesma figura, observa-se, também, que ambas as superfícies da amostra apresentam uma subcamada contínua de óxidos, formada durante a etapa de descarbonetação. A medição do tamanho de grão foi realizada avaliando-se 5 campos da fotomicrografia com aumento de 200 X. O tamanho médio de grão foi de 10,4 μm , correspondendo, aproximadamente, ao tamanho de grão ASTM 10. No trabalho de Vasconcelos (1998), a aparência da estrutura foi similar e o tamanho de grão ASTM teve 8 como predominante, representando um diâmetro próximo a 22,5 μm . A redução do tamanho de grão obtido nesse trabalho pode estar associado a alterações de processo realizadas nos equipamentos de produção do aço após o ano de 1998.

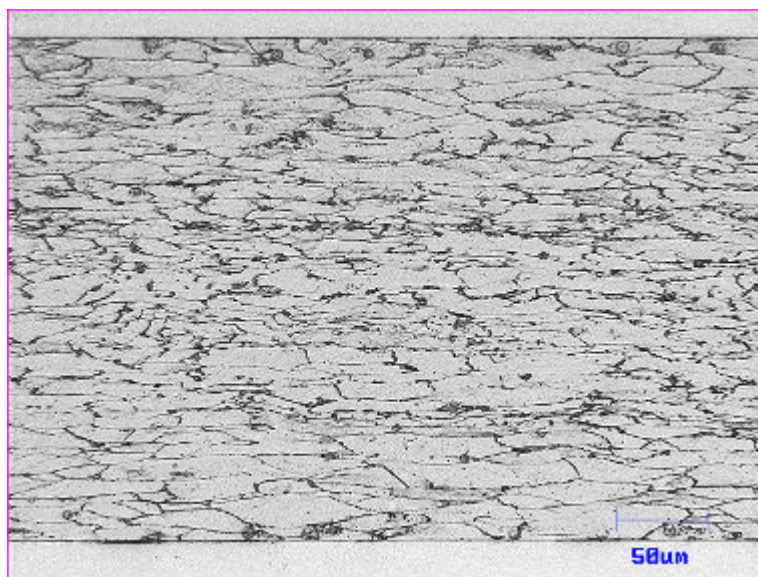


Figura 5.1 – Microestrutura encruada do substrato antes da descarbonetação.

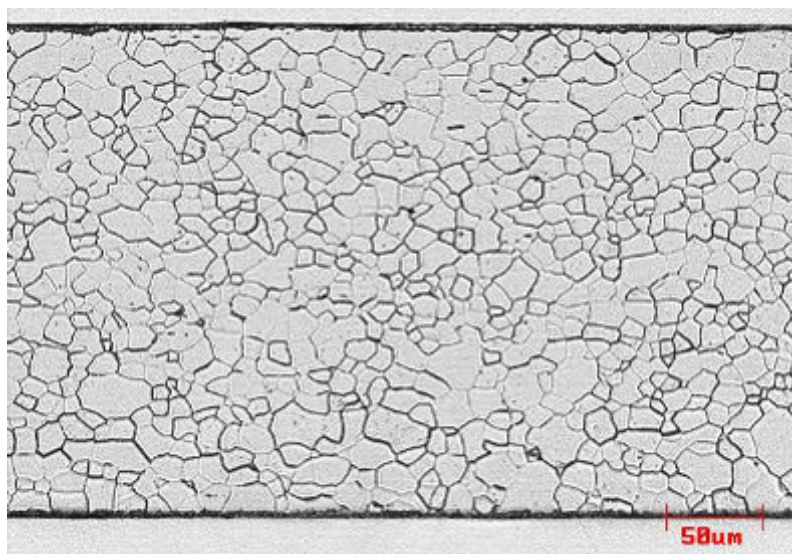


Figura 5.2 – Microestrutura recristalizada do substrato após a descarbonetação.

Com relação à subcamada de óxidos das superfícies da chapa de aço, o produto dessa reação foi analisado, inicialmente, com a utilização do microscópio óptico descrito na seção 4.3.2.1. Para essa análise, foram avaliados seis campos, distribuídos ao longo da superfície da chapa com um aumento de 1000 vezes. As Figuras 5.3 e 5.4 mostram, respectivamente, a subcamada de óxidos nas superfícies superior e inferior.

A subcamada de óxidos, existente na superfície do aço, apresentou uma morfologia contínua em ambas as faces, com uma região de coloração cinza e outra com partículas escuras, distribuídas aleatoriamente. Observou-se também que, em todos os campos analisados, as partículas escuras apresentaram menor concentração na região de interface da subcamada de óxidos com o metal base. Em todos os campos analisados, não se observou nenhuma região isenta de óxidos, contudo sua espessura mostrou variações.

A espessura média da subcamada de óxidos, calculada com o uso de um analisador de imagens acoplado ao microscópio óptico, apresentou um resultado de 2,7 μm e um desvio padrão de 0,6 μm . Esse resultado foi superior aos valores obtidos por Cesar *et al.* (1998) e Vasconcelos (1998), em cujos trabalhos foram utilizadas amostras processadas em um forno de descarbonetação com um potencial de oxidação inferior, composto de uma atmosfera de 75% de gás hidrogênio, 25% de gás nitrogênio e um ponto de orvalho próximo a 60 °C.

A quantidade de oxigênio depositada (O_{2mo}) foi calculada seguindo-se a Equação 3.9. O oxigênio total do aço foi de 640 ppm, que resultou em um O_{2mo} de 1,2 (g/m^2). Esse resultado está dentro das faixas estabelecidas segundo Komatsubara *et al.* (1996), os quais sugerem valores entre 0,4 g/m^2 e 1,6 g/m^2 de oxigênio depositado para uma formação do recobrimento de forsterita isento de defeitos e falhas.

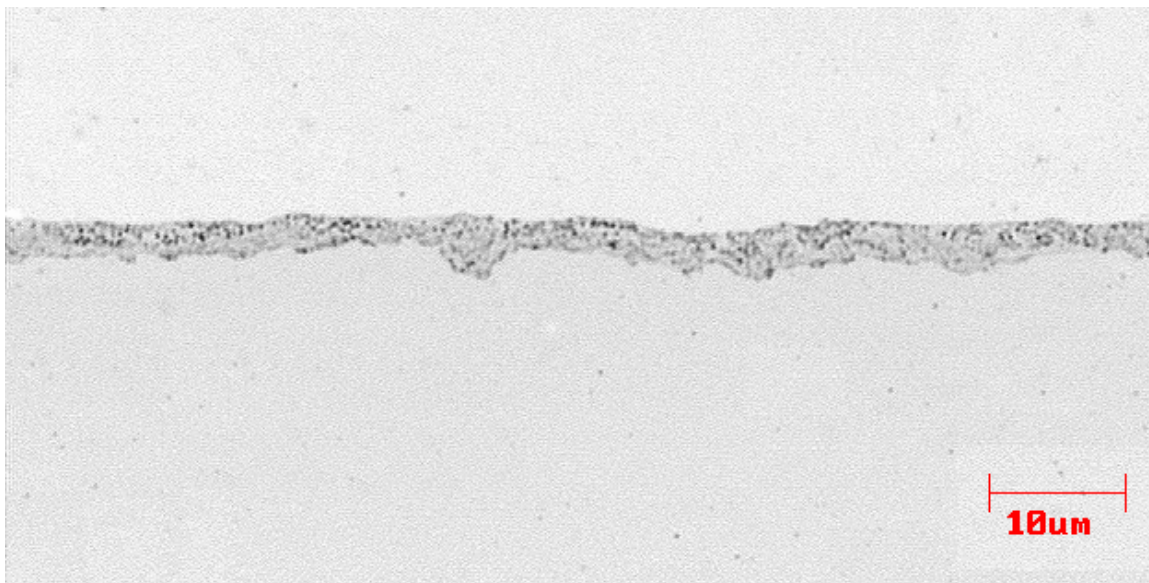


Figura 5.3 – Subcamada de óxidos presente na superfície superior da chapa de aço.

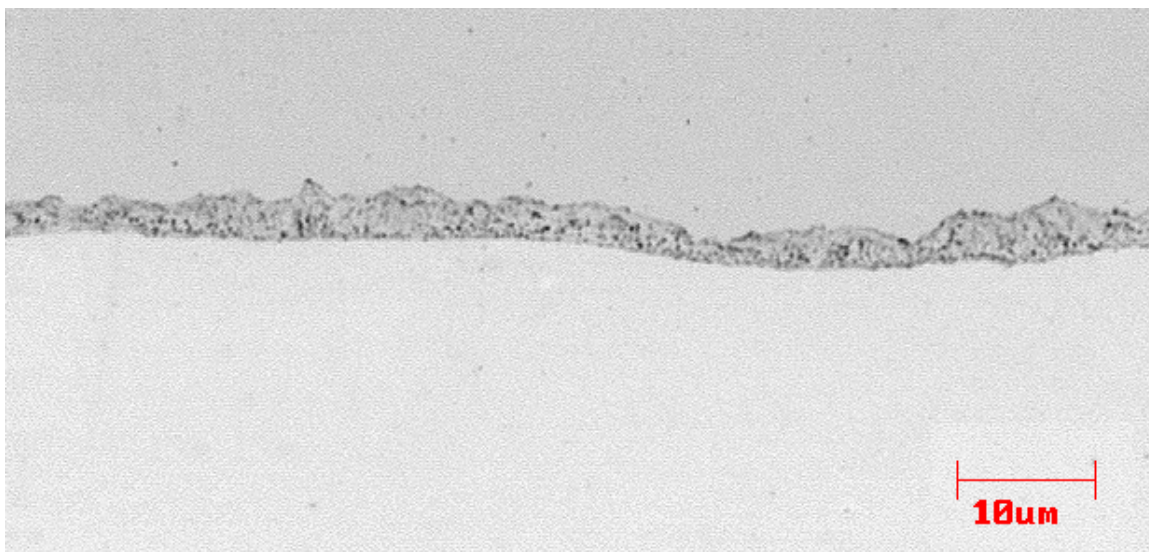


Figura 5.4 – Subcamada de óxidos presente na superfície inferior da chapa de aço.

A Figura 5.5 mostra uma foto da morfologia da camada de óxidos, realizada através de um microscópio eletrônico de varredura, portado de um EDS. Como detalhado na seção 3.6.1 (Yamazaki, 1969; Morito *et al.*, 1977; Komatsubara *et al.*, 1996), a camada de óxidos é composta, basicamente, por sílica amorfa (SiO_2) e faialita (Fe_2SiO_4).

Na camada de óxidos, são observadas quatro regiões (A, B, C e D) que apresentam morfologias distintas. A Tabela V.2 e a Figura 5.6 mostram as composições químicas semiquantitativas e os espectros fornecidos via análise de EDS, enfatizando a provável concentração dos elementos ferro, silício e oxigênio separados por região.

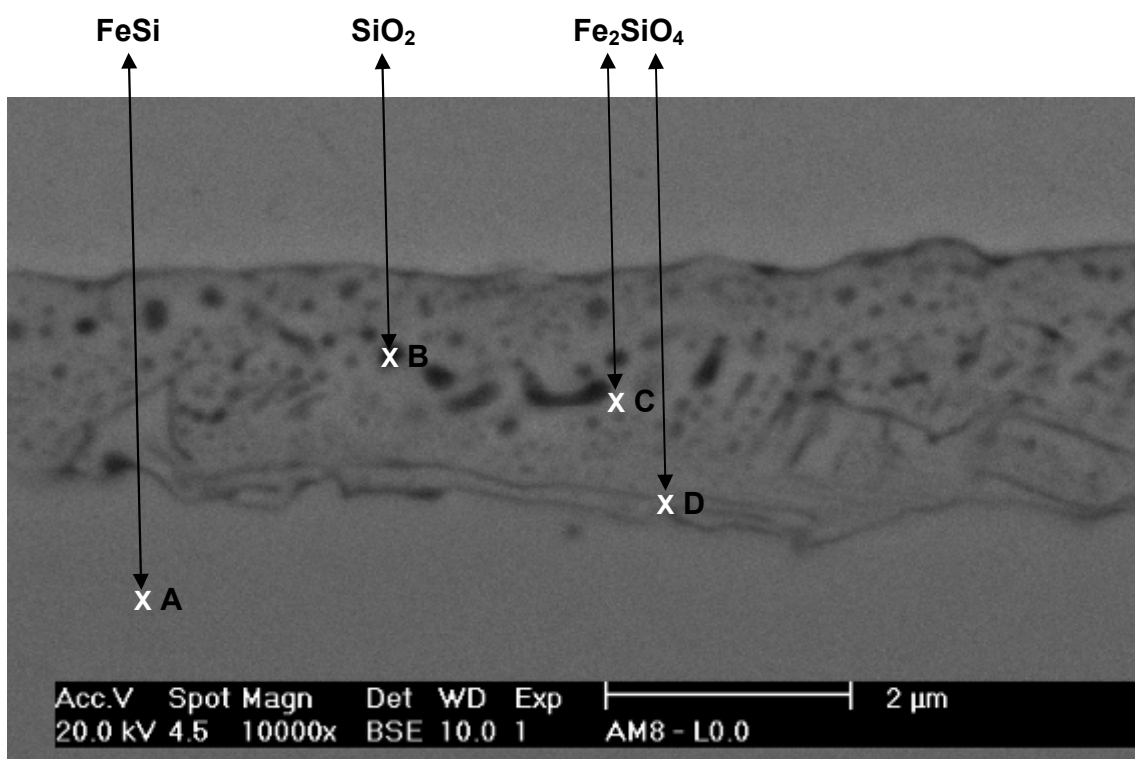


Figura 5.5 – Morfologia da subcamada de óxidos.

Tabela V.2 - Composição química semiquantitativa (% em peso) das regiões da subcamada de óxidos.

Região	% Fe	% Si	% O
A	68,3	2,3	0,0
B	61,1	4,0	7,0
C	61,9	2,6	5,4
D	62,4	1,9	4,2

É importante ressaltar que a presença do elemento níquel nos espectros deve-se ao procedimento de montagem das peças para análise, que utiliza chapas de níquel como separador de amostras. Da mesma forma, a presença de carbono nos espectros deve-se à metalização da superfície das amostras, procedimento realizado para transformar esta em condutora.

A região “A” pertence à fase do metal base Fe-Si. Observa-se, pela Tabela V.2 e pelo espectro da Figura 5.6, que a região é composta de ferro, combinado com, aproximadamente, 2,3% de silício e isenta de oxigênio.

A região “B”, representada pela cor escura, tem o maior teor de silício e oxigênio entre todas as regiões, com os picos nos espectros bem nítidos. Essa forte presença dos elementos silício e oxigênio indica que essa região da subcamada de óxidos é rica em sílica.

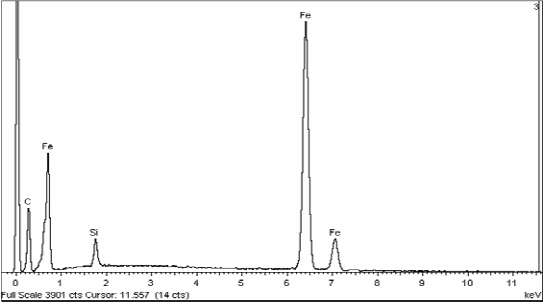
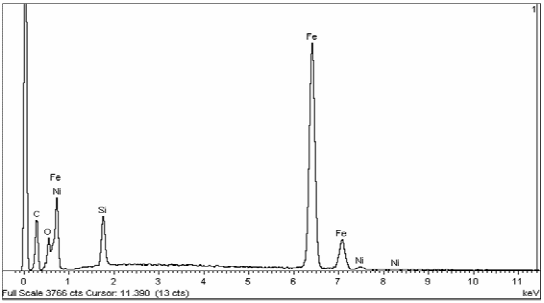
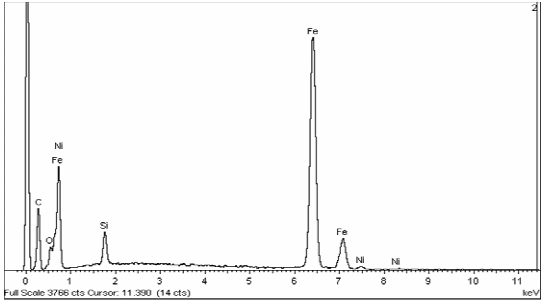
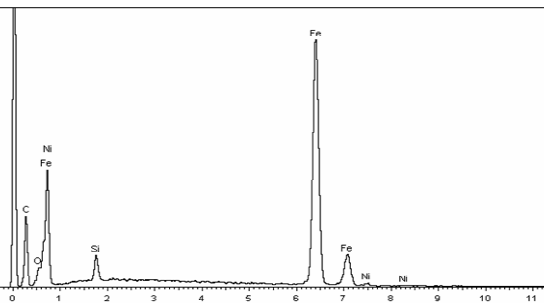
Região A	<p>Fe = 68,3%</p> <p>Si = 2,3%</p> <p>O = 0,0%</p>	
Região B	<p>Fe = 61,1%</p> <p>Si = 4,0%</p> <p>O = 7,0%</p>	
Região C	<p>Fe = 61,9%</p> <p>Si = 2,6%</p> <p>O = 5,4%</p>	
Região D	<p>Fe = 62,4%</p> <p>Si = 1,9%</p> <p>O = 4,2%</p>	

Figura 5.6 – Composição química aproximada e espectros obtidos por EDS.

A região “C”, representada pela cor cinza claro, mostra um teor de silício e oxigênio inferior à zona escura, indicando ser uma região rica em faialita. A região “D”, que está bem próxima à interface da subcamada de óxidos e o metal base, apresenta um teor de silício e oxigênio inferior as demais regiões, induzindo à elevada concentração de ferro metálico. Contudo, devido à proximidade da interface, esse espectro provavelmente sofreu interferência da região do metal base, enriquecendo o elemento ferro e reduzindo a concentração do silício. Assim, é possível concluir que essa região seja similar à região “C”, indicando, assim, a presença de faialita. No trabalho realizado por Vasconcelos (1998), a subcamada de óxidos mostrou uma morfologia similar à apresentada neste trabalho, contudo na identificação das fases, foi observado que a camada de óxidos apresentava uma região rica em ferro metálico na qual o espectro indicou somente a presença de ferro e silício.

Para complementar a caracterização da subcamada de óxidos, foi realizada, no óxido removido, conforme descrito na seção 4.3.2.6., uma análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A Figura 5.7 mostra o espectro obtido na análise. Observa-se, no espectro, o aparecimento de três picos de importância dentre os quais se destaca o pico da faialita, localizado próximo a 880 cm^{-1} e o pico da sílica, em torno de 1100 cm^{-1} de elevada intensidade, demonstrando a forte presença de sílica no pó de óxidos removido. A Figura 5.7 apresenta um comportamento diferente do obtido por Morito *et al.* (1977) e essa diferença, provavelmente, está vinculada ao método de preparação. Contudo, os picos referentes às bandas de absorção da sílica e faialita utilizados neste trabalho e ao proposto em Komatsubara *et al.* (1996) e Morito *et al.* (1977) permanecem praticamente nas mesmas posições.

Baseado no procedimento de cálculo da razão faialita/sílica, conforme proposto na seção 4.3.2.6, foi obtido nesse trabalho um resultado de faialita/sílica de 0,11. Esse valor atende ao proposto por Komatsubara *et al.* (1996), que indicou valores entre 0,1 e 0,3.

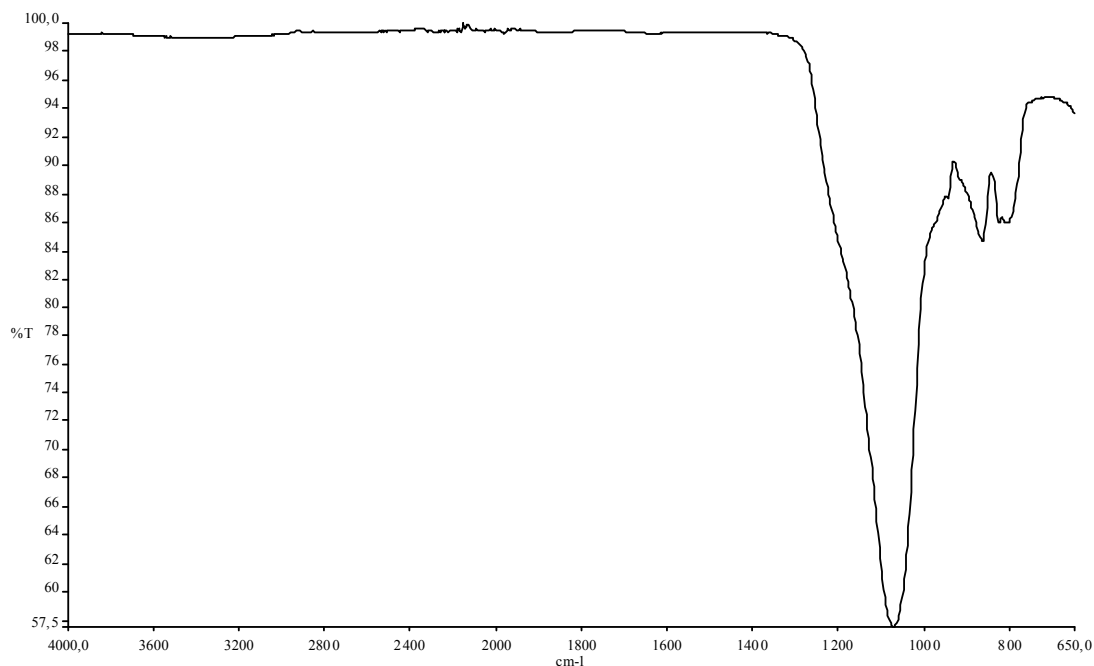


Figura 5.7 – Espectro de FTIR do óxido removido da superfície do aço.

5.2 Caracterização da Magnésia e dos Aditivos

5.2.1 Caracterização química e física da magnésia

As Tabelas V.3 e V.4 mostram, respectivamente, as faixas de composição química e das propriedades da magnésia comparadas em função da especificação padrão utilizada no processo industrial. O lote utilizado na realização dos experimentos foi escolhido sob total controle para o atendimento das especificações requeridas no processo industrial e esse processo é de grande importância para a formação do recobrimento, foco principal deste trabalho.

Tabela V.3 - Composição química da magnésia.

Elemento	Teor	Mínimo	Máximo
MgO (%)	98,5	98	100
CaO (%)	0,10	0,05	0,60
Cl (ppm)	120	100	200
Na + K (ppm)	126	-	200
F (ppm)	61	-	500
SO ₄ (ppm)	428	-	800
Fe total (ppm)	98	-	200

Tabela V.4 – Características físicas da magnésia.

Propriedade	Resultado	Mínimo	Máximo
Atividade ácido cítrico (s)	62	40	80
Perda ao fogo (%)	1,98	0,70	3,0
Peneira passante 200 #	100	99,9%	100
Peneira passante 325 #	99,9	99,5%	100

5.2.2 Caracterização da distribuição do tamanho das partículas

Os ensaios foram realizados utilizando-se o granulômetro a laser, conforme descrito na seção 4.3.1.2. A Figura 5.8 apresenta a distribuição do tamanho das partículas para os insumos utilizados na preparação da lama. A Tabela V.5 apresenta o diâmetro para 10%, 50% e 90% da distribuição.

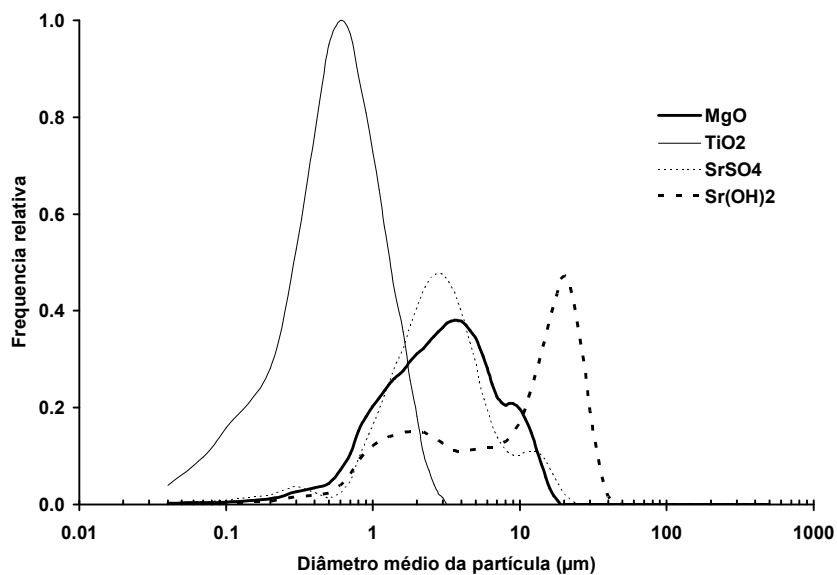


Figura 5.8 – Distribuição granulométrica da magnésia e aditivos.

Tabela V.5 – Diâmetro médio de partícula (μm).

Região	D_{médio}	D₁₀	D₅₀	D₉₀
MgO	3,72	0,76	2,78	8,43
TiO ₂	0,60	0,13	0,49	1,21
SrSO ₄	3,58	0,90	2,58	7,64
Sr(OH) ₂	20,05	1,55	20,39	35,51

Observando-se a Figura 5.8 e a Tabela V.5, o aditivo TiO₂ apresentou o menor tamanho de partícula e uma distribuição centrada em um diâmetro de 0,60 μm , na qual 50% das partículas (D₅₀) encontram-se com o diâmetro inferior a 0,49 μm e 90% delas, (D₉₀) com o diâmetro inferior a 1,21 μm .

Para o MgO, foi observada uma curva de distribuição próxima à bimodal, na qual nota-se um pico no diâmetro médio de 3,60 μm (61% das partículas) e um outro, no diâmetro médio de 9,00 μm (92% das partículas). Esse insumo apresenta um diâmetro médio de 3,72 μm e um D₅₀ de 2,78 μm . Esses valores estão bem próximos ao citado por Park *et al.* (2008), que sugere uma distribuição máxima de 3 μm para 40% a 70% das partículas.

O aditivo SrSO₄ apresentou uma distribuição bimodal com a moda principal centrada próximo a 2,80 μm (54% das partículas) e a segunda, menor, em torno de 13,00 μm (97% das partículas). A curva de distribuição desse aditivo foi similar à curva do MgO, com o tamanho de partícula médio com diâmetro de 3,58 μm e um D₅₀ de 2,58 μm .

Com relação ao aditivo Sr(OH)₂, este foi o insumo que apresentou o maior tamanho de partícula e a maior variação da distribuição. O diâmetro médio foi de 20,05 μm e o D₅₀, de

20,39 μm . A curva de distribuição se apresentou trimodal, com picos observados para os diâmetros de 1,83 μm , 6,02 μm e o principal, em torno de 21,10 μm .

Devido ao elevado tamanho de partícula do aditivo $\text{Sr}(\text{OH})_2$, um procedimento diferenciado foi utilizado para diluição desse hidróxido na etapa de preparação da lama. O procedimento baseou-se na diluição desse insumo em aproximadamente 20 mL de água desmineralizada a uma temperatura de aproximadamente 50 °C, sob constante agitação. Após esse processo, o aditivo $\text{Sr}(\text{OH})_2$ foi adicionado ao liquidificador com os demais insumos da mistura, com consequente agitação e finalização da preparação da lama para aplicação. Esse procedimento é normalmente executado quando se tem, em um processo, um insumo de difícil diluição ou de tamanho de partícula diferenciado.

