

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

“ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE MnS, AlN e
CuS NO AÇO 3% Si, EM UMA LAMINAÇÃO A QUENTE
COM ACABAMENTO REVERSÍVEL”

Autor: Fabrício Luiz de Alcântara
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo A.N.M. Barbosa
Co-orientador: Eng. Dr. Marco Antônio da Cunha

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Fabrcio Luiz de Alcântara

“ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE MnS, AlN e CuS NO AÇO 3% Si, EM UMA
LAMINAÇÃO A QUENTE COM ACABAMENTO REVERSÍVEL”

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas

Área de concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo A.N.M. Barbosa

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

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2012

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito.
Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

AGRADECIMENTO

A minha esposa Isabela, minha companheira de todas as horas, meu ponto de equilíbrio. Seu carinho e dedicação à família foram incentivos determinantes para eu chegar até aqui.

A minha princesa Laura que me deu força para vencer mais esta batalha.

Aos meus pais, José Flávio e Francisca, que por uma vida de dedicação, amor e trabalho sempre possibilitaram a seus filhos a oportunidade de realizar sonhos e conquistas.

Ao professor Ronaldo Barbosa, pela orientação, paciência e ensinamentos transmitidos.

Ao professor, educador, orientador e, principalmente, amigo Dr. Marco Antônio da Cunha, meu muito obrigado de coração. Sinto-me privilegiado por ter a sorte de conviver com uma pessoa tão dedicada, generosa, inteligente, eficiente e objetiva. Sem você este projeto não teria existido.

Ao Ronaldo Claret pelo apoio nos momentos difíceis, pela confiança e pela oportunidade de enriquecer meu conhecimento.

A equipe do Centro de Pesquisa da APERAM pela cobertura, direta ou indireta, que me deram durante essa longa travessia.

Em especial aos colegas de trabalho: Ângelo Fonseca, Carolina Cesconetto, Dirceni Amorim, Leandro Nakamura, José Rogério de Oliveira, Sebastião Paolinelli pela alegre convivência e sugestões, muitas das quais foram essenciais no desenvolvimento deste trabalho. A vocês muito obrigado!

As instituições com as quais me relacionei e muito aprendi, preciso registrar a Universidade Federal de São Carlos, Centro de Pesquisa de OCAS, Centro de Pesquisa de Isbergues e o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, muito obrigado.

Agradecer de coração a todas as pessoas que torceram e intercederam por mim, mesmo que de forma anônima ou discreta. É como disse Vinicius de Moraes: “Você não faz amigos, você os reconhece”. A todos esses amigos e amigas meu muito obrigado de coração.

E finalmente a Deus por sempre me iluminar e me guiar...

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS:.....	ix
LISTA DE TABELAS:.....	xv
LISTA DE NOTAÇÕES:.....	xvi
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 - Aços Elétricos Siliciosos	4
3.2 - Características do Aço Silício de Grão Orientado	5
3.3 - Rotas de Fabricação do Aço Silício de Grão Orientado	6
3.4 - Mecanismos de Recristalização Secundária do Aço Silício GO	9
3.4.1 - Teoria do Núcleo Seletivo	10
3.4.2 - Teoria do Crescimento Seletivo.....	10
3.5 - Influência dos Inibidores na Recristalização Secundária.....	11
3.6 - Efeito dos Precipitados na Produção do Aço Silício GO.....	12
3.7 - Produto de Solubilidade de MnS, Cu ₂ S e AlN em Aços Elétricos	16
3.8 - Curvas Precipitação - Tempo - Temperatura (PTT)	21
3.9 - Morfologia dos Precipitados.....	23
3.9.1 - Precipitado de Sulfeto de Manganês	23
3.9.2 - Precipitado de Nitreto de Alumínio	24
3.9.3 - Precipitado de Sulfeto de Cobre.....	25
3.10 - Força Motriz para Solidificação	25
3.10.1 - Nucleação Homogênea	26
3.10.2 - Nucleação Heterogênea.....	27
3.11 - Sítios de Nucleação para Precipitação.....	28
3.11.1 - Nucleação em Deslocações e Subestruturas	28
3.11.2 - Nucleação em contorno de Grão	29
3.11.3 - Nucleação em Falha de Empilhamento	30
3.11.4 - Nucleação na Matriz.....	30
3.12 - Estrutura de Interface entre Precipitados e Matriz.....	31
3.12.1 - Precipitação Coerente	31
3.12.2 - Precipitação Semi Coerente	32
3.12.3 - Precipitação Incoerente.....	32
3.13 - Taxa de Nucleação e Crescimento das Partículas	33
3.14 - Parâmetros Cristalográficos dos Precipitados	35

3.14.1	- Características Cristalográficas do Nitreto de Alumínio	35
3.14.2	- Características Cristalográficas do Sulfeto de Manganês.....	36
3.14.3	- Características Cristalográficas do Sulfeto de Cobre.....	37
3.15	- Métodos para Detecção de Precipitação.....	37
3.15.1	- Microscopia Eletrônica	37
3.15.2	- Extração Química ou Eletroquímica	38
3.15.3	- Análises Mecânicas.....	38
4	METODOLOGIA	39
4.1	- Material.....	39
4.2	- Preparação da Amostra para Processamento Mecânico.....	39
4.3	- Tratamento Térmico.....	39
4.4	- Processamento Mecânico.....	41
4.5	- Preparação de Amostra via Réplica de Extração em Filme de Carbono	43
4.6	- Preparação de Amostra de Filme Fino.....	44
4.7	- Análise das Amostras via Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).....	45
4.8	- Caracterização.....	45
4.9	- Preparação de Amostra para Análise de Alumínio como AlN via ICP-OES.....	46
4.10	- Preparação de Amostra para Análise de Manganês e Cobre como MnS e CuS via ICP-OES.....	47
5	RESULTADOS.....	49
5.1	- Ensaio de Compressão	49
5.2	- Análise Metalográfica via Microscopia Óptica	52
5.3	- Análise Via Microscopia Eletrônica de Transmissão	58
5.3.1	- Resultado Via Réplica de Extração em Filme de Carbono.....	58
5.3.1.1	- Resultado Via Réplica da Amostra Recozida a 1370 °C.....	59
5.3.1.2	- Resultado Via Réplica da Amostra Ensaída a 900 °C.....	62
5.3.1.3	- Resultado Via Réplica da Amostra Ensaída a 1000 °C.....	68
5.3.1.4	- Resultado Via Réplica da Amostra Ensaída a 1100 °C.....	77
5.3.1.5	- Resultado Via Réplica da Amostra Ensaída a 1200 °C.....	83
5.3.2	- Resultado Via Amostras de Filme Fino.....	89
5.3.2.1	- Resultado Via Filme Fino da Amostra Ensaída a 900 °C	90
5.3.2.2	- Resultado Via Filme Fino da Amostra Ensaída a 1000 °C	92
5.3.2.3	- Resultado Via Filme Fino da Amostra Ensaída a 1100 °C	94
5.3.2.4	- Resultado Via Filme Fino da Amostra Ensaída a 1200 °C	96
5.4	- Análise Via Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma com Acoplamento Indutivo (ICP-OES).....	99
6	DISCUSSÃO.....	102

6.1 - Comparação com Resultados Industriais	121
7 CONCLUSÃO	127
8 CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO	129
9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	130
10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

LISTA DE FIGURAS:

Figura 3.1 - Diagrama de fases Fe-Si contendo 0,03% de C ⁽⁸⁾	4
Figura 3.2 - Representação das texturas Goss (a) e Cubo (b) ⁽¹⁰⁾	5
Figura 3.3 - Curva de magnetização de um cristal de Ferro-silício em diferentes direções cristalográficas ⁽¹²⁾	6
Figura 3.4 - Gráfico de perda magnética (W/kg) versus indução magnética B ₈ (T) para dois produtos de aços que utilizam tipos de inibidores diferentes ⁽¹⁷⁾	7
Figura 3.5 - Histórico de produção de aços elétricos ⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾	9
Figura 3.6 - Efeito do carbono na fase α - γ do diagrama ferro – silício ⁽³⁵⁾	13
Figura 3.7 - Efeito dos teores de carbono e silício na quantidade de austenita a 1150 °C ⁽¹⁶⁾	14
Figura 3.8 - Relação entre a temperatura de recozimento e a indução magnética B10 ⁽¹⁴⁾ ...	15
Figura 3.9 - Variação de L_{MnS} em função do inverso da temperatura em aços elétricos.....	19
Figura 3.10 - Produto de solubilidade do AlN ⁽⁴²⁾	20
Figura 3.11 - Curvas PTT para a precipitação de MnS ⁽¹⁸⁾	21
Figura 3.12 - Curva de precipitação - tempo - temperatura e precipitação com resfriamento contínuo para AlN (a) e MnS (b) em 3% Si-Fe ⁽⁴²⁾	22
Figura 3.13 - Curvas PTT para o aço elétrico 3% silício ferrítico - austenítico por fluência com taxas de deformação de: $3,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (a) e $1,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (b) ⁽³⁵⁾	22
Figura 3.14 - Diagrama precipitação - tempo - temperatura para sulfetos ⁽⁵⁰⁾	23
Figura 3.15 - Mudança de energia livre associada à nucleação homogênea de uma esfera de raio r ⁽⁵⁴⁾	27
Figura 3.16 - Comparação entre as energias envolvidas na nucleação homogênea e heterogênea.....	28
Figura 3.17 - Precipitados coerentes (a), semi-coerentes (b) e incoerentes (c) ⁽⁵⁸⁾	31
Figura 3.18 - Imagem experimental de partículas coerentes de Cu-Co mostrando contraste de deformação e linha sem contraste ⁽⁵⁹⁾	32
Figura 3.19 - Precipitados incoerente de Co ⁽⁶¹⁾	33
Figura 3.20 - Força motriz para a nucleação de MnS e Cu ₂ S versus temperatura ⁽⁶³⁾	34
Figura 3.21- Potencial de crescimento das partículas de MnS e Cu ₂ S na austenita e na ferrita ⁽⁶³⁾	35
Figura 4.1 - Desenho esquemático do primeiro tratamento térmico	40
Figura 4.2 - Amostras de HGO encapsuladas em tubo de quartzo	40
Figura 4.3 - Gleeble, modelo G3500, fabricante DSI – Dynamic Systems Inc.....	41
Figura 4.4 - Desenho esquemático do recozimento e do ensaio de compressão.....	42
Figura 4.5 - Gráfico de temperatura versus tempo em uma laminação via Steckel.....	42
Figura 4.6 - Desenho esquemático de preparação da réplica de carbono	43

Figura 4.7 - Padrão de difração para a amostra padrão de alumínio	46
Figura 4.8 - Aparatos montados para a dissolução química do AlN	47
Figura 4.9 - Aparatos montados para a dissolução química do MnS e do CuS	48
Figura 5.1 - Gráfico tensão versus deslocamento do pistão, esquema da amostra antes e após o teste e um detalhe da amostra durante o teste de compressão para uma amostra de 10 mm de diâmetro por 12 mm de comprimento	50
Figura 5.2 - Gráfico tensão versus deslocamento do pistão, esquema da amostra antes e após o teste e um detalhe da amostra durante o teste de compressão para uma amostra de 10 mm de diâmetro por 90 mm de comprimento	51
Figura 5.3 - Gráfico tensão versus dupla deformação	51
Figura 5.4 - Micrografia da amostra recozida a 1370 °C, por 30 min e resfriada bruscamente em água	52
Figura 5.5 - Micrografia óptica das amostras ensaiadas a 900 °C com diferentes tempos de encharque entre as duas deformações, 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d)	53
Figura 5.6 - Micrografia óptica das amostras ensaiadas a 1000 °C com diferentes tempos de encharque entre as duas deformações, 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d)	54
Figura 5.7 - Micrografia óptica das amostras ensaiadas a 1100 °C com diferentes tempos de encharque entre as duas deformações, 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d)	55
Figura 5.8 - Micrografia óptica das amostras ensaiadas a 1200 °C com diferentes tempos de encharque entre as duas deformações, 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d)	56
Figura 5.9 - Micrografias eletrônica de varredura, da amostra ensaiada a 900 °C (a) e (b) e ensaiada a 1100 °C (c) e (d)	57
Figura 5.10 - Variação da porcentagem de austenita em função da temperatura	58
Figura 5.11 - Micrografia de réplica feita via MET da amostra recozida a 1370 °C por 30 min e resfriada bruscamente em água fria	60
Figura 5.12 - Análise via EDS da amostra recozida a 1370 °C por 30 min e resfriada bruscamente em água fria, identificando a presença de (Cu,Mn)S ponto 1(a), Cu _x S+AlN ponto 2 (b) e Cu _x S ponto 3 (c)	61
Figura 5.13 - Distribuição do tamanho dos precipitados, recozidos a 1370 °C por 30 min e resfriado bruscamente em água fria	62
Figura 5.14 - Micrografia de réplica das amostras ensaiadas a 900 °C e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d) feitas no MET	63
Figura 5.15 - Resultado do EDS via MET, das amostras ensaiadas a 900 °C identificando a presença de precipitados de Cu _x S+AlN ponto 1 (a) e precipitados de Cu _x S ponto 2 (b)	64
Figura 5.16 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 900 °C e tempo de 1 s de encharque	65

Figura 5.17 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 900 °C e tempo de 10 s de encharque	65
Figura 5.18 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 900 °C e tempo de 100 s de encharque	66
Figura 5.19 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 900 °C e tempo de 1000 s de encharque	66
Figura 5.20 - Micrografia de um precipitado de Cu_xS (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração (c) para a amostra ensaiada a 900 °C	67
Figura 5.21 - Micrografia de um precipitado de Cu_xS+AlN (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração ((c) e (d)) para a amostra ensaiada a 900 °C.....	68
Figura 5.22 - Micrografia de réplica das amostras ensaiadas a 1000 °C e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d) feitas no MET.....	69
Figura 5.23 - Resultado do EDS via MET, das amostras ensaiadas a 1000 °C identificando a presença de precipitados de Cu_xS ponto 1 (a), precipitados de $(Cu,Mn)S$ ponto 2 (b), precipitados de $Ti(C,N)$ ponto 3 (c) e precipitados de Cu_xS+AlN ponto 4 (d).....	71
Figura 5.24 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1000 °C e tempo de 1 s de encharque	72
Figura 5.25 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1000 °C e tempo de 10 s de encharque	72
Figura 5.26 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1000 °C e tempo de 100 s de encharque	73
Figura 5.27 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1000 °C e tempo de 1000 s de encharque	73
Figura 5.28 - Micrografia de um precipitado de Cu_xS (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração (c) para a amostra ensaiada a 1000 °C	74
Figura 5.29- Micrografia de um precipitado de $Cu_{1,8}S$ (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração (c) para a amostra ensaiada a 1000 °C	75
Figura 5.30 - Micrografia de um precipitado de $(Cu,Mn)S$ (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração ((c) e (d)) para a amostra ensaiada a 1000 °C.....	76
Figura 5.31 - Micrografia de um precipitado de $Ti(C,N)$ (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração ((c) e (d)) para a amostra ensaiada a 1000 °C.....	77
Figura 5.32 - Micrografia de réplica das amostras ensaiadas a 1100 °C e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d) feitas no MET.....	78
Figura 5.33 - Resultado do EDS via MET, das amostras ensaiadas a 1100 °C identificando a presença de precipitados de Cu_xS ponto 1 (a), precipitados de Cu_xS+AlN ponto 2 (b) e precipitados de $(Cu,Mn)S$ ponto 3 (c).....	79

Figura 5.34 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1100 °C e tempo de 1 s de encharque	80
Figura 5.35 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1100 °C e tempo de 10 s de encharque	80
Figura 5.36 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1100 °C e tempo de 100 s de encharque	81
Figura 5.37 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1100 °C e tempo de 1000 s de encharque	81
Figura 5.38 - Micrografia de um precipitado de Cu_xS (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração (c) para a amostra ensaiada a 1100 °C	82
Figura 5.39 - Micrografia de um precipitado de $(Cu,Mn)S$ (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração ((c) e (d)) para a amostra ensaiada a 1100 °C.....	83
Figura 5.40 - Micrografia de réplica das amostras ensaiadas a 1200 °C e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d) feitas no MET.....	84
Figura 5.41 - Resultado do EDS via MET, das amostras ensaiadas a 1200 °C identificando a presença de precipitados de Cu_xS ponto 1 (a) e ponto 2 (b), e precipitados de $(Cu,Mn)S+AlN$ ponto 3 (c).....	85
Figura 5.42 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1200 °C e tempo de 1 s de encharque	86
Figura 5.43 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1200 °C e tempo de 10 s de encharque	86
Figura 5.44 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1200 °C e tempo de 100 s de encharque	87
Figura 5.45 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1200 °C e tempo de 1000 s de encharque	87
Figura 5.46 - Micrografia de um precipitado de $Cu_{1,78}S$ (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração (c) para a amostra ensaiada a 1200 °C.....	88
Figura 5.47 - Micrografia de um precipitado de $(Cu,Mn)S$ (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração (c) para a amostra ensaiada a 1200 °C.....	89
Figura 5.48 - Micrografias obtidas por MET mostrando sítios de precipitação para as amostras ensaiadas a 900 °C preparadas em filme fino e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d).....	90
Figura 5.49 - Micrografias e análise via EDS em filme fino para a temperatura de 900 °C ..	91
Figura 5.50 - Micrografia obtida por MET mostrando a estrutura de interface entre precipitados e matriz para amostra ensaiada a 900 °C.....	92

Figura 5.51 - Micrografias obtidas por MET mostrando sítios de precipitação para as amostras ensaiadas a 1000 °C preparadas em filme fino e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d).....	93
Figura 5.52 - Micrografias e análise via EDS em filme fino para a temperatura de 1000 °C	93
Figura 5.53 - Micrografia obtida por MET mostrando a estrutura de interface entre precipitados e matriz para amostra ensaiada a 1000 °C	94
Figura 5.54 - Micrografias obtidas por MET mostrando sítios de precipitação para as amostras ensaiadas a 1100 °C preparadas em filme fino e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d).....	95
Figura 5.55- Micrografias e análise via EDS em filme fino para a temperatura de 1100 °C .	95
Figura 5.56 - Micrografia obtida por MET mostrando a estrutura de interface entre precipitados e matriz para amostra ensaiada a 1100 °C, coerente (a) e incoerente (b) .	96
Figura 5.57 - Micrografias obtidas por MET mostrando sítios de precipitação para as amostras ensaiadas a 1200 °C preparadas em filme fino e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d).....	97
Figura 5.58 - Micrografias e análise via EDS em filme fino para a temperatura de 1200 °C	97
Figura 5.59 - Micrografia obtida por MET mostrando a estrutura de interface entre precipitados e matriz para amostra ensaiada a 1200 °C, coerente (a) e incoerente (b) .	98
Figura 5.60 - Variação da concentração de vacâncias a partir do contorno de grão (a) e influência da taxa de resfriamento na largura da zona livre de precipitado (PFZ)	99
Figura 5.61 - Análise de alumínio como nitreto de alumínio via ICP-OES.....	100
Figura 5.62 - Análise de manganês como sulfeto de manganês via ICP-OES.....	100
Figura 5.63 - Análise de cobre como sulfeto de cobre via ICP-OES	101
Figura 6.1 - Isopleta do Carbono para o aço em estudo	102
Figura 6.2 - Curvas de temperatura de solubilização para o sulfeto de cobre.....	104
Figura 6.3 - Porcentagem atômica de Cu em função da porcentagem atômica do S para a amostra recozida a 1370 °C e resfriada bruscamente.....	105
Figura 6.4 - Porcentagem atômica de (Cu+Mn) em função da porcentagem atômica do S para a amostra recozida a 1370 °C e resfriada bruscamente.....	105
Figura 6.5 - Variação do tamanho do precipitado de Cu_xS em função da temperatura e do tempo de encharque	106
Figura 6.6 - Variação do tamanho do precipitado de (Cu,Mn)S em função da temperatura e do tempo de encharque	107
Figura 6.7 - Fração de precipitados e tamanho médio das partículas em função do tempo de encharque, temperatura de 900 °C.....	108
Figura 6.8 - Porcentagem atômica de Al e Cu nas partículas de $Cu_xS + AlN$	109

Figura 6.9 - Gráfico da fração de alumínio total, dissolvido e precipitado em função da temperatura	111
Figura 6.10 - Gráfico da fração de nitrogênio total, dissolvido e precipitado em função da temperatura	112
Figura 6.11 - Curva PTT para o nitreto de alumínio	113
Figura 6.12 - Efeito de taxa de deformação no tempo de início de precipitação	114
Figura 6.13 - Quantidade de precipitados de $\text{Cu}_{1,45}\text{S}$ e de $(\text{Cu}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{S}$ em função da temperatura de teste para tempos de encharque de 1 s (a) e 1000 s (b)	117
Figura 6.14 - Quantidade de precipitados de $(\text{Cu,Mn})\text{S}$ em função do tempo de encharque para as diferentes temperaturas de teste	118
Figura 6.15 - Curva PTT para os sulfetos: $(\text{Cu,Mn})\text{S}$ e Cu_xS	118
Figura 6.16 - Porcentagem de partículas de $\varepsilon\text{-Cu}$ em função do tempo de encharque e da temperatura de teste	119
Figura 6.17 - Curva PTT para o $\text{Ti}(\text{C,N})$	120
Figura 6.18 - Diagrama precipitação - tempo - temperatura para sulfetos e nitretos	121
Figura 6.19 - Volume de Al como precipitado de AlN em função da temperatura, para amostras de HGO industrial e amostras de HGO deste trabalho (encharque de 100 s), medidos via ICP-OES	122
Figura 6.20 - Distribuição do tamanho dos precipitados de amostra industrial retirada na região central da bobina	124
Figura 6.21 - Distribuição do tamanho dos precipitados de amostra industrial retirada na ponta da bobina	125
Figura 6.22 - Volume de Mn como precipitado em função da temperatura, calculado segundo Wriedt ⁽⁴³⁾ (Eq. (3.14)) e medidas via ICP-OES para amostras de CGO (industrial) e amostras de HGO deste trabalho	126

LISTA DE TABELAS:

Tabela 3.1 - Métodos de fabricação do aço silício de grão orientado.....	8
Tabela 4.1 - Composição química percentual do esboço.....	39
Tabela 6.1 - Média da razão Cu/S	115
Tabela 6.2 - Média da razão Mn/Cu.....	115

LISTA DE NOTAÇÕES:

GO	aço silício de grão orientado
GNO	aço silício de grão não orientado
BQ	bobina laminada a quente
MET	microscópio eletrônico de transmissão
MEV	microscópio eletrônico de varredura
CSL	rede de pontos coincidentes
CGO	aço silício de grão orientado convencional
HGO	aço silício de grão orientado de alta indução
α	ferrita
γ	austenita
T	temperatura absoluta
AlN	nitreto de alumínio
Si ₃ N ₄	nitreto de silício
MnS	sulfeto de manganês
Cu _x S	sulfeto de cobre, onde $x = 1 < \frac{Cu}{S} < 2$
PPT	precipitação - tempo - temperatura
ICP-OES	espectrometria de emissão óptica em plasma com acoplamento indutivo (ICP-OES)
VS	volume da esfera sólida
ΔG_V	energia livre por unidade de volume do sólido
ASL	área de interface sólido/líquido
γ_{SL}	energia livre da interface sólido/líquido
r^*	raio crítico
ΔG^*	energia de ativação
K_B	constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K)
I_0	distribuição da densidade de embriões
r	raio da partícula
F_v	fração volumétrica
γ_s	energia interfacial
P_z	força de ancoramento
t	tempo da partícula quando a nucleação termina
r_0	raio da partícula no tempo inicial
σ	energia de superfície

D	coeficiente de difusão do precipitado na matriz
[M]	concentração do precipitado
V_m	volume molar da partícula
R	constante dos gases
a	parâmetro de rede da célula unitária
a_p	parâmetro de rede do precipitado
a_M	parâmetro de rede da matriz
δ	parâmetro de desarranjo
CFC	cúbico de fase centrada
HCP	hexagonal compacto
Q_d	energia de ativação
k_s	razão de supersaturação
Z	parâmetro de Zener-Hollomon
ε	deformação
$\dot{\varepsilon}$	taxa de deformação
Al_p	alumínio precipitado
Al_T	alumínio total
Al_d	alumínio dissolvido
N_p	nitrogênio precipitado
N_T	nitrogênio total
N_d	nitrogênio dissolvido
$N_d^{aço}$	nitrogênio dissolvido no aço
f_α	fração de equilíbrio de ferrita
f_γ	fração de equilíbrio de austenita
N_d^α	limite de solubilidade de nitrogênio na ferrita
N_d^γ	limite de solubilidade de nitrogênio na austenita
t_{ps}	tempo par início da precipitação
PFZ	zona livre de precipitado
S_T	enxofre total
S_p	enxofre precipitado
Cu_T	cobre total
b	fração molar de $(Cu_{0,67}, Mn_{0,33})S$
c	fração molar de $Cu_{1,45}S$

RESUMO

Para um bom desempenho dos aços elétricos são necessários uma alta indução magnética e uma baixa perda de potência quando submetido a magnetização cíclica. Para isso é fundamental um alto grau de orientação preferencial, obtido por recristalização secundária, durante o processo de fabricação. Para tal é requerida uma boa dispersão dos inibidores (partículas de segunda fase, tais como sulfeto de manganês (MnS), nitreto de alumínio (AlN), sulfeto de cobre (CuS) ou a combinação entre eles), que retardam o crescimento normal dos grãos durante a recristalização primária, causando um crescimento preferencial dos grãos com orientação de Goss durante a recristalização secundária. O ponto crucial para a produção de aço silício de grão orientado utilizando o AlN como inibidor é assegurar que este último seja precipitado finamente nos processos de laminação a quente e recozimento da bobina laminada a quente.

Neste trabalho foi utilizado o ensaio de compressão através do simulador Gleeble, para verificar a cinética de precipitação dos inibidores durante a conformação a quente simulando o ciclo térmico de uma laminação com acabamento reversível, como em uma laminação via Steckel. As amostras foram aquecidas até 1350 °C para dissolver os precipitados e resfriadas até as temperaturas de: 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C, nas quais foram aplicadas duas deformações de 40%, com quatro tempos de encharque entre elas: 1 s, 10 s, 100 s e 1000 s.

As amostras foram analisadas via microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), na qual foram utilizadas amostras de extração de réplica em filme de carbono e amostras de filme fino. Além disso, foram utilizados métodos de dissolução e análise química via Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma com acoplamento Indutivo (ICP-OES) para determinar as porcentagens de Al, Mn e Cu nos precipitados.