5.2.3 Caracterização por termogravimetria

Os ensaios termogravimétricos foram realizados conforme a seção 4.3.1.4. A Tabela V.6 mostra a variação de massa em função de intervalos de temperatura para os insumos MgO, TiO_2 e SrSO_4 e $\text{Sr}(\text{OH})_2$. O detalhamento da variação de massa dos insumos MgO, TiO_2 e SrSO_4 e $\text{Sr}(\text{OH})_2$, em função da temperatura, é apresentado nas Figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12, respectivamente.

Tabela V.6 – Variação de peso (%) em função da faixa de temperatura de tratamento.

Faixas de temperatura (°C)	MgO	TiO ₂	SrSO ₄	Sr(OH) ₂
0 a 300	-1,9%	-1,2%	-1,5%	-46,1%
301 a 600	-1,7%	-0,6%	-1,4%	-7,7%
600 a 900	-0,2%	0,0%	-0,6%	-1,1%

Observa-se na Figura 5.9 que a perda total de peso para o MgO é de 3,7%. Essa variação de massa persiste desde o início do tratamento até a temperatura de 600 °C. A perda de massa inicial é devido à desidratação da magnésia, que se inicia acima da temperatura de 100 °C e persiste até, aproximadamente, 400 °C. Segundo Morito (1982), a perda de massa devido à desidratação da magnésia ocorre em maior intensidade entre as temperaturas de 200 °C a 400 °C. A partir de 350 °C, inicia-se a decomposição do hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e esta reação persiste com o aumento da temperatura, até esgotar os últimos traços de água proveniente da decomposição (Cesar *et al.*, 2002).

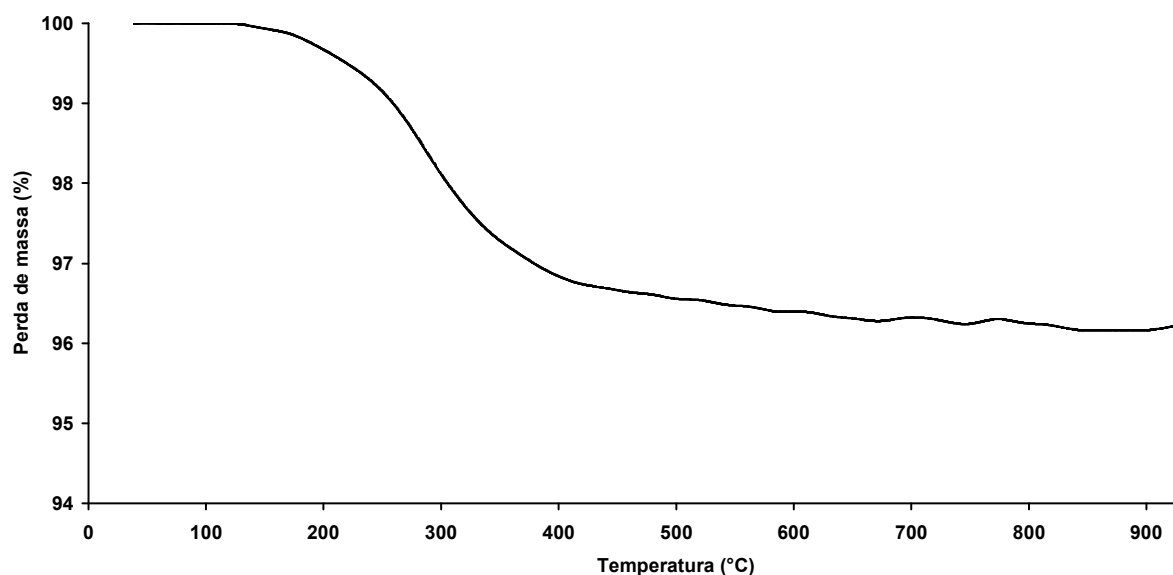


Figura 5.9 – Curva termogravimétrica do MgO.

A Figura 5.10 apresenta a perda de massa para a molécula de TiO_2 . Esse insumo foi o que apresentou a menor perda de massa, ocorrendo a variação total de massa em temperaturas entre 200 °C e 400 °C. Segundo Juengsuwattananon *et al.* (1998), a perda de massa para o material TiO_2 nesta faixa de temperatura pode estar atribuída à dessorção de água e pequenas quantidades de residuais orgânicos.

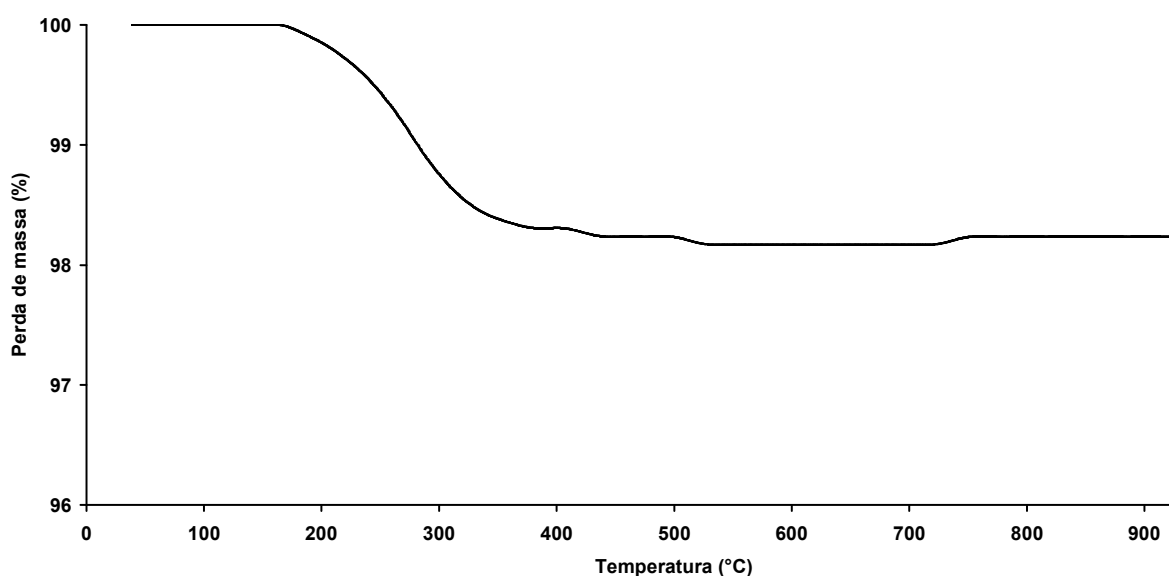


Figura 5.10 – Curva termogravimétrica do aditivo TiO_2 .

O aditivo SrSO_4 , cuja curva termogravimétrica é mostrada na Figura 5.11, apresentou uma perda contínua de massa durante todo o tratamento térmico, totalizando uma variação de aproximadamente 4% em peso. A região de maior intensidade de variação de massa ($\sim 2\%$) ocorreu para a faixa de temperatura de 150 °C a 300 °C e, possivelmente, essa variação está relacionada à eliminação de água fisicamente absorvida. Para temperaturas acima de 400 °C, a perda de massa continuou gradativa e lenta e não foi possível caracterizar o processo de decomposição durante este intervalo de temperatura.

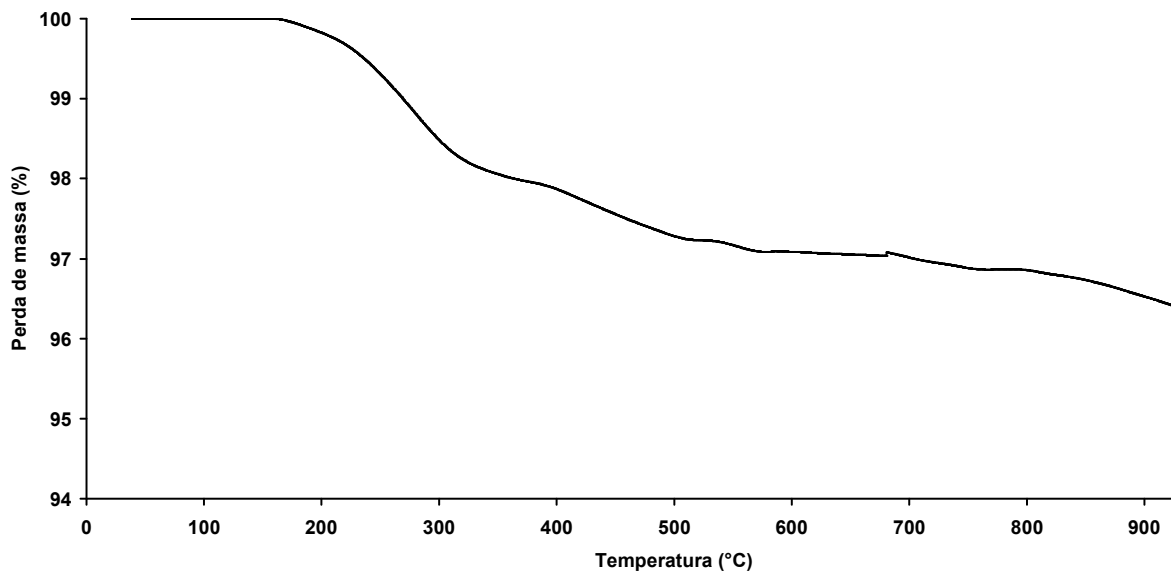


Figura 5.11 – Curva termogravimétrica do aditivo SrSO₄.

O aditivo Sr(OH)₂, representado na Figura 5.12, foi o insumo que mostrou a maior perda de massa. A maior perda foi observada em aproximadamente 100 °C e, uma segunda parcela, observada em temperaturas bem mais elevadas, em torno de 550 °C. A perda de massa próxima à temperatura de 100 °C pode estar associada à liberação da água, podendo esta ser água livre e, também, fisicamente ligada à molécula, uma vez que a fórmula empírica desse composto apresenta 5 moléculas de água combinada à molécula de Sr(OH)₂. A segunda variação de massa, observada na faixa de temperatura de 500 °C e 550 °C, pode estar associada à eliminação de água devido à decomposição de hidroxila.

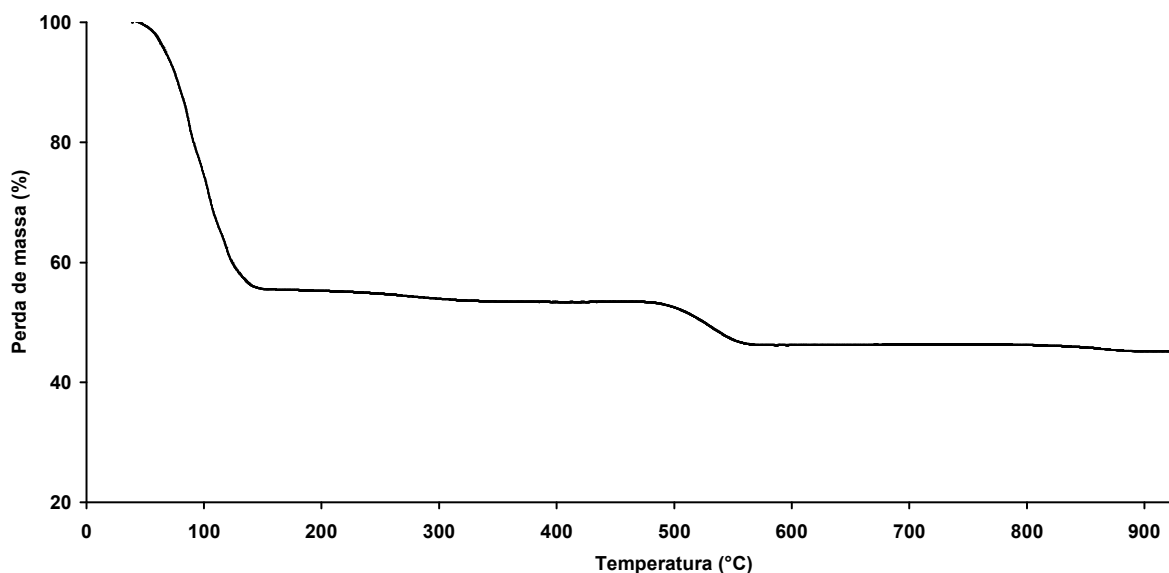


Figura 5.12 – Curva termogravimétrica do aditivo Sr(OH)₂.

5.2.4 Caracterização por adsorção gasosa

A Tabela V.7 apresenta as informações de área superficial específica, volume específico e tamanho médio dos poros para os insumos MgO, TiO₂ e SrSO₄ e Sr(OH)₂, obtidos por adsorção física por gás nitrogênio, utilizando o modelo BJH. No contexto da adsorção física, esses insumos pertencem à classe de materiais mesoporosos, na qual o tamanho médio dos poros está na faixa de 2 nm a 50 nm (Sing *et al.*, 1985).

De acordo com a Tabela V.7, o MgO é o insumo que apresenta os maiores valores de área superficial específica, volume específico bem como tamanho médio de poros. Os resultados encontrados para esse insumo estão condizentes aos encontrados por Cesar *et al.* (2002), utilizando-se um MgO proveniente de água do mar. No trabalho de Cesar *et al.* (2002), os valores referentes à área superficial, volume específico e raio médio de poros foram respectivamente 17,1 m²/g, 0,097 cm³/g e 11,4 nm.

O aditivo TiO_2 , que foi utilizado em praticamente todos os experimentos, apresentou o segundo maior resultado em área superficial específica e em tamanho médio de poros. Os aditivos à base de estrôncio apresentaram a menor área superficial específica e o menor tamanho médio de poros. Contudo o volume específico de poros apresentou-se compatível aos resultados obtidos para o MgO e ao aditivo TiO_2 .

Tabela V.7 – Características físicas dos poros obtidas via adsorção gasosa por nitrogênio.

Insumo	Área superficial específica (m^2/g)	Volume específico de poros (cm^3/g)	Tamanho médio de poros (nm)
MgO	17,8	0,083	19,4
TiO_2	9,0	0,025	11,5
SrSO_4	2,2	0,024	3,7
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	5,5	0,049	3,0

5.3 Recozimento das Amostras

O pacote com as amostras revestidas foi recozido, conforme o procedimento térmico adotado na seção 4.2.3. A Figura 5.13 apresenta o ciclo térmico de recozimento acompanhado através da temperatura de recozimento com o termopar inserido no interior do pacote de amostras. A umidade da atmosfera foi acompanhada indiretamente com a medição do ponto de orvalho, coletado por meio de análises pontuais realizadas ao longo do tratamento térmico.

A fase de aquecimento é a mais importante para a formação do recobrimento de forsterita. Nessa fase, ocorrem as reações para a formação do recobrimento e também outras reações que interferem diretamente na reação da forsterita.

Conforme esperado, o ponto de orvalho aumentou durante a etapa de aquecimento e permaneceu elevado até a temperatura de 600 °C. Após essa temperatura de recozimento, o ponto de orvalho decresceu continuamente, atingindo valores de -20 °C em temperaturas próximas de 700 °C e permaneceu negativo até a finalização do recozimento. O decréscimo do ponto de orvalho ou a eliminação da umidade da atmosfera se deve ao fim das reações que fornecem umidade para a atmosfera (detalhado na seção 3.6.1) e à constante injeção de gás hidrogênio seco no sistema, causando uma renovação da atmosfera de recozimento.

É importante ressaltar nesta etapa que não foi necessário o prolongamento do tempo de encharque intermediário, conforme planejado na seção 4.2.3, visto que, o ponto de orvalho já estava negativo na temperatura de recozimento de 700 °C.

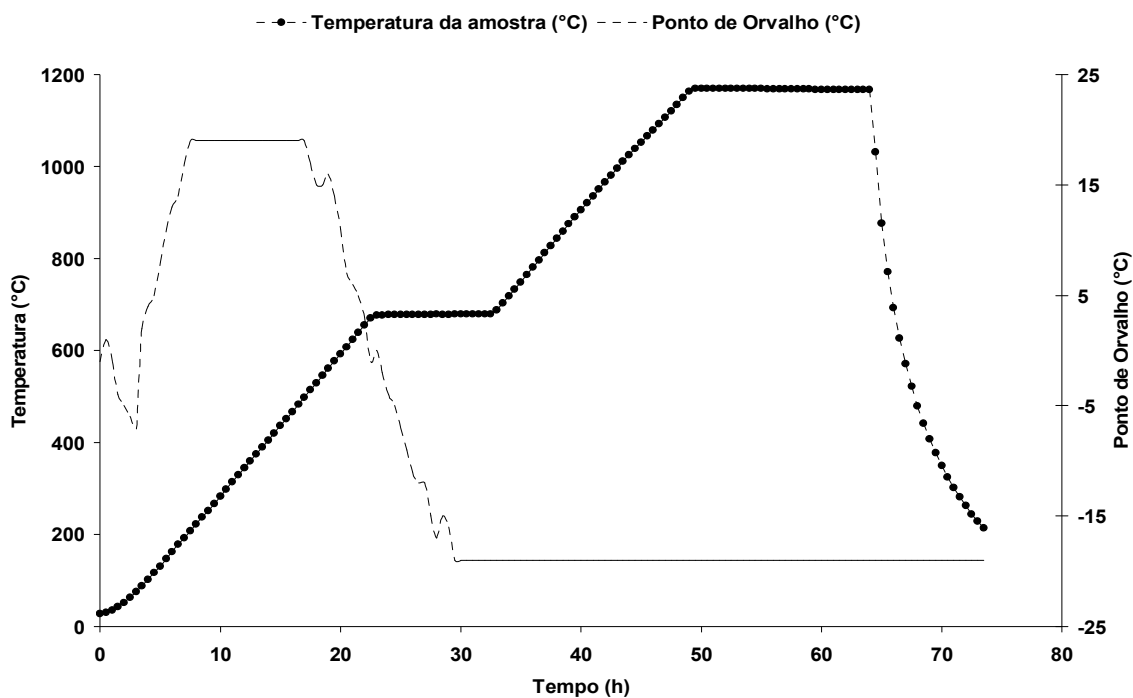


Figura 5.13 – Ciclo térmico de recozimento das amostras.

5.4 Caracterização do Aço Recozido e dos Recobrimentos

O processo de recozimento final tem as seguintes funções: formação do recobrimento cerâmico de forsterita, recristalização secundária e purificação do aço. A formação do recobrimento cerâmico de forsterita ocorre por meio da reação da subcamada de óxidos de faialita e sílica com a magnésia aplicada na superfície do aço.

A avaliação visual da superfície das amostras após o recozimento final permitiu verificar que, em todas as condições de lamas testadas, foi possível produzir recobrimentos cerâmicos. Nesta seção é apresentada a caracterização do substrato e dos recobrimentos obtidos, conforme proposto na Figura 4.1.

Para viabilizar o trabalho e evitar resultados diferenciados em uma mesma amostra, foi adotado o procedimento de se realizar a caracterização somente na superfície superior da amostra. Esta decisão foi tomada devido à superfície inferior ser de contato direto em todos os equipamentos de processo desse aço e, assim, apresentar um contato diferenciado com a atmosfera de forno de recozimento na laminação de tiras a quente, como citado por Block *et al.* (1990). Além disso, essa região geralmente apresenta outros defeitos, tais como arranhões e má decapagem que, indiretamente, podem comprometer as análises planejadas.

5.4.1 Microscopia óptica

A avaliação dos recobrimentos por microscopia óptica foi realizada na seção transversal da largura da amostra. O equipamento utilizado foi um microscópio óptico com um analisador de imagens, o qual permitiu obter informações específicas dos recobrimentos relacionadas à morfologia, espessura, percentual de área de partículas e camada contínua, distância média entre partículas e camada contínua e a área média das partículas. Essas informações foram obtidas em análise de 10 campos da fotomicrografia com aumento de 1000 X.

As Figuras 5.14 e 5.15 apresentam os recobrimentos de forsterita, obtidos em função das diferentes composições de lamas aplicadas. Em todas as condições testadas, os recobrimentos se apresentaram contínuos e sem falhas. As principais diferenças entre os recobrimentos estão relacionadas a variações na:

- morfologia dos recobrimentos;
- espessura da camada contínua;
- quantidade de partículas presentes abaixo da camada contínua;
- presença de partículas de outras fases em contato com a camada contínua.

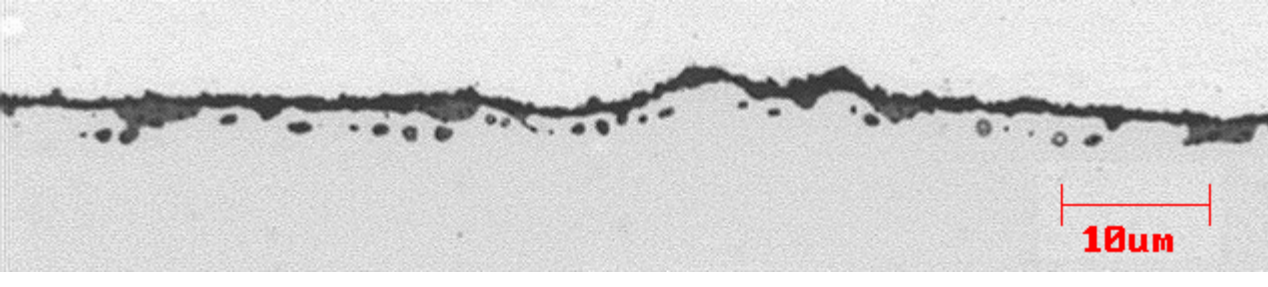
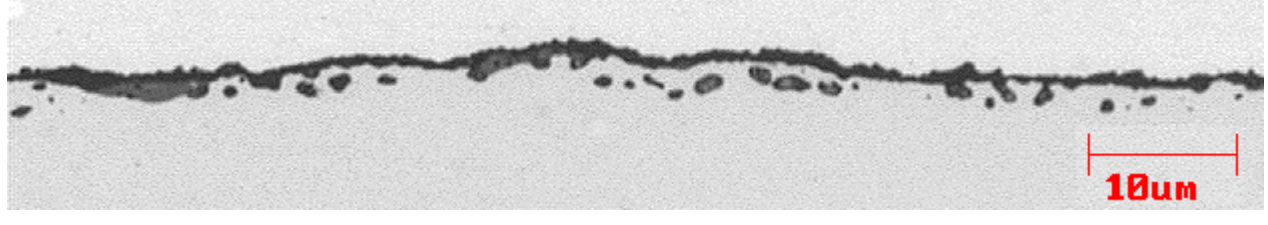

Recobrimento	TiO ₂ (%)	SrSO ₄ (%)	Sr(OH) ₂ (%)	Micrografia
1	-	-	-	
2	-	0,8	-	
3	1,5	0,8	-	

Figura 5.14 – Fotomicrografias dos recobrimentos N° 1, N° 2 e N° 3.


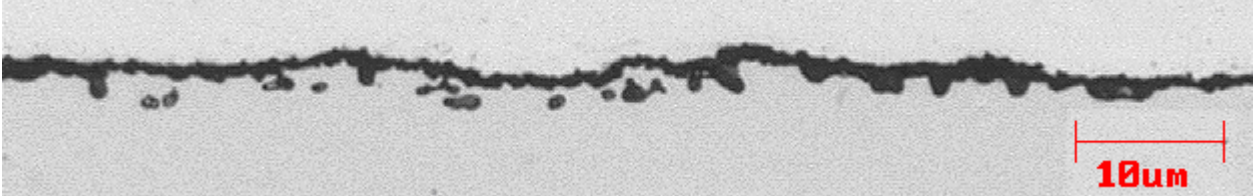

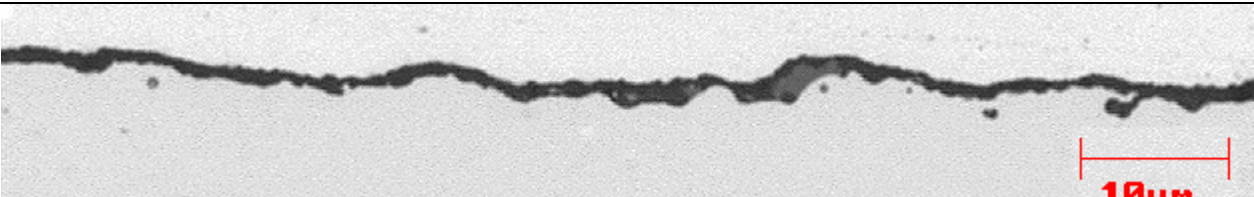
Recobrimento	TiO ₂ (%)	SrSO ₄ (%)	Sr(OH) ₂ (%)	Micrografia
4	7,0	0,8	-	 Micrografia do recobrimento N° 4, mostrando uma camada escura e irregular sobre um substrato claro. Uma escala de 10µm está indicada no canto inferior direito.
5	1,5	5,0	-	 Micrografia do recobrimento N° 5, mostrando uma camada escura e irregular sobre um substrato claro. Uma escala de 10µm está indicada no canto inferior direito.
6	1,5	-	0,8	 Micrografia do recobrimento N° 6, mostrando uma camada escura e irregular sobre um substrato claro. Uma escala de 10µm está indicada no canto inferior direito.
7	1,5	-	5,0	 Micrografia do recobrimento N° 7, mostrando uma camada escura e irregular sobre um substrato claro. Uma escala de 10µm está indicada no canto inferior direito.

Figura 5.15 – Fotomicrografias dos recobrimentos N° 4, N° 5, N° 6 e N° 7.

Na Figura 5.16, há a comparação das médias das espessuras das camadas contínuas, obtidas em função das diferentes condições de lamas testadas. A espessura média das camadas contínuas variou de 1,12 μm a 1,37 μm , ficando dentro da especificação proposta por Cesar *et al.* (1998).

O recobrimento de forsterita mais espesso foi o produzido na condição de lama de 100% de MgO, que apresentou uma espessura média de 1,37 μm . Contudo, foi observado que esse recobrimento também apresentou uma elevada presença de regiões cinza na interface do recobrimento e do metal base que, de certa forma, ajudam a aumentar a espessura do recobrimento formado. As regiões cinza são compostas por partículas de sulfetos de manganês e serão discutidas nos capítulos de caracterização por difração de raios X e MEV. Cesar *et al.* (2004), que realizaram um trabalho de formação de forsterita em condições similares sem a introdução de aditivos na lama, observaram que o recobrimento de forsterita apresentou pouca formação de outras fases e, ao mesmo tempo, atingiu uma espessura média de 1,05 μm . Com essas observações, pode-se supor que a presença de regiões cinza na camada contínua de forsterita ajudou a aumentar a espessura do recobrimento.

Os recobrimentos obtidos nas condições com elevada concentração de aditivos, que são as lamas de N° 4, N° 5 e N° 7, apresentaram uma espessura intermediária, variando de 1,27 μm a 1,32 μm . Esses recobrimentos apresentaram uma quantidade inferior de regiões de coloração cinza na camada contínua quando comparadas ao recobrimento N° 1, e a espessura dos mesmos é resultado de, praticamente, uma fase escura, possivelmente constituída de forsterita. Para os recobrimentos N° 2 e N° 6, a espessura média foi próxima a 1,23 μm , enquanto que o recobrimento N° 3 apresentou a menor espessura, em torno de 1,12 μm .

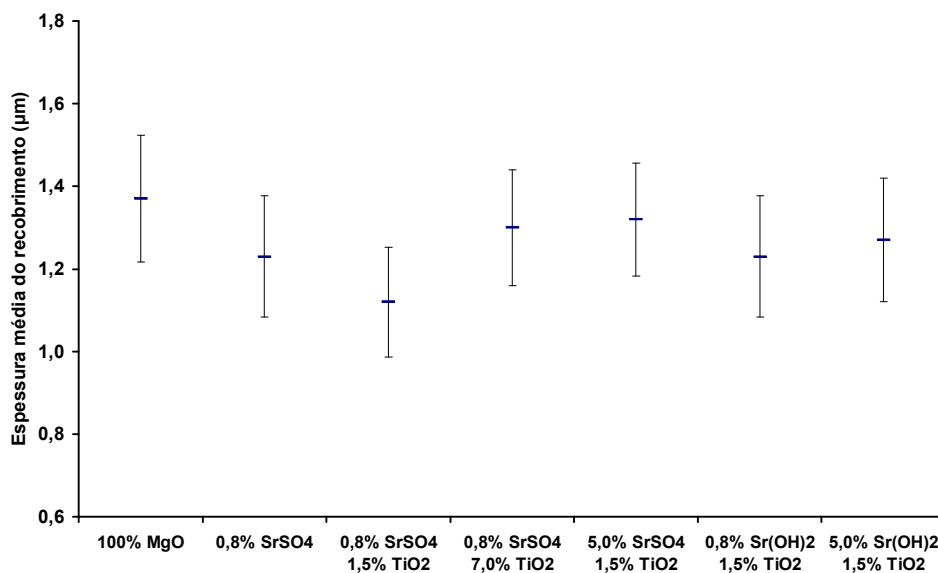


Figura 5.16 – Espessura média dos recobrimentos produzidos.

A Figura 5.17 mostra o percentual de área de partículas em relação à camada contínua. O recobrimento N° 4, produzido com 7% de TiO₂ combinado a 0,8% de SrSO₄, apresentou o menor percentual de área de partículas, em torno de 1,2%. Esse resultado está de acordo com a baixa quantidade de partículas de outras fases aderidas à camada contínua, observada na micrografia referente ao recobrimento na Figura 5.15.

Uma outra observação importante retrata os recobrimentos obtidos com o hidróxido de estrôncio. Observa-se, na Figura 5.17, que o recobrimento de N° 7, produzido com 1,5% de TiO₂ e 5% de Sr(OH)₂, apresentou apenas 2,2% de percentual de área de partícula em relação à camada contínua. Portanto, é conveniente ressaltar que a fotomicrografia referente ao recobrimento (Figura 5.15) apresentou poucas partículas dispersas no substrato, reforçando o resultado obtido no analisador de imagens. Da mesma forma, o recobrimento N° 6, produzido com apenas 0,8% de Sr(OH)₂, apresentou um percentual de área de partículas de 3,4%, ligeiramente superior às condições anteriores, contudo inferior aos demais resultados obtidos.

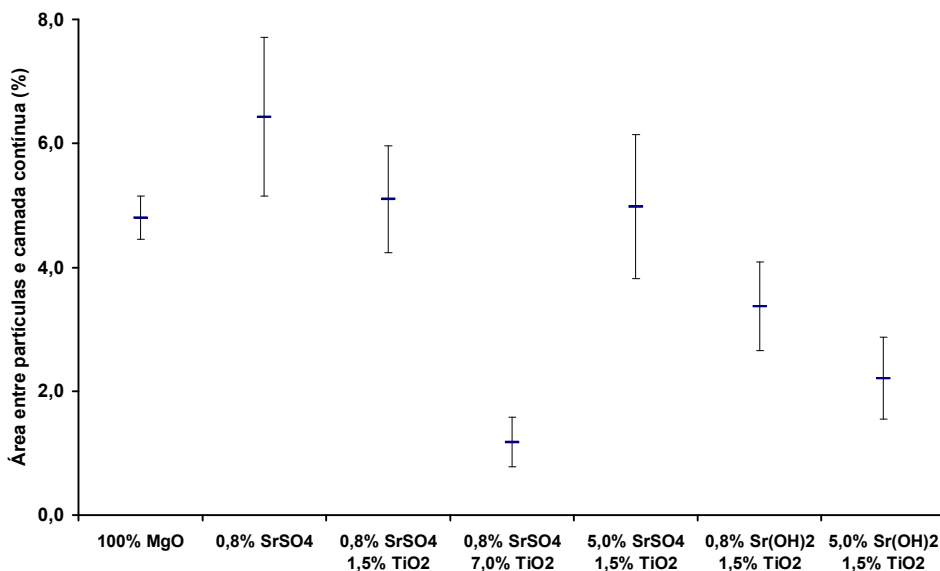


Figura 5.17 – Relação entre área de partículas e área de camada contínua.

Os resultados mostrados na Figura 5.17 deixam claro que os recobrimentos, obtidos através da utilização de sulfato de estrôncio, apresentaram um percentual de área de partícula maior comparado ao percentual dos recobrimentos preparados com o hidróxido de estrôncio. Os resultados obtidos para as lamelas preparadas com SrSO₄ foram superiores a 5%.

No trabalho de Morito *et al.* (1980), observou-se que a utilização de aditivos à base de estrôncio, tais como SrSO₄, SrCO₃, Sr(NO₃)₂ e Sr(OH)₂.8H₂O ajudam a reduzir a quantidade de partículas de forsterita próximas à camada contínua. Um resultado similar foi observado por Vasconcelos (1998), em que a utilização de SrSO₄ contribuiu para reduzir a quantidade de partículas próximas à camada contínua. Porém, os dados, mostrados no presente trabalho, indicam que a utilização de estrôncio na forma de Sr(OH)₂ é mais eficiente na redução de partículas, comparado à utilização do SrSO₄. E o aumento da concentração desse aditivo favorece, de forma mais evidente, a eliminação das partículas.

Contudo, o recobrimento com a menor presença de partículas de forsterita foi obtido para o recobrimento com elevada presença de titânio, em que se combinou 7% de TiO_2 a 0,8% de SrSO_4 . A morfologia desse recobrimento, apresentada na fotomicrografia N° 4 da Figura 5.15, indicou uma estrutura do metal base praticamente isenta de partículas de forsterita. Esse resultado é de grande importância na fabricação de aços elétricos, principalmente para a obtenção de melhores propriedades magnéticas. Muitos autores relatam que a redução da quantidade de partículas presentes no aço contribui para a redução da perda magnética, principalmente na fração de perda por histerese, devido ao ancoramento das paredes de domínios, conforme relatado na seção 3.3 (Washko *et al.*, 1982; Morris *et al.*, 1978; Swift *et al.*, 1975; Shilling *et al.*, 1977; Taguchi, 1977; Hayakawa *et al.*, 2005).

Outro ponto importante é relatado por Hayakawa *et al.* (2005): a presença de partículas de forsterita no aço, abaixo da camada contínua, deteriora o processo de corte do aço e reduz a vida útil do ferramental utilizado.

Muito relevante ressaltar que, na avaliação de propriedades magnéticas, a baixa quantidade de partículas no aço deve ser considerada em conjunto com a espessura da camada contínua, a rugosidade da interface entre a camada contínua e o metal base, e a tensão que o recobrimento consegue aplicar ao aço, conforme relatado em outros trabalhos (Nozawa *et al.*, 1987; Washko *et al.*, 1979; Washko *et al.*, 1980; Konno *et al.*, 1985; Taguchi, 1977).

A Figura 5.18 mostra a distância média entre as partículas e a camada contínua. Observa-se que a distância média variou de 0,8 μm a 1,0 μm . Na literatura, não foi possível comparar essa informação pela falta de publicações referente a este indicador ou variável. Contudo, é relevante discutir que, uma vez presentes, as partículas que oferecerem menor distribuição na rede Fe-Si podem degradar, com menor intensidade, as propriedades magnéticas do aço.

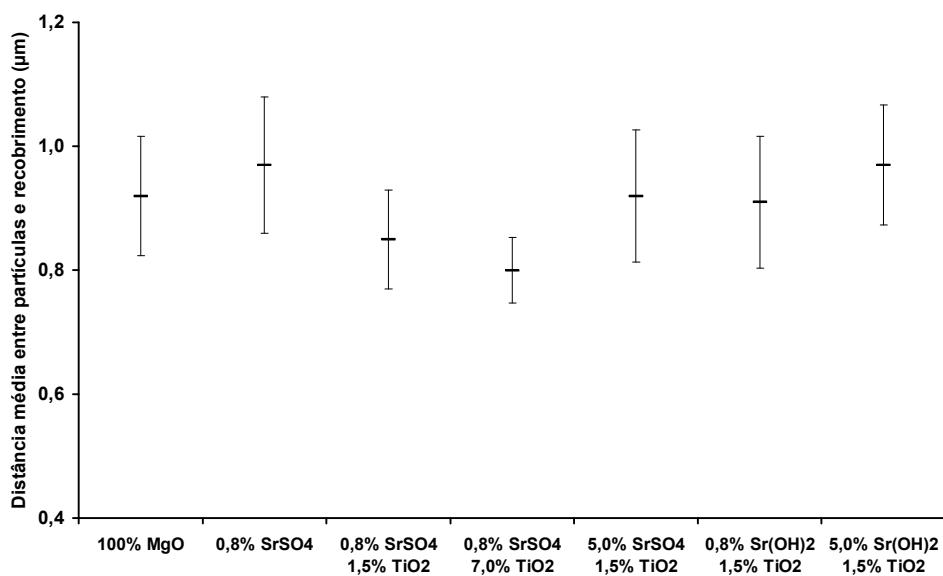


Figura 5.18 – Distância média entre partículas e camada contínua.

A Figura 5.19 apresenta a área média das partículas. A maioria dos recobrimentos apresentou uma área média de partículas de, aproximadamente, $0,6 \mu\text{m}^2$, com exceção do recobrimento N° 5, preparado com 1,5% de TiO_2 e 5,0% de SrSO_4 , que apresentou uma área média de partículas de $0,9 \mu\text{m}^2$.

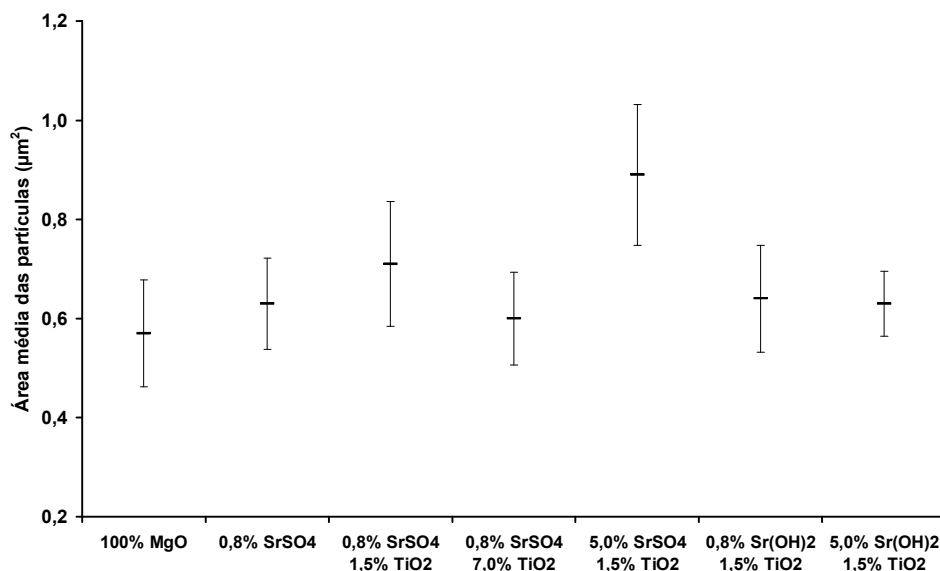


Figura 5.19 – Área média das partículas (µm²).

5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A avaliação dos recobrimentos foi realizada na seção transversal da largura da amostra e o equipamento utilizado para essa avaliação foi um microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30, portado de um EDS Oxford INCA. Para a realização das análises, a configuração do equipamento utilizada foi uma aceleração de 20 kV com uma distância de trabalho de 10,4 mm, objetivando-se avaliar vários campos da amostra para posterior identificação do campo que melhor caracteriza a região em estudo. Nessa etapa, o objetivo do estudo foi a camada contínua do recobrimento e o aglomerado de partículas. As análises realizadas foram pertinentes à morfologia, fases e composição química semiquantitativa, com os resultados apresentados em peso (% p/p).

A Figura 5.20 apresenta a caracterização do recobrimento N° 1, produzido somente com MgO. A morfologia desse recobrimento é contínua, com uma camada escura, identificada no ponto 1, que é atribuída à presença de forsterita devido a composição química apresentar

elevados teores de Si, Mg e O. A região cinza no recobrimento, identificada como ponto 2, apresenta elevado teor de S, e pode ser considerada uma partícula de sulfeto, formada através da dissolução e posterior precipitação do inibidor de sulfeto de manganês. Observa-se que a presença das regiões ricas em sulfeto no recobrimento ajuda a aumentar a espessura da camada contínua. Durante a análise dessas amostras, foi encontrada uma elevada quantidade de regiões cinza, aderidas à camada contínua de forsterita.

A presença de sulfetos na região da camada contínua e nas partículas no interior do aço é resultante do prolongamento do processo de recozimento final. Nesse processo, o sulfeto de manganês, principal inibidor de crescimento de grão, dissolve e coalesce na forma de grandes partículas, reduzindo o poder da inibição do crescimento de grão e permitindo o desenvolvimento da recristalização secundária. Desta forma, as grandes partículas de sulfetos são absorvidas pelo recobrimento de forsterita, podendo prejudicar, com intensidades diferenciadas, as propriedades do aço (Taguchi, 1977).

A partícula, identificada como ponto 3 de cor escura e similar ao ponto 1, apresenta uma elevada quantidade dos elementos Si, Mg e O e pode ser atribuída à presença de forsterita. O menor teor desses elementos químicos, em relação ao ponto 1, se deve à elevada área de abrangência do feixe de elétrons, produzido pelo MEV que incide, não somente na partícula em estudo, como também na matriz de Fe-Si. A partícula cinza clara, identificada pelo ponto 4, apresenta uma composição química de elementos que sugere ser uma partícula de sulfeto de manganês que se adere a uma outra de forsterita. A área da amostra, representada pela região 5, é do substrato (rede Fe-Si) com composição química única, composta pelos elementos químicos ferro e silício.

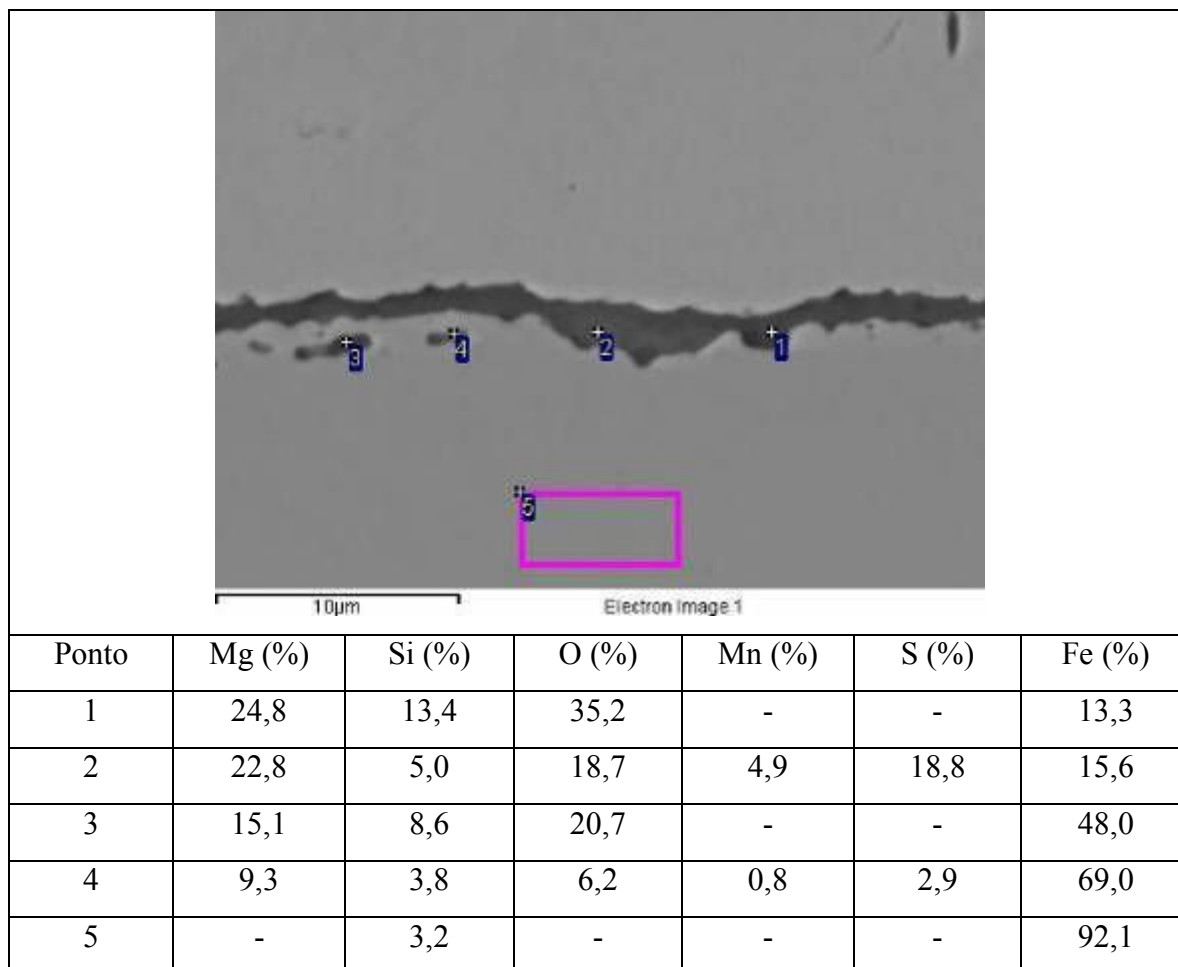


Figura 5.20 – Fotomicrografia e caracterização por EDS do recobrimento N° 1, produzido somente com MgO.

O recobrimento de N° 2, produzido com MgO e 0,8% de SrSO₄, é apresentado na Figura 5.21. Esse recobrimento apresentou uma morfologia similar ao recobrimento N° 1 cuja região escura, identificada como ponto 1, apresenta uma composição química rica em Si, Mg e O, que é atribuída à presença de forsterita. A região cinza, identificada como ponto 2 e aderida à parte mais espessa da camada contínua, é uma partícula rica em S, provavelmente formada da dissolução do inibidor do aço durante o processo de recozimento, e no posterior coalescimento na camada contínua. Durante a análise desta

amostra, ocorreu uma elevada incidência de partículas de coloração cinza aderidas à camada contínua de forsterita.

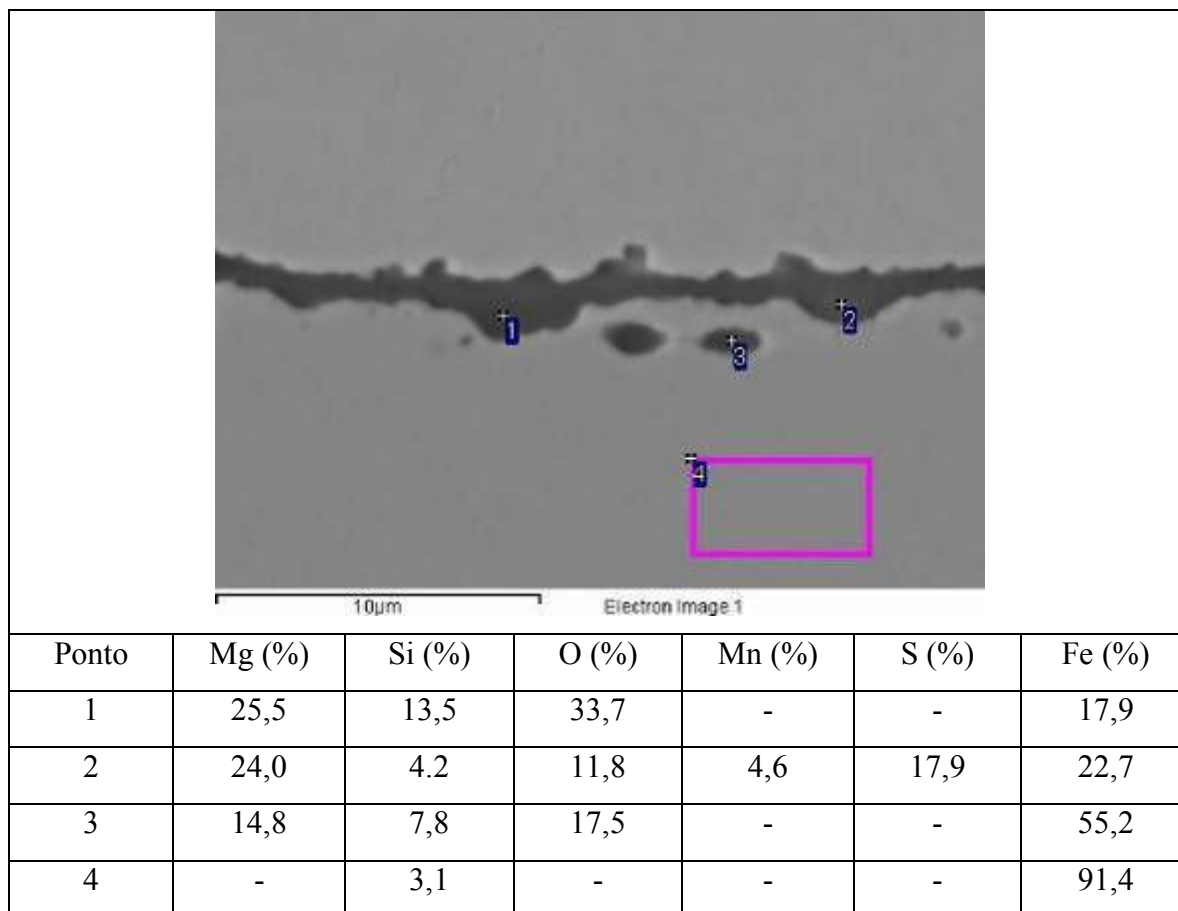


Figura 5.21 – Fotomicrografia e caracterização por EDS do revestimento N° 2, produzido com MgO e 0,8% de SrSO₄.

O revestimento de N° 3, produzido com MgO, 0,8% de SrSO₄ e 1,5% de TiO₂, é apresentado na Figura 5.22. Esse revestimento apresentou uma espessura inferior, com boa continuidade e com região escura como predominante, tanto na camada contínua como nas partículas próximas ao revestimento. Os pontos 1, 2 e 3, localizados na camada contínua,

apresentaram composição química rica em Si, Mg e O, induzindo assim a forte presença de forsterita nesta região. É importante observar que o ponto 3 apresentou teores superiores de Mg e Si quando comparados aos pontos 1 e 2 e, possivelmente, este resultado é devido a elevada espessura do recobrimento formado na região, que possibilitou maior interação de área do feixe de elétrons com a amostra, resultando em maior intensidade dos elementos de Mg e Si.

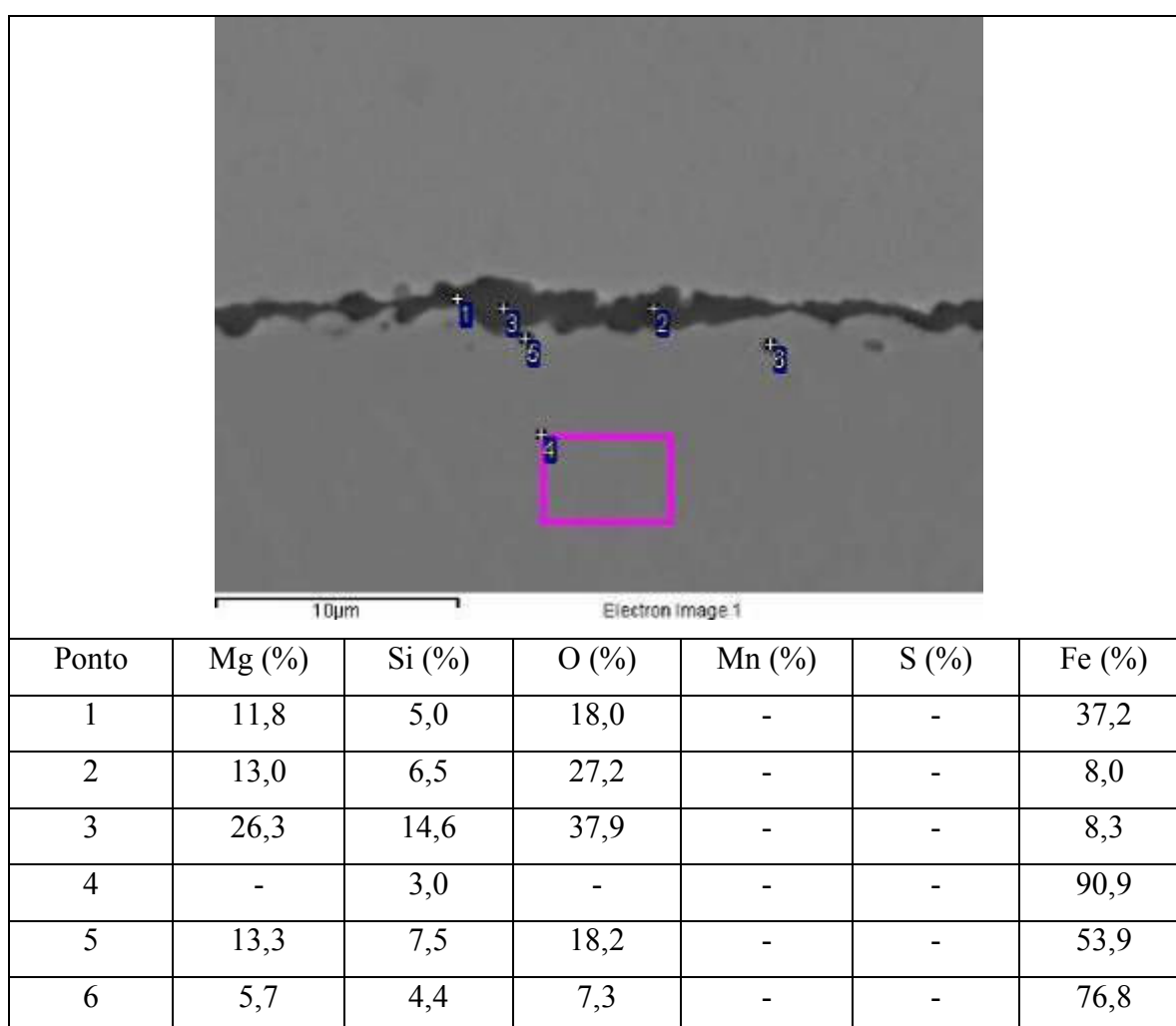


Figura 5.22 – Fotomicrografia e caracterização por EDS do recobrimento N° 3, produzido com MgO, 0,8% de SrSO₄ e 1,5% de TiO₂.

As partículas, localizadas abaixo da camada contínua e identificadas pelos pontos 5 e 6, apresentaram, em sua composição química Si, Mg e O, e total isenção dos elementos Mn e S, podendo-se concluir que essas partículas são ricas em forsterita. A partícula, identificada pelo ponto 5, apresenta um maior teor dos elementos Si, Mg e O e esse fato, provavelmente, se deve à proximidade da partícula em relação à camada contínua que, por sua vez, apresenta elevada presença de forsterita, aumentando assim a intensidade dos principais elementos de formação desse composto. Outra observação importante é baseada na baixa ou, até, na isenção de partículas de coloração cinza que, alinhada à isenção dos elementos de S e Mn apresentada na microanálise, permite supor que a entrada do aditivo TiO_2 ajude na melhor formação do recobrimento de forsterita e evite o acúmulo de sulfetos junto ao recobrimento.