Com os resultados gerados neste trabalho foi possível esboçar os diagramas temperatura-tempo-precipitação (PTT) para a precipitação de sulfetos e nitreto no aço silício de grão super orientado (HGO).

ABSTRACT

For good performance of electrical steels it is necessary a high magnetic induction and a low power loss when submitted to cyclic magnetization. For that it is fundamental a high degree of preferential orientation, obtained through secondary recrystallization during the manufacturing process. For such, it is required a good dispersion of inhibitors (particles of second phases, such as manganese sulphide (MnS), copper sulphide (CuS/Cu₂S) and aluminium nitride (AlN) or their combination) which delay the normal grain growth during primary recrystallization, causing preferential growth grain with Goss orientation during secondary recrystallization. The crucial point for grain oriented silicon steel production using AlN as inhibitor is to secure that AlN is precipitated finely in the hot rolling process and hot band annealing.

In this work compression test by Gleeble simulator was used to verify the inhibitors precipitation kinetic during hot conformation simulating the hot rolling thermal cycle in reversible finishing rolling, as via Steckel mill. The samples were heated to 1350 °C to dissolve the precipitates and cooled down to the temperatures of: 900 °C, 1000 °C, 1100 °C and 1200 °C; at these temperatures two deformation of 40% were applied, with soaking between deformations for: 1 s, 10 s, 100 s and 1000 s.

The samples were analyzed using the optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). For TEM observation extraction replica and thin foils were used. In addition, precipitate extraction by dissolution methods and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) were used to measure the percentages of Al, Mn and Cu in the precipitates.

With the results obtained from this work it was possible to draw the precipitation-time-temperature (PTT) diagrams for the precipitation of sulphides and nitrate in silicon steel high permeability grain oriented (HGO).

CAPITULO 1

1 INTRODUÇÃO

Os aços elétricos são utilizados na fabricação de núcleos de transformadores, motores, geradores e em outros equipamentos elétricos. A função do material ferromagnético do núcleo é conduzir o fluxo magnético. Para bom desempenho são necessários uma alta indução magnética e uma baixa perda de potência quando submetido a magnetização cíclica⁽¹⁾

Alguns fatores afetam as propriedades magnéticas do aço silício (resistividade, tamanho de grão, espessura, pureza e textura) e podem ser controlados através da escolha apropriada da composição química e do processamento⁽²⁾. Os fatores pureza, tamanho de grão e textura afetam principalmente as perdas por histerese, e os outros fatores afetam as perdas por corrente parasita⁽³⁾.

Os aços elétricos siliciosos podem ser classificados de duas maneiras: aço silício de grão não orientado (GNO) e aço silício de grão orientado (GO). Para a obtenção do aço GNO com boas propriedades magnéticas são requeridos: uma estrutura final com elevada fração de componentes de textura que contêm eixos de fácil magnetização $\langle 100 \rangle$ no plano da chapa, o que promove as mesmas propriedades magnéticas em todas as direções deste plano⁽⁴⁾; tamanho de grão final ótimo; composição química bem definida e pureza da liga⁽⁵⁾. Para o aço GO: alto grau de orientação preferencial, cuja obtenção requer uma microestrutura completamente recristalizada com intensidade suficiente da componente de textura Goss antes da recristalização secundária⁽⁴⁾; alta pureza⁽⁶⁾.

O alto grau de orientação preferencial é obtido por recristalização secundária. Para tal é requerida uma boa dispersão dos inibidores (partículas de segunda fase, tais como sulfeto de manganês (MnS), nitreto de alumínio (AlN), sulfeto de cobre (CuS) ou a combinação entre eles), que retardam o crescimento normal dos grãos durante a recristalização primária, causando um crescimento preferencial dos grãos com

orientação de Goss durante a recristalização secundária⁽⁵⁾⁽⁷⁾. A dispersão de inibidores é obtida, total ou parcialmente, durante a etapa de laminação a quente.

Existem dois tipos de aço silício: de grão orientado convencional (CGO) e o de grão orientado de alta indução (HGO) que se diferem no grau de orientação final. O CGO utiliza como inibidor de crescimento de grão precipitados de MnS e apresenta valores de indução magnética superiores a 1780 mT e, comumente, na faixa de 1850 mT. O HGO utiliza como inibidor de crescimento de grão precipitados de MnS e/ou AlN e apresenta valores de indução magnética superiores a 1880 mT, normalmente na faixa de 1920 mT.

Embora o controle da precipitação dos inibidores seja crítico para que ocorra a recristalização secundária, informações sobre a precipitação de sulfetos e nitretos na conformação a quente do aço HGO são “inexistentes” na literatura. As patentes sobre os processos de produção contemplam principalmente o processo de laminação a quente com acabamento contínuo. Como não há ainda produção via laminação de acabamento reversível, que é o processo utilizado pelo fabricante brasileiro de aço de grão orientado, a precipitação nestas condições não foi ainda discutida. Assim, o presente trabalho foi realizado buscando estudar a precipitação nas condições existentes numa laminação a quente com acabamento reversível.

CAPITULO 2

2 OBJETIVOS

São objetivos do presente trabalho:

- 1- Desenvolver metodologia que permita estudar a precipitação de sulfetos, de cobre e manganês, e de nitreto de alumínio na laminação a quente do aço 3% silício;
- 2- Estudar a precipitação em uma laminação a quente com acabamento reversível tipo Steckel;
- 3- Caracterizar a cinética de precipitação do MnS , AlN e Cu_xS no processo de deformação a quente via ensaio de compressão.

CAPITULO 3

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Aços Elétricos Siliciosos

Aços elétricos com alto teor de silício são materiais magneticamente macios com excelentes propriedades elétricas e magnéticas. A presença de silício, em geral até 6,5% em peso, adicionado como elemento de liga, estabiliza a fase ferrítica para todas as temperaturas até a fusão (Figura 3.1⁽⁷⁾), reduz a magnetostricção para quase zero, aumenta a permeabilidade e a resistividade, e diminui a perda por histerese e por correntes parasitas, além de alterar as mudanças de fases. O silício acima de certo teor permite que sejam feitos tratamentos a altas temperaturas para desenvolvimento de textura e propriedades sem que a orientação preferencial dos grãos seja perdida pela ocorrência de mudanças de fase. No entanto, com o aumento do teor de silício o material torna-se frágil e acima de 3,5% em peso fica muito difícil de ser laminado⁽⁹⁾.

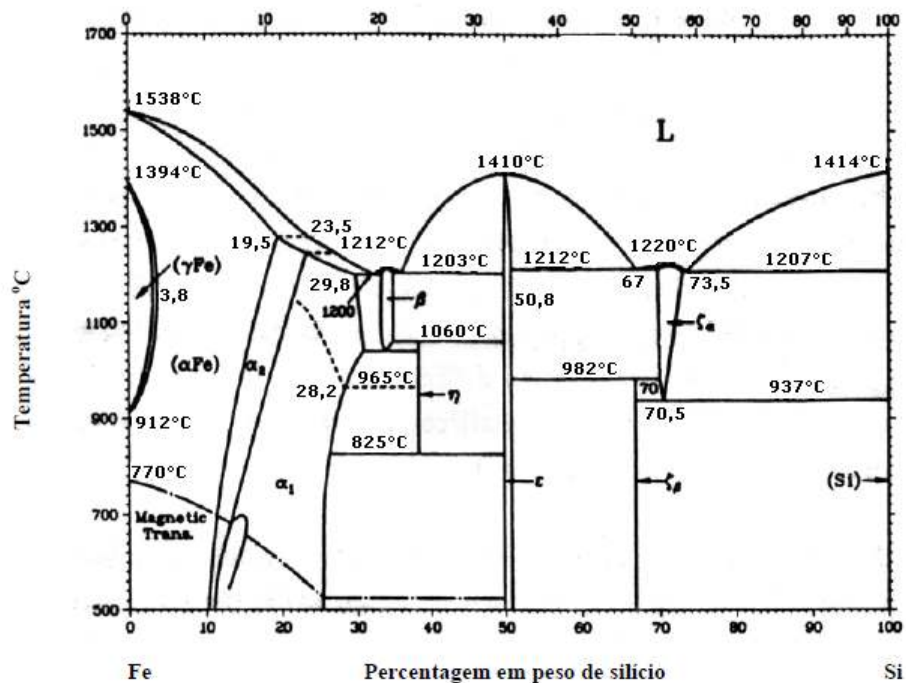


Figura 3.1 - Diagrama de fases Fe-Si contendo 0,03% de C⁽⁸⁾

3.2 - Características do Aço Silício de Grão Orientado

O aço silício de grão orientado tem uma forte orientação preferencial, com o plano (110) dos grãos paralelo ao plano de laminação da chapa e a direção [001] paralela à direção de laminação, chamada textura de Goss $\{110\}\langle 001\rangle$ ⁽⁵⁾. Este tipo de orientação é importante na fabricação de núcleos de transformadores, pois pode-se posicionar a tira de tal forma a coincidir a direção de laminação, que está alinhada com a direção [001], com a direção do fluxo magnético, obtendo-se assim excelentes resultados. Duas orientações preferenciais podem aparecer na estrutura final dos aços silício. A primeira é conhecida como cubo na face ou cubo (Figura 3.2 b), na qual planos {100} coincidem com o plano da chapa, e a segunda é a orientação cubo na aresta ou Goss (Figura 3.2 a), na qual os planos {110} coincidem com o plano da chapa e a direção $\langle 001\rangle$ é paralela à direção de laminação⁽¹⁰⁾.

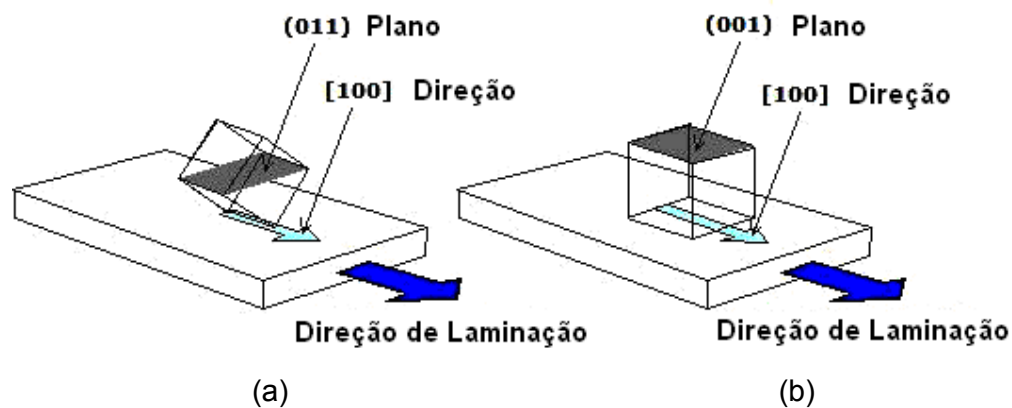


Figura 3.2 - Representação das texturas Goss (a) e Cubo (b)⁽¹⁰⁾

A redução da perda de energia com a utilização do aço silício está relacionada ao fato de que a direção de fácil magnetização $\langle 100\rangle$ está paralela à direção de magnetização da chapa. Esta é a principal vantagem da utilização deste tipo de aço na fabricação de transformadores, pois o campo magnético é aplicado somente em uma direção, sendo possível projetar o equipamento de tal maneira que o campo magnético esteja ajustado ao longo da direção de laminação⁽¹¹⁾. Quanto menor a dispersão da direção $\langle 100\rangle$ em torno da direção de laminação, menores serão as perdas nos transformadores. A Figura 3.3 mostra que, para esta direção, a saturação é alcançada com um menor campo aplicado⁽¹²⁾⁽¹³⁾.

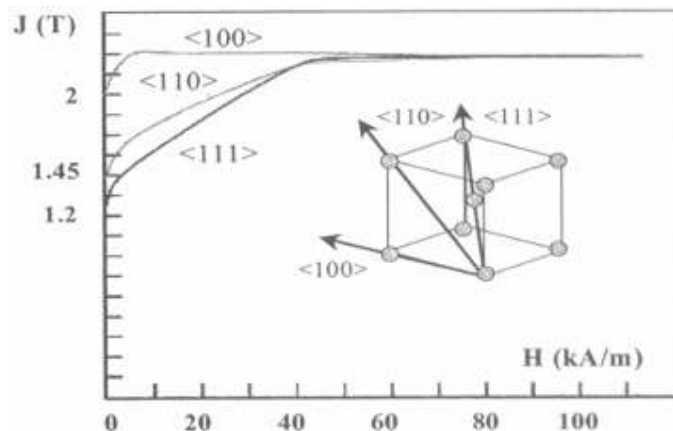


Figura 3.3 - Curva de magnetização de um cristal de Ferro-silício em diferentes direções cristalográficas⁽¹²⁾

3.3 - Rotas de Fabricação do Aço Silício de Grão Orientado

Aço silício de grão orientado convencional utiliza sulfeto de manganês (MnS) como inibidor de crescimento de grão. Este processo foi desenvolvido por volta de 1940, nos Estados Unidos, pela Armco Steel Corporation⁽⁵⁾. Este aço apresenta valor de indução magnética em torno de 1850 mT para um campo magnético de 800 A/m. O processo de fabricação requer uma temperatura de reaquecimento da placa de cerca de 1400 °C, de modo a dissolver todo MnS, e uma laminação a frio em duas etapas, com redução de 50 a 65% na segunda etapa, e um recozimento intermediário.

Em 1966 a Nippon Steel anunciou o desenvolvimento do aço silício de grão orientado de alta indução conhecido como Hi-B. Este aço apresenta valor de indução magnética superior a 1880 mT. Este método utiliza como inibidor do crescimento de grão partículas de precipitados de AlN + MnS⁽¹⁴⁾. Nas tecnologias de produção do HGO hoje utilizadas, estes inibidores podem ser provenientes de dois processos distintos: no primeiro, chamado inibidor inerente, os elementos que formam os inibidores são adicionados na aciaria. Este método exige uma temperatura de reaquecimento de placa acima de 1300 °C; no segundo, desenvolvido mais recentemente, chamado inibidor adquirido, a temperatura de reaquecimento de placa é menor, em torno de 1100 °C – 1200 °C, e os elementos que formam os inibidores são adicionados parte na aciaria e parte na etapa de recozimento e descarbonetação, na qual se utiliza

atmosfera de amônia, NH_3 , para nitretar o aço⁽¹⁵⁾. Na produção do Hi-B aplica-se apenas uma etapa de laminação a frio, com redução final de aproximadamente 85%.

Em 1973 a Kawasaki Steel desenvolveu um aço silício de grão orientado similar ao da Nippon Steel chamado RG-H. Neste processo uma pequena quantidade de Sb é adicionado ao aço como suplemento da ação de inibição do MnS ou MnSe⁽¹⁶⁾.

Em 1982⁽¹⁷⁾ a Nippon Steel introduziu outros tipos de inibidores. A Figura 3.4 mostra o gráfico de perda magnética (W/kg) versus indução magnética B_8 (T) para dois aços que utilizam tipos de inibidores diferentes. O material (a) utiliza MnS + AlN como inibidor e o material (b) além do MnS + AlN utiliza também Sn e Cu. O Sn tem como vantagem reduzir o tamanho de grão secundário, mantendo um elevado grau de orientação, reduzindo, portanto, a perda magnética. Tem como desvantagem, piorar a camada superficial, o que afeta negativamente as perdas magnéticas. O Cu tem como vantagem melhorar a camada superficial e, como desvantagem, promover o crescimento grosseiro dos grãos secundários. Quando se utilizam Sn e Cu juntos na fabricação do aço as vantagens são mantidas e as desvantagens desaparecem. Pode-se observar um aumento na diferença entre as perdas magnéticas dos dois produtos e que esta diferença fica maior com o aumento da indução, indicando que o refino dos grãos secundários é melhor para aços com elevada indução⁽¹⁴⁾.

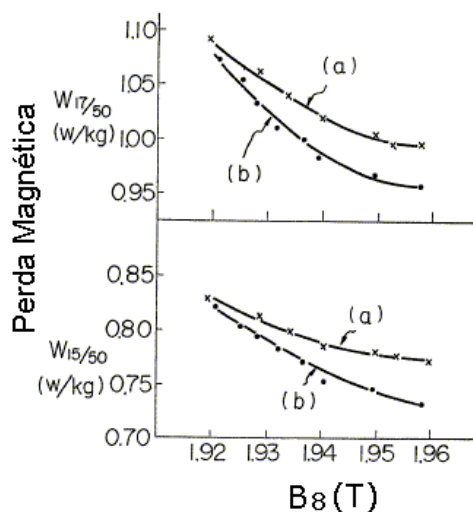


Figura 3.4 - Gráfico de perda magnética (W/kg) versus indução magnética B_8 (T) para dois produtos de aços que utilizam tipos de inibidores diferentes⁽¹⁷⁾

Na Tabela 3.1 estão listadas as três rotas de fabricação de aço silício de grão orientado com alta temperatura de reaquecimento de placa e suas respectivas características de processamento⁽¹⁶⁾.

Tabela 3.1 - Métodos de fabricação do aço silício de grão orientado.

Método Armco (CGO)	Método Nippon Steel (Hi-B)	Método Kawasaki (RG-H)
- Inibidor (Mn, S ou Se)	- Inibidor (Al, N, Mn, S, Sn)	- Inibidor (Mn, S ou Se, Sb)
-Laminação a quente, reaquecimento de placa T >1300 °C	-Laminação a quente, reaquecimento de placa T >1300 °C	-Laminação a quente, reaquecimento de placa T >1300 °C
-Recozimento de Normalização	-Recozimento em alta temperatura	-Recozimento de Normalização
-Primeira laminação a frio	-Pesada laminação a frio, redução 87%	-Primeira laminação a frio
-Recozimento intermediário		-Recozimento intermediário
-Segunda laminação a frio, redução 50%		-Segunda laminação a frio, redução 65%
-Descarbonetação	-Descarbonetação	-Descarbonetação
-Recozimento final	-Recozimento final	-Recozimento final
-Aplainamento térmico, revestimento.	-Aplainamento térmico, revestimento.	-Aplainamento térmico, revestimento.

Os aços elétricos ao silício “super orientados”, tais como Hi-B e RG-H, apresentam perda e indução magnéticas melhores do que o aço silício convencional, que utiliza apenas MnS como inibidor de crescimento de grão. Têm, porém, custo de produção mais elevado e são mais utilizados em projetos que exigem alta densidade de fluxo⁽¹⁸⁾.

A Figura 3.5 mostra o histórico de desenvolvimento da produção de aços elétricos nos últimos 100 anos. Estudos para melhorar as propriedades magnéticas destes aços ainda são possíveis uma vez que há sempre uma demanda por equipamentos mais eficientes⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾.

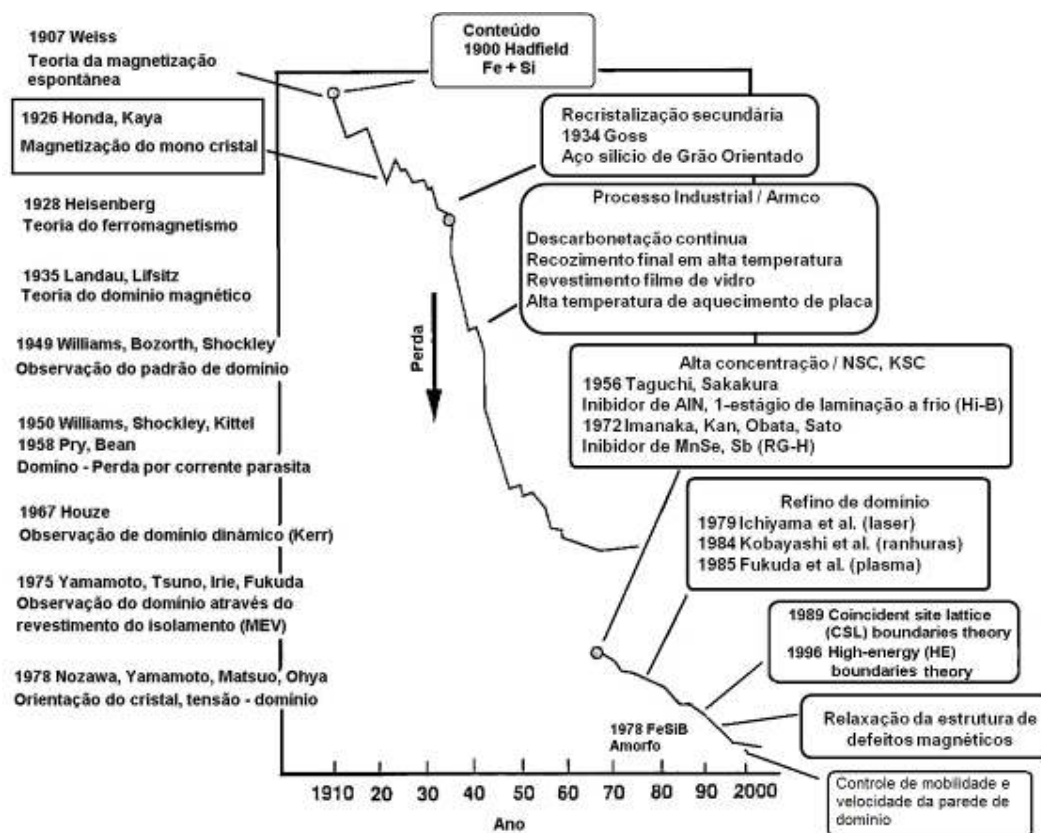


Figura 3.5 - Histórico de produção de aços elétricos⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾

3.4 - Mecanismos de Recristalização Secundária do Aço Silício GO

Vários mecanismos para o desenvolvimento da textura de Goss $\{110\}\langle 001 \rangle$ durante a recristalização secundária, foram propostos nas últimas décadas. Iniciando-se com a laminação a quente, utilizando a técnica de análise de textura ao longo da espessura da BQ, mostrou-se que grãos com orientação de Goss são formados em uma camada intermediária da chapa laminada a quente, entre o centro e a superfície. Eles então crescem através do processo de coalescimento de grãos, geralmente durante as etapas de recozimento⁽²²⁾ subsequentes.

A textura de Goss no aço silício de grão orientado é obtida no recozimento final a alta temperatura por meio de recristalização secundária. O processo de recristalização secundária se caracteriza pelo crescimento rápido de poucos grãos com orientação de Goss que consomem os demais grãos da matriz, obtendo-se no final grãos da ordem

de centímetros. Para explicar o crescimento anormal dos grãos de Goss no recozimento final duas teorias vêm sendo discutidas.

3.4.1 - Teoria do Núcleo Seletivo

A primeira assume que os grãos de Goss formam-se em colônias durante o processo de recozimento e descarbonetação e, como resultado da coalescência, os grãos de Goss desenvolvem uma vantagem de tamanho. É a teoria dos núcleos seletivos, onde grãos da matriz primária com tamanho acima do tamanho médio tendem a crescer até alcançar um tamanho crítico, proposta por Hillert⁽²³⁾. Neste tamanho crítico, a curvatura do seu contorno possui alto potencial termodinâmico para sustentar um crescimento anormal de grão⁽²⁴⁾. Esta teoria foi usada para explicar o desenvolvimento da textura no aço silício de grão orientado convencional. Entretanto, faltam evidências experimentais que a confirmem.

3.4.2 - Teoria do Crescimento Seletivo

A segunda é baseada no modelo de crescimento seletivo, devido à vantagem de mobilidade, ou menor energia de determinados contornos de grão. Esta teoria tem sido investigada recentemente e se baseia no princípio de que contornos de grão especiais de alta mobilidade, ou de baixa energia, separam os núcleos de Goss dos grãos vizinhos e são consumidos rapidamente na recristalização secundária, durante o período de incubação⁽²⁵⁾⁽³⁾. Dois modelos de crescimento seletivo foram propostos: modelo dos contornos CSL (Coincidence Site Lattice) e modelo dos contornos de alta energia. Pelo modelo dos contornos CSL, até o início da recristalização secundária a força de ancoramento exercida pelas partículas de precipitado excede a força motriz para crescimento de grão e todos os contornos são estagnados. Durante o recozimento a força de ancoramento é reduzida pela dissolução e coalescimento das partículas. Esta força depende da natureza dos contornos de grão e os contornos CSL, por terem baixa energia, sofrem menor força de ancoramento e tendem a migrar em temperaturas mais baixas que os demais. Acredita-se que os grãos com orientação de Goss que sofrem crescimento anormal sejam circundados por um alto número de contornos CSL⁽²⁵⁾, e que estes contornos CSL, de menor energia ou maior

mobilidade⁽²⁶⁾, sejam consumidos alimentando o crescimento anormal. Esta teoria tem sido usada para explicar o desenvolvimento da textura no aço silício de grão orientado de alta indução. Estudo realizado por Alcântara e Cunha⁽¹⁾ sugere que também no aço de grão orientado convencional os contornos tipo CSL têm um papel importante no processo de seleção dos grãos de Goss.

3.5 - Influência dos Inibidores na Recristalização Secundária

Existem três modos de interação entre contorno de grão e inclusões presentes no material. No primeiro, o contorno de grão é bloqueado por inclusões; no segundo, as inclusões seriam arrastadas pelo movimento do contorno de grão e no terceiro, o contorno ficaria ao redor da inclusão ou envolveria a inclusão. O modo de interação atuante depende da quantidade, dispersão e natureza das inclusões, das desorientações do contorno de grão e do valor do potencial termodinâmico responsável para migração⁽²⁷⁾.

Dispersão de partículas exerce uma força ou pressão de ancoramento sobre contornos de grão de alto e baixo ângulo e com isso podem ter um profundo efeito sobre os processos de recuperação, recristalização e crescimento de grãos. Este efeito é conhecido como ancoramento de Zener e foi descrito por Smith (1948). A magnitude desta interação depende da forma, tamanho, espaçamento e fração volumétrica das partículas⁽²⁸⁾.

Quando o contorno de grão migra para dentro de um campo de fração volumétrica F_v de partículas esféricas distribuídas aleatoriamente de raio r e cuja energia interfacial γ_s não é alterada pela passagem deste contorno de grão, gera uma força motriz por unidade de volume também conhecida como força de ancoramento, dada pela Eq. (3.1):

$$P_z = \frac{3F_v\gamma_s}{2r} \quad (3.1)$$

A Eq. (3.1) sugere que finos precipitados e grande fração volumétrica são mais efetivos para o ancoramento de contorno de grão e subgrão. A força motriz para a

recristalização é três ordens de grandeza maior que a força de ancoramento de Zener. Consequentemente um fração volumétrica pequena de precipitados médios e/ou grandes nos contornos de grão pode não ter efeito termodinâmico significativo na recristalização. No entanto, uma fração volumétrica grande de precipitados pequenos terá efeito sobre a mobilidade dos contornos de grão ou subgrão.

3.6 - Efeito dos Precipitados na Produção do Aço Silício GO

Para o desenvolvimento da textura Goss são necessários dois requisitos essenciais. Primeiramente, partículas pequenas e dispersas que funcionam como inibidores do crescimento de grãos primários. Segundo, uma estrutura primária totalmente recristalizada contendo uma fração de grãos com a componente de textura Goss⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾⁽³¹⁾. Estes dois requisitos são afetados pelo reaquecimento da placa e laminação a quente. O primeiro dos dois requisitos é o objetivo de estudo deste trabalho e será considerado neste item.

As placas de aço silício são reaquecidas a altas temperaturas antes do desbaste e da laminação de acabamento. Neste reaquecimento ocorre a dissolução dos inibidores que precipitarão como partículas de segunda fase nas etapas de laminação a quente e recozimento da tira laminada a quente. O tamanho destas partículas é apenas ligeiramente modificado nos tratamentos térmicos subsequentes. Estes inibidores retardam o crescimento de grão normal na estrutura primária⁽³²⁾⁽¹⁸⁾.

Na produção de aço silício de grão orientado convencional utiliza-se apenas precipitados de MnS como inibidores do crescimento de grão. Em uma laminação a quente com acabamento reversível (tipo Steckel), acredita-se que a precipitação ocorra principalmente durante a laminação de acabamento, como ocorre na laminação com acabamento contínuo. Sabe-se também que é necessário controlar a temperatura máxima de acabamento para evitar a formação de partículas grosseiras e precipitadas em contornos de grão⁽¹⁸⁾, o que impõe um limite para temperatura final de acabamento.

Na tecnologia de fabricação do aço silício super-orientado (Hi-B) é utilizada uma dispersão de partículas de MnS + AlN com a função de inibir o crescimento normal de

grão. A dispersão de MnS é obtida na laminação a quente, como ocorre no aço de grão orientado regular. No processo desenvolvido pela Nippon Steel a dispersão do AlN é obtida principalmente na etapa de recozimento da tira laminada a quente. A tira é aquecida a uma temperatura elevada, resfriada até uma temperatura intermediária e temperada. A concentração de carbono deve estar em níveis suficientes para desenvolver uma estrutura parcialmente austenítica⁽³³⁾, pois a dissolução de AlN é aumentada nesta fase⁽³⁴⁾. Pode ocorrer também alguma dissolução de MnS. O efeito do balanço das fases α e γ na solubilidade de MnS ainda não foi determinado⁽⁵⁾.

O ponto crucial para a produção de aço silício de grão orientado utilizando o AlN como inibidor é assegurar que o mesmo seja precipitado finamente nos processos de laminação a quente e recozimento da bobina laminada a quente. A Figura 3.6 mostra uma ampliação da região $\alpha - \gamma$ do diagrama ferro – silício. Observa-se que existe região onde coexistem as fases austenita e ferrita; para 3% Si o máximo de fase γ ocorre em torno de 1150 °C⁽³⁵⁾.

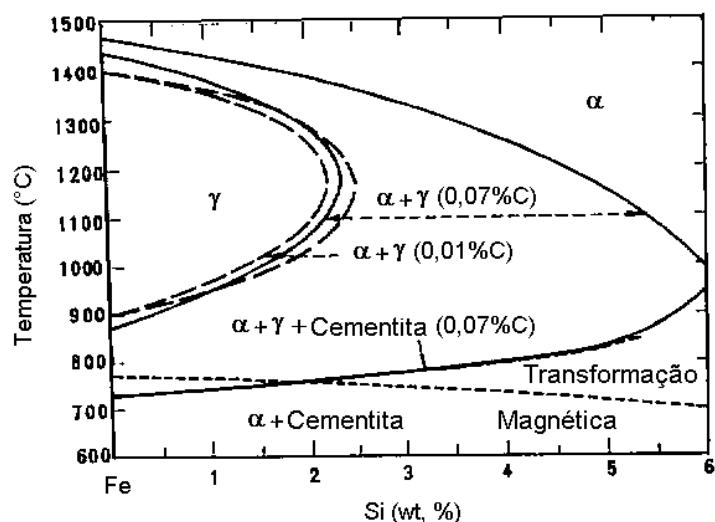


Figura 3.6 - Efeito do carbono na fase $\alpha - \gamma$ do diagrama ferro – silício⁽³⁵⁾

A fração de austenita a 1150 °C pode ser calculada por meio das Eq. (3.2) e (3.3)⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾. A presença de austenita na laminação a quente é importante para dissolver o N e reduzir o teor de N na ferrita, reduzindo ou prevenindo a precipitação de AlN.

$$\gamma_{1150^{\circ}\text{C}} = 694(\%C) - 23(\%Si) + 64,8 \quad (3.2)$$

$$Y_{1150^{\circ}\text{C}} = 64,8-23(\% \text{Si})+5,06(\% \text{Cr}+\% \text{Ni}+\% \text{Cu})+694(\% \text{C})+347(\% \text{N}) \quad (3.3)$$

A Figura 3.7 mostra a relação entre a porcentagem em volume de austenita e os teores de Carbono e Silício a 1150 °C no sistema Fe-Si. Para a produção de aço silício de grão orientado utilizando o AlN como inibidor, o teor de Carbono necessário está entre 0,07 e 0,08% para um teor de silício de 3,25%, enquanto um teor de austenita entre 40 e 50% é requerido⁽¹⁶⁾.

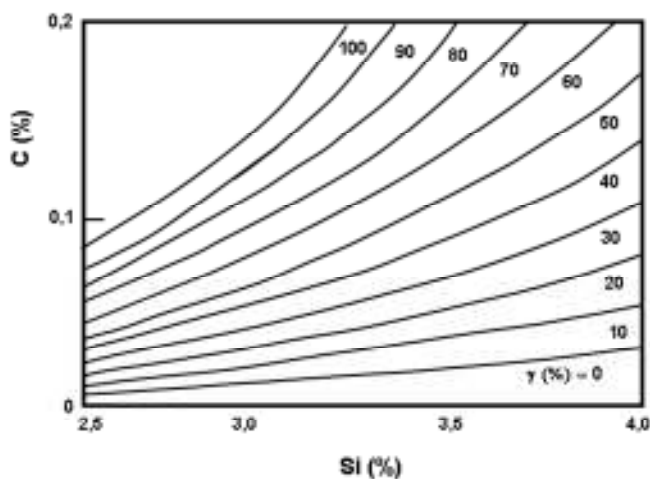


Figura 3.7 - Efeito dos teores de carbono e silício na quantidade de austenita a 1150 °C⁽¹⁶⁾

Hoje em dia, o estudo de aços elétricos mostra que as partículas de MnS e AlN desempenham um papel importante na fabricação desses aços como inibidores do crescimento de grão. Isso é necessário para fornecer o potencial termodinâmico para a recristalização secundária com textura (110)[001]. A cinética de crescimento dos grãos secundários é influenciada pela distribuição de partículas de MnS e AlN presentes antes do início da recristalização secundária. A força de retardamento exercida por estas partículas na migração do contorno de grão durante a recristalização primária segue o critério de Zener⁽¹⁸⁾. Para uma dada fração volumétrica, pequenas partículas têm maior efeito de inibição no crescimento dos grãos do que as partículas maiores, isto é, atuam efetivamente na inibição do crescimento de grão, se estão finamente dispersas na matriz.

O tamanho ideal das partículas de AlN e MnS é menor do que 100 nm⁽³⁸⁾. Partículas muito finas, menores do que 100 nm dificultam o movimento dos contornos de grão, pois aumentam a força de ancoramento, reduzindo a força motriz para crescimento secundário dos grãos. Partículas grossas, maiores que 100 nm não funcionam como inibidores de crescimento de grão. Além disto, a quantidade e distribuição das partículas no aço devem ser adequadas. O tipo de distribuição é determinado nos estágios de laminação a quente e recozimento da bobina laminada a quente (BQ). A Figura 3.8 mostra a relação entre a temperatura de recozimento da BQ e a indução magnética B_{10} ⁽¹⁴⁾. Segundo Tagushi *et al*⁽³⁹⁾, a recristalização secundária começa próximo à superfície da chapa e os grãos secundários crescem consumindo a matriz primária inibida pelo AlN+MnS.

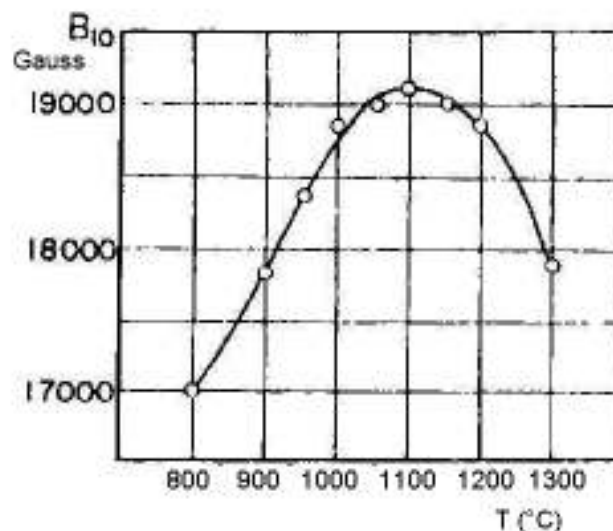


Figura 3.8 - Relação entre a temperatura de recozimento e a indução magnética B_{10} ⁽¹⁴⁾

Estudos demonstraram⁽²⁹⁾ que a taxa de resfriamento após a laminação de acabamento ou após o recozimento da tira laminada a quente do aço com inibidores de crescimento de grão, tais como, MnS e AlN, deve ser alta o bastante para produzir uma segunda fase dura, tal como martensita, a partir da austenita que ainda não se transformou em ferrita durante o resfriamento. A fração de segunda fase dura contribui na formação da textura primária.

A utilização em conjunto de precipitados de MnS e AlN tem mostrado que partículas

de MnS funcionam como pontos de nucleação para a precipitação de AlN⁽²⁾. O que leva a entender que a precipitação do MnS tem que ocorrer antes da precipitação do AlN⁽¹⁸⁾. Para produzir partículas finas e dispersas de MnS, a laminação a quente deve terminar antes do coalescimento. Para isso a laminação de acabamento deve ocorrer em alta temperatura e o bobinamento deve ocorrer em baixa temperatura⁽⁴⁰⁾.

A precipitação do AlN sobre as partículas de MnS, que pode ocorrer durante a laminação de acabamento, dificulta a re-dissolução do N no recozimento inicial da tira laminada a quente e prejudica a formação de uma dispersão de partículas com forte poder inibidor do crescimento de grão.

No processo de laminação a quente do aço silício, a temperatura final de acabamento, antes do resfriamento acelerado até a temperatura de bobinamento, é superior à temperatura de precipitação do AlN. Para obtenção de um precipitado disperso de AlN é feito o recozimento da tira laminada a quente em temperatura suficientemente alta para solubilizar o N, seguido de resfriamento rápido. Desta forma é possível obter dispersão de partículas finas de MnS e AlN.

A produção de aço silício super-orientado via laminação a quente com acabamento reversível, tipo Steckel, não está descrita na literatura. As informações disponíveis sugerem que o controle de temperatura de acabamento para produzir uma dispersão de partículas de MnS e CuS adequada, considerando as composições químicas convencionais, não impedirá a precipitação do AlN na laminação a quente. Tal processo requer ainda uma solução tecnológica.

3.7 - Produto de Solubilidade de MnS, Cu₂S e AlN em Aços Elétricos

Para selecionar corretamente as condições de tratamento térmico e de ensaio de deformação do aço é necessário se ter o conhecimento de certos parâmetros tais como as condições de concentração para a precipitação da partícula inibidora (nitreto ou sulfeto). Essas condições são determinadas pela reação da Eq. (3.4):



onde:

M = metal em solução sólida

X = não metal em solução sólida

MX = composto que constitui a fase precipitada

Para a precipitação de sulfeto de manganês, sulfeto de cobre e nitreto de alumínio em aços, a lei de ação das massas indica que a relação entre as concentrações de Mn e S, de Al e N e de Cu e S em equilíbrio podem ser descritas pelas respectivas Eq.(3.5), (3.6) e (3.7):

$$[\text{Mn}] [\text{S}] = L_{\text{MnS}} \quad (3.5)$$

$$[\text{Al}] [\text{N}] = L_{\text{AlN}} \quad (3.6)$$

$$[2x\text{Cu}][\text{S}] = L_{\text{Cu}_2\text{S}} \quad (3.7)$$

onde os fatores entre colchetes são as concentrações expressas em porcentagem em peso, e L_{MnS} , L_{AlN} e $L_{\text{Cu}_2\text{S}}$ são quantidades que dependem da temperatura, chamadas de produto de solubilidade.

Normalmente, os produtos de solubilidade podem ser escritos das seguintes formas:

$$\log(L_{\text{MnS}}) = -\frac{A}{T} + B \quad (3.8)$$

$$\log(L_{\text{AlN}}) = -\frac{A}{T} + B \quad (3.9)$$

$$\log(L_{\text{Cu}_2\text{S}}) = -\frac{A}{T} + B \quad (3.10)$$

Sendo, T a temperatura absoluta, e A e B constantes correspondentes à entalpia e à entropia de formação dos compostos.

Muitos autores⁽⁵⁾⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾ pesquisaram os valores das constantes A e B para os aços elétricos, sobretudo para o MnS. As discrepâncias entre esses valores podem ser atribuídas aos diferentes aços elétricos utilizados, assim como os diferentes métodos experimentais empregados na determinação desses produtos de solubilidade⁽¹⁸⁾.

Ainslie e Seybolt⁽⁵⁾ analisaram a reação do aço elétrico contendo 3,3% Si e 0,13%Mn com uma atmosfera de H₂-H₂S. Após a reação alcançar o equilíbrio eles determinaram a concentração de enxofre medindo a radioatividade. O produto de solubilidade do MnS pode ser descrito pela Eq. (3.11).

$$\log(L_{\text{MnS}}) = -\frac{5560}{T} + 0,72 \quad (3.11)$$

Fiedler⁽⁴¹⁾ investigou o produto de solubilidade do MnS no aço elétrico com 3,1%Si e 0,01-0,02%Mn para estudar a temperatura de formação e desaparecimento dos precipitados de sulfeto. As amostras sofreram uma série de recozimentos à temperatura constante, atmosfera de argônio e resfriadas bruscamente. O resultado pode ser descrito pela Eq. (3.12).

$$\log(L_{\text{MnS}}) = -\frac{14000}{T} + 6,30 \quad (3.12)$$

Iwayama e Haratani⁽⁴²⁾ investigaram o comportamento da dissolução do precipitado de MnS no aço elétrico contendo 3%Si, 0,08%Mn e 0,025%S. As amostras foram recozidas em várias temperaturas por uma hora e meia e em seguida temperadas em água. O produto de solubilidade obtido pode ser expresso pela Eq. (3.13).

$$\log(L_{\text{MnS}}) = -\frac{14855}{T} + 6,82 \quad (3.13)$$

Wriedt⁽⁴³⁾ analisou o produto de solubilidade do MnS em aço 3%Si através do microscópio eletrônico de transmissão e varredura, e análise química. As amostras foram aquecidas acima da temperatura de solubilização do MnS e em seguida sofreram recozimentos curtos em diferentes temperaturas. O produto de solubilidade

pode ser representado pela Eq. (3.14), aplicável a aços com 0,1%Mn e válida para temperaturas entre 1000 °C e 1400 °C.

$$\log(L_{\text{MnS}}) = -\frac{10590}{T} + 4,092 \quad (3.14)$$

Petrova et al⁽⁴⁴⁾ investigaram o produto de solubilidade do MnS para uma larga faixa de concentração de manganês e enxofre. Os resultados experimentais mostraram que os valores calculados de L_{MnS} permaneciam quase constantes com a variação da proporção de [Mn] e [S] a temperatura constante. O produto de solubilidade descrito por Petrova pode ser expresso pela Eq. (3.15).

$$\log(L_{\text{MnS}}) = -\frac{9800}{T} + 3,74 \quad (3.15)$$

A Figura 3.9 mostra a variação dos produtos de solubilidade do MnS em função do inverso da temperatura para os diferentes autores mencionados acima.

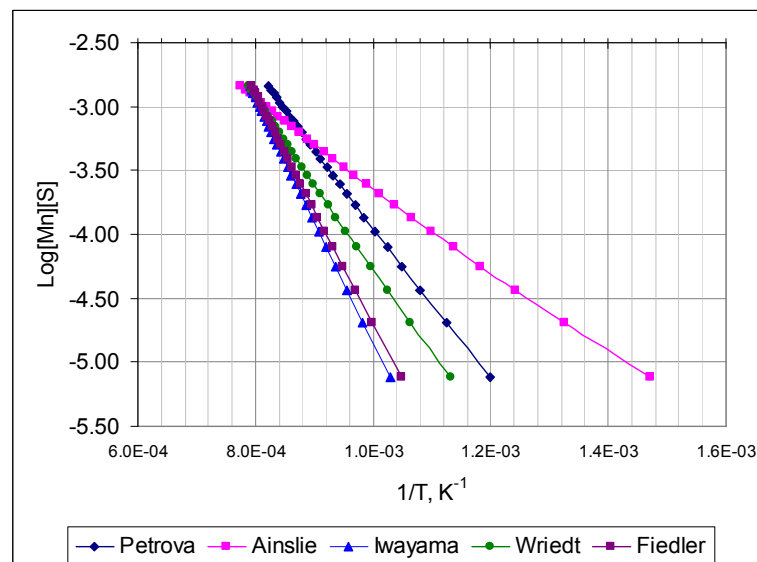


Figura 3.9 - Variação de L_{MnS} em função do inverso da temperatura em aços elétricos

Outros autores⁽¹⁶⁾⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾ demonstraram que o produto de solubilidade do AlN no aço silício de grão orientado, na fase ferrita e na fase austenita, pode ser expresso pelas Eq. (3.16)⁽¹⁶⁾⁽⁴⁵⁾ e Eq. (3.17)⁽⁴⁶⁾, respectivamente.

$$\text{Austenita} \Rightarrow \log(L_{AIN}) = -\frac{7400}{T} + 1,95 \quad (3.16)$$

$$\text{Ferrita} \Rightarrow \log(L_{AIN}) = -\frac{8296}{T} + 1,69 \quad (3.17)$$

A Figura 3.10 mostra que a solubilidade do AlN é maior na fase austenita do que na fase ferrita⁽⁴²⁾. Michel e Jonas⁽⁴⁷⁾ mostraram ainda que, durante ensaio de torção a quente no aço Fe-Al-N, a cinética de uma precipitação dinâmica (precipitação ocorrendo durante a deformação) pode ser aumentada em uma ordem de grandeza em relação à precipitação estática. Assim, a presença de austenita na temperatura de acabamento pode diminuir o teor de N na ferrita e, conseqüentemente, a temperatura de precipitação, permitindo reduzir ou prevenir a precipitação do AlN antes do bobinamento, cuja temperatura deve ser baixa o suficiente para que não precipite e cresça o AlN. A precipitação de Si₃N₄ é possível no bobinamento.

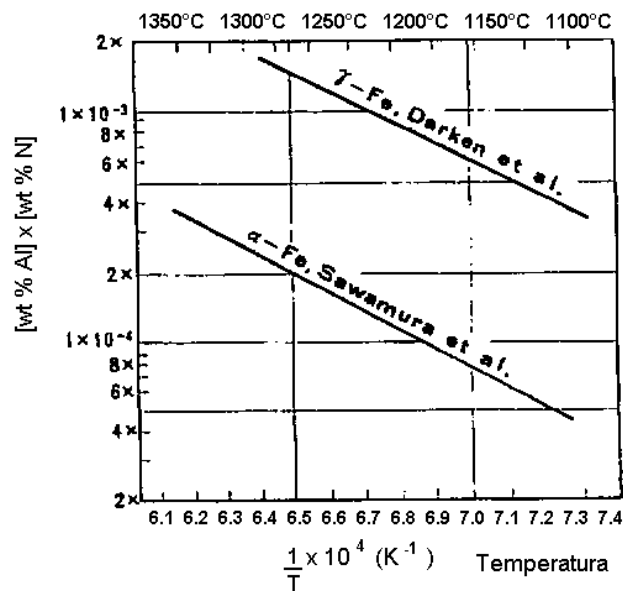


Figura 3.10 - Produto de solubilidade do AlN⁽⁴²⁾

No recozimento da tira laminada a quente ocorre a dissolução do Si₃N₄ e precipitação do AlN. É essencial, para dissolver o AlN na temperatura de encharque e então precipitar o máximo possível de partículas finas de AlN no resfriamento, uma fração do volume de fase austenita no recozimento da BQ⁽¹⁶⁾.

Existem poucas referências a respeito da solubilidade de sulfeto de cobre em aço. Shimazu⁽⁴⁸⁾ estudou a solubilidade do sulfeto de cobre em aço silício com a composição 0,05%C–2,9%Si–0,08%Mn–0,03%S–(0,01_0,044%)Cu e expressou o produto de solubilidade através da Eq. (3.18).

$$\log(L_{\text{Cu}_2\text{S}}) = -\frac{44971}{T} + 26,31 \quad (3.18)$$

3.8 - Curvas Precipitação - Tempo - Temperatura (PTT)

Wei Ping Sun⁽¹⁸⁾ estudou a precipitação de MnS em aço silício monofásico (ferrítico). A Figura 3.11 mostra que a curva de precipitação – tempo – temperatura (PTT) para a precipitação de MnS tem a clássica forma do tipo C, e que o início de precipitação de MnS para o aço com 0,085%Mn-0,028%S, é em torno de 9 s, temperatura de 1000 °C; de 12 s, temperatura de 950 °C, para o aço com 0,070%Mn-0,021%S; e de 14 s, temperatura de 950 °C, para o aço com 0,125%Mn-0,015%S.

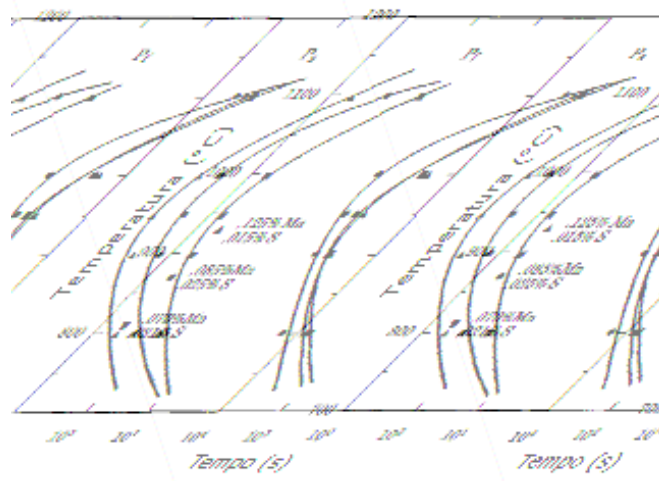


Figura 3.11 - Curvas PTT para a precipitação de MnS⁽¹⁸⁾

Iwayama e Haratami⁽⁴²⁾ estudaram a precipitação de AlN e MnS em um aço elétrico 3% silício de alta permeabilidade. A Figura 3.12 mostra as curvas PTT para uma amostra com 0,027%Al, 0,0074%N₂, 0,093%Mn e 0,018%S. Observa-se que a temperatura e o tempo requeridos (menor tempo) para o início da precipitação de AlN

e MnS são de 1150 °C (em torno de 14 s) e 1180 °C (em torno de 14 s), respectivamente. Para o caso da curva de precipitação com resfriamento contínuo (2 °C/s) a partir de um aquecimento de placa de 1300 °C, a precipitação de AlN e MnS tem início a 1160 °C e 1200 °C, respectivamente.

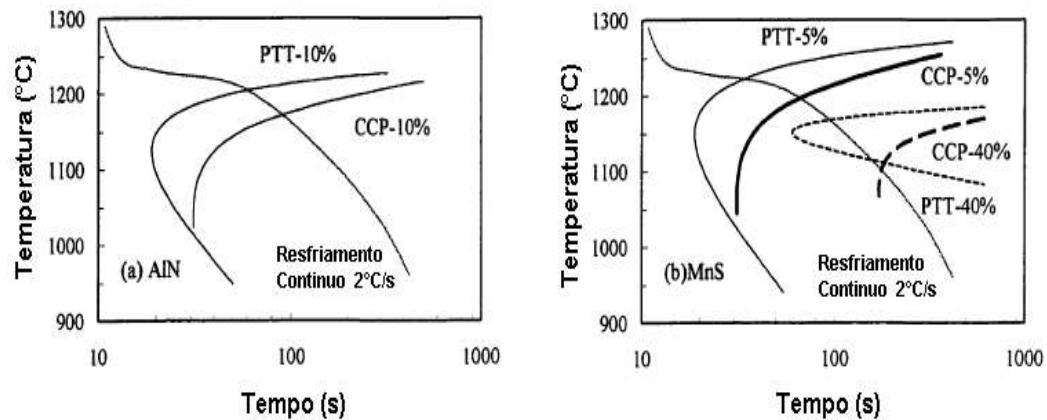


Figura 3.12 - Curva de precipitação - tempo - temperatura e precipitação com resfriamento contínuo para AlN (a) e MnS (b) em 3% Si-Fe⁽⁴²⁾

Oh⁽³⁵⁾ estudou a precipitação de AlN em aço elétrico 3% silício ferrítico - austenítico por fluência, composição 0,038%C, 0,010%Al_{sol} e 0,0095%N₂. A Figura 3.13 mostra as curvas PTT para o aço em estudo. Observa-se que as curvas de precipitação do AlN apresentaram a clássica forma em C, com o nariz localizado no tempo de 95 s a 1000 °C.

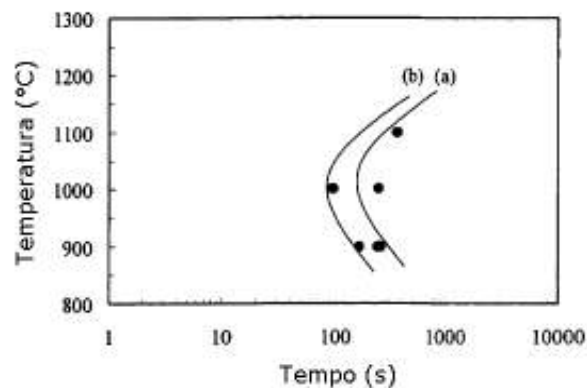


Figura 3.13 - Curvas PTT para o aço elétrico 3% silício ferrítico - austenítico por fluência com taxas de deformação de: $3,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (a) e $1,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (b)⁽³⁵⁾

Garbarz⁽⁵⁰⁾ estudou a dissolução e a precipitação de finos sulfetos em aço baixo carbono (0,14%C, 0,6%Mn, 0,22%Cu, 0,037%S), simulando o lingotamento contínuo de tiras, observou que todos os precipitados de MnS analisados estavam combinados com o cobre. Para cada tipo de sulfeto foi estabelecido que a temperatura de dissolução do MnS fosse de 1300 °C, do (Mn,Cu)S em torno de 1100 °C a 1150 °C e do CuS/Cu₂S de 950 °C, conforme pode ser observado na Figura 3.14.