O recobrimento de N° 4, produzido com MgO, 0,8% de SrSO_4 e 7,0% de TiO_2 , é apresentado na Figura 5.23. Esse recobrimento apresentou-se bem definido, contínuo e com uma espessura superior ao recobrimento N° 3, supostamente obtida pelo aumento da quantidade de aditivo de TiO_2 aplicado na preparação, que induz ao aumento do fornecimento de oxigênio para a formação do recobrimento, conforme previamente proposto por Park *et al.* (2008) e discutido na seção 3.6.2. Este recobrimento aparentou-se homogêneo, com coloração escura e poucas partículas abaixo da camada contínua. Os pontos 1 e 2, localizados na camada contínua e o ponto 3, situado em uma partícula localizada abaixo da camada contínua, apresentaram uma composição química característica de presença de forsterita, com elevados teores de Si, Mg e O. Durante a realização dessa análise não se observou a presença dos elementos Mn e S na microanálise, como também não foram visualizadas as regiões de coloração cinza, características da presença de partículas de sulfetos. Essa observação reforça a suposição encontrada no recobrimento N° 3, na qual a adição de TiO_2 ajuda na maior formação de forsterita e na inibição de precipitação de sulfetos junto ao recobrimento. É importante relatar que em outra análise de EDS realizada nessa amostra, foi possível detectar, na camada contínua, uma única ocorrência de 0,7% em peso de Ti, residual provavelmente encontrado devido à

elevada quantidade de TiO_2 introduzido na preparação da lama de MgO desse recobrimento.

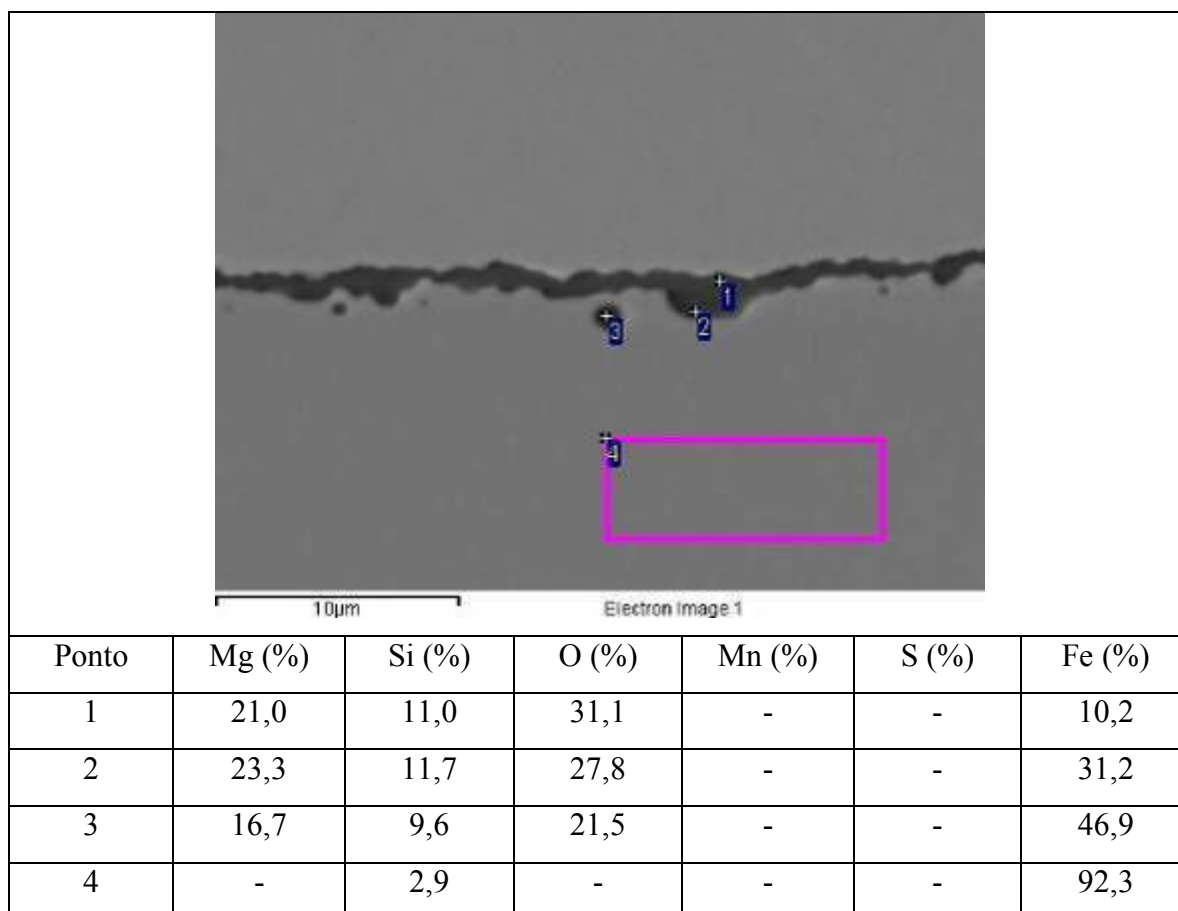


Figura 5.23 – Fotomicrografia e caracterização por EDS do recobrimento N° 4, produzido com MgO, 0,8% de SrSO_4 e 7,0% de TiO_2 .

O recobrimento de N° 5, produzido com MgO, 5,0% de SrSO₄ e 1,5% de TiO₂, é apresentado na Figura 5.24. Esse recobrimento apresentou-se contínuo e com uma espessura similar ao recobrimento N° 4, supostamente obtida pelo aumento da quantidade de aditivo de SrSO₄, que age como uma fonte extra de oxigênio para a formação do recobrimento. Este recobrimento apresentou coloração escura com regiões cinza, permanente em todos os campos analisados da camada contínua. O ponto 1, localizado na camada contínua, indica, em sua composição química, elevada concentração dos elementos Si, Mg e O, representando uma região rica em forsterita. Os pontos 2 e 3, localizados também na camada contínua, apresentam, na microanálise, elevada presença dos elementos de Mn e S e, intuitivamente, se direciona na presença de partículas de sulfetos que, provavelmente, formaram-se, por meio da dissolução, difusão e coalescimento do inibidor do aço com a elevada presença de S introduzida na preparação da lama desse recobrimento.

As partículas existentes nessa amostra denunciaram elevada presença dos elementos de Mn, Si e O e isenção de S. Como exemplo, mostrou-se a partícula identificada pelo ponto 5 cuja composição química mostrou-se rica em Mn, Si e O, induzindo assim à presença de forsterita.

Nessa amostra, o comportamento da presença de enxofre se repetiu, indicando que a elevada adição do SrSO₄ contribui para aumentar o teor de S na camada contínua do recobrimento. Contudo, essa observação não ocorreu na mesma proporção observada nos recobrimentos de N° 1 e N° 2 e que não continham a adição do composto de TiO₂.

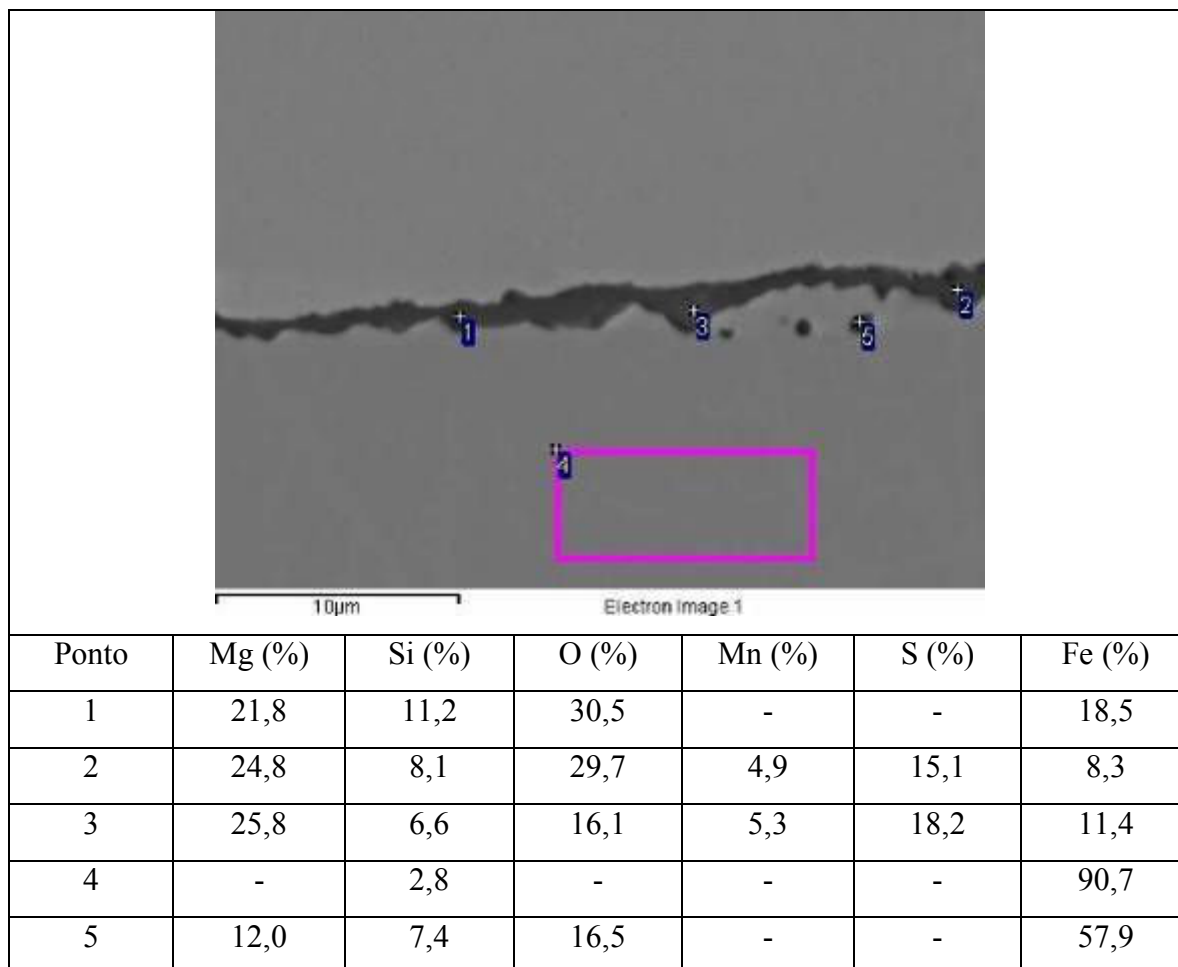


Figura 5.24 – Fotomicrografia e caracterização por EDS do recobrimento N° 5, produzido com MgO, 5,0% de SrSO₄ e 1,5% de TiO₂.

O recobrimento de N° 6, produzido com MgO, 1,5% de TiO₂ e 0,8% de Sr(OH)₂ é apresentado na Figura 5.25 o qual mostrou-se contínuo, com regiões escuras e pouca quantidade de partículas abaixo da camada contínua. Os pontos 1 e 2, localizados na camada contínua, são regiões supostamente constituídas de forsterita, haja visto o resultado da microanálise que apresentou elevados teores de Mg, Si e O. Da mesma forma, a partícula, localizada no ponto 3, apresentou elevada quantidade de Mg, Si e O e, supostamente, é uma partícula de forsterita. O menor teor dos elementos Mg, Si e O encontrado no ponto 3 em relação aos pontos 1 e 2 deve-se à área de incidência do feixe de

elétrons do MEV que atinge uma região superior à da partícula em estudo e aumenta a porcentagem de Fe na análise final.

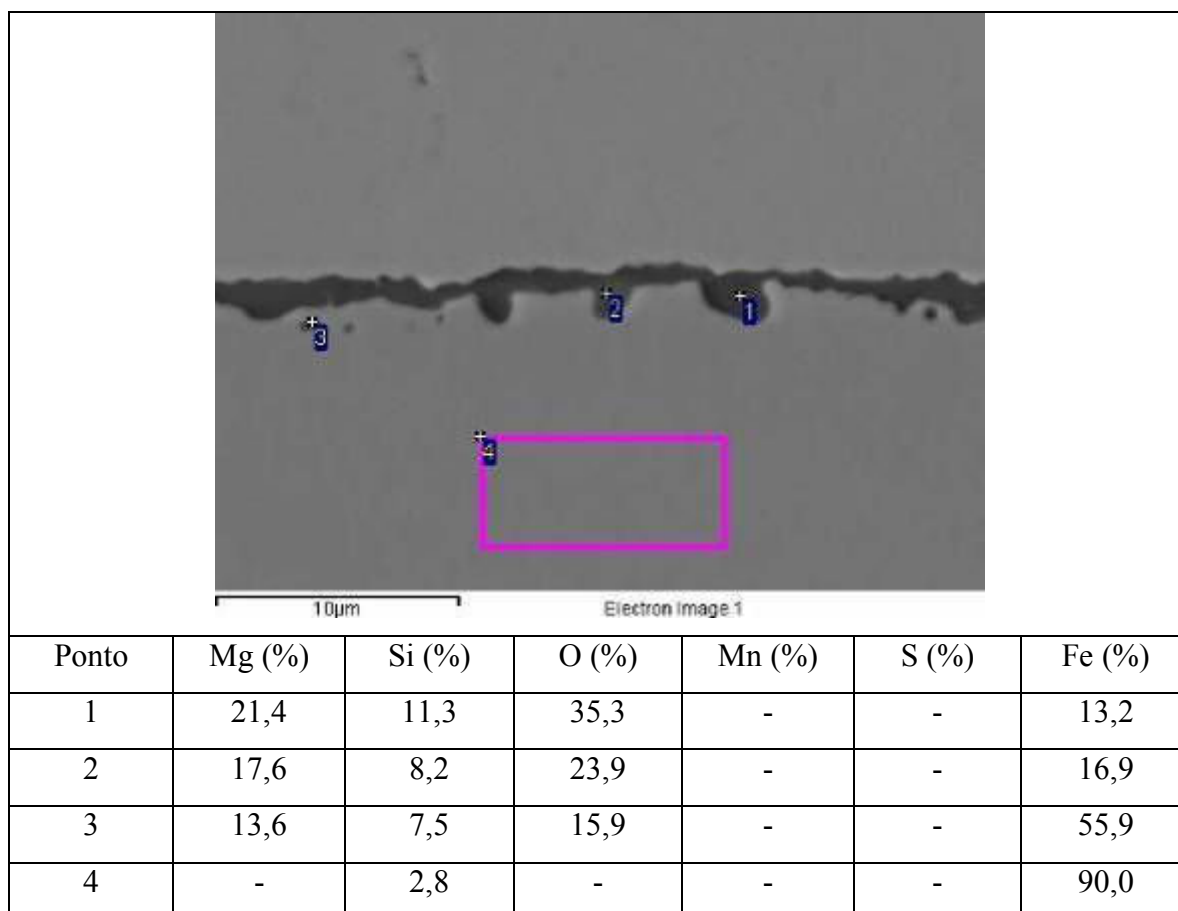


Figura 5.25 – Fotomicrografia e caracterização por EDS do revestimento N° 6, produzido com MgO, 1,5% de TiO₂ e 0,8% de Sr(OH)₂.

O revestimento de N° 7, produzido com MgO, 5,0% de Sr(OH)₂ e 1,5% de TiO₂, é apresentado na Figura 5.26. Esse revestimento mostrou-se contínuo, com poucas regiões de coloração cinza na camada contínua. Os pontos 1 e 2, localizados na camada contínua, apresentam uma elevada concentração dos elementos Si, Mg e O em sua composição

química, indicando a presença de regiões ricas em forsterita. Da mesma forma, as partículas representadas nos pontos 3 e 4, apresentam uma composição similar aos pontos N° 1 e N° 2 e são partículas ricas em forsterita.

A comparação do recobrimento N° 7 com o N° 5, na qual a única alteração foi a alteração do aditivo à base de Sr, permitiu observar que a eliminação do enxofre do aditivo contribuiu para reduzir a presença de sulfetos na camada contínua do recobrimento.

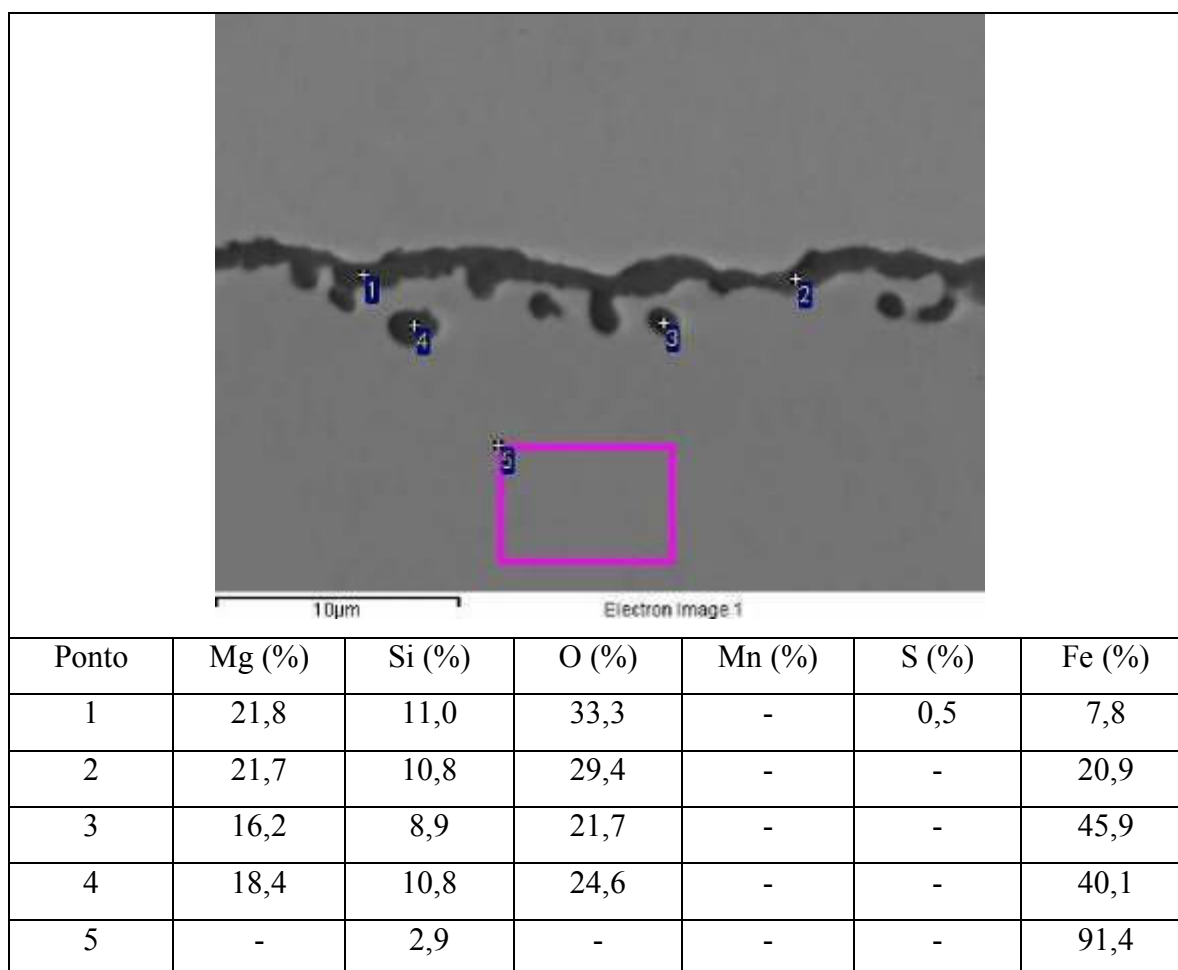


Figura 5.26 – Fotomicrografia e caracterização por EDS do recobrimento N° 7, produzido com MgO, 1,5% de TiO₂ e 5,0% de Sr(OH)₂.

5.4.3 Análise química

A caracterização química do aço recozido foi realizada somente para os elementos enxofre e nitrogênio. Nessa caracterização, os elementos químicos foram analisados em duas diferentes condições, sendo a primeira, realizada no aço com o recobrimento e, a outra, realizada no aço sem o recobrimento. A diferença de resultado entre as duas condições é considerada como uma análise indireta do residual do elemento presente somente no recobrimento. As análises foram realizadas em duplicata, visando aumentar a confiabilidade dos resultados apresentados.

A remoção do recobrimento foi realizada com uma dupla decapagem, da qual, inicialmente, utilizou-se uma solução de ácido sulfúrico e, após, uma segunda decapagem, à base de ácido clorídrico. Posteriormente, as amostras foram lavadas, secadas e armazenadas em acetona para se evitar a possibilidade da ocorrência de oxidação devido exposição ao ar.

A Figura 5.27 apresenta os residuais de enxofre no aço com recobrimento, no aço sem recobrimento e somente no recobrimento. Para a condição de aço sem recobrimento, o residual de enxofre permaneceu abaixo de 10 ppm, um nível relativamente baixo, podendo-se concluir que o tratamento térmico de recozimento foi eficiente na purificação do aço. A purificação do aço ocorre com a difusão dos elementos químicos residuais para as superfícies do aço durante o recozimento para posterior reação com o gás hidrogênio, formando compostos gasosos que são incorporados à atmosfera de recozimento. A eliminação dessa atmosfera de recozimento ocorre por um sistema de exaustão do forno, na qual o gás hidrogênio é queimado junto com os demais compostos gasosos presentes na atmosfera.

O resultado da composição química residual de enxofre é muito importante para a avaliação da perda magnética do aço visto que, no trabalho de Cesar *et al.* (1998), os melhores

resultados de perda magnética foram alcançados para residuais de enxofre inferiores a 10 ppm.

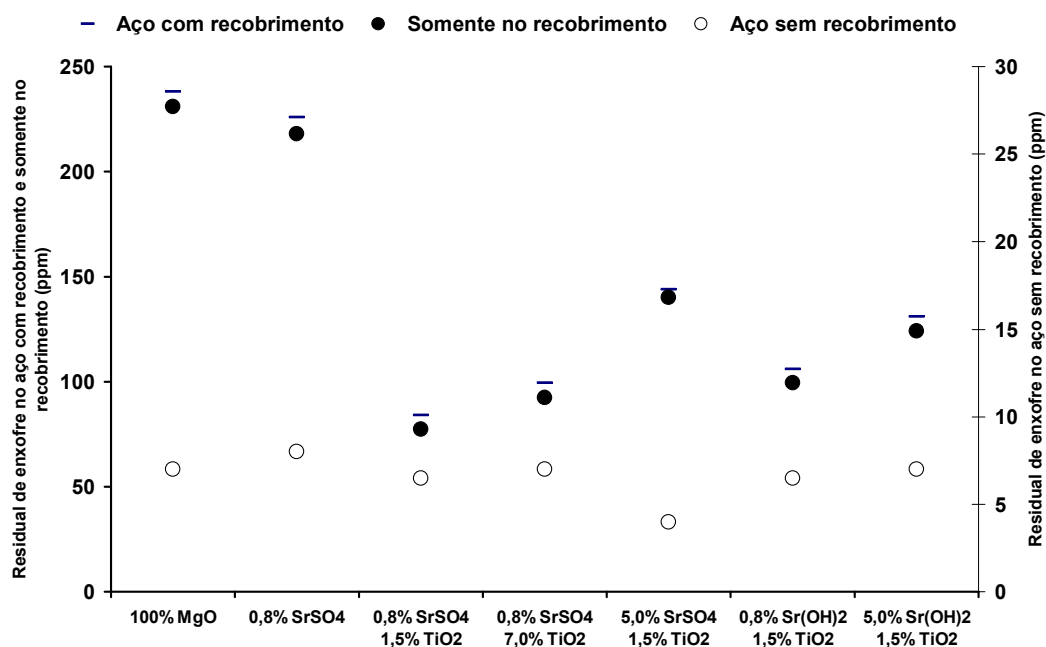


Figura 5.27 – Residuais de enxofre do aço e recobrimento.

Com relação ao residual de enxofre no recobrimento, observa-se que os recobrimentos N° 1 e N° 2, que foram, respectivamente, produzidos com 100% de MgO e MgO combinado com 0,8% de SrSO₄, apresentaram a maior quantidade de enxofre retida, em torno de 230 ppm. Esse enxofre retido no recobrimento é proveniente da purificação do aço durante o recozimento das amostras na qual o inibidor de sulfeto de manganês se dissolve, difunde e coalesce na forma de sulfetos junto ao recobrimento. Esse resultado obtido está de acordo com o observado nas análises de EDS na qual os mesmos recobrimentos apresentaram elevada quantidade de sulfetos aderidos à camada contínua.

Os recobrimentos obtidos com MgO, TiO₂ e compostos à base de Sr reduziram, de forma significativa, o enxofre no recobrimento e o nível mais baixo foi obtido na condição que combinou a adição de TiO₂ com 0,8% de SrSO₄. Por outro lado e entre as lamas testadas com utilização do TiO₂, a combinação desse aditivo com 5,0% de SrSO₄ foi a que mais reteve enxofre no recobrimento, supostamente devido ao aumento do teor de enxofre na preparação dessa lama. Este resultado está alinhado ao obtido em Vasconcelos (1998) e ao observado nas análises de EDS nesse trabalho, nas quais observou-se elevada presença de sulfetos na camada contínua de recobrimento, porém em menor proporção quando comparado aos recobrimentos N° 1 e N° 2.

A adição do Sr(OH)₂ combinado a 1,5% de TiO₂ resulta em uma baixa quantidade de S no recobrimento, porém a Figura 5.27 mostra que os menores residuais de S foram obtidos para a combinação de TiO₂ com 0,8% de SrSO₄.

A Figura 5.28 apresenta os residuais de nitrogênio no aço com recobrimento, no aço sem recobrimento e somente no recobrimento. Observa-se que, em todas as condições, o residual de nitrogênio reduziu de 23 ppm (ver Tabela V.1) para valores inferiores a 10 ppm, e que a maior parte desse residual encontra-se presente na rede ferro-silício e a menor quantidade encontra-se no recobrimento. Por se tratar de valores abaixo de 10 ppm, não foi possível correlacionar os resultados em função das diferentes lamas produzidas, haja visto que valores desta ordem não são, significativamente diferentes, segundo orientações do laboratório usado na análise e do fabricante dos equipamentos.