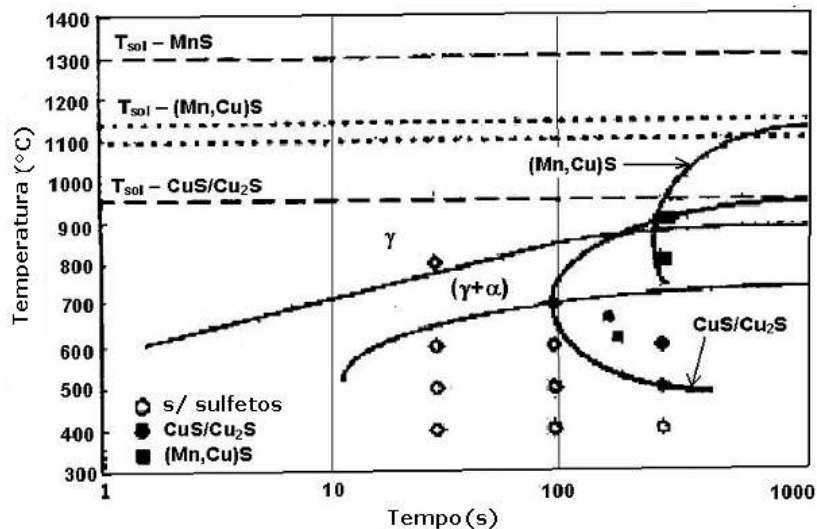


Figura 3.14 - Diagrama precipitação - tempo - temperatura para sulfetos⁽⁵⁰⁾

3.9 - Morfologia dos Precipitados

3.9.1 - Precipitado de Sulfeto de Manganês

Diversos autores⁽³⁹⁾⁽⁴⁹⁾ mostraram que os precipitados de MnS podem ser classificados em três tipos, baseados na observação de que a concentração de enxofre no aço aumenta com a diminuição da concentração de oxigênio em equilíbrio.

Tipo I é globular com uma larga faixa de tamanho, encontrado combinado com oxigênio e com uma distribuição aparentemente aleatória. Este tipo é mais comum em aços onde o conteúdo de oxigênio é alto e a solubilidade do enxofre é baixa, resultando em precipitação de sulfetos em alta temperatura.

Tipo II aparece entre uma estrutura dendrítica e distribuída como precipitados finos. Este tipo é mais comum em aços onde o conteúdo de oxigênio é baixo e a solubilidade do enxofre é alta, resultando na precipitação de sulfetos no final da solidificação do lingote.

Tipo III não é muito diferente do tipo I, ou seja, globular com uma larga faixa de tamanho. Entretanto, o tipo III sempre forma inclusões monofásicas enquanto o tipo I geralmente apresenta-se na forma de inclusões multifásicas⁽⁵¹⁾. Este tipo é mais comum em aços com baixo teor de oxigênio, alto teor de alumínio, carbono e silício, e baixa solubilidade do enxofre. Estes sulfetos precipitam antes do tipo II e em temperaturas elevadas.

3.9.2 - Precipitado de Nitreto de Alumínio

Pode-se encontrar diferentes distribuições e morfologias dos precipitados de AlN, dependendo do tratamento térmico e das condições de processamento. Os níveis de alumínio e nitrogênio no aço têm também uma função importante na morfologia dos precipitados de AlN⁽⁵²⁾.

Segundo Sakai, Shiozaki e Takashina⁽³⁸⁾ as formas dos precipitados de AlN, durante o processo de fabricação do Hi-B, podem ser classificados de três tipos.

Tipo A: são finos precipitados de partículas aciculares observados na bobina laminada a quente (BQ). Dissolvem durante o recozimento da BQ e re-precipitam durante a decarbonetação. Este tipo precipita somente na fase α em torno de 500 °C a 700 °C.

Tipo B: são finos precipitados de partículas chatas e grossas de forma irregular. Raramente são observados na BQ e surgem após o recozimento da BQ com diâmetro em torno de 20 a 50 nm. Este tipo precipita durante a transição de fase $\alpha - \gamma$ que ocorre no resfriamento do recozimento da BQ.

Tipo C: são aglomerados de precipitados de partículas chatas e grossas. Observados na BQ, raramente mudam de tamanho e quantidade durante o recozimento da BQ e

na descarbonetação. Este tipo precipita após o desbaste e é aglomerado, ficando com diâmetro em torno de 200 a 300 nm.

3.9.3 - Precipitado de Sulfeto de Cobre

Segundo Liu, Kuwabara e Iwata⁽⁵³⁾, que estudaram a precipitação de sulfeto de cobre em aço baixo carbono, o enxofre e o cobre combinam-se formando quatro tipos diferentes de sulfetos de cobre:

- Cu_xS combinado com inclusão de óxido de silício, estrutura hexagonal;
- Cu_xS na forma de bastonetes, estrutura cúbica;
- Cu_xS na forma de concha: nucleia na ferrita durante a transformação γ - α refinando a microestrutura.
- Cu_xS na forma de nano partículas: aumenta a resistência do aço.

3.10 - Força Motriz para Solidificação

Para se conhecer o comportamento da nucleação dos precipitados, é conveniente fazer uma introdução sobre a termodinâmica dos sólidos. O início da solidificação ocorre com a formação de embriões instáveis que podem crescer e formar núcleos ou dissolverem na matriz. Para que haja formação destes núcleos, é preciso que a energia livre de Gibbs (ΔG) seja ≤ 0 . Por outro lado, a formação de um núcleo envolve duas energias. A primeira é uma energia de volume (ΔG_{VOL}), resultante da transformação do líquido em sólido e que é liberada pelo sistema, atuando como força motriz da solidificação. A segunda é uma energia de superfície (ΔG_{SUP}), pois o surgimento do núcleo implica na criação de uma interface entre sólido e líquido, que exige consumo de energia pelo sistema e atua como barreira à solidificação. Uma vez que a nucleação se inicia com certo super-resfriamento, ΔG_{VOL} é sempre negativo, sendo a força motriz do processo de solidificação. Assumindo-se que o núcleo inicial seja esférico, tal variação de volume é proporcional ao cubo do raio da esfera ($\Delta G_{\text{VOL}} \sim r^3$). Por outro lado, a criação de uma interface sólido-líquido exige consumo de

energia fazendo com que o ΔG_{SUP} seja positivo e proporcional à superfície da esfera, isto é, proporcional ao quadrado do raio ($\Delta G_{\text{SUP}} \sim r^2$). Sendo assim:

$$\Delta G_T = -V_S \Delta G_V + A_{\text{SL}} \gamma_{\text{SL}} \quad (3.19)$$

Onde:

V_S = volume da esfera sólida

ΔG_V = energia livre por unidade de volume do sólido

A_{SL} = área de interface sólido/líquido

γ_{SL} = energia livre da interface sólido/líquido;

Logo:

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma_{\text{SL}} \quad (3.20)$$

A determinação da precipitação em solução sólida segue o mesmo raciocínio descrito nesta seção.

3.10.1 - Nucleação Homogênea

A Figura 3.15 mostra o gráfico da variação de energia livre associada à nucleação homogênea, considerando precipitados esféricos de raio r . Partículas com raio $r < r^*$ são conhecidas como embriões instáveis e podem ser dissolvidas devido ao aumento da energia livre associada ao seu crescimento. Por outro lado, partículas que atingem raio $r > r^*$, são conhecidas como núcleos e tendem a crescer devido a diminuição da energia livre do sistema. O raio r^* define o tamanho de núcleo crítico⁽⁵⁴⁾.

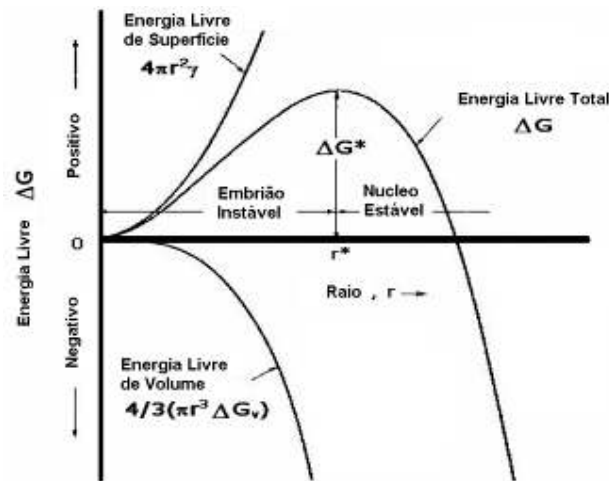


Figura 3.15 - Mudança de energia livre associada à nucleação homogênea de uma esfera de raio r ⁽⁵⁴⁾

A energia de ativação (ΔG^*) e o raio do embrião crítico (r^*) podem ser derivados da Eq. (20), e expressos pelas Eq. (3.21) e Eq. (3.22), respectivamente:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad (3.21)$$

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V} \quad (3.22)$$

3.10.2 - Nucleação Heterogênea

A nucleação de uma segunda fase pode ser tanto de forma homogênea como heterogênea. Na nucleação homogênea ocorre a formação aleatória dos embriões dentro da matriz, enquanto na nucleação heterogênea os embriões crescem em sítios preferenciais, tais como: deslocamentos, lacunas, contornos de grão, falhas de empilhamento, precipitados e inclusões. Essa preferência por sítios diminui a barreira de nucleação, diminuindo a energia de superfície durante a nucleação da fase secundária, sendo então requerida uma menor energia de ativação para a nucleação heterogênea, como pode ser observado na Figura 3.16.

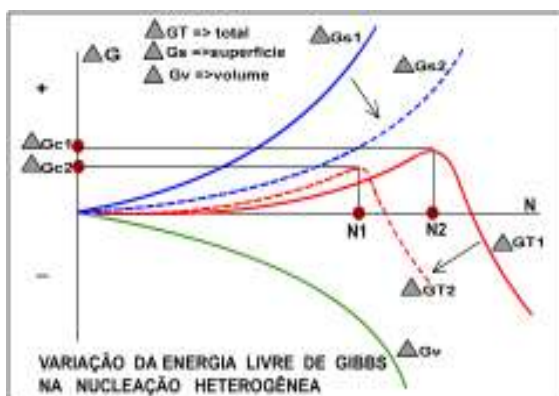


Figura 3.16 - Comparação entre as energias envolvidas na nucleação homogênea e heterogênea

3.11 - Sítios de Nucleação para Precipitação

As precipitações de sulfetos, carbonetos e nitretos ocorrem a partir de soluções sólidas supersaturadas. Os núcleos se formam preferencialmente nos defeitos da rede cristalina. A razão é que o desarranjo atômico (δ) provocado pelos precipitados no metal base será melhor acomodado se a nucleação destes precipitados ocorrer em regiões de alta energia, tais como, deslocações, contornos de grão e falhas de empilhamento

3.11.1 - Nucleação em Deslocações e Subestruturas

Sabe-se que deslocações e subestruturas são importantes sítios para a nucleação de partículas de segunda fase (precipitados), principalmente quando o material está sob deformação.

Existem dois modelos de mecanismos de precipitação que lidam com este tipo de nucleação: precipitação controlada pela escalada de deslocações em aresta e precipitação controlada por deslocações em movimento.

O modelo de precipitação controlada pela escalada de deslocações em aresta foi inicialmente proposto por Silcock e Tunstall em 1964 e revisado por Nes em 1974⁽⁵⁵⁾. Este modelo baseia-se no crescimento significativo de volume envolvido na

precipitação. Conseqüentemente, supõe-se que haja um fluxo de lacunas para as regiões de nucleação para reduzir a tensão interna local. Assim sendo, a nucleação e crescimento dos precipitados são controlados pela quantidade de lacunas provenientes da escalada de deslocações.

Esse modelo foi criticado por Kesternich⁽⁵⁶⁾, o qual concluiu que o modelo negligencia a difusão a longas distâncias. Segundo ele, há lacunas suficientes para a relaxação de volume necessária para a precipitação. Portanto, elas não podem ser o fator limitante para controlar a precipitação.

O modelo de precipitação controlada por deslocações em movimento foi desenvolvido por Kesternich⁽⁵⁶⁾. Esse modelo propõe a interface como a principal barreira que previne o crescimento dos núcleos. Essa barreira seria tão eficiente que praticamente não haverá crescimento até que se torne operante outro mecanismo que auxiliará o processo, ou diminuindo a energia interfacial ou aumentando a força motriz para o crescimento. A movimentação das deslocações iniciaria um mecanismo no qual átomos de soluto seriam varridos aumentando a concentração local dos mesmos. Isso levaria a um acréscimo na força motriz para a precipitação. Outro mecanismo seria iniciado por atmosferas de Cottrell de deslocações interagindo entre si. Elas causariam uma supersaturação local. Uma vez que a supersaturação comanda o crescimento controlado pela interface, isso forneceria condições para um crescimento rápido por um breve período de tempo.

3.11.2 - Nucleação em contorno de Grão

A precipitação nos contornos de grão é bem comum e ocorre tanto em metais deformados como não deformados. A probabilidade de ocorrer precipitação em contornos de grão depende de muitos parâmetros, tais como:

a) orientação relativa entre dois grãos com particular consideração para o desarranjo atômico no contorno;

b) defeitos no contorno de grão, tais como degraus e deslocações extrínsecas em contorno de grão, introduzidas pela interação entre deslocações e contornos durante a deformação;

c) a segregação do soluto no contorno de grão.

Nos planos do contorno, em deslocações extrínsecas, pode haver nucleação de precipitados e crescimento no contorno de grão. Sabe-se que defeitos extrínsecos servem como sítios de nucleação quando o plano do contorno é levado para longe do plano de orientação de hábito de crescimento do precipitado. Então, espera-se que defeitos extrínsecos sejam sítios preferenciais para fácil nucleação do precipitado em contorno de grão pelo aumento da mobilidade do soluto da matriz para o contorno via "pipe diffusion" e redução da energia de deformação durante a precipitação. Pode-se concluir que essas deslocações estavam presentes no contorno antes da nucleação e que servem como sítios preferenciais para nucleação⁽⁵⁷⁾.

3.11.3 - Nucleação em Falha de Empilhamento

Com auxílio das lacunas, a nucleação nesses sítios é facilitada pela baixa tensão interna local. A precipitação ocorre em arranjos planares no plano da falha. Isso pode ser explicado pela repetida precipitação em deslocações parciais pelo mecanismo de escalada de deslocações. Contudo, falhas de empilhamento são sítios menos favorecidos para precipitação do que deslocações, pois a criação da falha requer energia adicional, o que leva à exigência de uma supersaturação crítica maior para a nucleação.

3.11.4 - Nucleação na Matriz

Em comparação com os outros sítios, a nucleação na matriz é a mais desfavorecida. Este tipo de nucleação só tende a acontecer ou quando a supersaturação é muito alta, ou quando houver uma grande concentração de lacunas introduzidas por resfriamento brusco, ou outros meios.

3.12 - Estrutura de Interface entre Precipitados e Matriz

Uma característica marcante da nucleação de partículas de segunda fase é a acomodação do desarranjo entre os núcleos e a matriz. Isso aumenta a probabilidade de nucleação em defeitos da rede e, portanto, é de muita importância para a cinética de precipitação. Em geral, o parâmetro de desarranjo δ da rede pode ser descrito pela Eq. (3.23).

$$\delta = 2 \frac{a_p - a_M}{a_p + a_M} \quad (3.23)$$

Onde a_p e a_M são os parâmetros de rede do precipitado e da matriz, respectivamente. De acordo com os valores relativos do desarranjo da rede e as relações cristalográficas entre a matriz e a partícula, a estrutura de interface pode ser classificada em três tipos: coerente, semi-coerente e incoerente, ilustrados na Figura 3.17⁽⁵⁸⁾.

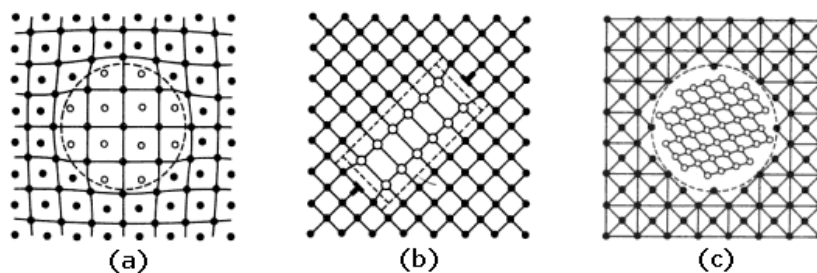


Figura 3.17 - Precipitados coerentes (a), semi-coerentes (b) e incoerentes (c)⁽⁵⁸⁾

3.12.1 - Precipitação Coerente

As interfaces associadas a este tipo de precipitado são estritamente coerentes ou quase coerentes. Os parâmetros de rede do precipitado e da matriz são iguais e a orientação cristalográfica da partícula é paralela à da matriz. Na interface coerente descrita pela Figura 3.17 (a), os parâmetros de rede diferem ligeiramente. Pode-se ver que o parâmetro de desarranjo é positivo, o que geralmente se aplica à precipitação coerente de soluções sólidas supersaturadas.

A característica mais marcante das imagens de precipitados coerentes obtidos via MET é uma linha no centro da partícula sem contraste que se assemelha a uma “borboleta” ou “grão de feijão”, conforme ilustrado na Figura 3.18. Esta linha passa através do centro da partícula e é paralela aos planos difratados. Assim, a presença ou ausência da linha sem contraste pode ser usada para decidir se as partículas são coerentes ou não⁽⁵⁸⁾⁽⁵⁹⁾.

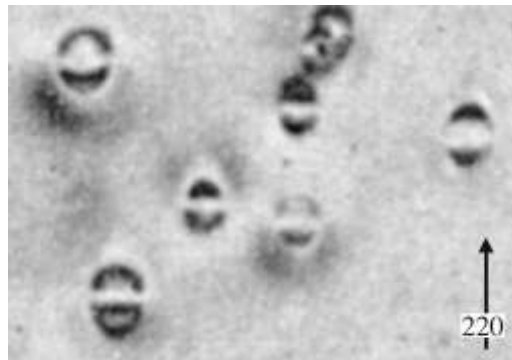


Figura 3.18 - Imagem experimental de partículas coerentes de Cu-Co mostrando contraste de deformação e linha sem contraste⁽⁵⁹⁾

3.12.2 - Precipitação Semi Coerente

Como mostrado na Figura 3.17 (b), os parâmetros de rede da matriz e do precipitado coincidem ao longo de um conjunto de direções cristalográficas onde ambos os parâmetros são muito semelhantes. Mas ao longo de outra direção, é necessária a presença de deslocamentos para acomodar a grande diferença nos parâmetros de rede. Interfaces semi-coerente foram relatadas para muitos tipos de precipitados, como Ti(C,N) e Nb(C,N) em aços microligados⁽⁶⁰⁾.

3.12.3 - Precipitação Incoerente

Neste caso, o parâmetro de rede da partícula não tem nada em comum com o da matriz, Figura 3.17 (c). Exemplos claros de interface de deslocamentos em torno de precipitados incoerentes foram encontrados em uma série de materiais. Por exemplo,

Takeda mostrou que em uma liga Cu-Co, que apresenta precipitados ricos em Co, revela franjas de moiré e deslocamentos interfaciais, como ilustrado na Figura 3.19⁽⁶¹⁾.

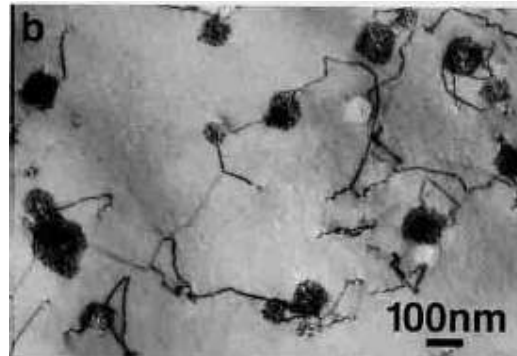


Figura 3.19 - Precipitados incoerente de Co⁽⁶¹⁾

3.13 - Taxa de Nucleação e Crescimento das Partículas

Segundo a teoria clássica da nucleação, a taxa de nucleação (I) para o surgimento de uma nova fase no estado sólido é dada pela Eq. (3.24).

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (3.24)$$

Onde:

k_B = constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K)

T = temperatura

I_0 = distribuição da densidade de embriões.

Após a nucleação algumas partículas crescerão e outras serão dissolvidas na matriz novamente. Os precipitados nucleados crescem por difusão de solutos da matriz ainda supersaturada, segundo o modelo de Ostwald, Eq. (3.25)⁽⁶²⁾:

$$r^3 - r_0^3 = \frac{8\sigma D[M]V_m t}{9RT} \quad (3.25)$$

onde, r é o raio da partícula no tempo t , r_0 é o raio da partícula no tempo inicial, σ é a energia de superfície, D é o coeficiente de difusão do elemento mais lento do soluto, $[M]$ é a concentração de equilíbrio, V_m é o volume molar da partícula, R é a constante dos gases e T a temperatura. Quando o crescimento se encerra e a matriz atinge um estado de quasiequilíbrio, a energia do sistema continua a minimizar-se através do coalescimento, onde os precipitados grandes aumentam às custas dos menores.

Liu⁽⁶³⁾ calculou a redução da energia livre para a nucleação de MnS e Cu₂S na ferrita e na austenita, conforme mostrado na Figura 3.20. Pode-se observar que, para temperaturas elevadas, as reduções de energias livres nas precipitações do MnS e do Cu₂S são baixas. A medida que a temperatura diminui, a redução de energia livre do Cu₂S cresce rapidamente. Isto quer dizer que a energia livre para nucleação do Cu₂S é maior do que a do MnS em baixas temperaturas.

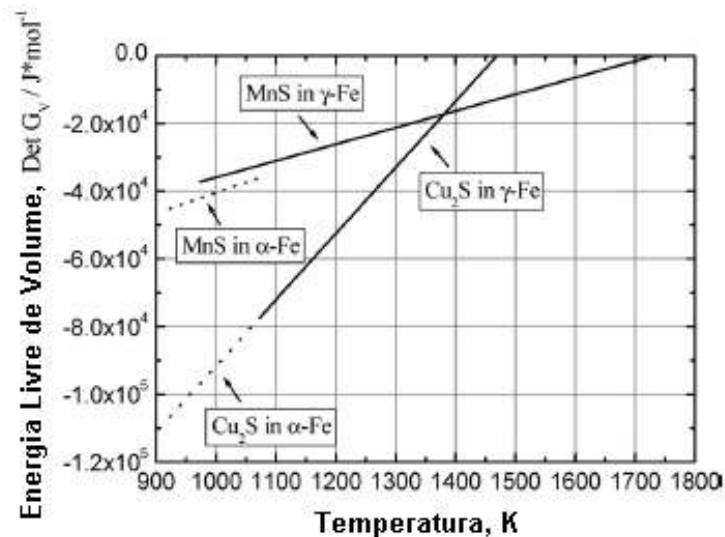


Figura 3.20 - Força motriz para a nucleação de MnS e Cu₂S versus temperatura⁽⁶³⁾

A Figura 3.21 mostra a cinética de crescimento das partículas de MnS e Cu₂S tanto no γ -Fe e como no α -Fe, temperatura de 800 °C⁽⁶³⁾. A taxa de crescimento das partículas de MnS e Cu₂S é maior no α -Fe do que no γ -Fe, devido ao maior coeficiente de difusão do Mn e do Cu na ferrita. Como o coeficiente de difusão do Cu é menor do que o do Mn, a taxa de crescimento das partículas de Cu₂S é menor do que a do MnS em ambas as fases.

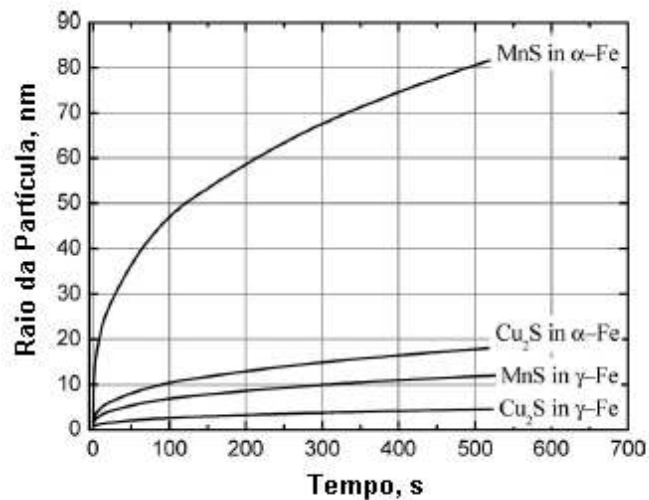


Figura 3.21- Potencial de crescimento das partículas de MnS e Cu_2S na austenita e na ferrita⁽⁶³⁾.

3.14 - Parâmetros Cristalográficos dos Precipitados

3.14.1 - Características Cristalográficas do Nitreto de Alumínio

O nitreto de alumínio cristaliza-se em uma estrutura hexagonal compacta (*wurtzite* hcp) com parâmetros de rede $a = 0,311$ nm e $c = 0,4975$ nm, correspondente a fase estável do AlN, ou em uma estrutura cúbica metaestável tipo do NaCl com parâmetro de rede na faixa de 0,4045 a 0,417 nm. Provavelmente, devido à alta barreira de nucleação de rede da fase hexagonal compacta, foi relatado que o AlN nucleia-se primeiro como uma fase metaestável e coerente cúbica de face centrado e depois se transforma em uma estrutura hcp estável e incoerente. Isto ocorre após a eliminação completa do nitrogênio livre em solução sólida⁽⁶³⁾.

Segundo Sennour e Esnouf⁽⁶⁵⁾ as relações cristalográficas entre os precipitados de AlN (hcp e tipo NaCl) e a matriz de ferrítica (α Fe) são do tipo:

$$\begin{aligned} (001)_{AlN(NaCl)} // (100)_{\alpha Fe} \\ [110]_{AlN(NaCl)} // [001]_{\alpha Fe} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left(\begin{array}{c} 03\bar{3}4 \end{array} \right)_{\text{AlN(hcp)}} // (110)_{\alpha\text{Fe}} \\ & \left[\begin{array}{c} \bar{2}1\bar{1}0 \end{array} \right]_{\text{AlN(hcp)}} // \left[\begin{array}{c} \bar{2}2\bar{3} \end{array} \right]_{\alpha\text{Fe}} \end{aligned}$$

Cheng⁽⁶⁶⁾ mostrou através de difração de elétrons em aço baixo carbono que precipitados de AlN hexagonal formam as seguintes relações cristalográficas com a matriz austenítica (γFe):

$$\begin{aligned} & \left(\begin{array}{c} 01\bar{1}0 \end{array} \right)_{\text{AlN(hcp)}} // \left(\begin{array}{c} \bar{1}1\bar{2} \end{array} \right)_{\gamma\text{Fe}} \\ & (0001)_{\text{AlN(hcp)}} // \left(\begin{array}{c} \bar{1}1\bar{1} \end{array} \right)_{\gamma\text{Fe}} \\ & \left(\begin{array}{c} \bar{2}1\bar{1}0 \end{array} \right)_{\text{AlN(hcp)}} // (110)_{\gamma\text{Fe}} \end{aligned}$$

Siyasiya⁽⁶⁷⁾ mostrou que precipitados de AlN (tipo NaCl) e MnS (CFC) possuem as seguintes relações cristalográficas:

$$\begin{aligned} & (0001)_{\text{AlN(NaCl)}} // \left(\begin{array}{c} \bar{1}1\bar{1} \end{array} \right)_{\text{MnS}} \\ & \left[\begin{array}{c} 10\bar{1}0 \end{array} \right]_{\text{AlN(NaCl)}} // [121]_{\text{MnS}} \end{aligned}$$

3.14.2 - Características Cristalográficas do Sulfeto de Manganês

O sulfeto de manganês cristaliza-se em uma estrutura cúbica de face centrada (*alabandite*) com parâmetro de rede $a = 0,5222 \text{ nm}$. Dependendo da razão Mn/S presente no aço e da taxa de resfriamento, pode ocorrer a precipitação de FeS junto da precipitação de MnS. Para produzir precipitados de MnS “puros” a difusão deve ocorrer durante o reaquecimento subsequente⁽⁶⁷⁾.

3.14.3 - Características Cristalográficas do Sulfeto de Cobre

O sulfeto de cobre cristaliza-se em uma estrutura hexagonal compacta CuS (*covellite*), muitas vezes associado com o MnS, com parâmetro de rede $a = 0,379$ nm e $c = 1,633$ nm. As relações cristalográficas entre os precipitados de CuS (hcp) e a matriz ferrítica (α Fe) são do tipo⁽⁶⁷⁾:

$$\begin{aligned} & (0001)_{\text{CuS(hcp)}} // (111)_{\alpha\text{Fe}} \\ & \left[\begin{array}{c} \bar{2} \\ \bar{1} \\ 1 \\ 1 \end{array} \right]_{\text{CuS(hcp)}} // \left[\begin{array}{c} \bar{1} \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{array} \right]_{\alpha\text{Fe}} \end{aligned}$$

Liu⁽⁶³⁾ observou também a presença de finos precipitados de Cu_{2-x}S , com $x = 0-0,25$, associado aos precipitados de MnS. Estes precipitados cristalizam-se em uma estrutura cúbica de face centrada CFC (*diginite*), com parâmetro de rede $a = 0,5735$ nm para o Cu_2S e $a = 0,556$ nm para o $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$. As relações cristalográficas entre os precipitados de Cu_2S (CFC) e a matriz ferrítica (α Fe) são do tipo:

$$\begin{aligned} & (001)_{\text{Cu}_2\text{S(CFC)}} // (001)_{\alpha\text{Fe}} \\ & [110]_{\text{Cu}_2\text{S(CFC)}} // [110]_{\alpha\text{Fe}} \end{aligned}$$

3.15 - Métodos para Detecção de Precipitação

Os métodos de detecção de precipitação são baseados nas técnicas clássicas: microscopia eletrônica, extração química ou eletroquímica e análises de propriedades mecânicas.

3.15.1 - Microscopia Eletrônica

Microscopia eletrônica é uma potente ferramenta utilizada para investigar a presença, distribuição de tamanho, fração volumétrica e padrão de difração das partículas de segunda fase, devido a sua alta sensibilidade e capacidade em prover informações

cristalográficas. Para a utilização desta ferramenta duas técnicas de preparação de amostras são empregadas: extração de replicas em filme de carbono e folhas finas. A primeira, além de ser mais fácil de preparar, pode fornecer dados semiquantitativos sobre a distribuição de tamanho e padrão de difração dos precipitados, a segunda permite analisar os sítios de nucleação, interface precipitado/matriz e calcular a fração volumétrica dos precipitados.

3.15.2 - Extração Química ou Eletroquímica

Esse método envolve a extração de precipitados química ou eletroliticamente seguida por um meio de medição destes precipitados como espectrofotometria, difração de raios-X ou microscopia eletrônica. Com isso podem-se obter muitos dados sobre o material como sua fração volumétrica, tamanho médio das partículas, composição e estrutura. Por outro lado a sensibilidade da técnica é relativamente baixa e os precipitados de diâmetros pequenos simplesmente podem não são extraídos.

3.15.3 - Análises Mecânicas

Como a precipitação altera algumas propriedades mecânicas do material, métodos que verificam essas propriedades podem ser aplicados para investigar a formação de precipitados. Estas experiências podem ser realizadas na temperatura que ocorre a precipitação, favorecendo a investigação do comportamento da precipitação de fases instáveis na temperatura ambiente. As técnicas usadas para medir a cinética de precipitação são: teste de compressão sob resfriamento contínuo⁽⁶⁸⁾, relaxação da tensão⁽⁶⁰⁾ e fluência⁽¹⁸⁾. Os métodos de compressão sob resfriamento contínuo e de relaxação da tensão podem ser utilizados em austenita, enquanto o método de fluência pode ser utilizado em austenita e ferrita porque a alta densidade de deslocação e os níveis internos de tensão são mantidos⁽¹⁸⁾.

CAPITULO 4

4 METODOLOGIA

A metodologia usada para a obtenção das amostras e as técnicas de caracterização utilizadas no desenvolvimento do trabalho são descritas a seguir:

4.1 - Material

O material utilizado nas experiências é composto por amostras de aço silício retiradas do esboço de uma corrida experimental de HGO, produzida pela APERAM South America. A composição química da corrida pode ser observada na Tabela 4.1. O teor de alumínio solúvel neste aço era de 0,0194%.

Tabela 4.1 - Composição química percentual do esboço.

Corrida	Si	C	N	Mn	S	Al	Cu
900524J	3,028	0,069	0,0094	0,056	0,0278	0,0216	0,0941

4.2 - Preparação da Amostra para Processamento Mecânico

Para o processamento mecânico descrito na seção 4.4, por ensaio de compressão no simulador Gleeble, as amostras foram usinadas na dimensão 90 mm de comprimento por 10 mm de diâmetro.

4.3 - Tratamento Térmico

Primeiramente as amostras sofreram um tratamento térmico em elevada temperatura (1370 °C no forno) por 30 min em um forno tipo Mufla, e resfriadas bruscamente em água fria, conforme desenho esquemático da Figura 4.1. Este recozimento em elevada

temperatura, por tempo prolongado, seguido de resfriamento brusco, foi realizado para facilitar a dissolução dos precipitados na etapa de reaquecimento das amostras durante o processamento mecânico descrito na seção 4.4. Devido às características das garras utilizadas na Gleeble o tempo de permanência na temperatura de reaquecimento não poderia exceder a 5 min, o que seria insuficiente para dissolução de precipitados grosseiros.

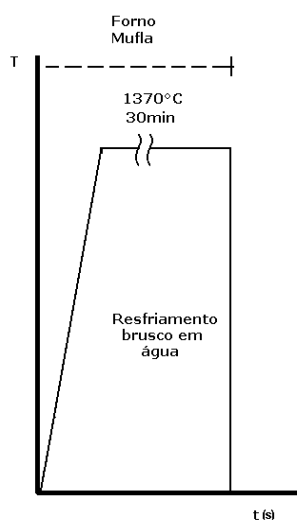


Figura 4.1 - Desenho esquemático do primeiro tratamento térmico

Para que fosse possível realizar este recozimento sem que houvesse qualquer modificação na composição química das amostras, foi necessário encapsulá-las em tubo de quartzo a vácuo, conforme pode ser observado na Figura 4.2.



Figura 4.2 - Amostras de HGO encapsuladas em tubo de quartzo

4.4 - Processamento Mecânico

Para verificar a cinética de precipitação dos inibidores (MnS , $(Cu,Mn)S$, AIN , $(Cu,Mn)S+AIN$, e Cu_xS) durante a conformação a quente, foi utilizado o ensaio de compressão através do simulador Gleeble, modelo G3500, fabricante DSI – Dynamic Systems Inc., Figura 4.3.



Figura 4.3 - Gleeble, modelo G3500, fabricante DSI – Dynamic Systems Inc

Para o ensaio de compressão as amostras foram reaquecidas até $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e deixadas nesta temperatura por 5 min para dissolver os precipitados formados durante o resfriamento brusco ou durante o reaquecimento. As deformações foram aplicadas em quatro temperaturas distintas: $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em cada temperatura foram aplicadas duas deformações de 40%, com quatro tempos de encharque entre elas: 1 s, 10 s, 100 s e 1000 s. A Figura 4.4 mostra o desenho esquemático do recozimento e do ensaio de compressão.

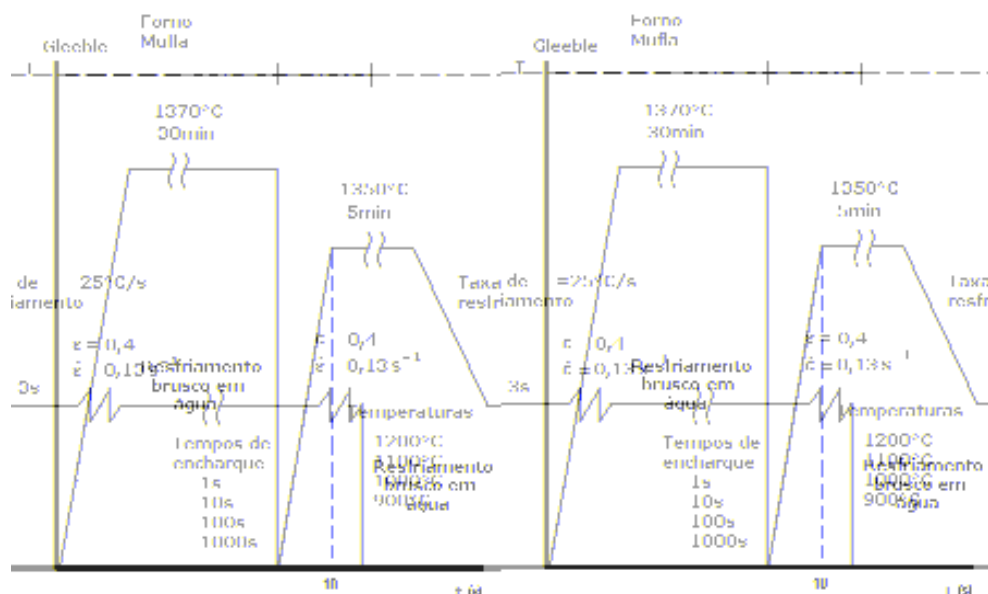


Figura 4.4 - Desenho esquemático do recozimento e do ensaio de compressão

Este experimento foi projetado para simular o ciclo térmico de uma laminação com acabamento reversível, como em uma laminação via Steckel, em que a tira é bobinada no interior de um forno no período entre passes, de forma a reduzir a queda de temperatura. A consideração de temperatura constante durante a deformação é uma aproximação, pois na laminação industrial há ligeira queda de temperatura entre passes conforme pode ser observado na Figura 4.5.

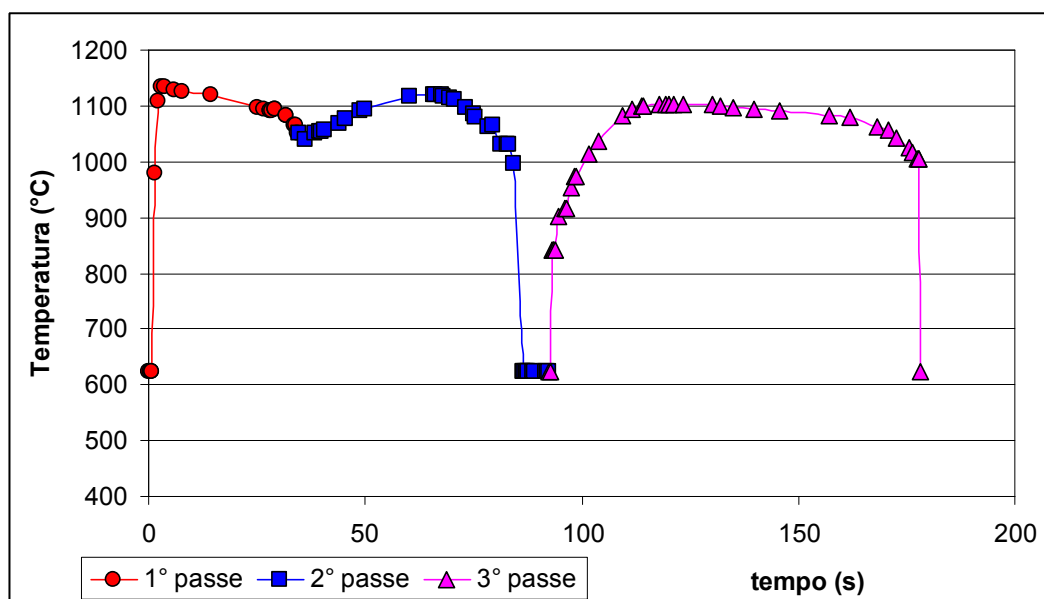


Figura 4.5 - Gráfico de temperatura versus tempo em uma laminação via Steckel

4.5 - Preparação de Amostra via Réplica de Extração em Filme de Carbono

As amostras de réplica foram utilizadas para a análise da distribuição de tamanho por tipo de precipitado e obtenção de padrão de difração. Para a preparação das réplicas, as amostras foram embutidas em baquelite, lixadas na sequência de grana 220, 320 e 600 mesh, sendo que uma lixa deve retirar totalmente os riscos da anterior; em seguida, as amostras foram polidas com pasta de diamante de grana 9, 3 e 1 μm . Após o polimento, as amostras foram atacadas com solução de nital 10%, por 15 s, para revelar os precipitados, depois metalizadas com carbono. A camada de carbono depositada foi em torno de 20 nm. Antes do ataque eletrolítico para a remoção das réplicas, a camada de carbono foi cortada com estilete (dimensão 2 x 2 mm). Para o ataque eletrolítico foi utilizada uma solução de 40 mL de trietanolamina, 10 g de tetrametilamoniocloreto, 0,02 g de LiOH e 1960 mL de metanol p.a.. Após este ataque, as amostras foram lavadas em uma solução de metanol e água e finalmente colocadas em uma grade de níquel. A Figura 4.6 ilustra o que foi descrito.

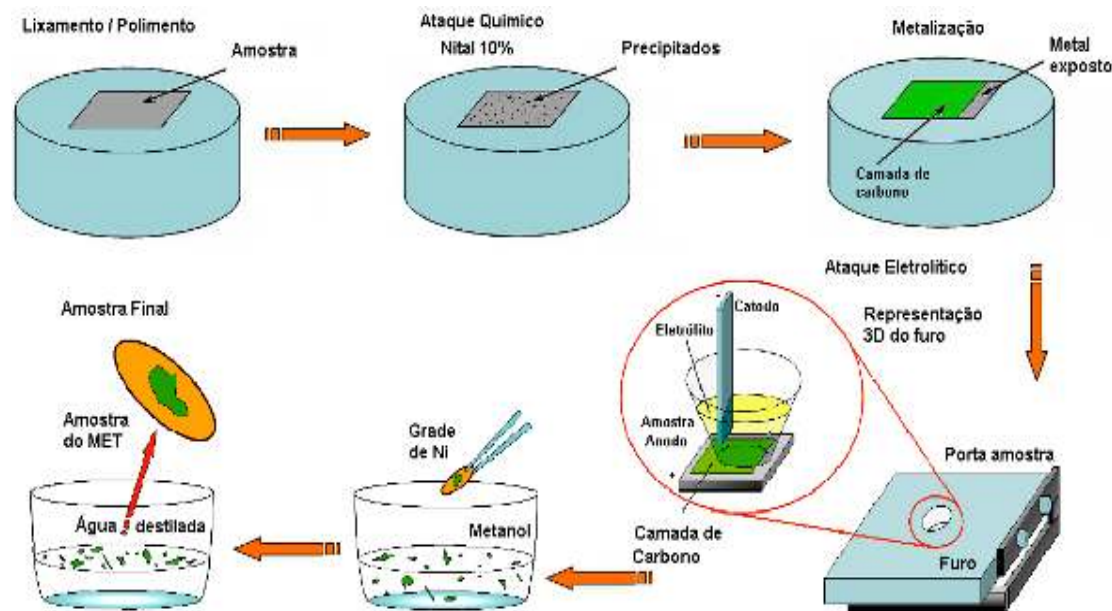


Figura 4.6 - Desenho esquemático de preparação da réplica de carbono

4.6 - Preparação de Amostra de Filme Fino

As amostras de filme fino foram utilizadas para identificar os sítios de nucleação dos precipitados e coerência dos mesmos com a rede. Para a preparação do filme fino as amostras foram lixadas até a espessura de 100 μm , em seguida foram estampadas em forma de discos de 3 mm diâmetro com auxílio do “disc punch”. Continuando com o procedimento de afinamento, os discos foram lixados na seqüência de grana 220, 320, 600 e 1000 mesh, e polidos com pasta de diamante de grana 9, 3 e 1 μm , até a espessura de 60 μm .

Para o polimento final foram utilizadas duas rotas independentes de preparação das amostras: polimento por feixe de íons em um “Íon Milling”, marca Gatan e modelo PIPS 691, e polimento eletrolítico por duplo jato em um equipamento Tenupol, marca Struers e modelo Tenupol 3.

Para polimento por feixe de íons foram utilizadas as seguintes condições:

- Energia do feixe em 5 KeV;
- Ângulo dos canhões em 6 graus por 5 horas nas duas faces do disco e 2 graus nas duas faces até a amostra apresentar furo.

Para polimento eletrolítico foram utilizadas às seguintes condições:

- Tempo: em média 1 min e 30 s;
- Fluxo de ataque (Flow rate): 4,5 (parâmetro do equipamento que varia com a massa específica e com a viscosidade do eletrólito);
- Corrente: 0,5 A;
- Tensão: 10/30 volts;
- Solução utilizada: ácido acético 95% e 5% ácido perclórico;
- Temperatura de preparo: ambiente.

Após o polimento final as amostras foram lavadas com metanol e guardadas em uma solução de isopropanol.

4.7 - Análise das Amostras via Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)

Para a caracterização dos precipitados foram utilizados microscópios eletrônicos de transmissão acoplados com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), conforme descrito abaixo:

- Microscópio marca FEI, modelo Tecnai G2 F20 (200kV);
- Microscópio marca Philips, modelo CM120 (120kV);
- Microscópio marca JEOL, modelo JEM 2100 (200kV)
- Microscópio marca JEOL, modelo JEM 2200FS (200kV)

4.8 - Caracterização

Amostras processadas para simular o ciclo térmico da laminação a quente foram submetidas às seguintes análises:

- análise da microestrutura por microscopia óptica, em um microscópio acoplado com analisador de imagens do fabricante Leica, modelo DMRM e microscopia eletrônica de varredura modelo XL-30 do fabricante Philips (FEI);
- análise da distribuição de tamanho por tipo de precipitados através do MET acoplado com espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) e analisador de imagens do fabricante JEOL, modelo ImageJ. Para estas análises foram utilizadas amostras de réplica e analisados em média 200 precipitados por amostra, para cada condição de processamento. Para a determinação do diâmetro do precipitado foi utilizada a metodologia de diâmetro equivalente determinado pela área, independente da forma do precipitado;
- Para a análise do padrão de difração dos precipitados foram utilizadas amostras de réplica. A constante de câmera do MET foi calibrada com padrão de alumínio conforme pode ser observado na Figura 4.7. Foram coletados 3 padrões de difração, em diferentes ângulo de inclinação (-20° , 0° e 20°), para cada condição de ensaio. As análises dos padrões de difração foram feitas através do programa Jems32.

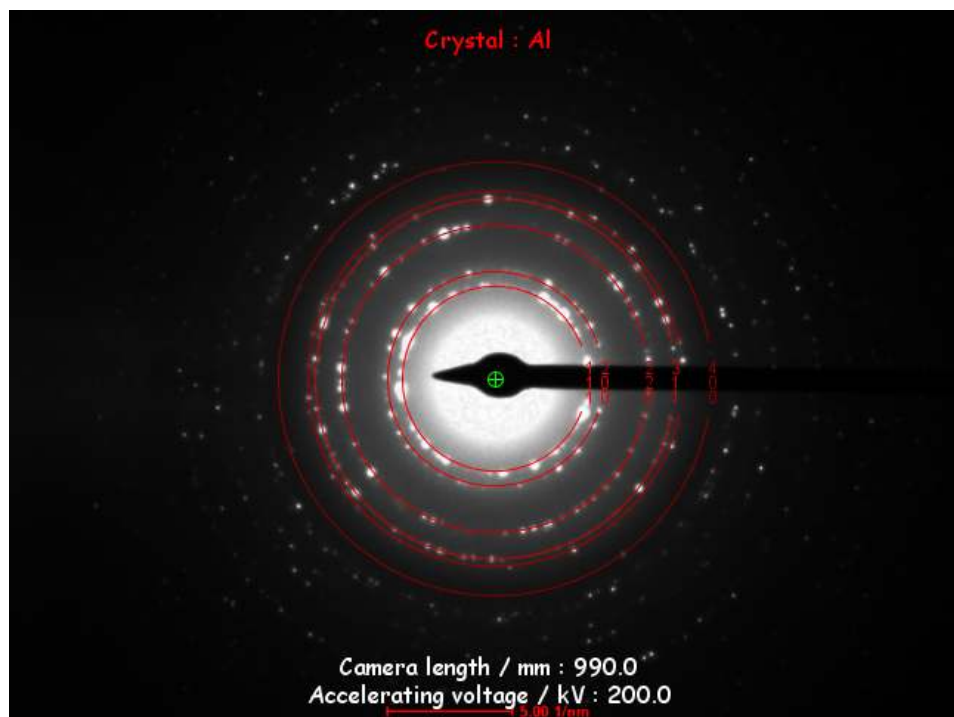


Figura 4.7 - Padrão de difração para a amostra padrão de alumínio

- Para a análise dos sítios de nucleação dos precipitados e coerência dos mesmos com a rede foram utilizadas amostras de filme fino em microscopia eletrônica de transmissão.
- Para a análise de Al como nitreto de alumínio, Mn como sulfeto de manganês e Cu como sulfeto de cobre foram utilizados métodos de dissolução e análise química via Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma com acoplamento Indutivo (ICP-OES).

4.9 - Preparação de Amostra para Análise de Alumínio como AlN via ICP-OES

Foi adotado o seguinte procedimento:

Pesar aproximadamente 3 g de limalha de aço e transferir para um erlenmeyer de 1000 mL sob atmosfera de argônio. Adicionar 300 mL de metanol e 35 g de iodo. Agitar a solução e aquecer até a temperatura de 60 °C. Aguardar até completa dissolução da amostra. Em seguida esfriar e filtrar a solução utilizando membrana de

0,2 μm (PTFE – Teflon). Colocar a membrana num béquer e adicionar 20 mL de HCl 1:1, deixar no ultrason por 30min, para soltar os precipitados. Filtrar utilizando papel filtro faixa branca, lavar o béquer com 10 mL de HCl 1:1, passar no filtro e adicionar no béquer mais 20 mL de HNO₃ quente. Colocar a soluço em um balão de 100 mL, e aferir após resfriamento. Após estes procedimentos analisar a soluço através da Espectrometria de Emissão  ptica em Plasma com acoplamento Indutivo (ICP-OES) para verificar quantidade de alumínio como AlN. A Figura 4.8 ilustra os aparatos utilizados no procedimento para a dissolu o química das amostras.

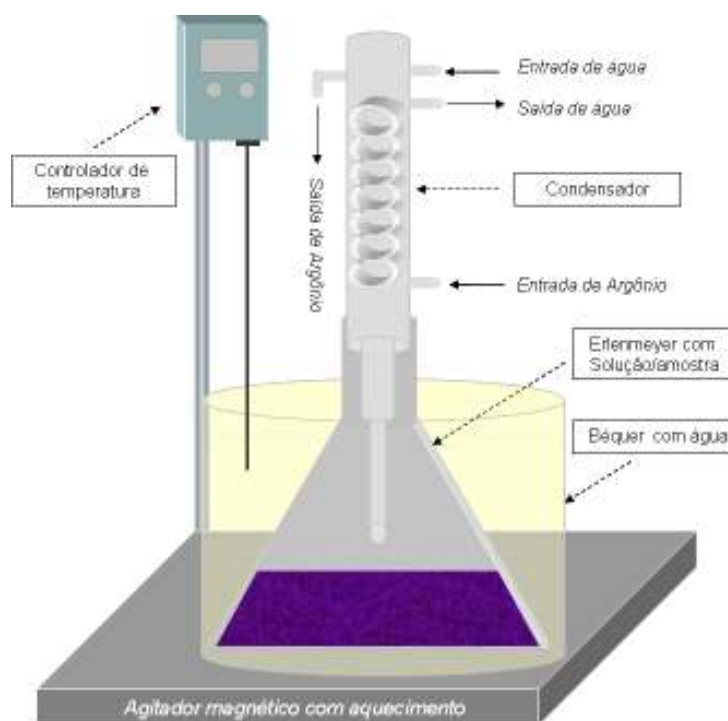


Figura 4.8 - Aparatos montados para a dissolu o química do AlN

4.10 - Prepar o de Amostra para Análise de Manganês e Cobre como MnS e CuS via ICP-OES

Para extra o dos precipitados na rota eletrolítica, utilizou-se uma célula eletroquímica composta por um eletrodo inerte de platina, um eletrodo consumível (amostra a ser dissolvida na dimensão 20 mm x 10 mm x 1,5 mm), um suporte de PVC para fixar os eletrodos e um béquer de polietileno de 500 mL para suportar a soluço eletrolítica.