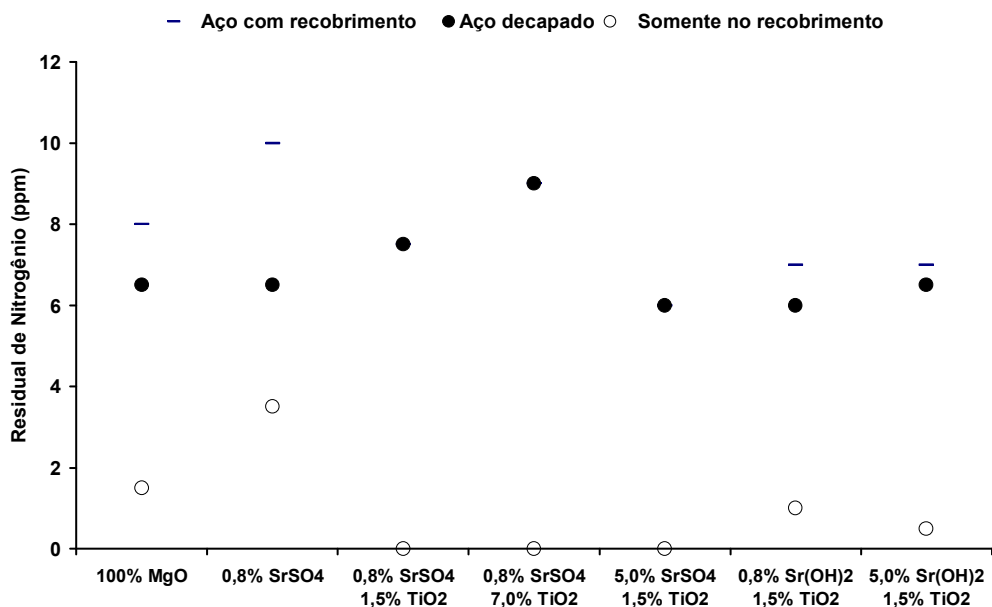


Figura 5.28 – Residuais de nitrogênio do aço e revestimento.

5.4.4 Espectroscopia de centelhamento

A espectroscopia de centelhamento (GDOES) foi realizada em um espectrômetro Shimadzu, modelo GDLS-9950, conforme descrito na seção de materiais e métodos. Devido à falta do padrão específico, a calibração do equipamento foi realizada por meio da composição química provável do aço.

Os espectros desta análise foram construídos utilizando a variação da intensidade relativa dos elementos químicos Fe, Si, Mg, O e S em função do tempo de “*sputtering*”. Em relação aos elementos químicos Fe, Si, Mg e O, os espectros obtidos de todas as diferentes condições de revestimento apresentaram curvas similares, seguindo sempre a mesma tendência de variação.

A Figura 5.29 mostra o espectro para o recobrimento N° 1, obtido com uma lama preparada com 100% de MgO. Observa-se que, à medida que aumenta-se o tempo de “sputtering”, a concentração dos elementos Mg, Si e O é reduzida até a estabilidade. Ao mesmo tempo, o aumento do tempo de “sputtering” faz aumentar a concentração do elemento Fe, até atingir a estabilidade, que ocorre para um tempo de aproximadamente 200 segundos.

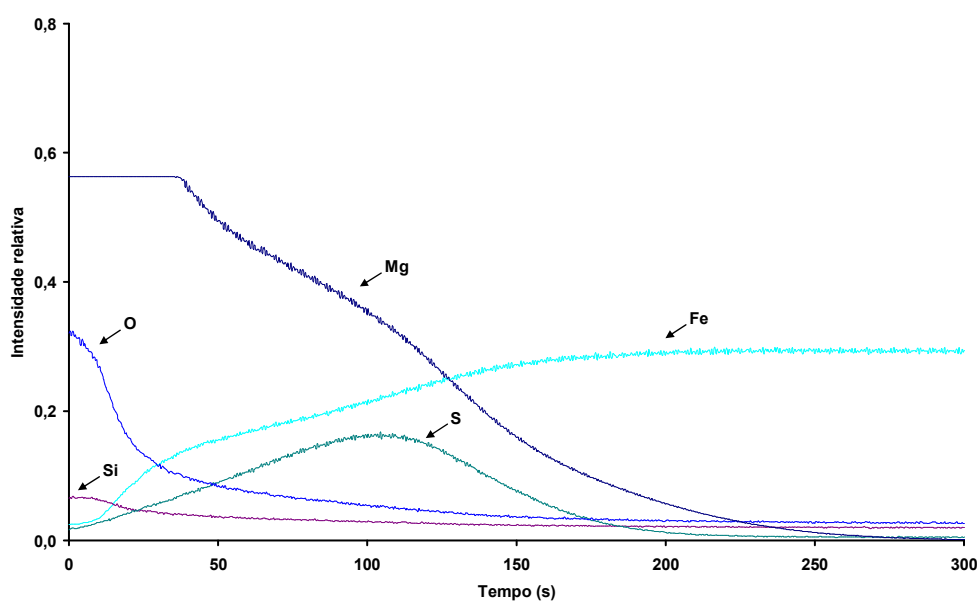


Figura 5.29 – Curva de GDOES do recobrimento N° 1, produzido com 100% de MgO.

A elevada intensidade ou presença dos elementos Mg e O, no início da análise, pode estar associada à presença de magnésia “tight” na amostra, conforme relatado na seção 3.6.2. Neste caso, após o processo de recozimento, a possibilidade de uma limpeza ineficiente da superfície da amostra permitiu a permanência de um residual de magnésia “tight”, comprometendo a obtenção correta do perfil químico inicial da análise. Esta ocorrência foi relatada em outros trabalhos (Howe *et al.*, 1985; Howe, 1988) e uma maneira mais apropriada para a eliminação da magnésia “tight” foi sugerida no trabalho de Poultney

(2007), em que utilizou-se uma limpeza química à base de acetona combinada com escovamento na superfície do recobrimento.

No caso do Si, a curva deste elemento inicia-se ligeiramente elevada até as proximidades de 20 segundos para posterior acomodação, acompanhando o comportamento de estabilização do elemento Fe. A estabilização dos elementos Fe e Si indica que os íons de argônio atingiram o substrato metálico, composto pela rede Fe-Si.

O comportamento observado de variação química em função do tempo de bombardeamento era esperado, uma vez que, no início da análise, os íons de argônio incidem diretamente e penetram no recobrimento de forsterita, composto por Mg_2SiO_4 , no qual espera-se uma maior presença dos elementos Mg, Si e O. À medida que os íons de argônio atravessam o recobrimento, a intensidade relativa do Fe aumenta até se tornar estável, indicando assim o término da região com recobrimento e a entrada na região do metal base de Fe-Si.

Durante essa etapa, existe um período de tempo em que o processo de “*sputtering*” atinge camadas internas, próximas à interface do recobrimento com o metal base, nas quais tem-se uma combinação das fases de forsterita, sulfetos, metal base e partículas de forsterita. Nesta região, a mistura dessas fases causa a variação lenta e contínua nas curvas de intensidade relativas dos mesmos elementos.

A Figura 5.30 apresenta o espectro obtido para o recobrimento N° 2, adquirido com lama preparada com MgO e 0,8% do aditivo $SrSO_4$. Este espectro foi similar ao obtido para o recobrimento N° 1, com o comportamento da intensidade relativa de todos os elementos analisados apresentando-se semelhante.

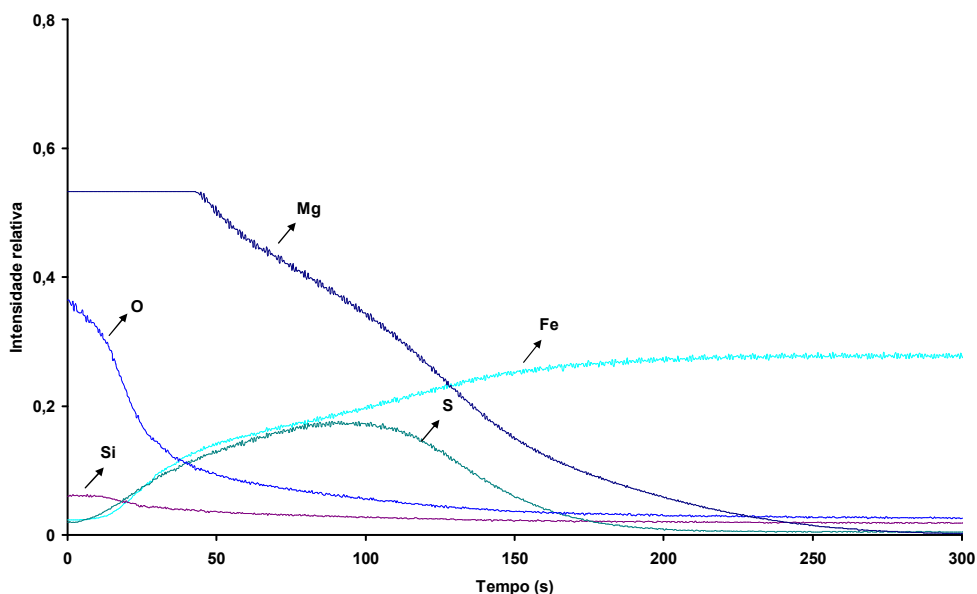


Figura 5.30 – Curva de GDOES do recobrimento N° 2 produzido com 0,8% de SrSO₄.

Os espectros de GDOES dos recobrimentos de N° 3, N° 4 e N° 6 são mostrados nas Figuras 5.31, 5.32 e 5.33, respectivamente. As curvas de composição química destes espectros foram similares às obtidas para os recobrimentos de N° 1 e N° 2, com exceção do elemento enxofre que se apresentou em quantidade relativamente baixa. Esta informação está de acordo com os resultados de análise química e de microanálise, em que foi observado um baixo teor de enxofre no aço e no recobrimento, sugerindo que recobrimentos produzidos com a adição de TiO₂ apresentam um menor teor de enxofre após o recozimento final.

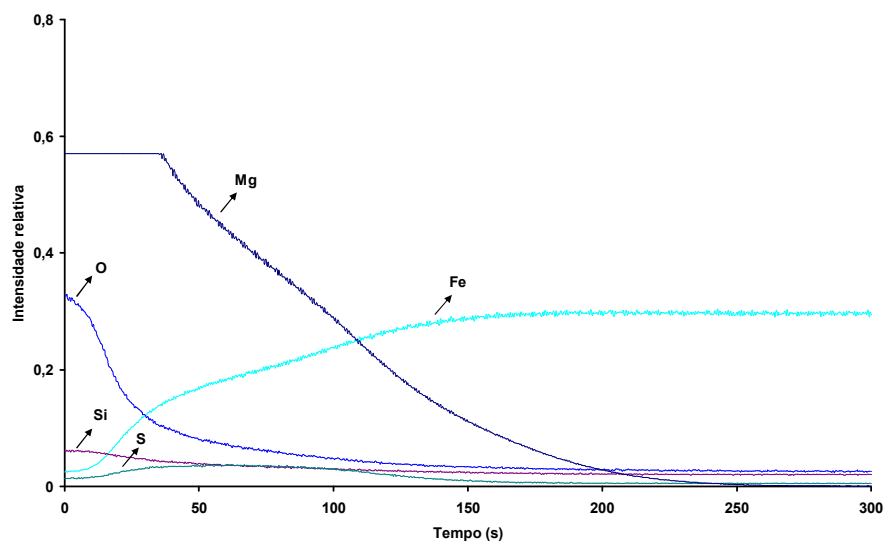


Figura 5.31 – Curva de GDOES do revestimento N° 3, produzido com 1,5% de TiO_2 e 0,8% de SrSO_4 .

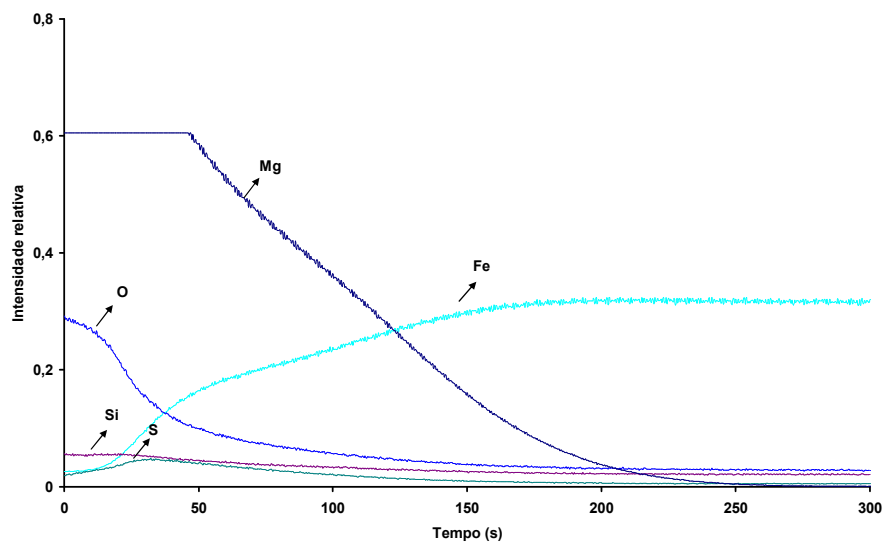


Figura 5.32 – Curva de GDOES do revestimento N° 4 produzido com 7% de TiO_2 e 0,8% de SrSO_4 .

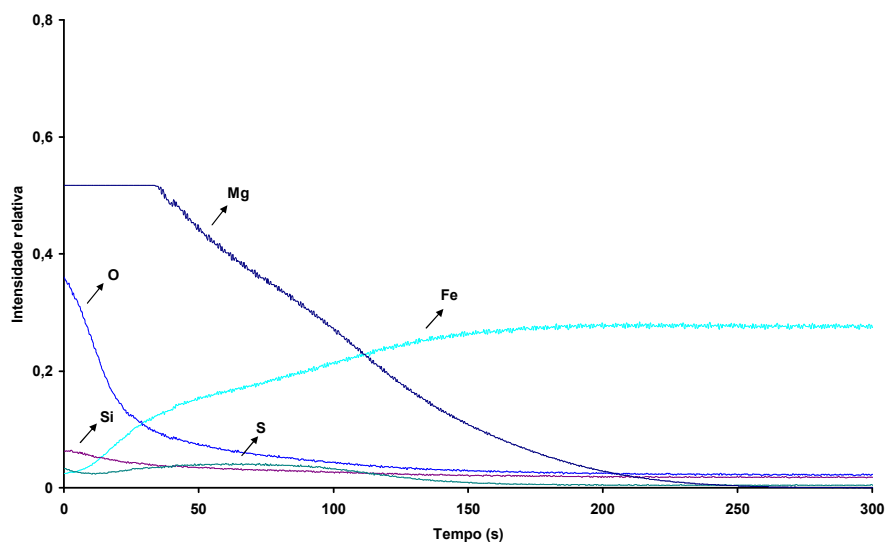


Figura 5.33 – Curva de GDOES do recobrimento N° 6 produzido com 1,5% de TiO_2 e 0,8% de $\text{Sr}(\text{OH})_2$.

Os recobrimentos N° 5 e N° 7, representados respectivamente pelas Figuras 5.34 e 5.35, mostraram uma quantidade intermediária de enxofre no recobrimento e, da mesma forma, esse resultado está compatível com os obtidos na análise química e na microanálise.

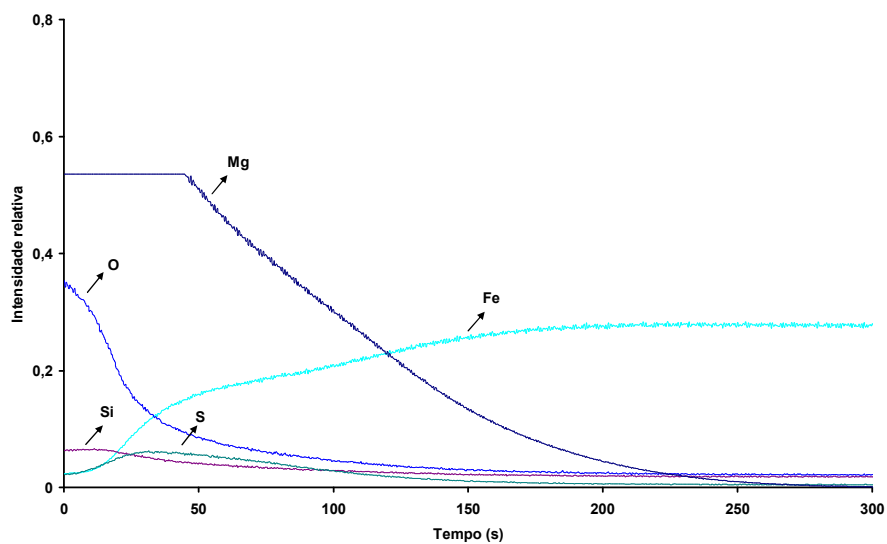


Figura 5.34 – Curva de GDOES do revestimento N° 5 produzido com 1,5% de TiO_2 e 5% de SrSO_4 .

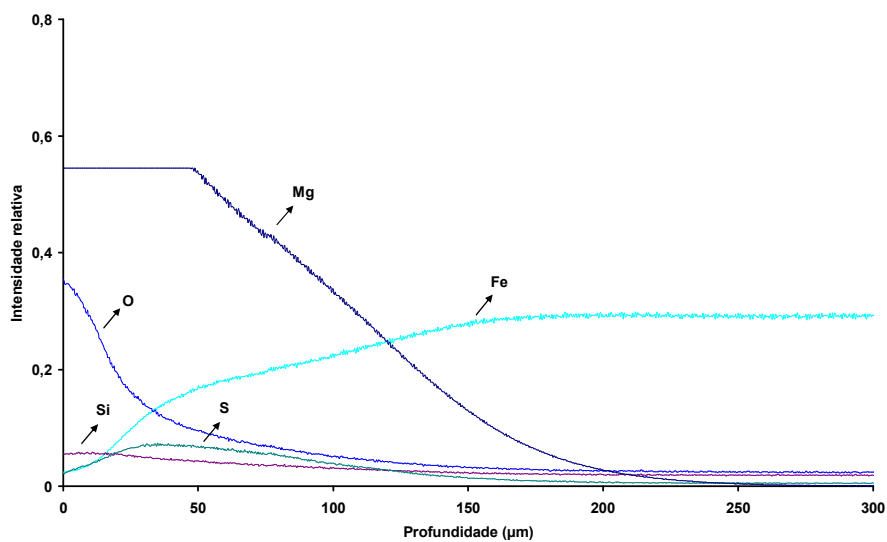


Figura 5.35 – Curva de GDOES do revestimento N° 7 produzido com 1,5% de TiO_2 e 5% de Sr(OH)_2 .

Com relação ao elemento S, o comportamento das curvas foi diferente entre as diferentes condições de recobrimento produzidas. Os espectros obtidos nas condições de recobrimento N° 1 e N° 2, mostradas respectivamente nas Figuras 5.29 e 5.30, apresentam uma forte presença de S, cujo teor aumenta no início do bombardeamento e atinge um máximo próximo ao tempo de 100 segundos. Esta informação concorda com o resultado obtido pela análise química realizada e apresentada na Figura 5.27. A elevada presença de S se restringe apenas nas partes mais externas do aço em combinação com o recobrimento. Para essas duas condições, o recobrimento de forsterita absorveu uma elevada quantidade de enxofre, proveniente do substrato durante o processo de recozimento e purificação, realizado a 1200°C na presença de gás hidrogênio.

Os resultados dos perfis de composição química obtidos por GDOES reforçam os resultados obtidos por análise química e microanálise. Neste contexto, os resultados apresentados na análise de centelhamento, análise química e microanálise indicam que a adição de TiO₂ e de algum composto à base de Sr reduzem, de forma significativa, o enxofre no recobrimento e os menores valores de enxofre foram obtidos nas lamas preparadas com baixas concentrações de aditivos contendo estrôncio.

5.4.5 Difração de raios X

Com a utilização de difratômetro de raios X marca Philips, modelo X'pert PRO MPD, foi possível avaliar as fases cristalinas presentes nas amostras produzidas nas diferentes condições de lamas testadas. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

Geralmente, o espectro obtido em um ensaio de difração de raios X realizado sobre o aço elétrico de grão orientado apresenta picos de fase ferrita de elevada intensidade, sendo esse

comportamento devido à presença da textura fortemente orientada do substrato. Da mesma forma, os picos relacionados às fases presentes no recobrimento apresentam uma menor intensidade, muito abaixo dos valores encontrados para a ferrita e, com isto, são pouco evidenciados no espectro.

Assim, com o objetivo de analisar as fases presentes no recobrimento, o ensaio de difração de raios X nesse trabalho foi realizado utilizando-se uma técnica geométrica de ângulo rasante, cujo tubo de emissão de raios X é posicionado de forma rasante na superfície da amostra, permitindo-se avaliar a superfície do recobrimento. O ângulo de incidência utilizado foi de $0,5^\circ$ em relação à superfície da amostra.

Os espectros dos recobrimentos obtidos são apresentados nas Figuras 5.36 a 5.42. As fases cristalinas presentes encontradas em todos os espectros foram:

- Ferrita (Fe- α): fase oriunda do substrato Fe-Si.
- Forsterita (Mg_2SiO_4): fase ortorrômbica presente no recobrimento de vidro, identificada em função da elevada quantidade de distâncias interplanares, obtidas segundo o espectro e o padrão de comparação do banco de dados.
- Alabandita (MnS): fase presente no recobrimento e no interior do substrato, aparecendo na forma de partículas, conforme análise de microscopia óptica e de MEV/EDS. A formação desta fase é oriunda da dissolução, difusão e coalescimento do inibidor sulfeto de manganês presente no aço.
- Magnésia (MgO): fase presente na superfície do recobrimento e, provavelmente, refere-se à magnésia “*tight*”, oriunda da má remoção da magnésia da superfície da amostra.

É importante ressaltar que a análise de difração de raios X foi realizada objetivando-se obter informações qualitativas das fases presentes. As fases, encontradas via análise de raios X, concordam com os resultados de EDS.

A fase enstatita, mencionada nos recobrimentos de forsterita produzidos no trabalho de Vasconcelos (1998), e obtida com o aumento da adição de TiO_2 no estudo de cristalização de fase vítrea de forsterita realizado por Lacerda *et al.* (2007), não foi constatada nos espectros obtidos nesse trabalho.

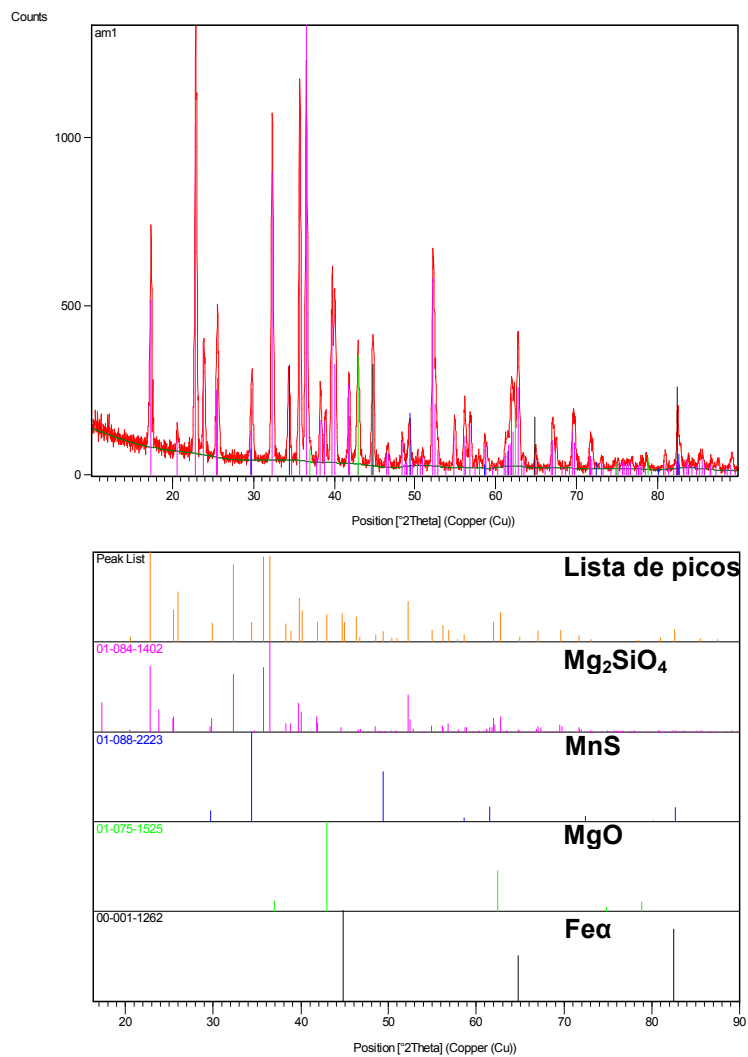


Figura 5.36 – Espectro de raios X para o revestimento N° 1, produzido somente com MgO.

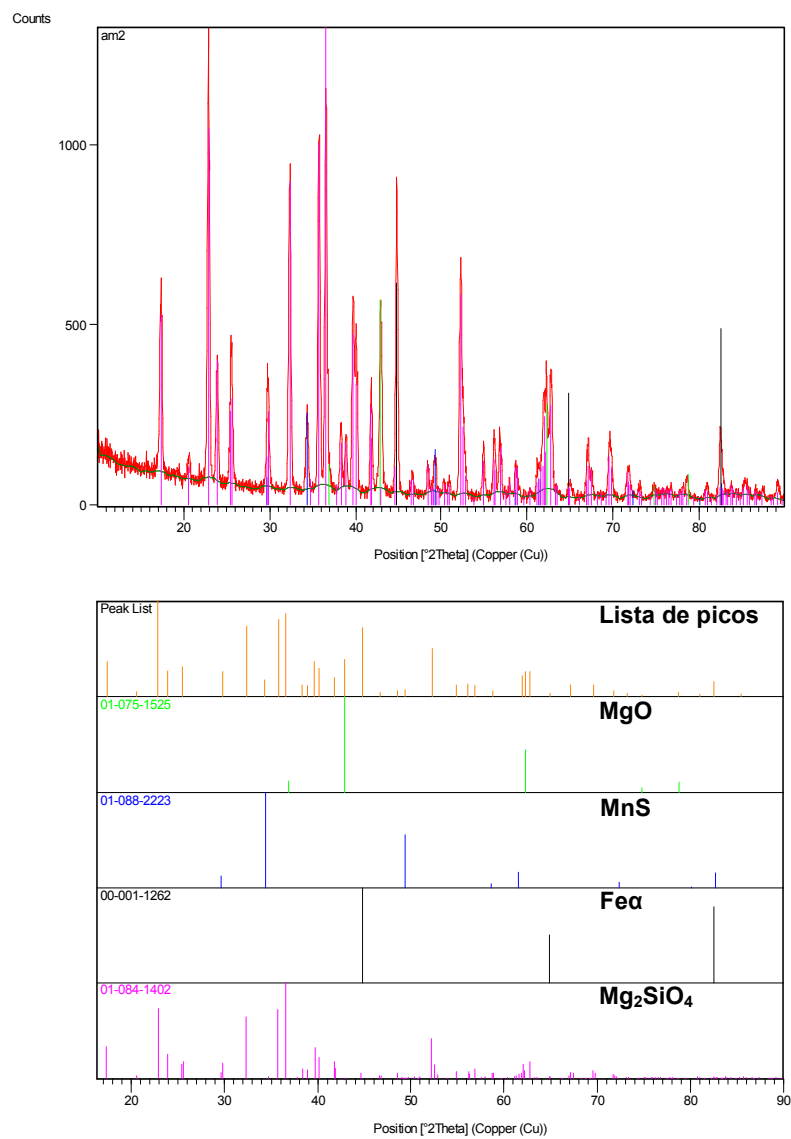


Figura 5.37 – Espectro de raios X para o recobrimento N° 2, produzido com MgO e 0,8% de SrSO₄.