Conectou-se a célula eletroquímica a uma fonte de precisão, conforme desenho esquemático da Figura 4.9, onde no pólo positivo foi conectada a amostra e no pólo negativo o eletrodo de platina. O eletrólito utilizado foi uma solução de contendo: 30 mL de trietanolamina [$N(CH_2CH_2OH)_3$], 16 mg tetrametilamoniocloroeto [C_4H_2ClN], 653 mg de hidróxido de lítio [$LiOH$], adicionando metanol até um volume total de 2 litros. Foi utilizada uma corrente de 0,4 A, tempo de 3 h e 300 mL de eletrólito para dissolução da amostra. Após a dissolução foi feita a filtração da solução utilizando uma membrana de teflon, referência PTFE da Millipore de $0,2 \mu m$. A membrana foi colocada em um béquer contendo 30 mL de uma solução de HCl 1:1 e levada ao banho de ultra-som por 20 min para recuperação dos precipitados presentes na mesma. Em seguida, esta solução foi colocada sob uma chapa aquecida a $200 \text{ }^\circ C$, por aproximadamente 30 min para abrir os precipitados. A solução foi então filtrada em um funil raiado com papel faixa branca médio e recolhido em um balão volumétrico. O béquer e a membrana são lavados com mais 20 mL da solução de ácido nítrico (HNO_3) concentrado a $80 \text{ }^\circ C$ e recolhido no mesmo balão. O filtrado é então aferido com água destilada até 100 mL para posterior análise no ICP-OES. A massa de material a ser analisado é a diferença entre a massa da amostra antes e após a dissolução. Este valor deve ser acima de 0,7 g.

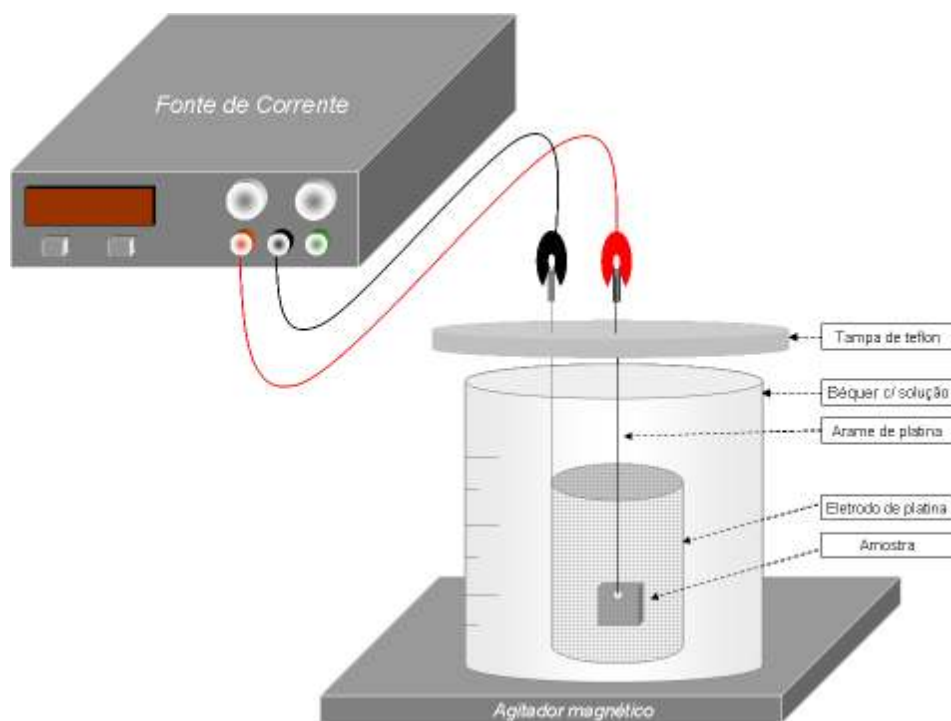


Figura 4.9 - Aparatos montados para a dissolução química do MnS e do CuS

CAPITULO 5

5 RESULTADOS

5.1 - Ensaio de Compressão

Para estudar a cinética de precipitação do AlN, MnS e CuS, foi utilizada a metodologia de deformação em duplo estágio, através do simulador Gleeble, conforme esquema mostrado na Figura 4.4. Esta metodologia tem sido usada para avaliar a influência da precipitação na cinética de recristalização / amaciamento de diversos tipos de aços segundo o modelo de Avrami⁽⁶⁹⁾.

Nos primeiros testes de compressão realizados na Gleeble foram utilizadas amostras na dimensão 10 mm de diâmetro por 12 mm de comprimento. Para estes testes as amostras foram colocadas na posição horizontal, apoiadas entre os suportes de amostras (Figura 5.1). Para reduzir o atrito entre a superfície da amostra e o suporte, durante a compressão, as faces das amostras eram lubrificadas com pasta de níquel. Com isso, o efeito barril, que pode ser agravado pelo atrito, era reduzido. Durante os testes ocorreram dois problemas com as amostras que inviabilizaram a utilização das mesmas no modo de compressão da Gleeble: deformação e fusão. No primeiro, como a amostra era colocada entre dois suportes, na posição horizontal, uma pré-força era exigida para mantê-la fixa ao suporte. Como a amostra era aquecida até 1350 °C, esta pré-força era suficiente para deformá-la. No segundo, com o intuito de eliminar o primeiro problema, foi removida a pré-força. Isto fez com que a área de contato entre a amostra e o suporte fosse reduzida. Como o aquecimento da amostra era feito por condução elétrica, houve aumento da potência dissipada na interface levando à fusão da amostra.

Nos testes seguintes foram utilizadas amostras de 10 mm de diâmetro por 90 mm de comprimento no modo tração da Gleeble, no qual a amostra é fixada entre duas garras de 30 mm de comprimento cada, deixando um comprimento útil para compressão de 30 mm (Figura 5.2). Este tipo de ensaio foi o utilizado neste trabalho.

A Figura 5.1 mostra o gráfico tensão versus deslocamento do pistão, o esquema da amostra antes e após o teste e um detalhe da amostra durante o teste de compressão, para uma amostra de 10 mm de diâmetro por 12 mm de comprimento. Observa-se um aumento na tensão de escoamento e na tensão de resistência do material após a primeira deformação. Neste caso a temperatura é uniforme ao longo do comprimento da amostra e a força aplicada é distribuída de modo uniforme em toda a seção transversal da amostra. Como a amostra está apoiada entre os suportes, com as faces lubrificadas com pasta de níquel, a força de atrito entre a amostra e o suporte não influencia nos resultados.

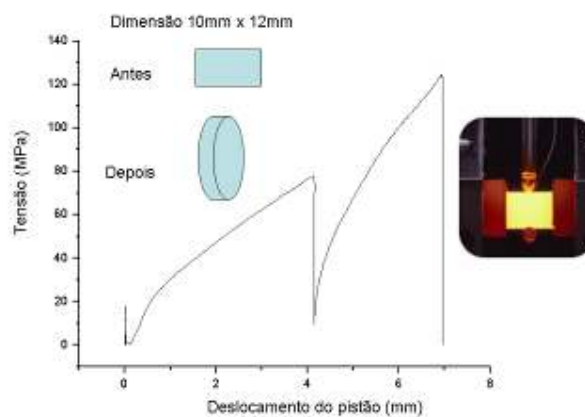


Figura 5.1 - Gráfico tensão versus deslocamento do pistão, esquema da amostra antes e após o teste e um detalhe da amostra durante o teste de compressão para uma amostra de 10 mm de diâmetro por 12 mm de comprimento

A Figura 5.2 mostra o gráfico tensão versus deslocamento do pistão, o esquema da amostra antes e após o teste e um detalhe da amostra durante o teste de compressão, para uma amostra de 10 mm de diâmetro por 90 mm de comprimento. Observa-se que neste caso a tensão de escoamento e a tensão de resistência do material diminuem após a primeira deformação. A justificativa para que isto ocorra está ligada ao gradiente de temperatura ao longo da amostra e ao fato de estar fixa nas duas extremidades, causando distribuição não uniforme da força aplicada na seção transversal da amostra. Como o aquecimento da amostra é feito por condução e o controle de temperatura feito por um termopar soldado no centro da amostra, para o comprimento útil de 30 mm, apenas uma região de 10 mm ao redor do termopar estava na temperatura desejada. Como a amostra estava fixa nas duas extremidades quando a deformação era aplicada, ocorria um gradiente de deformação ao longo do

comprimento da amostra, o que influenciava na geometria final da mesma. Devido aos gradientes de temperatura e deformação, apenas a região central da amostra era submetida à deformação de 40%, sendo assim todas as análises foram feitas na região central da amostra.

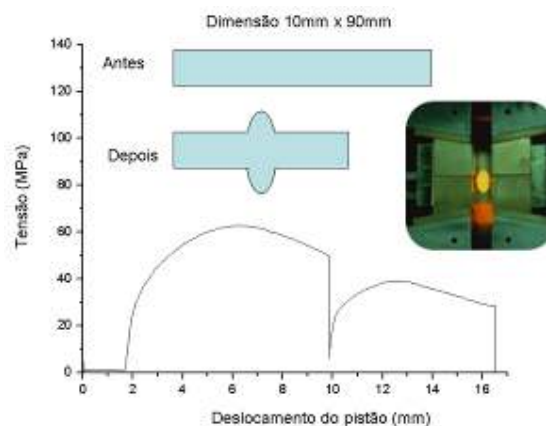


Figura 5.2 - Gráfico tensão versus deslocamento do pistão, esquema da amostra antes e após o teste e um detalhe da amostra durante o teste de compressão para uma amostra de 10 mm de diâmetro por 90 mm de comprimento

A Figura 5.3 mostra o gráfico tensão versus dupla deformação para as quatro temperaturas e os quatro tempos de teste. Observa-se um decréscimo nos níveis de tensão à medida que a temperatura de teste aumenta, devido ao efeito da temperatura nas propriedades mecânicas.

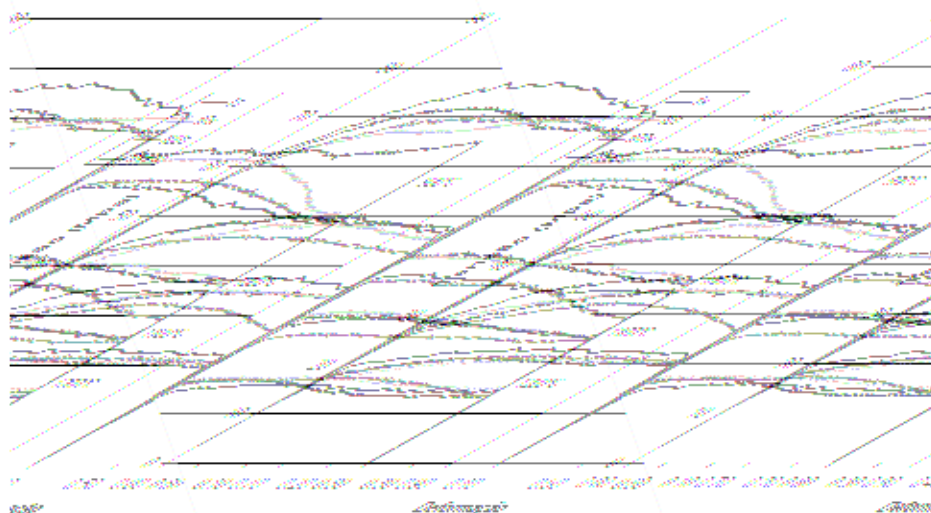


Figura 5.3 - Gráfico tensão versus dupla deformação

5.2 - Análise Metalográfica via Microscopia Óptica

Primeiramente foi realizado um tratamento térmico em um forno estacionário tipo mufla, acima da temperatura de solubilização de todos os precipitados existentes na amostra. A Figura 5.4 mostra a micrografia, via microscopia óptica, da amostra recozida a 1370 °C (temperatura de forno), por 30 min e resfriada bruscamente em água fria, conforme indicado no esquema da Figura 4.1. Pode-se observar uma estrutura ferrítica com a presença de martensita nos contornos de grão.

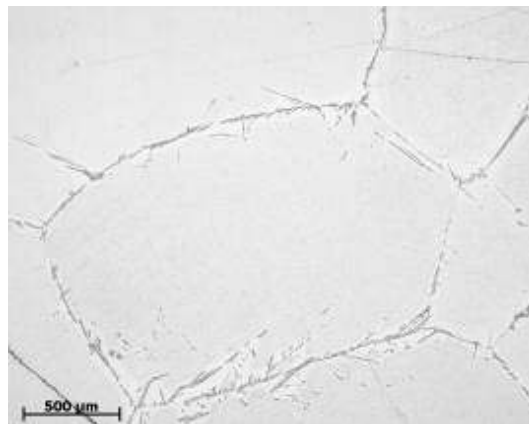


Figura 5.4 - Micrografia da amostra recozida a 1370 °C, por 30 min e resfriada bruscamente em água

Após o tratamento térmico foi realizado o ensaio de compressão na máquina Gleeble 3500, conforme esquema mostrado na Figura 4.4.

A Figura 5.5 mostra as micrografias, via microscopia óptica, das amostras ensaiadas a 900 °C e diferentes tempos de encharque entre as duas deformações: 1 s, 10 s, 100 s e 1000 s. Observa-se uma estrutura composta por grãos ferríticos recristalizados e martensita, oriunda do resfriamento rápido da fase austenítica. Podem-se observar também regiões onde existia a presença de muitos precipitados que foram revelados durante o ataque.

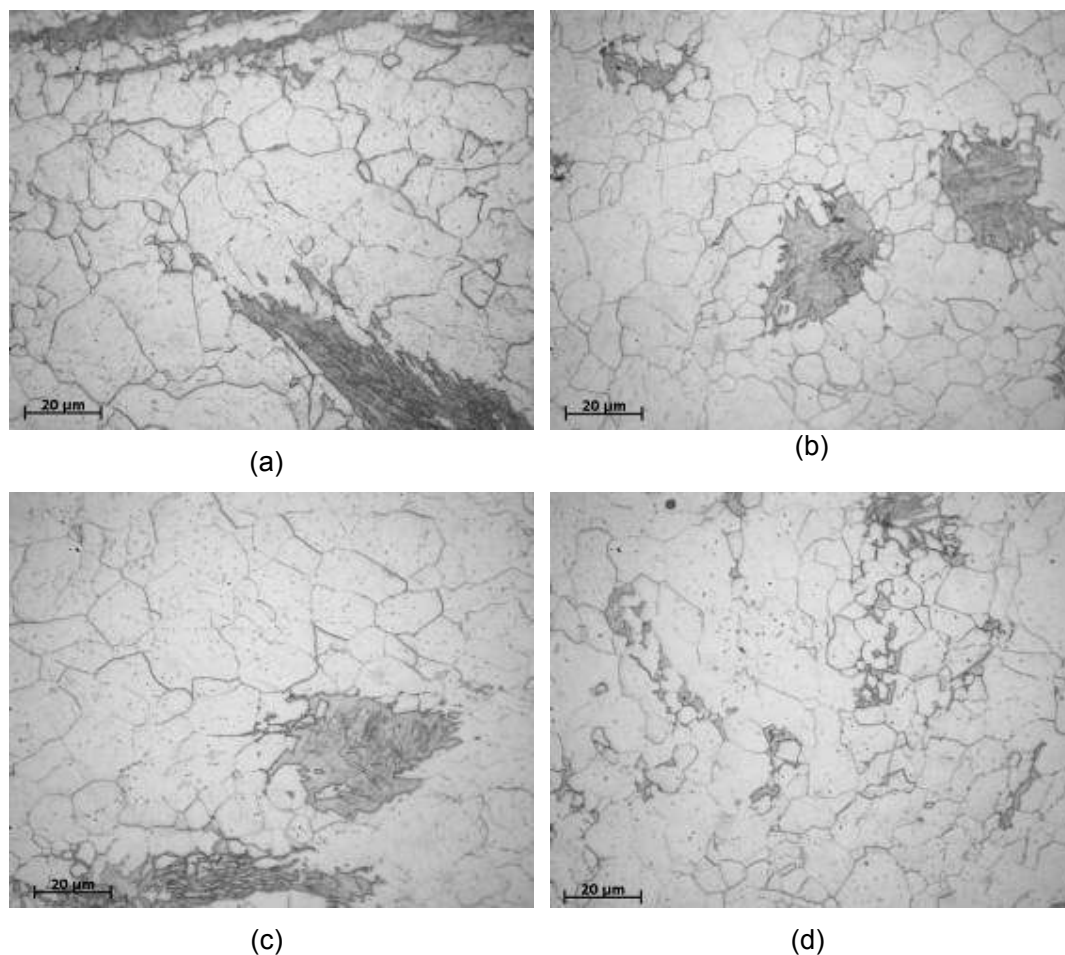


Figura 5.5 - Micrografia óptica das amostras ensaiadas a 900 °C com diferentes tempos de encharque entre as duas deformações, 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d)

A Figura 5.6 mostra as micrografias, via microscopia óptica, das amostras ensaiadas a 1000 °C e diferentes tempos de encharque entre as duas deformações: 1 s, 10 s, 100 s e 1000 s. Observa-se uma estrutura de grãos ferríticos recristalizados e martensita, oriunda do resfriamento brusco da austenita. Observa-se também um crescimento de grão em relação às amostras ensaiadas a 900 °C.

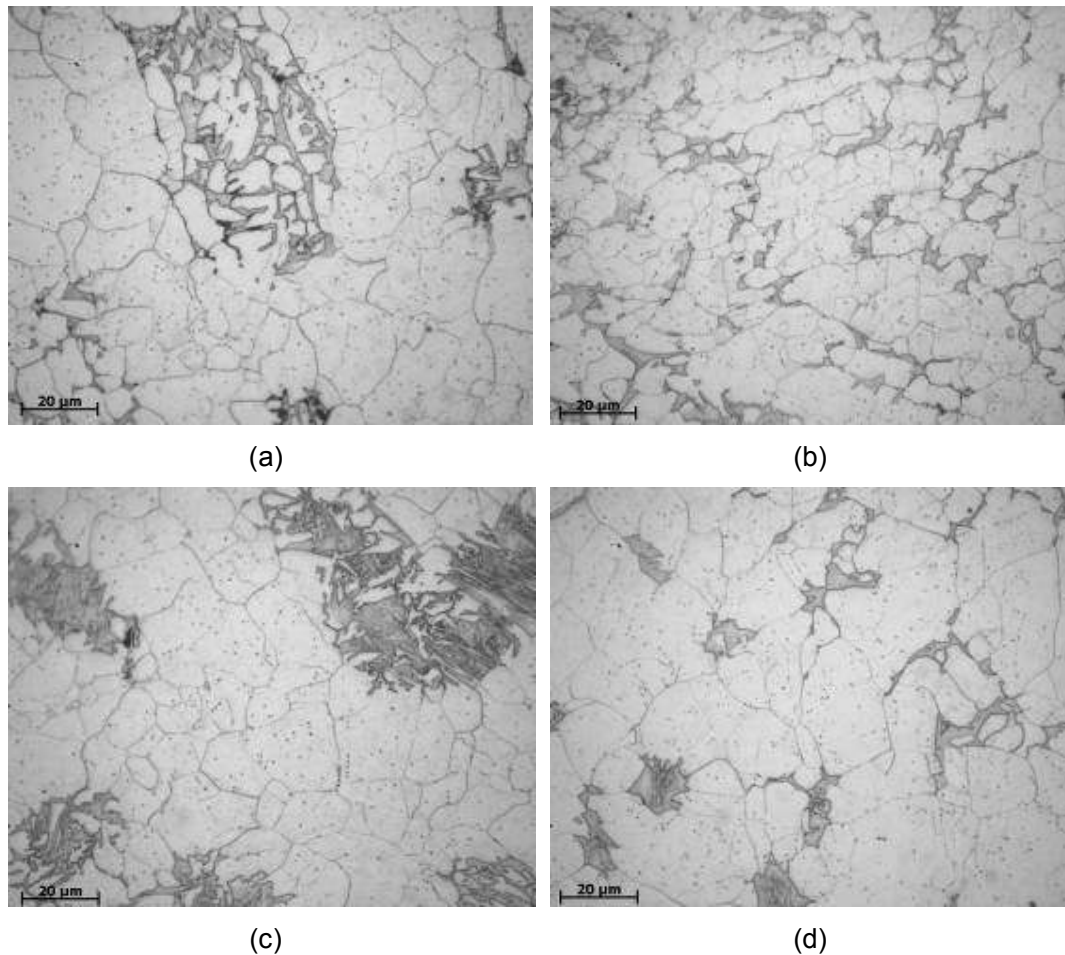


Figura 5.6 - Micrografia óptica das amostras ensaiadas a 1000 °C com diferentes tempos de encharque entre as duas deformações, 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d)

As micrografias das amostras ensaiadas a 1100 °C, Figura 5.7, mostraram uma estrutura ferrítica e martensítica, com grãos grandes e uma redução no número de precipitados.

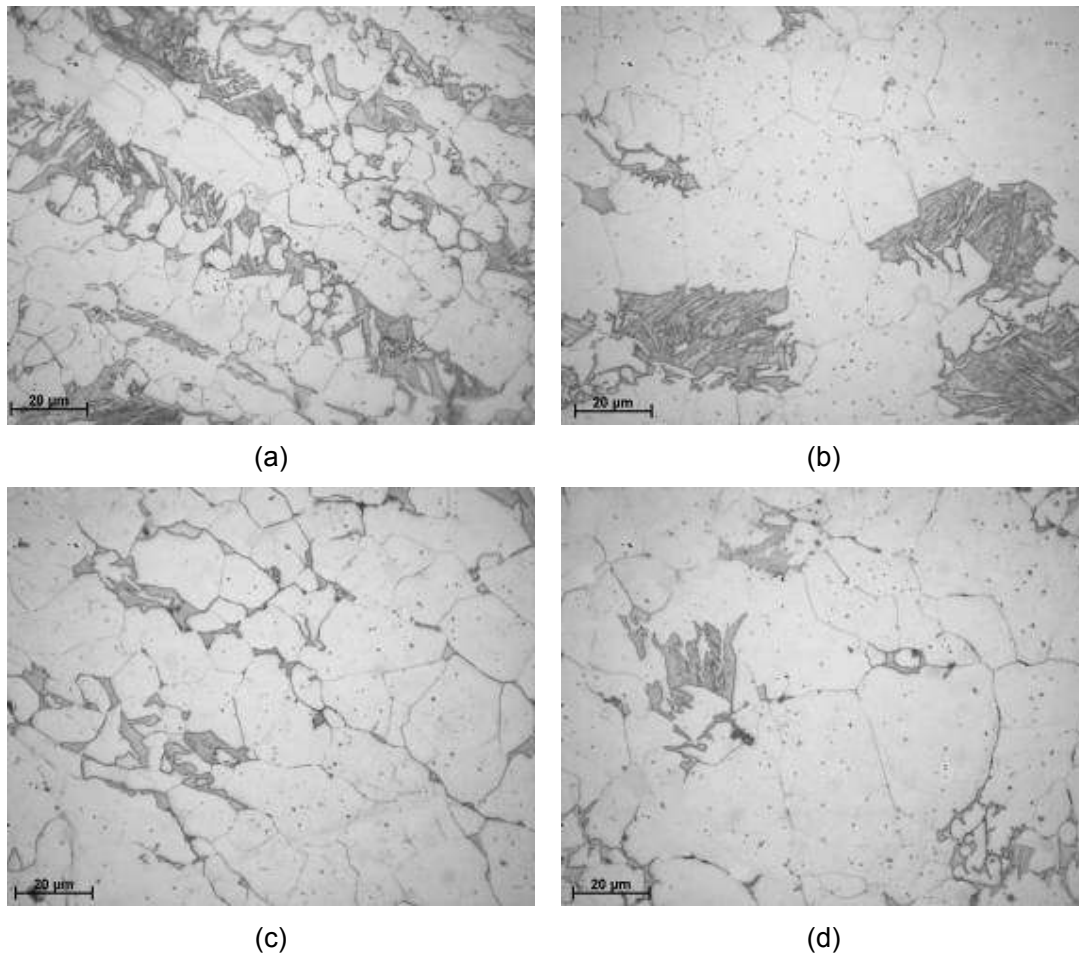


Figura 5.7 - Micrografia óptica das amostras ensaiadas a 1100 °C com diferentes tempos de encharque entre as duas deformações, 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d)

As micrografias das amostras ensaiadas a 1200 °C, Figura 5.8, mostraram uma estrutura ferrítica e martensítica, com grãos grandes e a presença de poucos precipitados.

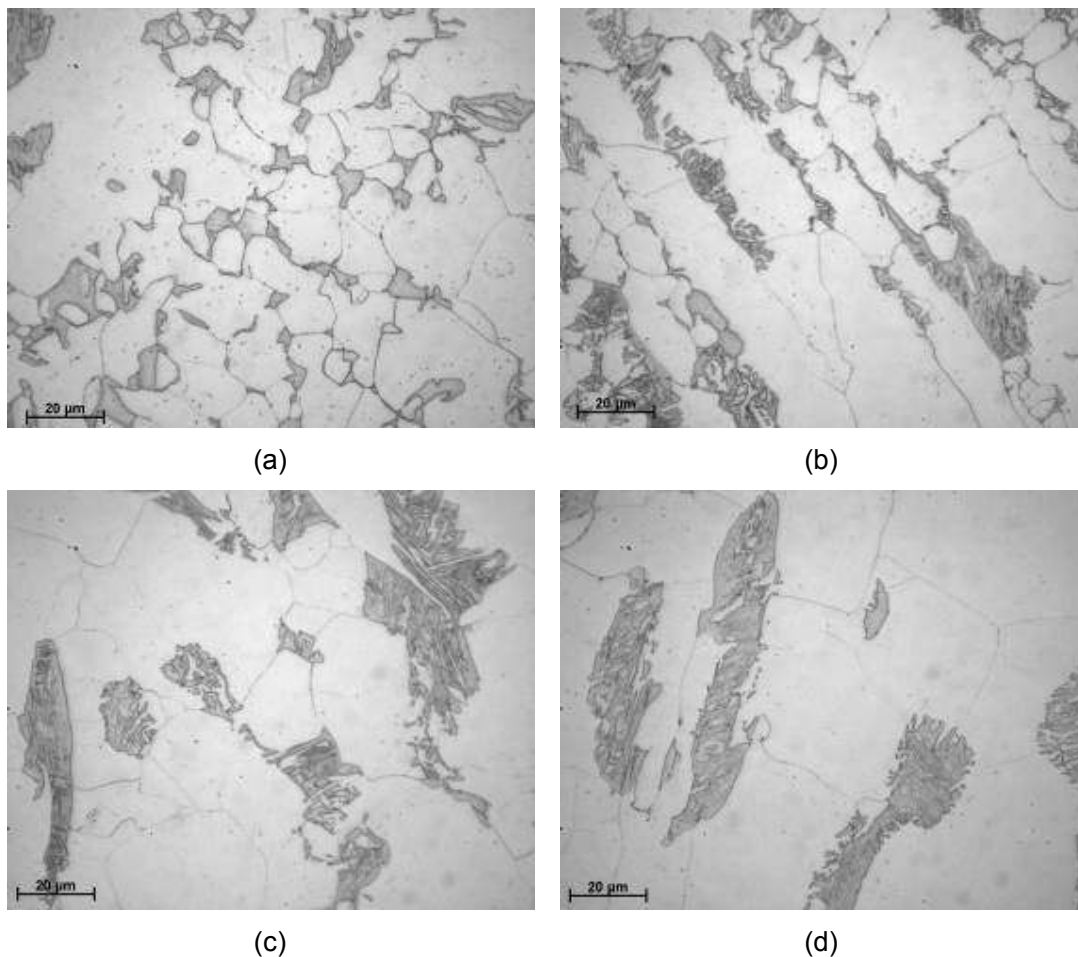


Figura 5.8 - Micrografia óptica das amostras ensaiadas a 1200 °C com diferentes tempos de encharque entre as duas deformações, 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d)

A Figura 5.9 mostra as micrografias, via microscopia eletrônica de varredura, das amostras ensaiadas a 900 °C e 1100 °C. As micrografias comprovam os resultados encontrados via microscopia óptica, com a estrutura composta por grãos de ferrita e martensita. Em detalhe, Figura 5.9 (b) e (d), observa-se que a martensita está em forma de ripas, distribuída em pacotes. A dureza da martensita está em torno de 510HV.

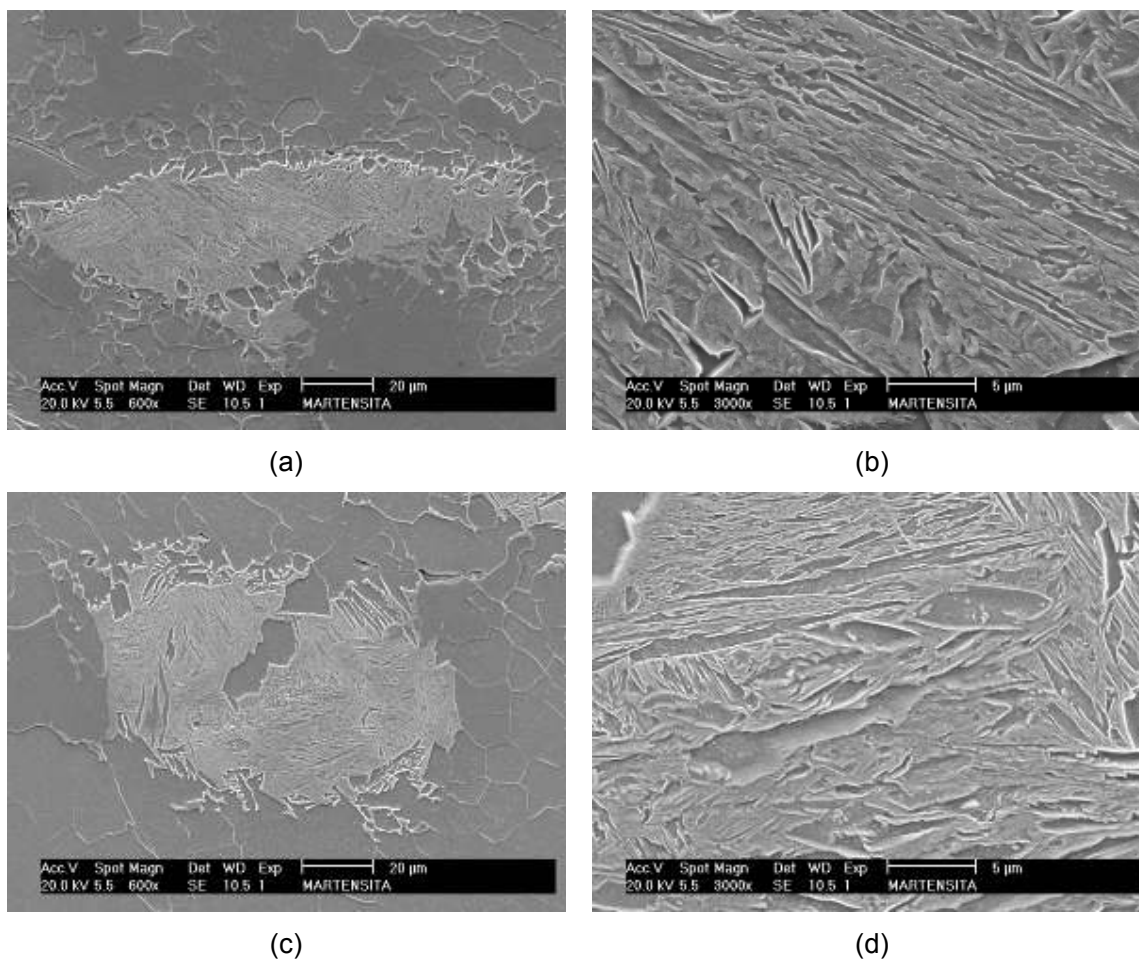


Figura 5.9 - Micrografias eletrônica de varredura, da amostra ensaiada a 900 °C (a) e (b) e ensaiada a 1100 °C (c) e (d)

A Figura 5.10 mostra o gráfico da porcentagem de austenita em função da temperatura. Podemos observar que o resultado obtido através das análises quantitativas via microscopia óptica demonstraram a mesma tendência dos resultados calculados via software Thermo-Calc⁽⁷⁰⁾, ou seja, a porcentagem máxima de austenita, para a composição química utilizada nesta experiência, está entre 1100 °C e 1200 °C. Segundo Oh et al⁽³⁵⁾ ocorre uma redução de 8 a 16% na fração de austenita em relação a um material deformado e outro sem deformação. O erro médio foi de 1,56%.

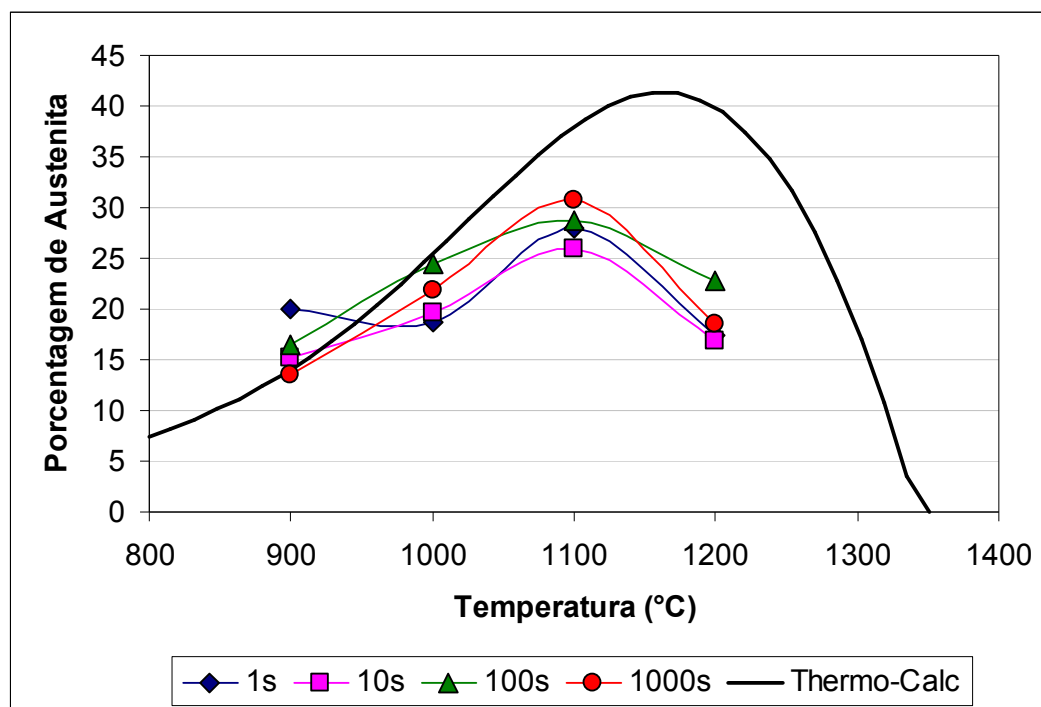


Figura 5.10 - Variação da porcentagem de austenita em função da temperatura

5.3 - Análise Via Microscopia Eletrônica de Transmissão

Como mencionado anteriormente, as análises dos precipitados foram realizadas via microscopia eletrônica de transmissão (MET) em amostras preparadas por réplica de extração em filme de carbono e filme fino.

5.3.1 - Resultado Via Réplica de Extração em Filme de Carbono

As análises de distribuição de tamanho e padrão de difração para cada tipo de precipitado foram feitas em amostras preparadas por réplica de extração em filme de carbono. Para montar os gráficos de distribuição foram analisados em média 200 precipitados por amostra. Para cada uma foram analisados o tamanho e a composição química via EDS com valores de porcentagem atômica acima de 0,5%. Os precipitados encontrados nas amostras foram classificados como:

- Cu_xS : na análise do precipitado via EDS apresentavam os elementos cobre e enxofre;
- $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$: na análise do precipitado via EDS apresentavam os elementos cobre, enxofre, alumínio e nitrogênio;
- $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$: na análise do precipitado via EDS apresentavam os elementos cobre, manganês e enxofre;
- $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}+\text{AlN}$: na análise do precipitado via EDS apresentavam os elementos cobre, manganês, enxofre, alumínio e nitrogênio;
- $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$: na análise do precipitado via EDS apresentavam o elemento titânio;
- Coprecipitados: Foram classificados como coprecipitados os casos em que na análise via EDS apareciam todos os elementos acima citados.

As descrições das morfologias dos precipitados observadas neste trabalho seguiram a definição abaixo:

- partículas arredondadas que sugerem uma morfologia esférica;
- partículas alongadas, em forma de bastonete ou prisma, sugerem uma morfologia cúbica.

5.3.1.1 - Resultado Via Réplica da Amostra Recozida a 1370 °C

A Figura 5.11 mostra uma micrografia de réplica feita por microscopia eletrônica de transmissão da amostra recozida a 1370 °C por 30 min e resfriada bruscamente em água fria. Observa-se a presença de pequenas partículas que foram identificadas como precipitados de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ (1), $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$ (2) e Cu_xS (3), conforme análise semi quantitativa exposta anteriormente. Os precipitados $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ e $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$ apresentaram uma morfologia cúbica, enquanto os precipitados de Cu_xS uma morfologia esférica.

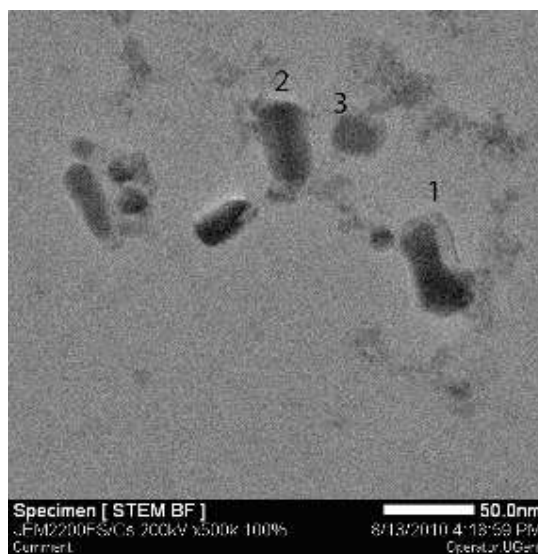
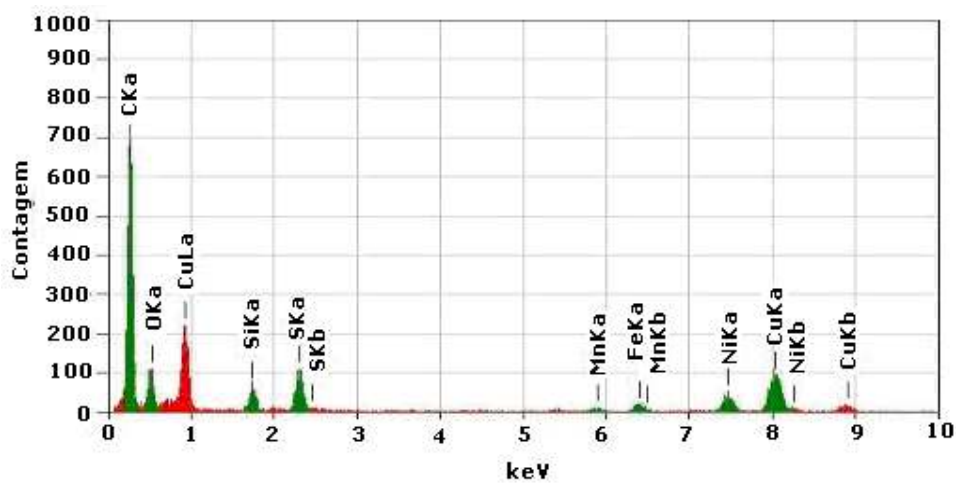
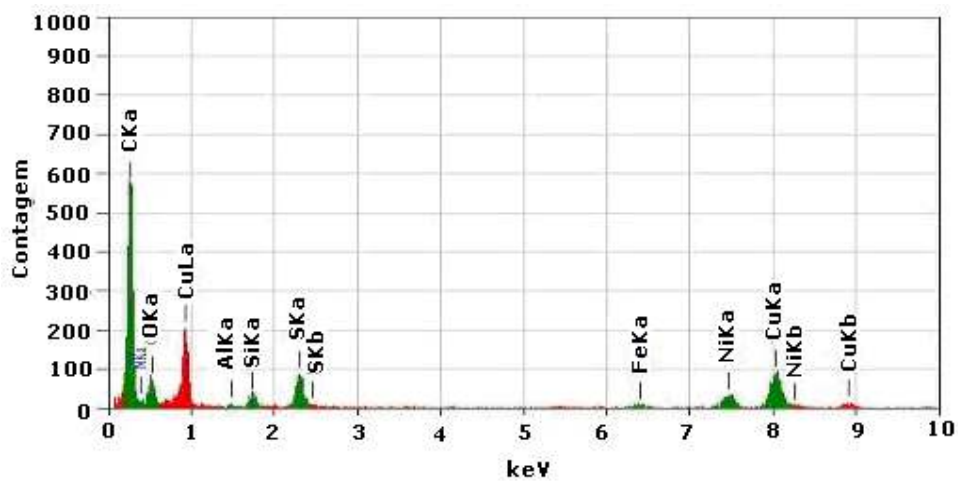


Figura 5.11 - Micrografia de réplica feita via MET da amostra recozida a 1370 °C por 30 min e resfriada bruscamente em água fria

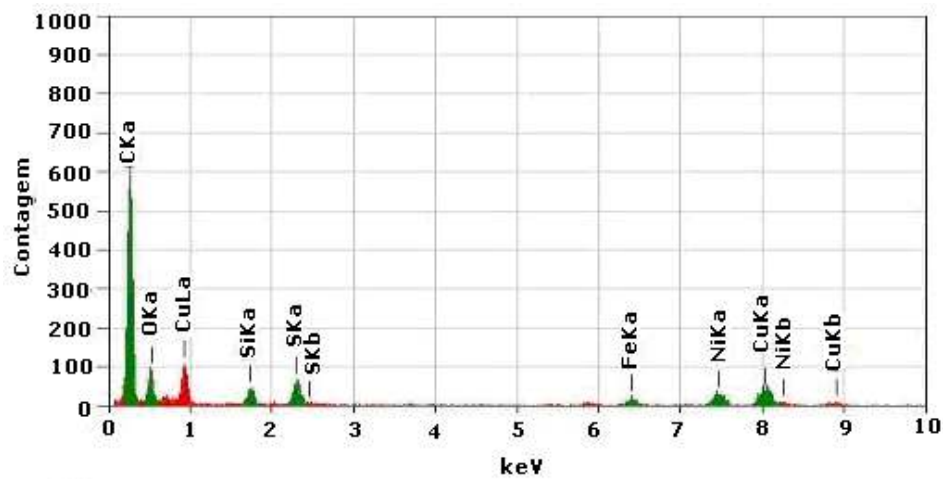
A Figura 5.12 mostra os espectros de EDS correspondentes aos precipitados de (Cu,Mn)S (1), $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$ (2) e Cu_xS (3).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.12 - Análise via EDS da amostra recozida a 1370 °C por 30 min e resfriada bruscamente em água fria, identificando a presença de (Cu,Mn)S ponto 1(a), $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$ ponto 2 (b) e Cu_xS ponto 3 (c)

A Figura 5.13 mostra o gráfico de distribuição de tamanho por tipo de precipitado. Observa-se que os precipitados analisados são menores do que 70 nm e que a maior frequência é de Cu_xS , só ou associado a AlN e MnS.

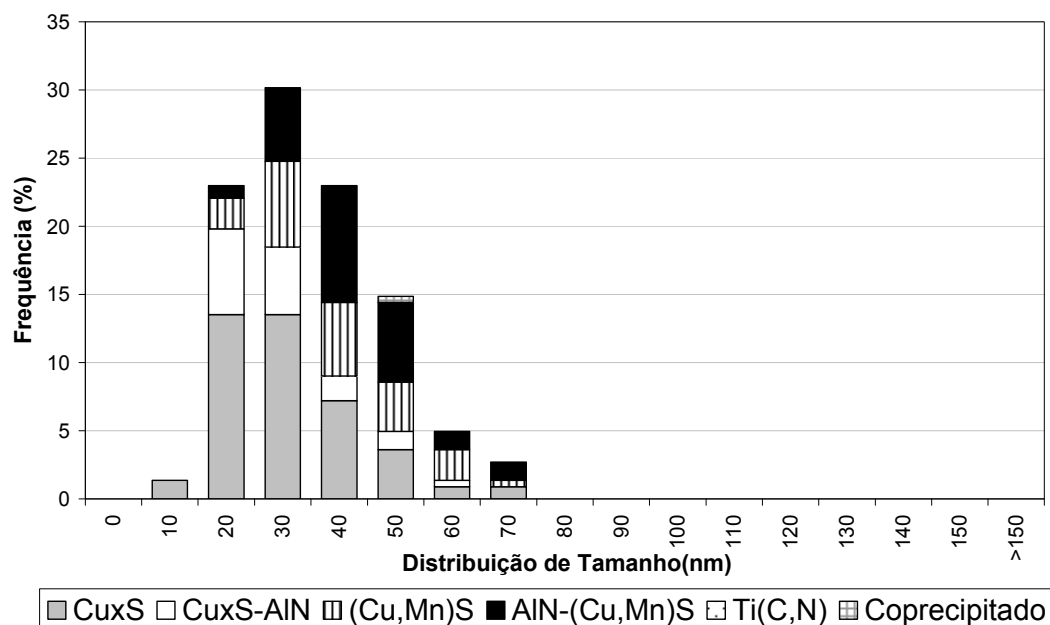


Figura 5.13 - Distribuição do tamanho dos precipitados, recozidos a 1370 °C por 30 min e resfriado bruscamente em água fria

5.3.1.2 - Resultado Via Réplica da Amostra Ensaada a 900 °C

A Figura 5.14 mostra micrografias de réplica das amostras ensaiadas a 900 °C e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d) analisadas no MET. Observa-se a presença de partículas com morfologia esférica e partículas com morfologia esférica associada à cúbica. As partículas com morfologia esférica foram identificadas como precipitados de Cu_xS e as partículas com morfologia esférica associada à cúbica foram identificadas como precipitados de $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$, onde a parte esférica corresponde ao Cu_xS e a cúbica ao AlN. Pode-se observar também uma diferença de contraste entre os precipitados de Cu_xS e AlN, os quais apresentam uma região mais escura (Cu_xS) e a outra mais clara (AlN), de baixo contraste com o filme de carbono.

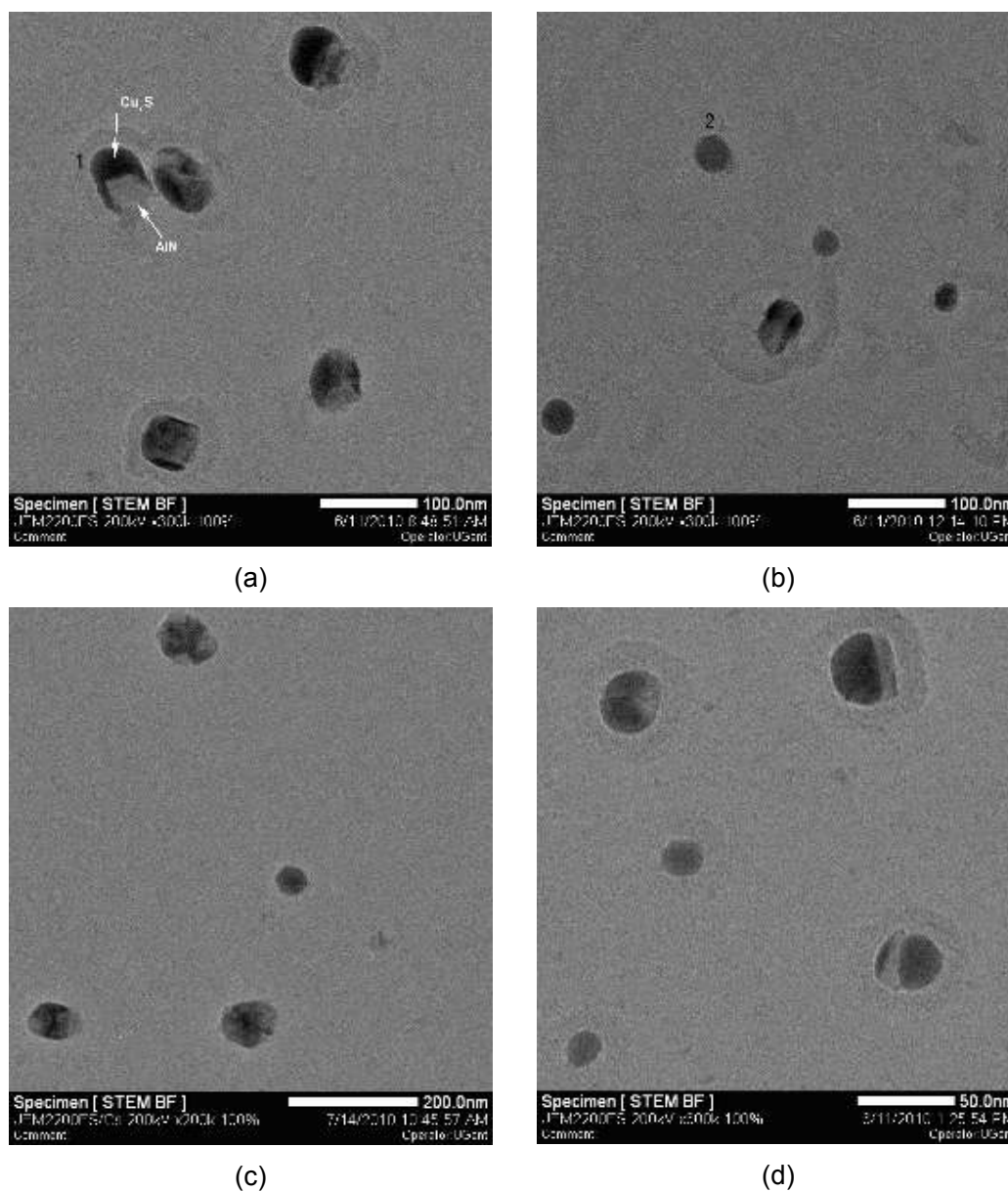
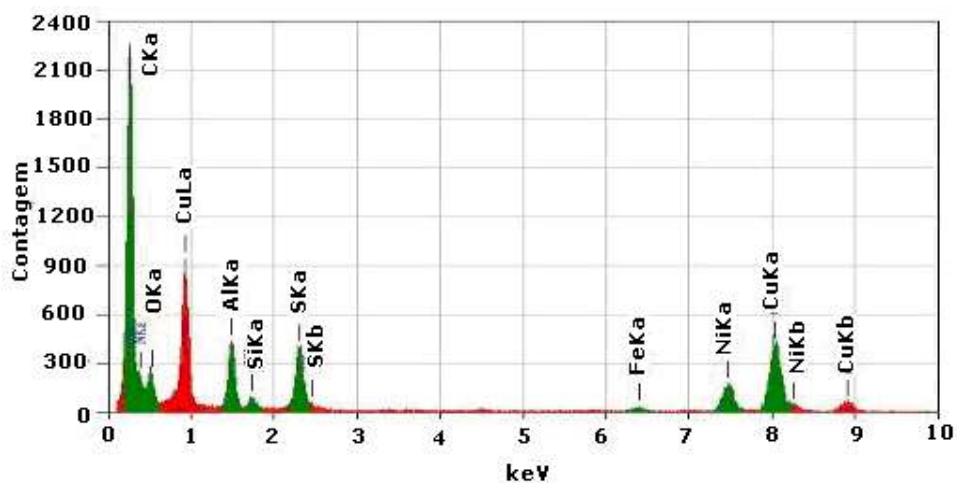
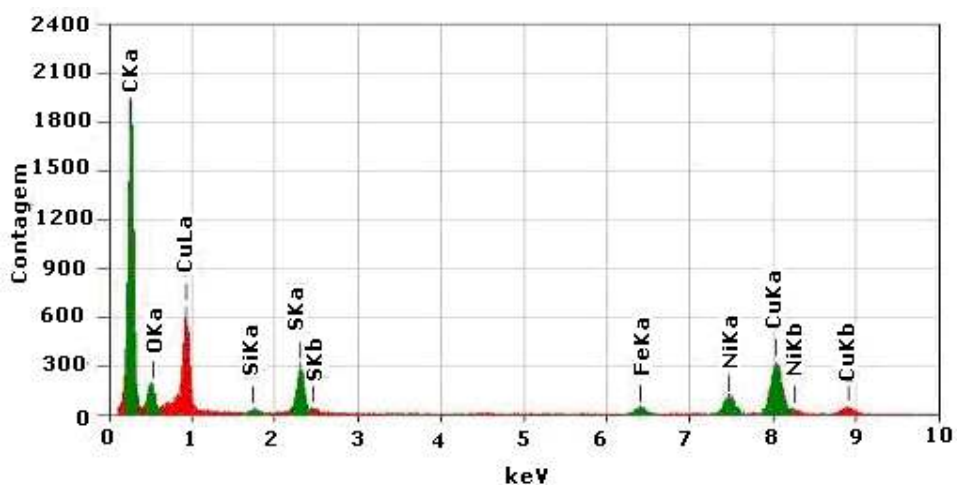


Figura 5.14 - Micrografia de réplica das amostras ensaiadas a 900 °C e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d) feitas no MET

A Figura 5.15 mostra os espectros de EDS correspondentes aos precipitados de $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$ (1) e Cu_xS (2).