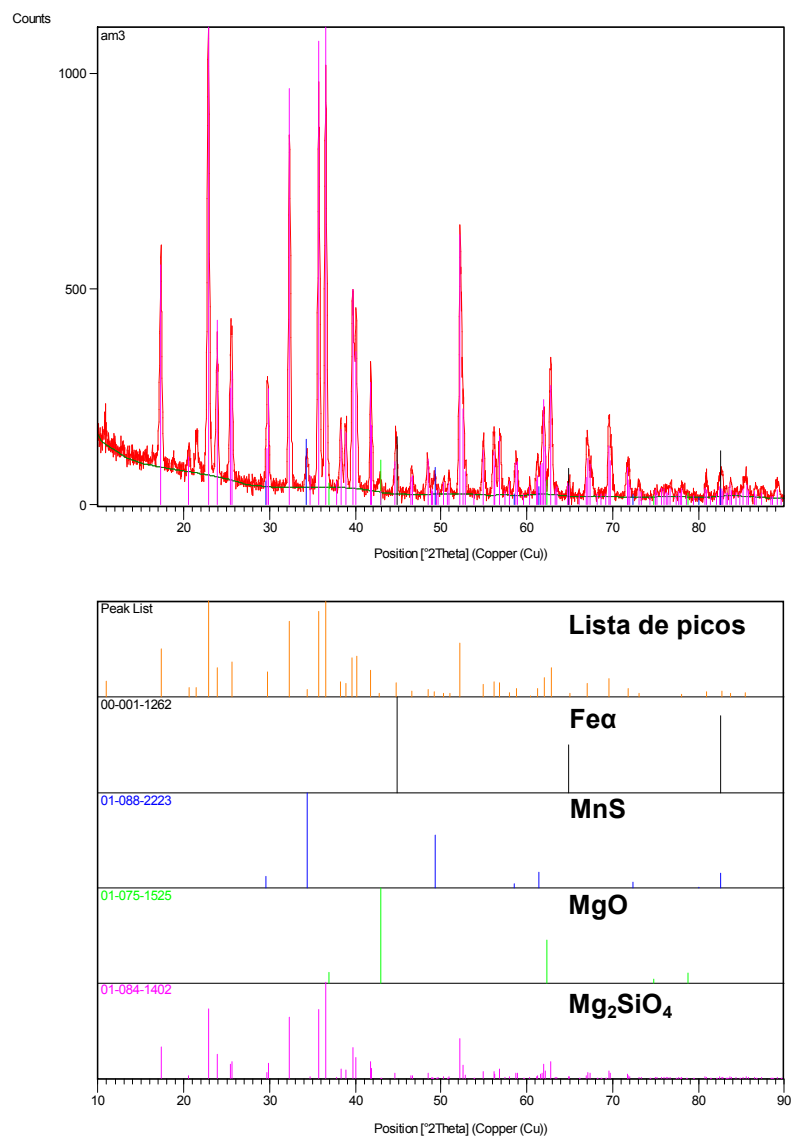


Figura 5.38 – Espectro de raios X para o revestimento N° 3, produzido com MgO, 1,5% de TiO₂ e 0,8% de SrSO₄.

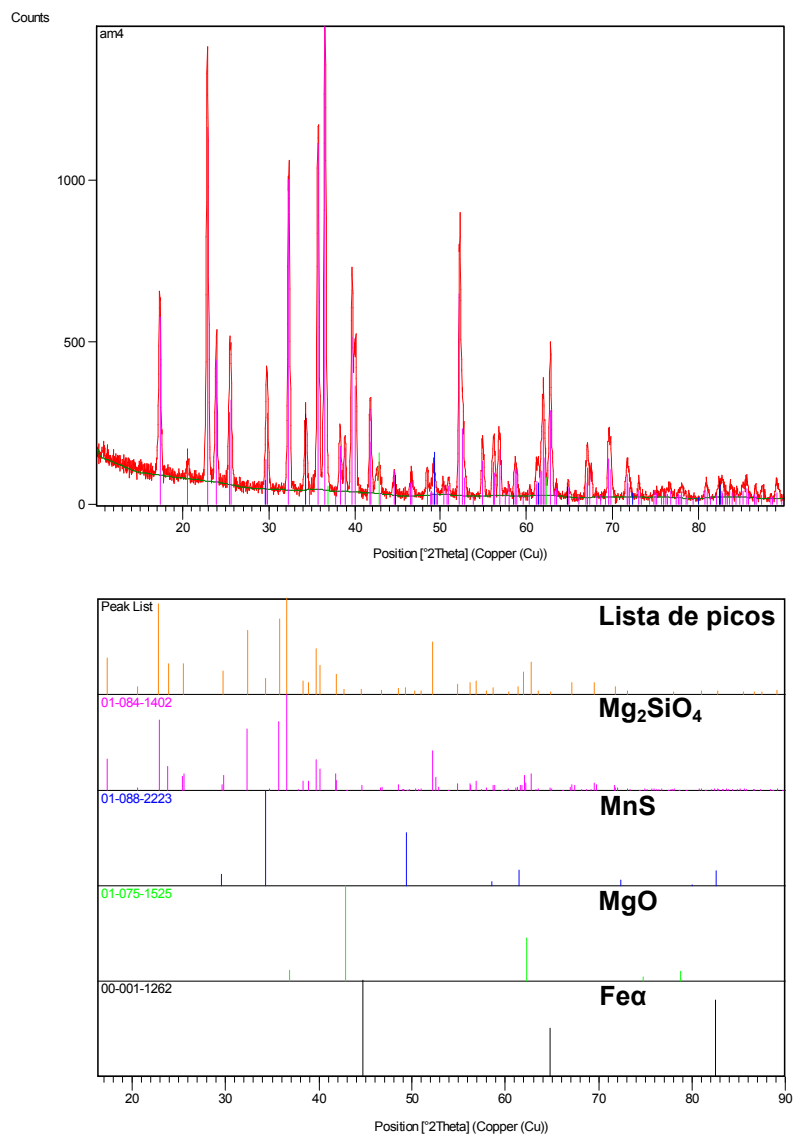


Figura 5.39 – Espectro de raios X para o recobrimento N° 4, produzido com MgO, 7% de TiO₂ e 0,8% de SrSO₄.

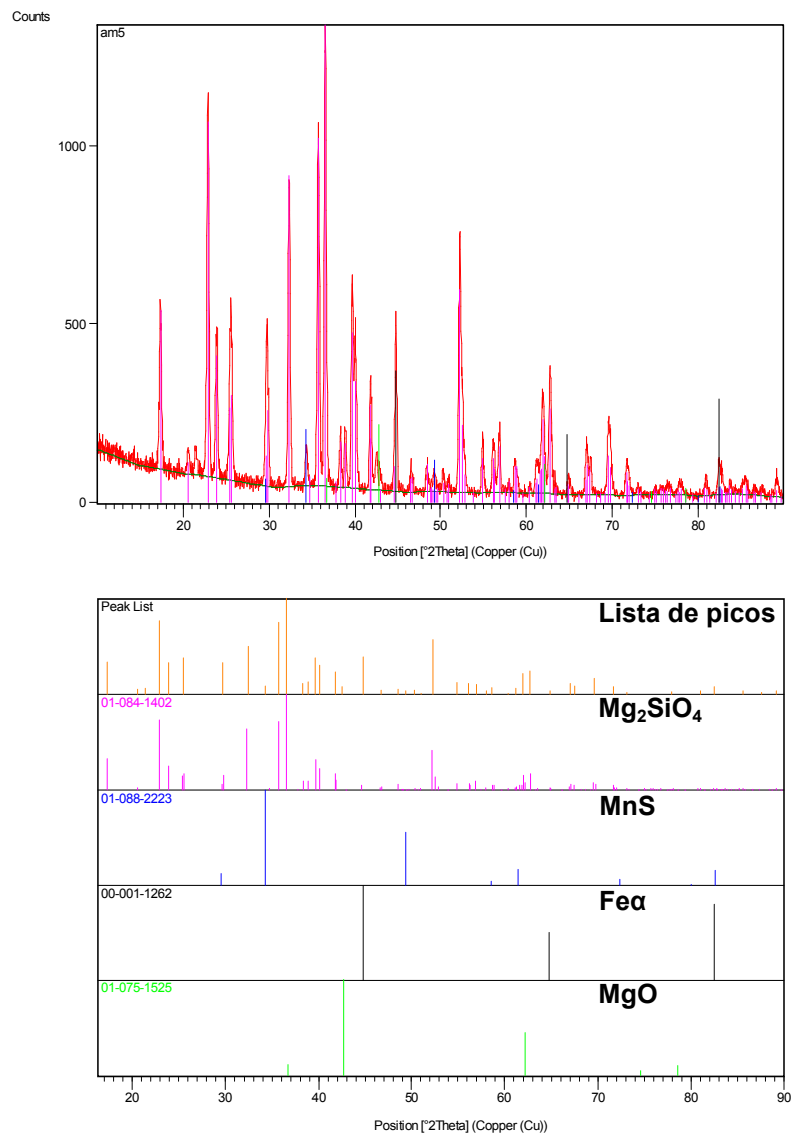


Figura 5.40 – Espectro de raios X para o recobrimento N° 5, produzido com MgO, 1,5% de TiO_2 e 5% de $SrSO_4$.

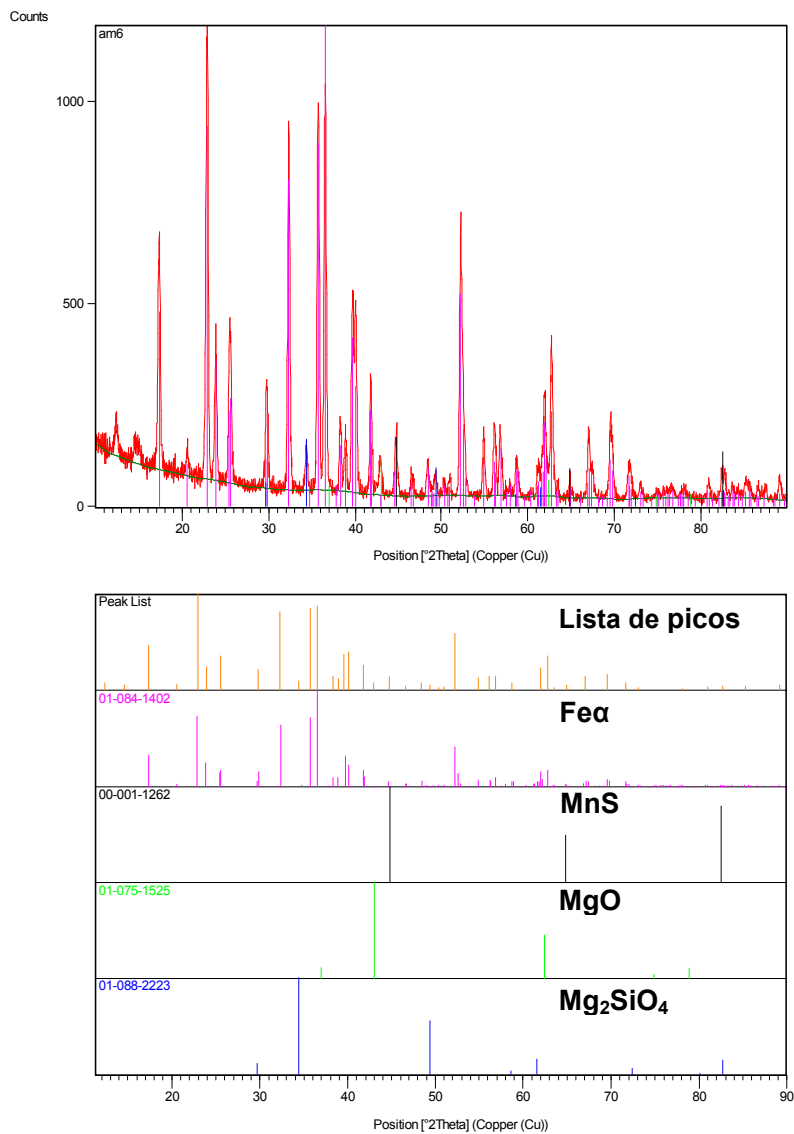


Figura 5.41 – Espectro de raios X para o recobrimento N° 6, produzido com MgO, 1,5% de TiO₂ e 0,8% de Sr(OH)₂.

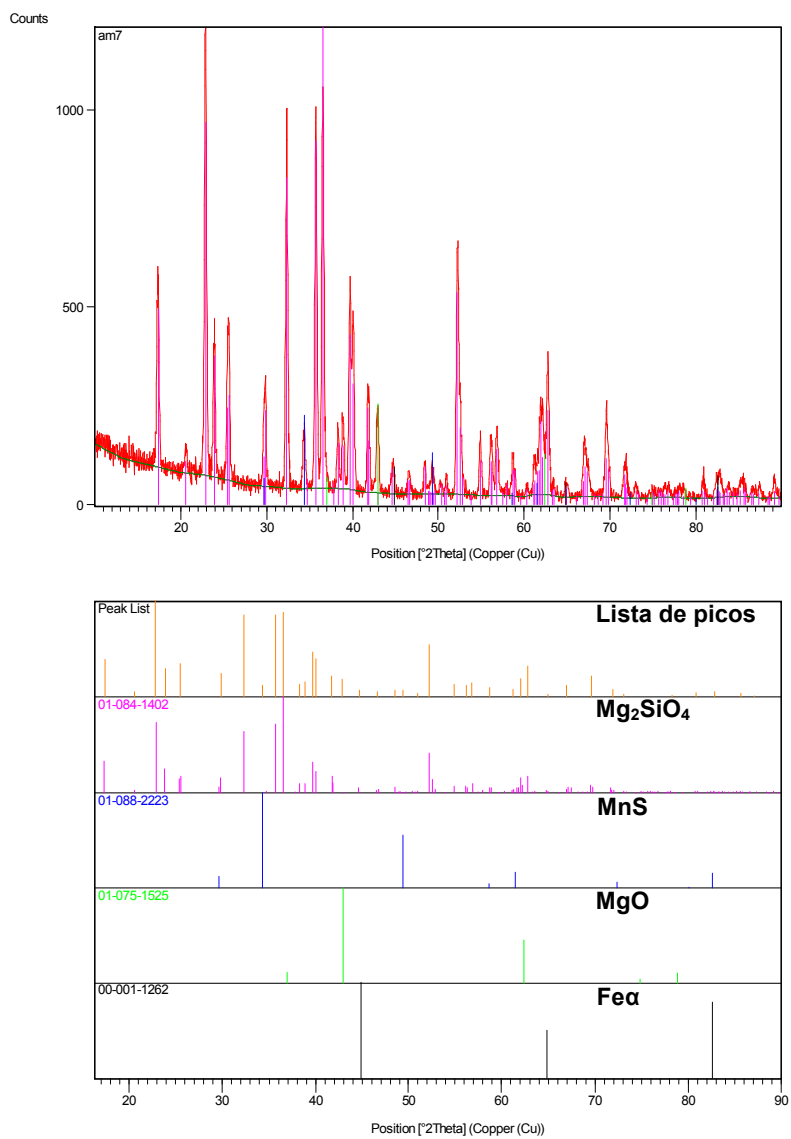


Figura 5.42 – Espectro de raios X para o revestimento N° 7, produzido com 1,5% de TiO₂ e 5% de Sr(OH)₂.

5.4.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em todos os recobrimentos obtidos. A análise foi realizada através da utilização de um espectrômetro Perkin Elmer FTIR Paragon 1000, portador de um acessório VASR (*variable angle specular reflectance*). Esse acessório permite a obtenção de espectros com diferentes ângulos de incidência sobre a superfície da amostra, possibilitando, assim, a análise da estrutura de recobrimentos e filmes finos em função da profundidade de interação. Os espectros foram coletados com uma resolução de 4 cm^{-1} e média de 128 varreduras, percorrendo-se a região fundamental do infravermelho de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Os ângulos de incidência utilizados neste trabalho foram de 20° , 35° , 50° e 65° . A análise foi realizada também para o ângulo de 80° , porém a baixa intensidade do sinal capturado não permitiu a obtenção de espectros confiáveis e, para essa condição, as informações foram descartadas.

Os espectros dos minerais que compõem o grupo das olivinas, como exemplo a forsterita (Mg_2SiO_4), apresentam sinais de absorção na região espectral compreendida entre 400 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} . Contudo, os demais compostos envolvidos na reação de produção dos recobrimentos de forsterita, como o caso da sílica, faialita e magnésia, apresentam absorção em uma região espectral mais ampla em relação à região da forsterita (Farmer, 1974; Poultney, 2007).

A Figura 5.43 mostra os espectros de FTIR obtidos para todos os recobrimentos produzidos com a utilização de um ângulo de incidência de 20° . Observa-se na figura que, para todos os recobrimentos, as bandas de absorção apresentam picos em posições próximas.

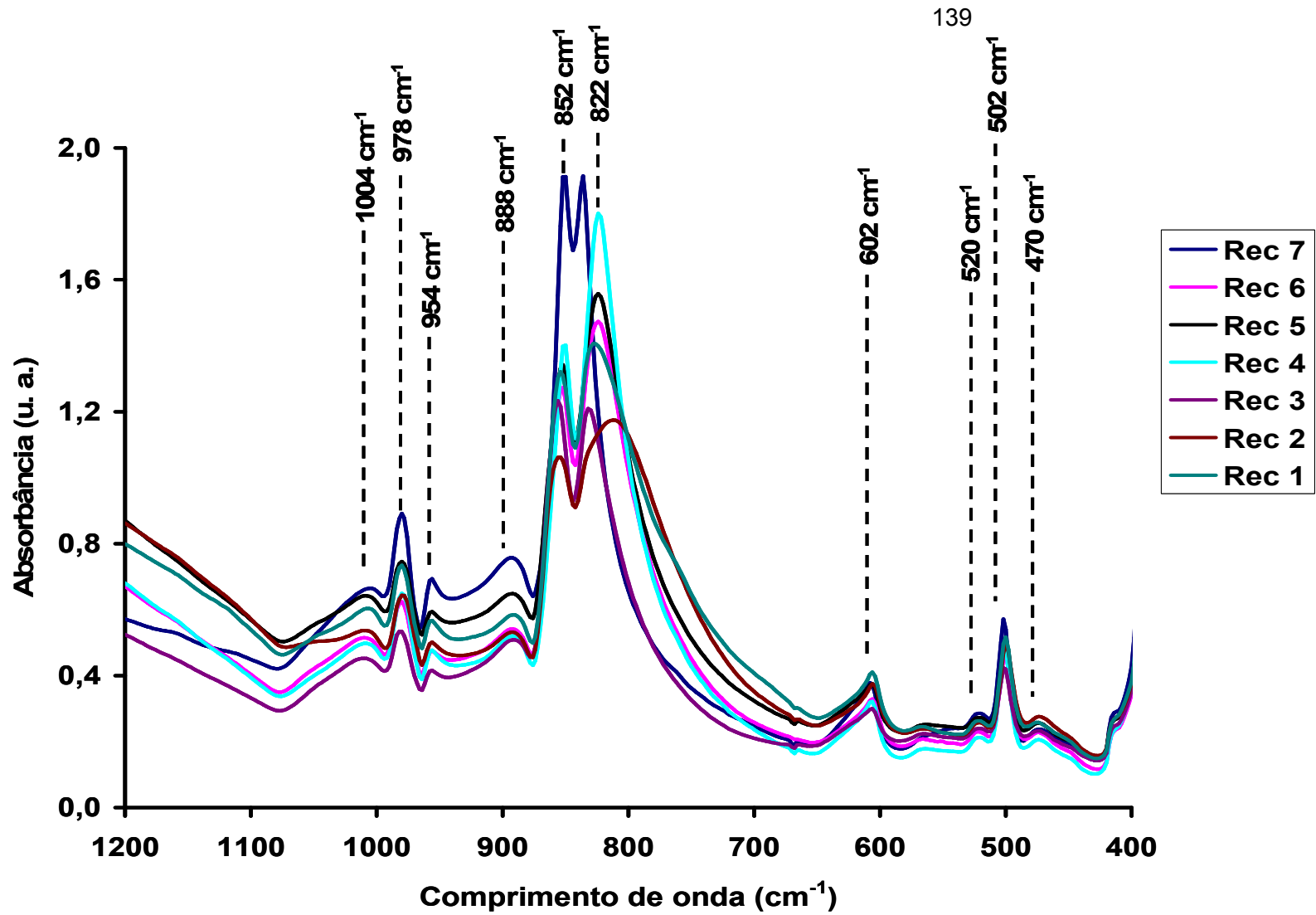


Figura 5.43 – Espectros de infravermelho obtidos para os recobrimentos produzidos.

A análise dos espectros da Figura 5.43 permite observar que os maiores picos de absorvância aparecem em números de onda próximos a 978 cm^{-1} , 852 cm^{-1} , 822 cm^{-1} , 602 cm^{-1} e 502 cm^{-1} . As bandas menores estão localizadas próximas aos comprimentos de onda 1004 cm^{-1} , 954 cm^{-1} , 888 cm^{-1} , 520 cm^{-1} e 470 cm^{-1} .

A Tabela V.8 apresenta os picos de bandas de FTIR da forsterita e da magnésia, obtidas em um trabalho de produção de recobrimento de forsterita em aço elétrico de grão orientado (Poultney, 2007). A comparação das bandas da Figura 5.43 e da Tabela V.8 sugere que os picos situados em 1004 cm^{-1} , 978 cm^{-1} , 954 cm^{-1} , 888 cm^{-1} , 602 cm^{-1} , 520 cm^{-1} , 502 cm^{-1} e 470 cm^{-1} sejam atribuídos à forsterita.

Tabela V.8 – Bandas de FTIR para os compostos de forsterita e magnésia (Poultney, 2007).

Compostos	Bandas maiores (cm^{-1})	Bandas menores (cm^{-1})
Forsterita	502, 565, 607, 835, 864, 981	477, 522, 886, 956, 1008
Magnésia	854, 1421, 1481	424, 581, 805, 1647

A banda em 852 cm^{-1} pode estar ligada à presença de MgO na superfície do recobrimento. Contudo, devido ao fato de esta banda apresentar um alargamento em sua base e estar muito próxima a uma banda de forsterita em 864 cm^{-1} (ver Tabela V.8), sugere-se que, neste ponto, possa ter ocorrido uma sobreposição de valores, possibilitando assim, o surgimento de uma banda com elevada intensidade e com amplitude que varia de 850 cm^{-1} a 865 cm^{-1} aproximadamente.

A mesma situação pode ser observada para a banda de 822 cm^{-1} . Sugere-se que, nesse número de onda, tenha ocorrido uma sobreposição dos picos de magnésia, situado aproximadamente em 805 cm^{-1} e de forsterita, em torno de 835 cm^{-1} .

A Figura 5.44 mostra os espectros de FTIR utilizando a técnica VASR para os ângulos de incidência de 20°, 35°, 50° e 65° sobre a superfície da amostra N° 4, produzido com MgO misturada com 0,8% de SrSO₄ e 7,0% de TiO₂. Os espectros referentes aos demais recobrimentos não foram apresentados visto que os mesmos apresentaram um comportamento espectral similar ao recobrimento N° 4.

A análise do espectro da Figura 5.44 não permitiu observar variação estrutural ao longo da profundidade de interação do feixe de raios infravermelho, o que sugere que a estrutura da forsterita se apresentou homogênea ao longo da espessura do recobrimento.

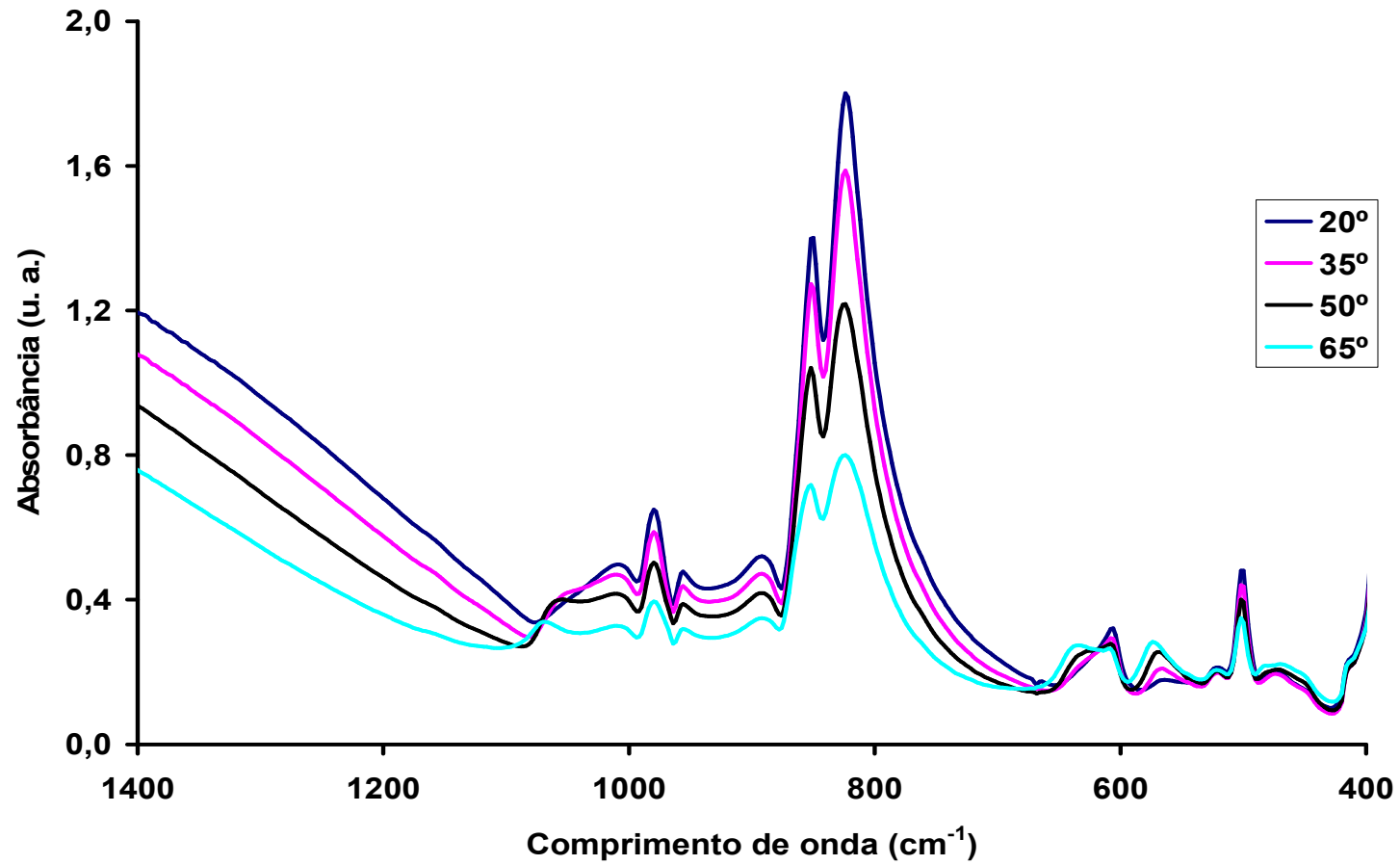


Figura 5.44 – Espectros de infravermelho para diferentes ângulos de incidência avaliados no recobrimento N° 4.

5.4.7 Propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas de maior interesse neste trabalho foram a perda e a indução magnética. O equipamento de medição utilizado foi um medidor de chapa única do fabricante BROCKHAUS MESSTECHNIK, modelo MPG 100D - SST 280-30 com o *software* MPG-Expert.

Para os ensaios magnéticos, cada amostra de recozimento foi dividida em 2 amostras de dimensões finais de 305 mm x 30 mm (tamanho padrão Epstein). Após corte, as amostras foram tratadas termicamente em um forno de recozimento para alívio de tensões. A temperatura de tratamento foi de 840 °C durante 110 minutos em uma atmosfera composta de 73% de gás hidrogênio e 27% de gás nitrogênio.

Os ensaios foram realizados em duplicata para cada condição experimentada, na qual foi avaliado o resultado médio. A Figura 5.45 mostra a perda magnética média, medida na condição 1,7 T / 60 Hz, em função das condições experimentadas. O menor resultado de perda magnética foi obtido para a condição de lama com 1,5% de TiO₂ com 0,8% SrSO₄, que alcançou a média de 1,47 W/kg. O maior valor de perda magnética foi de 1,59 W/kg, obtido para a condição de lama preparada com 7,0% de TiO₂ com 0,8% SrSO₄. As demais condições apresentaram perda magnética média variando entre 1,52 W/kg e 1,55 W/kg.

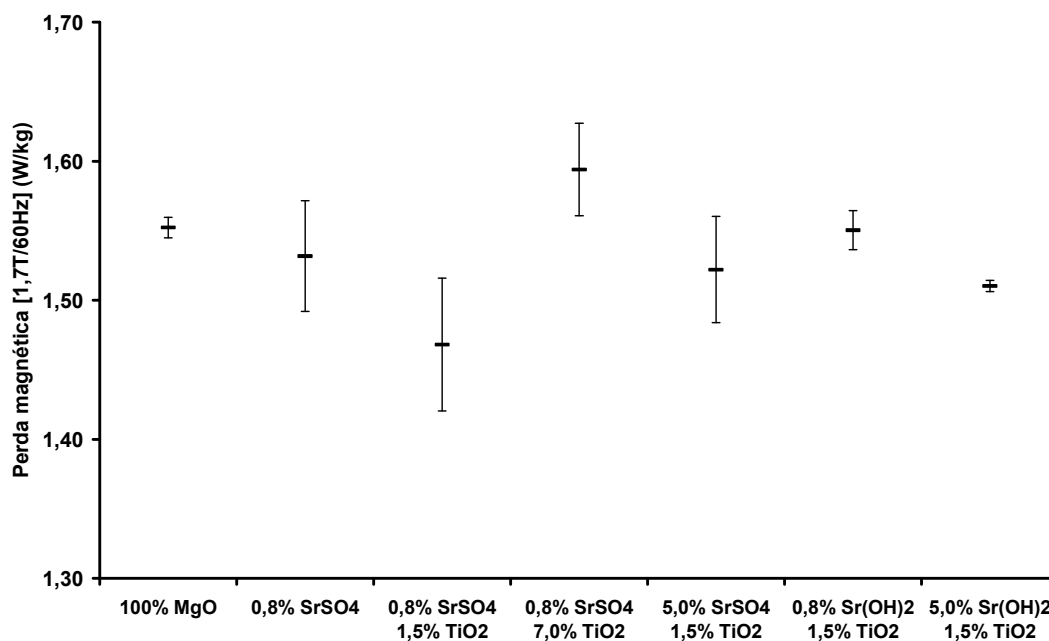


Figura 5.45 – Perda magnética média no aço.

A indução magnética média, avaliada na condição de 800 A / m, é apresentada na Figura 5.46. Os valores de indução magnética mais elevados foram obtidos nas condições de lamas preparadas com 1,5% de TiO₂ com 0,8% SrSO₄ e 1,5% de TiO₂ com 5,0% de Sr(OH)₂, que alcançaram, respectivamente, valores de 1841 mT e 1839 mT. Os menores resultados de indução magnética foram obtidos para as lamas preparadas com MgO puro e MgO misturado com 0,8% de SrSO₄, cujos valores médios obtidos foram da ordem de 1817 mT. As demais condições apresentaram resultados médios próximos, na ordem de 1825 mT.

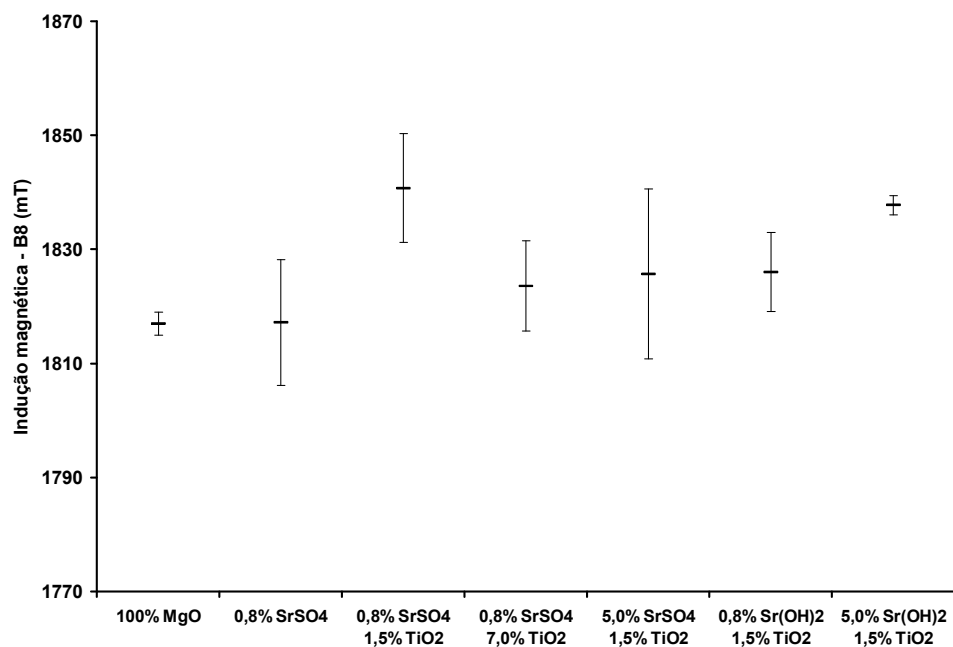


Figura 5.46 – Indução magnética média no aço.

Outra informação importante, observada nas Figuras 5.45 e 5.46, é a variação dos resultados das propriedades magnéticas encontrados nas amostras ensaiadas em uma mesma condição. Observa-se, em ambas as figuras, que as propriedades obtidas para as amostras produzidas com MgO puro e 1,5% de TiO₂ com 5,0% de Sr(OH)₂ apresentaram variações pequenas, diferentemente do observado para as outras lamas que apresentaram elevada variação dos resultados das propriedades.

A Figura 5.47 mostra a correlação entre perda e indução magnética. Observa-se, na figura, que, à medida que o valor de perda magnética aumenta, a indução reduz gradativamente, induzindo assim, a uma relação inversamente proporcional com um fator de correlação (R^2) próximo a 0,67. A correlação inversamente proporcional entre perda e indução magnética é comum em aços elétricos de grão orientado e, geralmente, o fator de correlação (R^2) atinge elevados valores, na ordem de 0,90 (Vasconcelos, 1998).

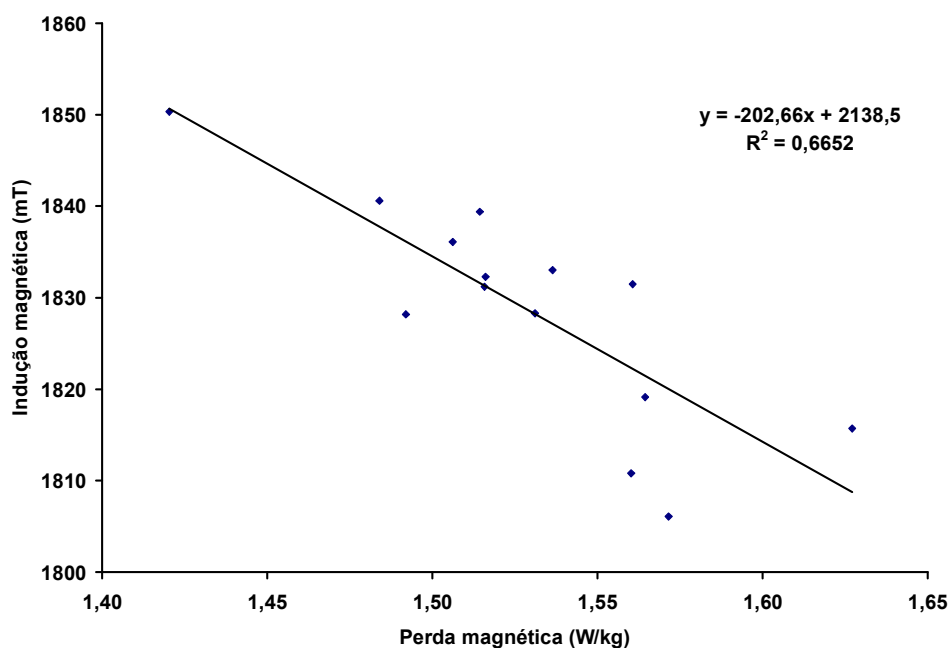


Figura 5.47 – Correlação entre perda e indução magnética.

Esse comportamento magnético em aço elétrico de grão orientado, no qual se observa uma fraca correlação entre perda e indução magnética combinada, ao mesmo tempo, com elevada diferença de propriedades magnéticas medidas em amostras Epstein, retiradas da mesma amostra (ou mesma condição de experimento), indica uma possível variação de processo, estrutura ou de composição química. Como exemplo, uma heterogeneidade na recristalização secundária do material e / ou a presença de elementos químicos indesejáveis na matriz do aço pode ter causado esse comportamento.

Com o objetivo de se obter mais informações sobre comportamento das propriedades magnéticas, foi realizado um complemento de análise, no intuito de se conhecer a estrutura recristalizada das amostras de Epstein e o residual de titânio no aço e no recobrimento.

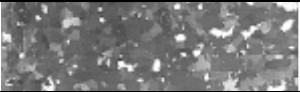













Segundo Morito *et al.* (1980), a presença de titânio no aço deteriora as propriedades magnéticas, principalmente a perda magnética.

A Tabela V.9 mostra as estruturas da recristalização secundária associadas aos tamanhos de grão e propriedades magnéticas das amostras Epstein testadas. Observa-se que para algumas amostras, tais como N° 1.A, N° 3.A e N° 7.A, a recristalização secundária ocorreu de maneira bem definida, resultando em um tamanho de grão superior a 2 mm. No entanto, outras amostras, tais como N° 2.B, N° 4.A e N° 5.B, apresentaram uma estrutura diferente, com regiões de grãos finos (tamanho de grão inferior a 2 mm) localizadas ao longo de fitas longitudinais, paralelas à direção de laminação. A heterogeneidade do tamanho de grão ou da estrutura da recristalização do material apresentada na Tabela V.9 foi observada nas diferentes condições experimentadas bem como em amostras obtidas na mesma condição de lama, conforme pode ser notado para as amostras N° 4, N° 5 e N° 6 (A e B).

Com relação às propriedades magnéticas, observa-se, na Tabela V.9, que amostras com tamanho de grão acima de 2 mm apresentaram baixos valores de perda e elevada indução e, de modo distinto, amostras com regiões com estrutura fina de grãos, com tamanho de grão inferior a 2 mm, apresentaram altos valores de perda e baixa indução magnética. A formação de estrutura fina, indesejável na produção do aço elétrico de grão orientado, deteriora as propriedades magnéticas do aço, conforme citado por vários autores (Komatsubara, 1999; Vasconcelos, 1998; Littmann *et al.*, 1978).

Assim, observa-se nessa discussão, que os resultados de propriedades magnéticas apresentam forte correlação com o tamanho de grão obtido na recristalização secundária. Porém, devido à variação da estrutura da recristalização obtida em amostras retiradas de uma mesma condição, não é possível afirmar que exista correlação entre a estrutura obtida com a condição de lama experimentada. Nesse caso, outros parâmetros de processo anteriores à fase de fabricação da lama podem ter interferido na recristalização secundária do material, podendo ser citado como exemplo, a heterogeneidade de distribuição de precipitados de sulfetos de manganês na etapa de laminação a quente desse material.

Tabela V.9 – Estruturas, tamanho de grão e propriedades magnéticas das amostras.

Nº	Estrutura	Tamanho de grão (mm)	Perda magnética (W/kg)	Indução magnética (mT)
1.A		2,259	1,516	1832
1.B		2,376	1,531	1828
2.A		1,850	1,492	1828
2.B		1,790	1,572	1806
3.A		2,329	1,420	1850
3.B		2,393	1,516	1831
4.A		1,543	1,627	1816
4.B		2,414	1,561	1832
5.A		2,017	1,484	1841
5.B		1,455	1,540	1811
6.A		2,058	1,536	1833
6.B		1,568	1,564	1819
7.A		2,192	1,506	1836
7.B		2,171	1,514	1839

Com relação à presença de elementos residuais indesejáveis no aço após a etapa de recozimento, tais como enxofre e nitrogênio, observou-se que, após o recozimento das amostras, o residual de enxofre foi inferior a 10 ppm (Figura 5.27) e o residual de nitrogênio foi inferior a 5 ppm (Figura 5.28). Este nível de residuais é considerado baixo, conforme relatado por Cesar *et al.* (1998) e, provavelmente, não interferiram nas propriedades magnéticas do aço.

A Figura 5.48 mostra o nível de contaminação de titânio no aço e no recobrimento para todas as condições experimentadas. O procedimento de preparação e análise, utilizado nessa etapa, foi idêntico ao realizado na análise química de enxofre e nitrogênio, apresentado na seção 5.4.3. Observa-se, na Figura 5.48, que as condições de lamas que não possuem adição TiO_2 (lamas com MgO puro e MgO com adição de 0,8% de SrSO_4) apresentaram os menores residuais de titânio no aço e no recobrimento. Esse comportamento já era esperado haja vista a ausência de uma fonte extra de titânio na produção desses recobrimentos.

A condição de lama experimentada com 7,0% de TiO_2 e 0,8% de SrSO_4 apresentou a maior contaminação de titânio no aço e no recobrimento. Neste caso, o residual de titânio no aço foi de 65 ppm e no recobrimento, de 46 ppm. Para essa condição, a contaminação de titânio ocorreu devido à elevada adição de TiO_2 na lama de MgO e que permitiu, durante a etapa de recozimento em elevadas temperaturas, a difusão de uma grande quantidade desse elemento para o interior do aço, permitindo-se obter um resultado de contaminação superior ao encontrado no recobrimento.

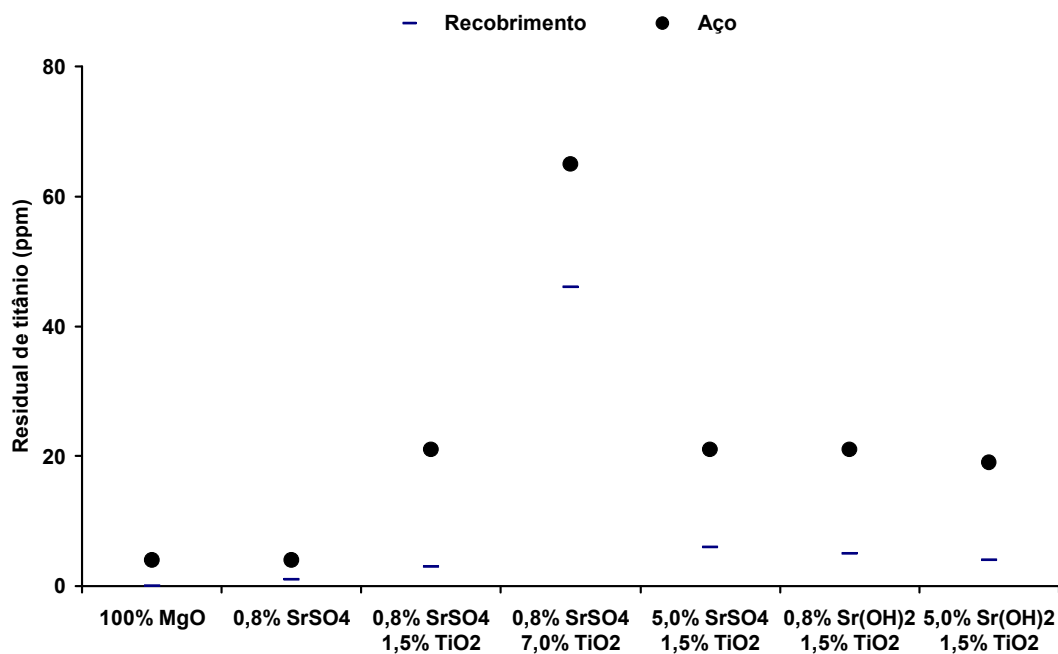


Figura 5.48 – Residuais de titânio no recobrimento e no aço.

As demais condições de recobrimento que utilizaram apenas 0,8% de TiO_2 na preparação das lamas apresentaram uma baixa contaminação de titânio no aço e no recobrimento. Para estas condições, o residual de titânio no aço foi de 20 ± 1 ppm e no recobrimento, de 5 ± 2 ppm.

Para as condições de lama preparadas com a adição de TiO_2 , observou-se, na Figura 5.48, que o elemento titânio tende a difundir-se do sistema lama / recobrimento para o aço, realizando o caminho inverso ao realizado para o elemento enxofre, que se difunde do interior do aço e coalesce, em elevada quantidade, no recobrimento.

A Figura 5.49 apresenta a perda magnética e o residual de titânio no aço em função das diferentes condições experimentadas, utilizando apenas ensaios magnéticos de amostras que apresentaram tamanho de grão maior que 2 mm, objetivando dessa forma, expurgar a

interferência da heterogeneidade da recristalização secundária no comportamento da perda magnética.

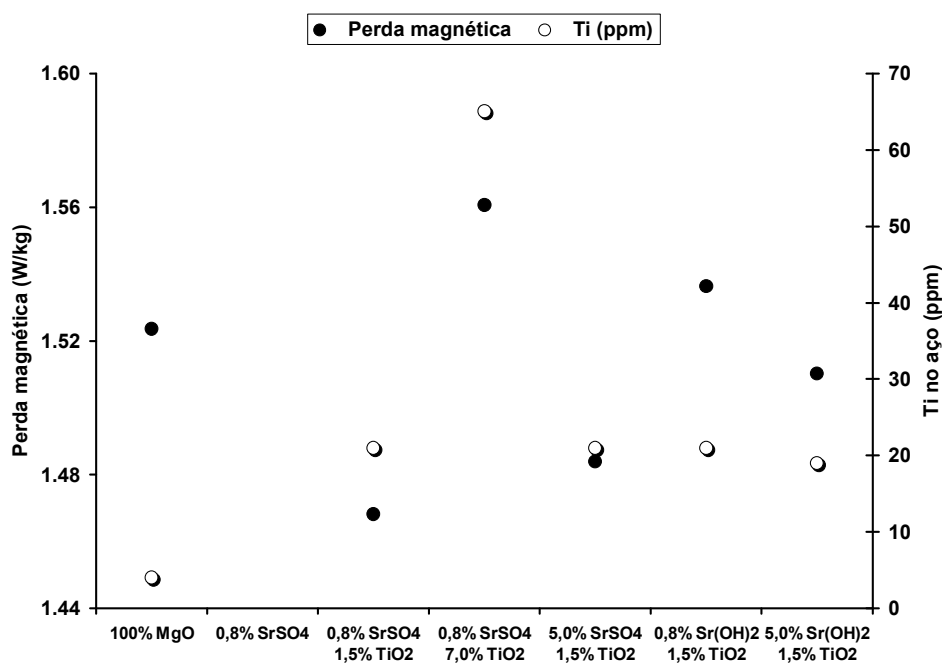


Figura 5.49 – Perda magnética e residual de titânio no aço.

Observa-se, na Figura 5.49, que o maior valor de perda magnética (1,57 W/kg) foi obtido para a condição de lama de MgO misturado com 7,0% de TiO₂ e 0,8% de SrSO₄. Esse aumento de perda magnética pode ser atribuído à interferência do titânio na matriz Fe-Si, que interfere de forma negativa na movimentação das paredes de domínios magnéticos durante o processo de magnetização e deteriora a perda magnética do aço. Essa correlação entre aumento de perda magnética com a elevada presença de titânio no aço está de acordo com o observado por Morito *et al.* (1980).

Tomando como base as condições de recobrimento, produzidas com 1,5% de TiO_2 e aditivos à base de estrôncio da Figura 5.49, os menores valores observados de perda magnética ($\sim 1,47 \pm 1$ W/kg) foram obtidos, utilizando-se 0,8% SrSO_4 . Para as condições de MgO puro e MgO com adição de $\text{Sr}(\text{OH})_2$, os resultados de perda magnética não apresentaram diferenças significativas, permanecendo em $1,52 \pm 0,01$ W/kg.

O baixo resultado de perda magnética, obtido na condição de lama N° 4 produzida com MgO, 1,5% de TiO_2 e 0,8% de SrSO_4 , pode estar associado à baixa espessura de camada contínua de forsterita mostrada na Figura 5.16. A redução da espessura do recobrimento de forsterita aumenta a quantidade de material ferromagnético no aço, favorecendo a obtenção de baixa perda magnética.

5.4.8 Coeficiente de isolamento elétrico

Também conhecido como resultado de corrente Franklin, o coeficiente de isolamento elétrico dos recobrimentos produzidos foi mensurado utilizando-se um medidor de Franklin do fabricante Donart Electronics Inc., modelo SRT1. Para cada amostra, foi realizado um conjunto de seis leituras, cuja média e cujo desvio padrão são apresentados na Figura 5.50.

Observa-se na Figura 5.50 que recobrimentos preparados com aditivos à base de TiO_2 e SrSO_4 apresentaram baixo resultado de corrente Franklin; e o aumento da concentração destes aditivos contribuem, não somente para uma redução adicional de corrente Franklin, bem como para alcançar menores valores de desvio padrão.

Assim, na Figura 5.50, tomando como base de raciocínio o recobrimento preparado com 100% de MgO, observa-se uma tendência clara de redução de corrente Franklin no recobrimento produzido com a adição de 0,8% SrSO_4 e, em seguida, com a combinação de 1,5% de TiO_2 com 0,8% de SrSO_4 . Os menores resultados de corrente Franklin e de desvio

padrão foram obtidos para os recobrimentos N° 4 e N° 5, obtidos nas condições de lamas preparadas com 7,0% de TiO_2 com 0,8% de SrSO_4 e 1,5% de TiO_2 com 5,0% de SrSO_4 .

O recobrimento produzido com a lama preparada com 5,0% de SrSO_4 apresentou o melhor resultado de isolamento elétrico, com um resultado de corrente Franklin de 14 ± 10 mA. O segundo melhor resultado foi obtido para o recobrimento produzido com a lama com 7,0% de TiO_2 , que levou a um resultado de corrente Franklin de 36 ± 23 mA. Esses dois recobrimentos foram considerados os mais estáveis para esta propriedade, tendo em vista o ótimo resultado obtido.

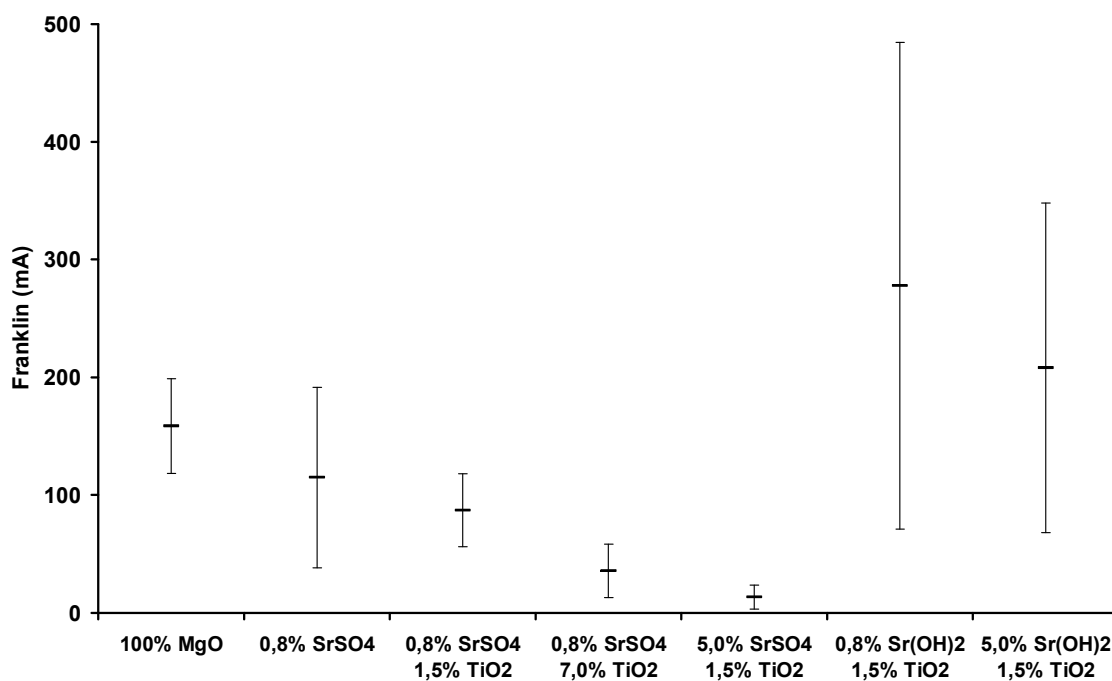


Figura 5.50 – Resultado de corrente Franklin dos recobrimentos.

Os recobrimentos produzidos com Sr(OH)_2 apresentaram os maiores valores de corrente Franklin e aos maiores desvios padrão. O recobrimento produzido com a lama preparada

com 1,5% de TiO_2 e 0,8% de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ resultou em uma corrente Franklin de 278 ± 207 mA; e o recobrimento produzido com a lama preparada com 1,5% de TiO_2 e 5,0% de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ resultou em corrente Franklin de 208 ± 140 mA. Estes resultados indicam que lamas preparadas com a adição $\text{Sr}(\text{OH})_2$ deterioram o isolamento elétrico do material, aumentando a média e o desvio padrão.



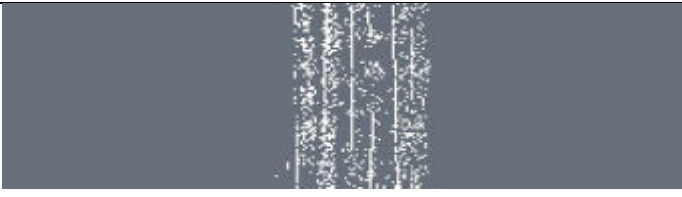

Segundo Takashima *et al.* (2010) a adição do composto de TiO_2 ajuda a aumentar a resistência do recobrimento de forsterita, porém não menciona melhorias na propriedade de isolamento elétrico. Nesse trabalho, observa-se que dos aditivos de TiO_2 e SrSO_4 permitem reduzir, de forma significativa, o valor do resultado de corrente Franklin, principalmente quando se trabalha com elevadas quantidades de aditivos, como o caso proposto neste trabalho.

Os resultados de baixo valor de isolamento de forsterita, encontrados para os recobrimentos N° 4 e N° 5, são considerados diferenciados em relação aos encontrados em trabalhos similares. Como exemplo, cita-se o resultado obtido por Wright *et al.* (1993) que produziram recobrimentos de forsterita em aço elétrico de grão orientado com utilização do aditivo de cloreto de magnésio (MgCl_2), e obtiveram resultados de corrente Franklin que variaram de 506 mA a 755 mA.

5.4.9 Adesão dos recobrimentos

A avaliação da adesão dos recobrimentos no substrato foi realizada em uma máquina de ensaios de adesão de recobrimento, capacitada para enrolar e / ou dobrar amostras de recobrimento em cilindros com diâmetros de 30 mm, 25 mm, 20 mm, 15 mm e 10 mm. Após a realização do ensaio, a intensidade de desprendimento do recobrimento foi comparada ao padrão existente, detalhado na Tabela V.10.

Tabela V.10 – Padrões de comparação de adesão de recobrimentos.

Amostra com recobrimento após ensaio.	Nível	Detalhamento do nível de destacamento.
	Excelente ●	Sem ocorrência de destacamento de recobrimento.
	Bom ○	Pequena ocorrência de quebras do recobrimento com exposição do metal base em linhas transversais.
	Regular ▲	Ocorrência de destacamento do recobrimento com moderada exposição do metal base.
	Péssimo X	Total ocorrência de destacamento do recobrimento com forte exposição do metal base.

Os resultados do ensaio de adesão são apresentados na Tabela V.11. Observa-se inicialmente que, em todas as condições testadas, a adesão dos recobrimentos foi considerada excelente para os diâmetros de cilindros compreendidos entre 30 mm e 20 mm.

O recobrimento N° 1, obtido sem a adição de aditivo a lama, apresentou um nível de excelente adesão para o cilindro de 20 mm. Este resultado está próximo ao encontrado em um trabalho similar desenvolvido por Cesar *et al.* (2004), que obteve um recobrimento com nenhum desprendimento para o cilindro com diâmetro de 25 mm.

Tabela V.11 – Resultado dos ensaios de adesão dos recobrimentos.

Lama	Condição de lama (%)			Diâmetro do cilindro (mm)					
	N°	TiO ₂	SrSO ₄	Sr(OH) ₂	10	15	20	25	30
1	-	-	-	-	X	▲	●	●	●
2	-	0,8	-	-	X	▲	●	●	●
3	1,5	0,8	-	-	▲	●	●	●	●
4	7,0	0,8	-	-	○	●	●	●	●
5	1,5	5,0	-	-	▲	●	●	●	●
6	1,5	-	0,8	-	▲	●	●	●	●
7	1,5	-	5,0	-	▲	●	●	●	●

Os recobrimentos N° 1 e N° 2, que não utilizaram em sua composição inicial o aditivo de TiO₂, apresentaram um regular desprendimento de recobrimento para o cilindro com diâmetro de 15 mm e um total desprendimento para o cilindro com diâmetro de 10 mm,

resultando em um péssimo nível de adesão. Estes recobrimentos resultaram nos mais baixos níveis de adesão dentre todos os recobrimentos produzidos.

Os recobrimentos produzidos com o aditivo de TiO_2 em sua composição inicial apresentaram um ótimo resultado de adesão, principalmente o recobrimento N° 4, com 7,0% de TiO_2 . Estes recobrimentos suportaram a deformação imposta pelo cilindro com diâmetro de 15 mm, sem apresentar ocorrência de desprendimento.

Em relação ao cilindro com diâmetro de 10 mm, os recobrimentos com 1,5% de TiO_2 apresentaram um médio desprendimento do recobrimento de forsterita, contudo nitidamente mais leve, se comparado ao desprendimento observado nos recobrimentos sem TiO_2 . O recobrimento com 7% de TiO_2 e 1,5% de SrSO_4 superou a expectativa no ensaio: apresentou um leve destacamento de recobrimento, resultando em uma ótima adesão da forsterita no substrato.

O resultado de adesão obtido neste trabalho pode ser comparado, indiretamente, com o trabalho Morito *et al.* (1980), que estudou a adesão de recobrimentos de forsterita em um substrato de aço, cujo inibidor de crescimento de grão era à base de selênio e manganês, diferente do atual trabalho que é à base de enxofre e manganês. Neste trabalho, foi utilizado um sistema similar de teste de adesão de recobrimento, porém com critérios diferentes de avaliação dos resultados. Segundo Morito *et al.* (1980), a adição de pequenas quantidades de SrSO_4 (~1% calculado em função do elemento Sr) na lama de MgO causa uma melhoria da adesão do recobrimento, alterando o diâmetro do cilindro de adesão sem descascamento do recobrimento de 45 mm para 35 mm. Da mesma forma, a adição de pequenas quantidades de TiO_2 (~1% calculado em função do elemento Ti) alterou o diâmetro do cilindro de adesão sem descascamento de 45 mm para 30 mm. A combinação dos aditivos de SrSO_4 e TiO_2 na mesma lama possibilitou a obtenção de um recobrimento de adesão sem descascamento para o cilindro de 20 mm e, neste caso, o aumento da porcentagem de TiO_2 até a concentração de 7% (em peso de Ti) não ocasionou a melhoria da propriedade, permanecendo em 20 mm o diâmetro mínimo para a não ocorrência do

destacamento do recobrimento, considerado o melhor resultado do trabalho (Morito *et al.*, 1980).

No presente trabalho, utilizando-se um substrato cujo inibidor de crescimento de grão é à base de enxofre e manganês, foi observado que a adição de SrSO_4 não melhora a adesão do recobrimento. Contudo, a introdução do aditivo de TiO_2 em 1,5% em peso melhora, significativamente, a adesão do recobrimento e, o aumento da porcentagem desse aditivo favorece a obtenção de resultados superiores, como ocorreu na condição com 7% de TiO_2 , em que foi observado o início da quebra do recobrimento com o menor cilindro da máquina de teste, o de 10 mm.

O ganho em adesão do recobrimento de forsterita no substrato com a adição de TiO_2 anatásio pode estar alinhado ao proposto por outros autores (Takashima *et al.*, 2010; Lacerda *et al.*, 2007; Konno *et al.*, 1986; Vasconcelos, 1998). Segundo estes autores, a adição de TiO_2 à lama de MgO contribui efetivamente para promover a reação $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ e sintetizar as partículas de forsterita, melhorando a resistência do recobrimento.

Contudo, é relevante ressaltar nesse trabalho que, a adição do TiO_2 à lama de MgO possibilitou obter recobrimentos com baixa quantidade de enxofre (Figura 5.27) e suas micrografias, avaliadas por microscopia ótica e MEV, indicaram menor concentração de sulfetos na interface da camada contínua e metal base. A menor concentração de sulfetos na interface aumenta a quantidade de área de contato entre a forsterita e o substrato Fe-Si, podendo assim, contribuir de forma significativa para o aumento da adesão do recobrimento.

Com relação à utilização dos aditivos SrSO_4 e Sr(OH)_2 , os resultados do ensaio permitiram observar que esses compostos não contribuíram de forma efetiva para a melhoria da adesão do recobrimento de forsterita ao substrato, resultado diferente ao encontrado por Morito *et al.* (1980), utilizando-se um substrato com inibidor à base de Se e Mn.

6 CONCLUSÕES

1. O substrato utilizado no trabalho apresentou estrutura recristalizada e uma subcamada contínua de óxidos na superfície, composta por regiões mistas de faialita e sílica amorfa.
2. Os insumos MgO, TiO₂ e SrSO₄ apresentaram comportamento térmico e tamanho de partículas dentro de um padrão desejado na produção do recobrimento de forsterita. O aditivo Sr(OH)₂ apresentou o maior tamanho de partícula e elevada decomposição por termogravimetria.
3. Os recobrimentos de forsterita obtidos apresentaram contínuos, sem falhas e isentos de glóbulos de ferro. As principais diferenças entre os recobrimentos foram atribuídas à morfologia, espessura, quantidade de partículas e a presença de sulfetos na região da camada contínua.
4. A adição de TiO₂ na lama de MgO permitiu reduzir a quantidade de sulfetos (enxofre) no recobrimento, favorecendo a redução da espessura da camada contínua. Contudo, o aumento das concentrações dos aditivos a base de Ti e Sr contribui para o aumento da espessura e esse fenômeno provavelmente se deve ao fornecimento de maior quantidade de oxigênio para a reação de formação do recobrimento de forsterita.
5. O aumento da concentração do aditivo SrSO₄ para 5% na preparação da lama favorece o aumento da quantidade de sulfetos presentes na camada contínua do recobrimento e a substituição desse aditivo por Sr(OH)₂ reduziu a quantidade de enxofre retida no recobrimento.

6. O aumento da quantidade de TiO_2 reduz a quantidade de partículas próximas ao recobrimento. Um efeito semelhante foi obtido com o aumento do aditivo $\text{Sr}(\text{OH})_2$.
7. Verificou-se que a adição de 1,5% de TiO_2 e 0,8% de SrSO_4 provoca melhoria nas propriedades magnéticas, reduzindo o valor da perda magnética. Contudo, o aumento da concentração do aditivo TiO_2 para 7% provoca um aumento da perda magnética, deteriorando essa propriedade. Essa deterioração provavelmente se deve à difusão do elemento Ti para o substrato.
8. A substituição do aditivo SrSO_4 por $\text{Sr}(\text{OH})_2$ aumentou a perda magnética do material, atingindo valores similares aos obtidos sem a utilização de aditivo.
9. A adição de TiO_2 e SrSO_4 aos recobrimentos aumentou a resistência elétrica dos mesmos. Recobrimentos preparados com aditivos à base de TiO_2 e SrSO_4 melhorou o isolamento elétrico. O aumento da concentração desses aditivos contribui para uma melhoria adicional assim como colabora para redução da dispersão dos resultados. Contudo, um efeito de deterioração desta propriedade foi observado com a adição do $\text{Sr}(\text{OH})_2$, na qual foi observado o aumento da média de corrente Franklin com elevada dispersão de resultados.
10. A adição de TiO_2 aumenta a adesão do recobrimento e o aumento da concentração deste aditivo promove um benefício adicional a esta propriedade. Não foi observado aumento na adesão dos recobrimentos com a utilização de aditivos à base de Sr.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar o processo de recristalização secundária para diferentes processos de dissolução do precipitado de sulfeto de manganês.
2. Avaliar recobrimentos de forsterita produzidos com lamas de magnésia com a adição de SrSO_4 e Sr(OH)_2 , objetivando manter a mesma adição de Sr (p/p) por preparação.
3. Estudar a retenção de titânio no recobrimento por meio da injeção de gás nitrogênio durante o processo de recozimento final.
4. Desenvolver padrão técnico específico para a realização de análises de GDOES em aços elétricos de grão orientado.
5. Estudar a formação da forsterita em aço elétrico de grão orientado formado com lamas de magnésia preparadas com a adição de bórax e compostos a base de Ti e Sr.
6. Estudar a correlação da perda magnética com a porcentagem de área de partículas presentes no substrato, próximas ao recobrimento.
7. Estudar a formação e a estrutura da forsterita preparada com magnésias com baixa e alta reatividade.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5161**: Produtos Laminados Planos Para Fins Elétricos – Verificação das Propriedades. Rio de Janeiro, 1997.

BLOCK, W., WRIGHT, W., KLAPHEKE, C. ARMCO ADVANCED MATERIALS CORPORATION, United States of America. **Hot Working Method for Producing Grain Oriented Silicon Steel With Improved Glass Film Formation**. Int. Cl4. H01F 1/04. United States Patent. n. 4,898,628, 19 Jan. 1989, 6 Fev. 1990.

CAMPOS, M. F. **Microestrutura, Textura e Propriedades Magnéticas em Aços Elétricos**. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo. 2000.

CESAR, M. G. M. M., ANDRADE, P. R. C., SILVA, J. L. P. Revestimento Secundário de Alta Tensão para o Aço Silício Utilizado em Transformadores. In: **54º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**. 1999, São Paulo.

CESAR, M. G. M. M., CUNHA, M. A. Effect of Argon Content in the Final Annealing Atmosphere on the Forsterite Film Formation and Grain Growth in 3% Si Steel. In: **23rd Annual Conference on Properties and Applications of Magnetic Materials**. 2004, Chicago.

CESAR, M. G. M. M., VASCONCELOS, D. C. L. Revestimento Cerâmico de Forsterita e Propriedades Magnéticas do Aço Si GO em Função do Recozimento Final. In: **53º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**. 1998, Belo Horizonte.

CESAR, M. G. M. M., VASCONCELOS, D. C. L. VASCONCELOS, W. L. Microstructural Characterization of Magnesias Derived from Different Sources and their Influence on the Structure of Ceramic Films Formed on a 3% Silicon Steel Surface. **Journal of Materials Science**, v.30, n.11, p.2323-2329, 2002.

CHEN, C. W. **Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials**. New York: Dover Publications, 1986. 571p.

CULLITY, B. D. **Introduction to Magnetic Materials**. New York: Addison-Wesley Publishing Company, 1972. 666p.

CULLITY, B. D. **Element of X-Ray Diffraction**. University of Notre Dame, Indiana: Addison-Wesley Publishing Company, 1979. 555p.

DeHOFF, R. T. Engineering of Microstructures. **Materials Research**, v.2, n.3, p.111-126, 1999.

FARMER, V. C. **The Infrared Spectra of Minerals**. London: Adlard & Son Ltd., 1974. 539p.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1993. 350p.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003. 281p.

HAYAKAWA, Y., KUROSAWA, M., OKABE, S., IMANURA, T. JFE STEEL CORPORATION, Japan. **Grain-Oriented Magnetic Steel Sheet Having No Undercoat Film Comprising Forsterite as Primary Component and Having Good Magnetic Characteristics.** Int. Cl7. H01F 1/14. U.S. Patent Documents. n. 6,942,740. 17 Jan 2002; 13 Sep 2005.

HOWE, M. W. **Method for Improving Magnesium Oxide Steel Coating.** CALGON CORPORATION, United States of America. Int. Cl4. C 21 D 8/12. European Patent Application. n. 0,272,867, 15 Dec. 1987, 29 Jun. 1988.

HOWE, M. W., SOPP, S. W. CALGON CORPORATION, United States of America. **Barium or Chromium Additives to Magnesium Oxide Coating Slurry.** Int. Cl. H01F 1/04. U.S. Patent Documents. n. 4,512,823, 10 Apr. 1984, 23 Apr. 1985.

JAKUBOVICS, J. P. **Magnetism and Magnetic Materials.** London: The Institute of Metals, 1987. 138p.

KOMATSUBARA, M., HINA, E., NARANO, K. New Grain-Oriented Electrical Steels for Transformer Cores With Extremely Low Iron Losses. **Kawasaki Steel Technical Report**, n.39, pg 41-44, 1998.

KOMATSUBARA, M. Recent Activities in Research of Electrical Steels. **Kawasaki Steel Technical Report**, n.41, pg 42-47, 1999.

KOMATSUBARA, M., HAYAKAWA, Y., IWAMOTO, K., WATANABE, M. KAWASAKI STEEL CORPORATION, Japan. **Decarburized Steel Sheet for Thin Oriented Silicon Steel Sheet Having Improved Coating / Magnetic Characteristics and Method of Producing the Same.** Int. Cl6. H01F 1/04. U.S. Patent Documents. n. 5,571,342, 14 Dec. 1993, 5 Nov. 1996.

KONNO, T., SUGA, Y., NAKAMURA, M., KOMTSU, H. NIPPON STEEL CORPORATION, Japan. **Annealing Separator Used in the Finishing Annealing Step for Producing Grain Oriented Silicon Steel Sheet.** Int. Cl4. H01F 1/04. U.S. Patent Documents. n. 4,632,708, 4 Apr. 1986, 30 Dec. 1986.

KONNO, T., SUGA, Y., NOZAWA, T., HONMA, K. The Effect of Forsterite Film on Total Loss of Grain-Oriented 3% Silicon Iron. **Journal of Applied Physics**, v.57, n.1, p.4214-4216, 1985.

KUROKI, K., WADA, T., NAKASHIMA, S. NIPPON STEEL CORPORATION, Japan. **Grain-Oriented Electromagnetic Steel Sheet.** Int. Cl4. H01F 1/04. United States Patent. n. 4,863,532, 8 Apr. 1988, 5 Sep. 1989.

LACERDA, S., OLIVEIRA, J., CORREIA, R., FERNADES, M. TiO₂ – Induced Phase and Crystallization in SiO₂ – 3CaO*P₂O₅ – MgO Glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.221, p.255-260, 1977.

LITTMANN, M. F. Grain Oriented Silicon Steel Sheets. **Soft Magnetic Materials.** Grenoble, 1981.

LITTMANN, M. F. Structures and Magnetic Properties of Grain-Oriented 3.2% Silicon-Iron. **Journal of Applied Physics**, v.38, n.3, p.1104-1108, 1967.

LITTMANN, M. F., DAHLSTROM, N. A. Effect of Composition and Original Orientation on Secondary Recrystallization of 3% Silicon-Iron Single Crystals. **Journal of Applied Physics**, v.49, n.3, p.2034-2039, 1978.

LOWELL, S., SHIELDS, J.E. **Powder Surface Area and Porosity.** New York: Chapman and Hall, 1984. 232p.

MACCURIÉ, R. A. **Ferromagnetic Materials – Structure and Properties**. London: Academic Press, 1994.

MORITO, N. KAWASAKI STEEL CORPORATION, Japan. **Method of Sealing an Inner Cover Arranged in a Box Annealing Furnace Used for Producing Grain-Oriented Silicon Steel Sheets**. Int. Cl3. H01F 1/04. U.S. Patent Documents. n. 4,311,538, 7 Jul. 1980, 19 Jan. 1982.

MORITO, N., KOMATSUBARA, M., SHIMIZU, Y. History and Recent Development of Grain Oriented Electrical Steel at Kawasaki Steel. **Kawasaki Steel Technical Report**, n.39, p.3-12, 1998.

MORITO, N., ICHIDA, T. The Effect of Small Amounts of Manganese on the Oxidation Behaviour of a 3% Silicon-Iron Alloy in Water-Hydrogen Atmosphere. **Corrosion Science**, v.17, n.12, p.961-970, 1977.

MORITO, N., SUGIYAMA, T., YOKOHAMA, Y., ICHIDA, T. KAWASAKI STEEL CORPORATION, Japan. **Method of Forming an Insulating Film on a Grain-Oriented Silicon Steel Sheet**. Int. Cl3. H01F 1/04. U.S. Patent Documents. n. 4,242,155, 23 Apr. 1979, 30 Dec. 1980.

MORRIS, W. G., SHILLING, J. W., FECICH, D. R., RAO, P. Effect of Forsterite Coating on the Domain Structure of Grain-Oriented 3-Percent Si-Fe. **IEEE Transaction on Magnetism**, v.14, n.1, p.14-17, 1978.

NOZAWA, T., MATSUO, Y., TANAKA, O., KOBAYASHI, H., KUROKI, K. **Domain Refining Techniques in Grain-Oriented Silicon Steel. Hard and Soft Magnetic Materials With Applications Including Superconductivity**. Cincinnati, p.91-106, 1987.

ORÉFICE, R. L., PEREIRA, M. M., MANSUR, H. S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. Rio de Janeiro: Ed. Cultura Médica, 2006. 538p.

PARK, J. H., WOO, J. S., PARK, S. W. POSCO CO. LTD., Korea. **Annealing Separating Agent for Grain Oriented Electrical Steel Sheet Having Uniform Grass Film and Excellent Magnetic Properties and Method of Manufacturing the Same**. Int. Cl6. H01F 1/04. U.S. Patent Documents. WO 2008/047999 A1, 23 Jul. 2007, 24 Apr. 2008.

RICKERBY, D. S., MATTHEWS, A. **Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering**. New York: Chapman & Hall, 1991, 368p.

SADAHIRO, K., GOTOH, S., UENOSONO, S. Soft Magnetic of JFE Steel Group. **JFE Technical Report**, n.6, p.1-7, 2005.

SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L. PIEROTTI, R. A., ROUQUÉROL, J. SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas / Solid Systems (With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity). **Pure & Appl. Chem.**, v.57, n.4, p.603-619, 1985.

SOPP, S. W., LEE, L. S., HOWE, M. W. CALGON CORPORATION, United States of America. **Magnesium Oxide Composition for Coating Silicon Steel**. Int. Cl3. C01F 5/06. U.S. Patent Documents. n. 4,443,425, 09 Dec. 1981, 17 Apr. 1984.

SWIFT, W. M., DANIELS, W. H., SHILLING, J. W. Effect of Surface Morphology on Losses of (110) [001] Oriented Silicon Iron. **IEEE Transaction on Magnetism**, v.11, n.6, p.1655-1660, 1975.

TAGUCHI, S. Review of the Recent Development of Electrical Sheet Steel in Japan. **Transactions ISIJ**, v.17, n.10, p.605- 615, 1977.

TAKASHIMA, M., MURAKI, M., WATANABE, M. SHIGEKUNI, T. JFE STEEL CORPORATION, Japan. **Treatment Solution for Insulation Coating for Grain Oriented Electrical Steel Sheet and Method for Producing Grain Oriented Steel Sheet Having Insulation Coating.** Int. Cl. C23C 22/07. U.S. Patent Application Publication. n. 2010/0206437, 28 Aug. 2008, 19 Aug. 2010.

TSUNOOKA, T., ANDROU, M., HIGASHIDA, Y., SUGIURA. H., OHSATO, H. Effects of TiO₂ on Sinterability and Dielectric Properties of High-*Q* Forsterite Ceramics. **Journal of European Ceramic Society**, v.23, p.2573-2578, 2003.

VASCONCELOS, D. C. L. **Influência de Aditivos da Magnésia na Estrutura do Recobrimento Cerâmico e nas Propriedades Magnéticas de um Aço Silício de Grão Orientado.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 1998.

VASCONCELOS, D. C. L., CESAR, M. G. M. M., VASCONCELOS, W. L. Evolução Estrutural do Filme Cerâmico de Forsterita Obtido Sobre o aço Silício de Grão Orientado. **Cerâmica**, v.46, n.300, p.239-244, 2000.

VASCONCELOS, D. C. L., COSTA, V. C., NUNES, E. H. M., SABIONI., A. C. S., GASPARON, M., VASCONCELOS, W. L. Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coatings on 316L Stainless Steel. **Materials Sciences and Applications**, 2010 (a ser publicado em www.acirp.org/journal/msa).

WASHKO, S. D., MILLER, R. F. Sheet Thickness Effects on Energy Losses in 3% Silicon-Iron. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.19, p.361-364, 1980.

WASHKO, S. D., SHEN, T. H., MORRIS, W. G. The Effect of Forsterite Coatings on Magnetic Properties and Domain Structure of Grain Oriented 3% Si-Fe. **Journal of Applied Physics**, v.53, n.11, p.8296-8298, 1982.

WASHKO, S. D., MILLER, R. F. Sheet Thickness Effects on Energy Losses in 3% Silicon-Iron. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.19, p.361-364, 1980.

WASHKO, S. D., CHOBY, E. G. Evidence for the Effectiveness of Stress Coating in Improving the Magnetic Properties of High Permeability 3% Si-Fe. **IEEE Transaction on Magnetism**, v.15, n.6, p.1586-1591, 1979.

WRIGHT, W. S., MURPHY, R. A. ARMCO INC. United States of America. **Magnesium Oxide Coating for Electrical Steels and the Method of Coating**. Int. Cl5. H01F 1/04. U.S. Patent Documents. n. 5,192,373, 12 Apr. 1991, 9 Mar. 1993.

YAMAZAKI, T. On the Decarburization of Silicon Steel Sheet. **Transactions ISIJ**, v.9, p.66-75, 1969.

ANEXO 1

Metodologia do ensaio de Atividade em Ácido Cítrico

Equipamentos e materiais

- Pipeta;
- Erlenmeyer de 250 ml;
- Agitador eletromagnético;
- Cronômetro;
- Béquer;
- Ácido cítrico;
- MgO.

Procedimento de análise

- Pipetar 100 ml da solução de ácido cítrico 0,4 N e transferir para um erlenmeyer de 250 ml;
- Colocar o erlenmeyer de 250 ml em banho-maria, ajustado para uma temperatura de 30°C e deixar em aquecimento até que a solução contida no banho atinja a mesma temperatura;
- Retirar o erlenmeyer do banho-maria, introduzir um bastão agitador, adicionar 2 g da amostra de MgO, acionar o cronômetro e tampar com uma rolha;
- Após os 5 primeiros segundos agitar o erlenmeyer com as mãos e aos 10 segundos, colocá-lo em um béquer de 1000 ml contendo água a 30°C, sobre um agitador magnético;
- Ligar o agitador e quando a solução se tornar rosa, travar o cronômetro, registrando o tempo gasto em segundos.

ANEXO 2

Metodologia de remoção química dos óxidos da superfície do substrato

A análise da estrutura molecular por FTIR exige que seja feita uma separação dos óxidos e sais, presentes na superfície do material do substrato metálico. A análise dos óxidos pode ser realizada preparando uma pastilha prensada a partir da amostra pulverizada e homogeneizada com brometo de potássio (KBr) ou diretamente no pó de óxido.

Preparação da amostra

Inicialmente é realizado o procedimento de dissolução do ferro metálico e remoção da camada de óxido da superfície da chapa de aço elétrico de grão orientado.

Equipamentos e materiais

- Iodo metálico PA;
- Álcool metílico PA;
- Carbonato de sódio anidro PA 0,2 M;
- Água destilada;
- Balança analítica;
- Kit de filtração a vácuo;
 - Base de filtro de porcelana sinterizada de 47mm de diâmetro;
 - Funil de vidro de 300 mL;
 - Membrana de teflon PTFE de 0,2 μm ;
 - Abraçadeira de alumínio anodizado com mola;
- Banho de ultrassom;
- Erlenmeyer de 125 mL;
- Béquer de 100 mL;
- Balão volumétrico 250 ml;
- Bastão de vidro;

- Estufa;
- Dessecador;
- Placa de Petri;
- Bomba para fazer vácuo.

Procedimento de remoção da camada de óxidos

- Cortar 10 tiras de 100 x 10 mm de cada amostra;
- Lavar as tiras da amostra com álcool etílico e secar;
- Preparar as soluções para remoção dos óxidos;
- Sanfonar as 10 tiras manualmente e colocar todas dentro do erlenmeyer de 125 mL;
- Cobrir as tiras com 75 mL de solução 5% de iodo metálico em metanol;
- Colocar o erlenmeyer no banho de ultrassom por 45 minutos;
- Filtrar a solução sob vácuo utilizando a membrana PTFE de 0,2 μm e descartar as tiras de amostra;
- Ainda sob vácuo, lavar a membrana com aproximadamente 50 mL de metanol, depois 30 mL da solução de Na_2CO_3 0,2 M e por fim com 80 mL de água destilada. Esta lavagem tem o objetivo de deixar uma camada de óxido limpa sobre a membrana;
- Colocar a membrana com o óxido filtrado na placa de petri e secar por 1 hora na estufa a 100 °C;
- Aguardar esfriar e raspar o óxido com uma espátula, armazenando-o na placa de petri;
- Voltar com o óxido na placa de petri para estufa por mais 12 horas;
- Quando retirar da estufa a placa de petri contendo o óxido, armazená-la no dessecador até o momento da análise no FTIR.

Montagem da pastilha com KBr

- Pesar 120 mg de KBr grau espectroscópico;
- Pesar aproximadamente 0,1 mg de óxido (amostra);

- Pulverizar o óxido com o KBr no almofariz de ágata até obter um pó fino e homogêneo;
- Colocar a mostra no molde para pastilha espalhando uniformemente;
- Montar o molde na prensa;
- Aplicar a força de 1 em 1 tonelada, até 7 toneladas, aguardando um minuto entre cada aplicação de força;
- Retirar a força aplicada na pastilha suavemente, para evitar que a mesma fique aderida no “*pelet*”;
- Desmontar o molde da prensa e retirar a pastilha tomando cuidado para não quebrá-la;
- Montar a pastilha no porta amostra apropriado e realizar a coleta do espectro no FTIR.