(a)



(b)

Figura 5.15 - Resultado do EDS via MET, das amostras ensaiadas a 900 °C identificando a presença de precipitados de $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$ ponto 1 (a) e precipitados de Cu_xS ponto 2 (b)

A análise da distribuição de tamanho dos precipitados mostrou que para a temperatura de 900 °C ocorre a precipitação de Cu_xS e precipitação de $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$ mesmo com um tempo de encharque de apenas 1 s (Figura 5.16). Pode-se observar também da Figura 5.16 até a Figura 5.19 que à medida que o tempo de encharque aumenta, a frequência de precipitação do AlN associado ao Cu_xS aumenta.

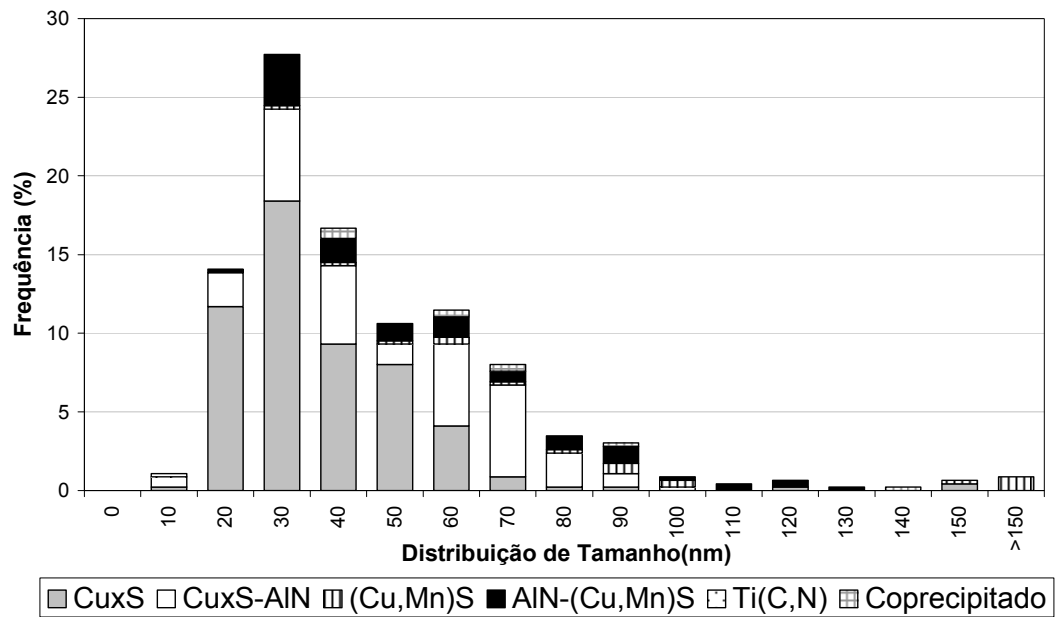


Figura 5.16 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 900 °C e tempo de 1 s de encharque

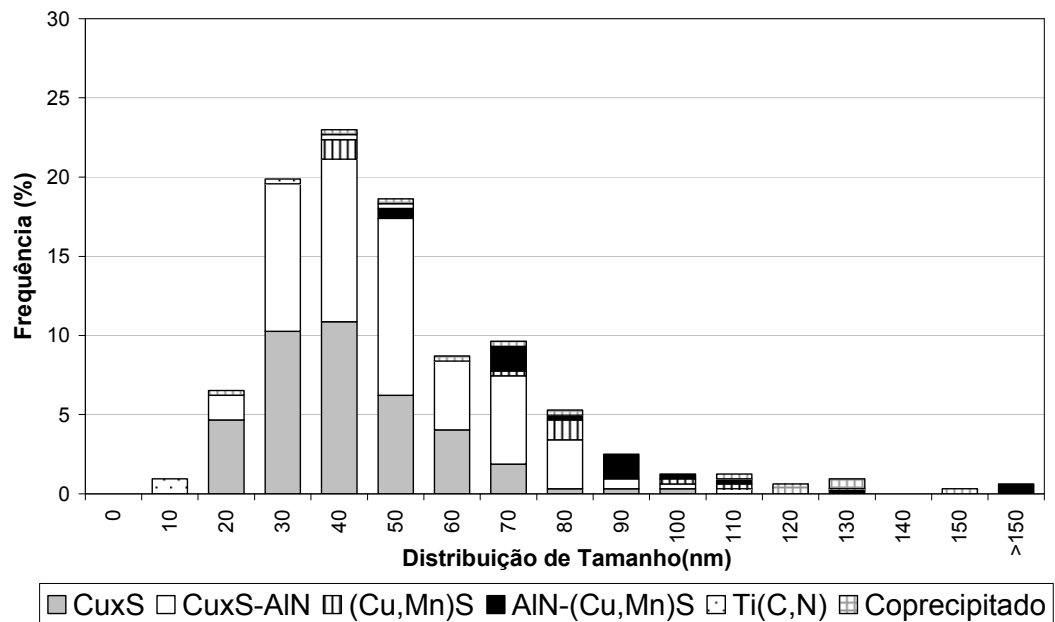


Figura 5.17 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 900 °C e tempo de 10 s de encharque

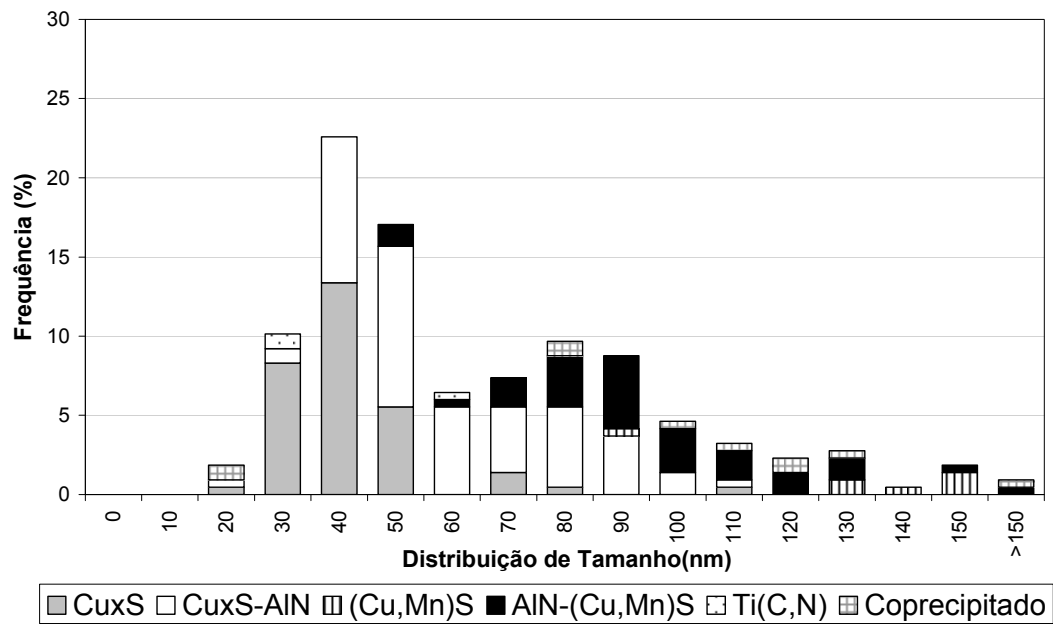


Figura 5.18 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 900 °C e tempo de 100 s de encharque

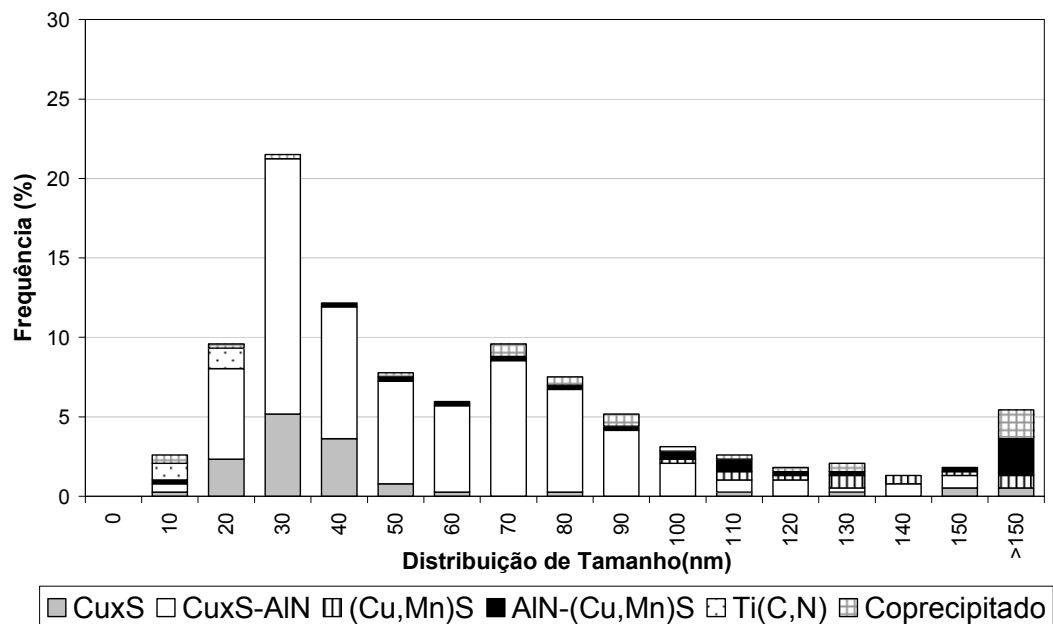


Figura 5.19 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 900 °C e tempo de 1000 s de encharque

Para determinar a estrutura cristalina dos precipitados foi utilizada a difração de elétrons em amostras de réplica via MET. A Figura 5.20 mostra a micrografia de um

precipitado de Cu_xS , com a análise da porcentagem atômica dos elementos e seu padrão de difração. A análise de EDS mostrou que o precipitado consiste principalmente de Cu e S (Figura 5.20 (b)). O padrão de difração mostrou que o precipitado de sulfeto de cobre (Cu_xS) tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta com eixo de zona $\begin{bmatrix} - \\ 1011 \end{bmatrix}$ e parâmetros de rede $a = 0,3794 \text{ nm}$ e $c = 1,6341 \text{ nm}$.

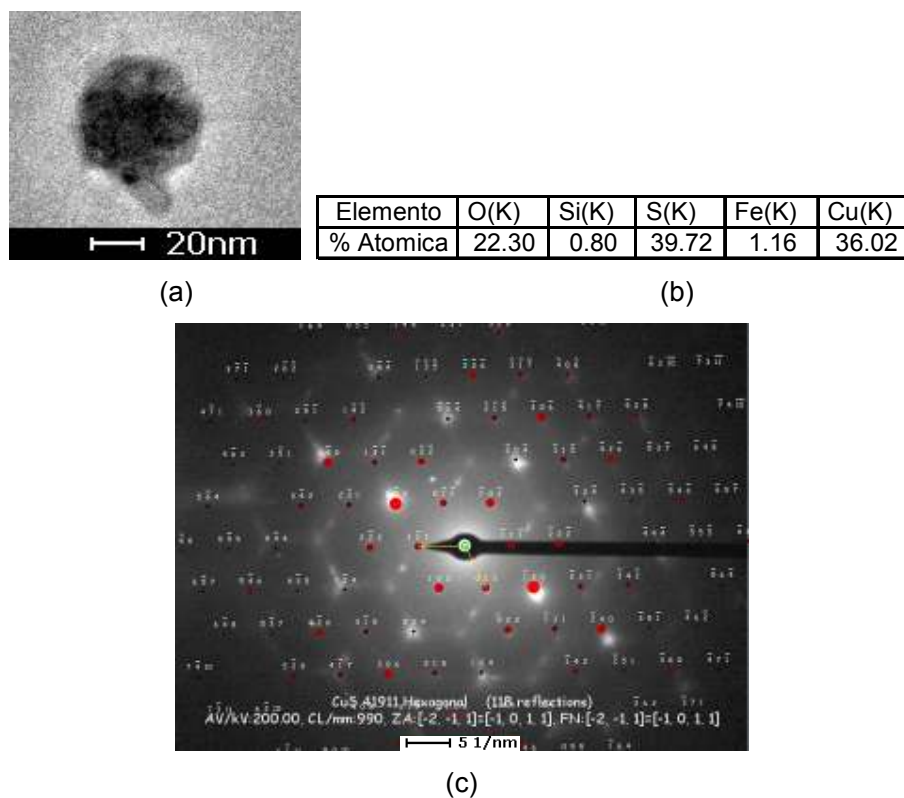


Figura 5.20 - Micrografia de um precipitado de Cu_xS (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração (c) para a amostra ensaiada a $900 \text{ }^\circ\text{C}$

A Figura 5.21 mostra a micrografia de um precipitado de $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$, com a análise da porcentagem atômica dos elementos e seus padrões de difração. A análise de EDS mostrou que o precipitado consiste principalmente de Cu, S, Al e N (Figura 5.21 (b)). O padrão de difração mostrou que o precipitado de sulfeto de cobre (Cu_xS) tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta com eixo de zona $\begin{bmatrix} - \\ 1211 \end{bmatrix}$ e parâmetros de

rede $a = 0,3794$ nm e $c = 1,6341$ nm. O precipitado de nitreto de alumínio apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada com eixo de zona $[121]$ e parâmetro de rede $a = 0,3956$ nm.

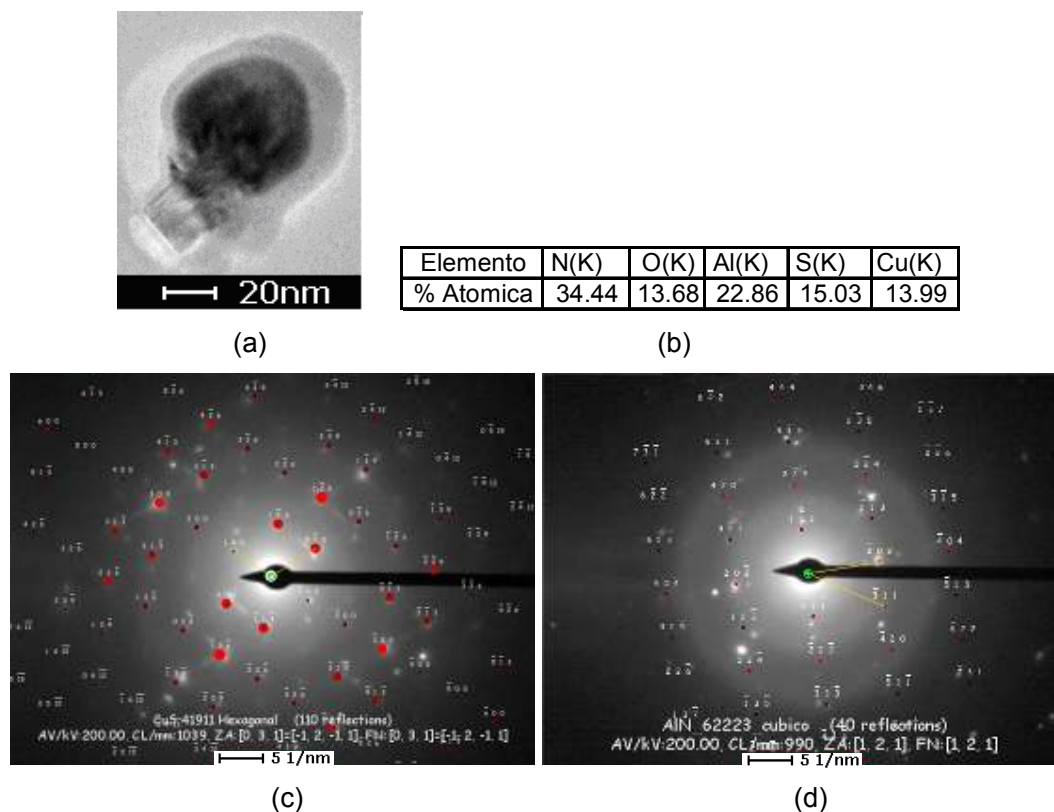


Figura 5.21 - Micrografia de um precipitado de $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$ (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração ((c) e (d)) para a amostra ensaiada a 900°C

5.3.1.3 - Resultado Via Réplica da Amostra Ensaada a 1000°C

A Figura 5.22 mostra micrografias de réplica das amostras ensaiadas a 1000°C e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d) analisadas no MET. Observa-se a presença de partículas com morfologia esférica e partículas com morfologia cúbica. As partículas com morfologia esférica foram identificadas como precipitados de Cu_xS (menor contraste) e precipitados de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ (maior contraste); as partículas com morfologia cúbica foram identificadas como precipitados de $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ e as partículas com morfologia esférica associada à cúbica foram identificadas como

precipitados de $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$, onde a parte esférica corresponde ao Cu_xS e a cúbica ao AlN .

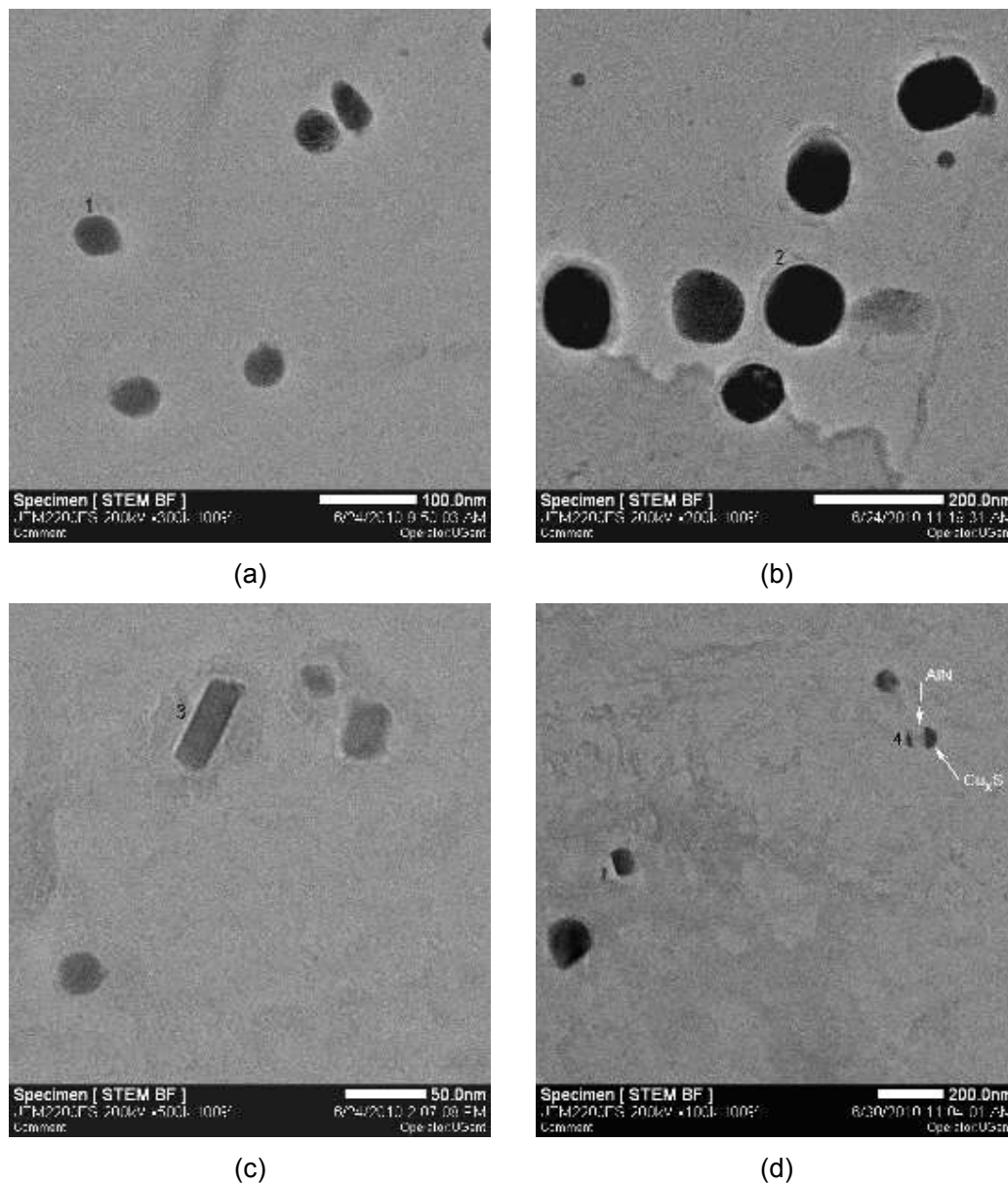
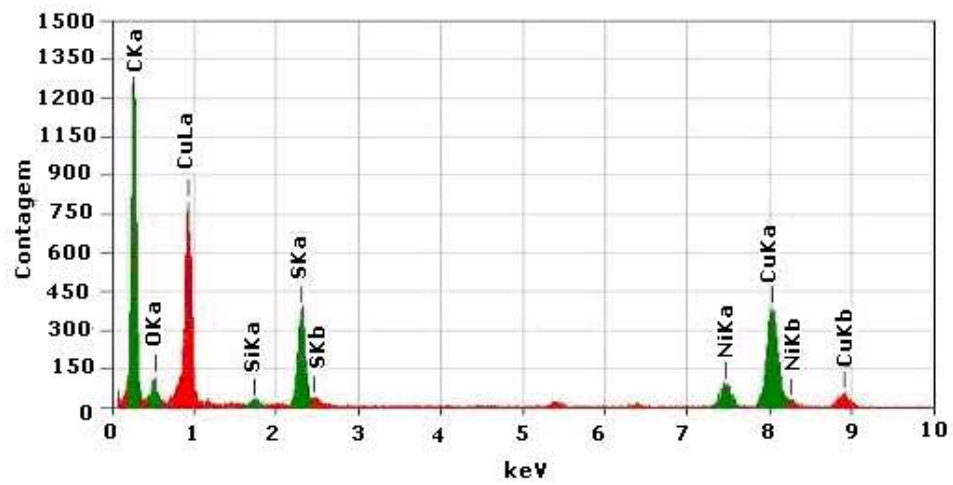
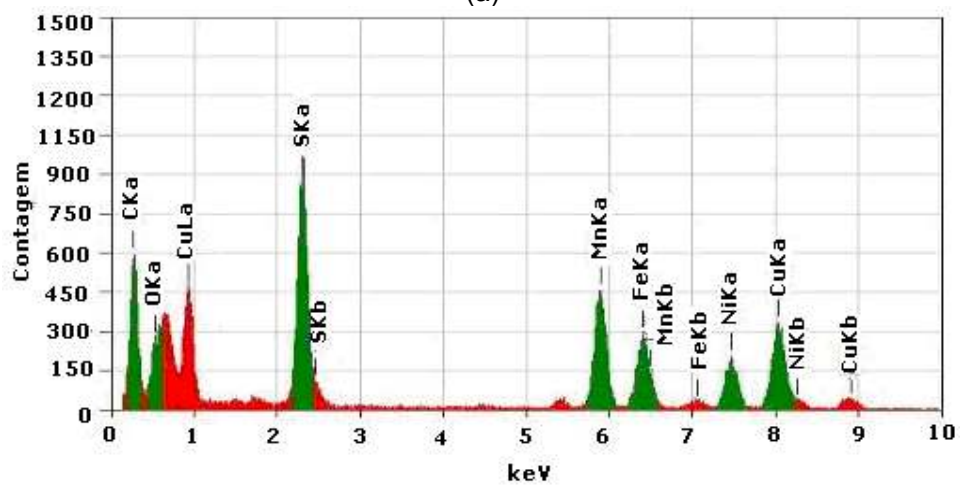


Figura 5.22 - Micrografia de réplica das amostras ensaiadas a 1000 °C e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d) feitas no MET

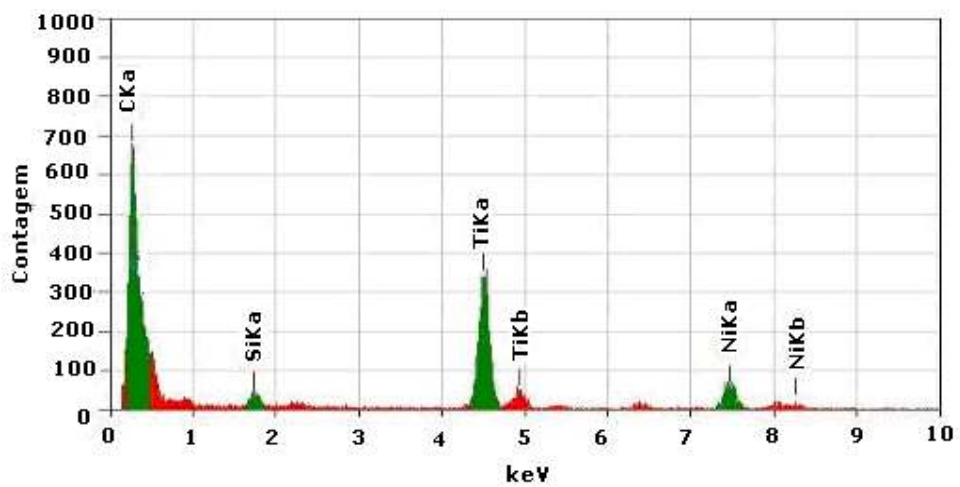
A Figura 5.23 mostra os espectros de EDS correspondentes aos precipitados de Cu_xS (1), $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ (2), $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ (3) e $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$ (4).



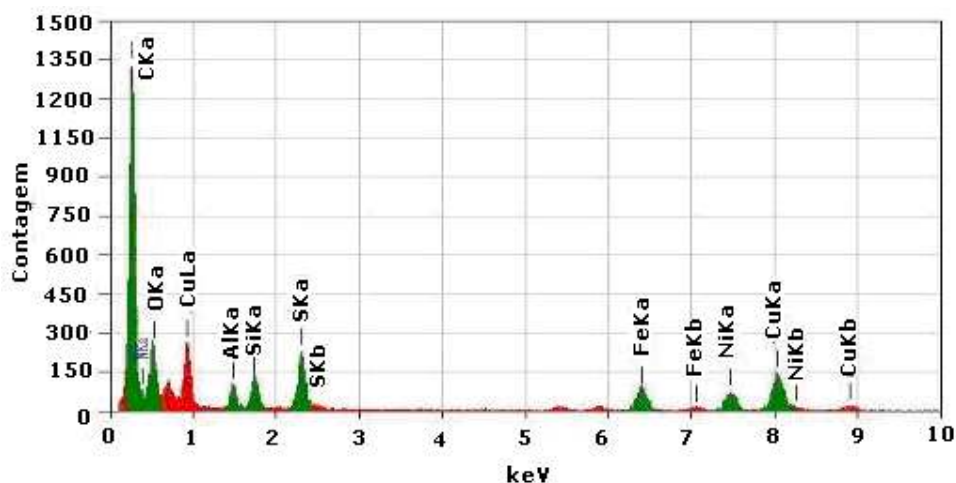
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.23 - Resultado do EDS via MET, das amostras ensaiadas a 1000 °C identificando a presença de precipitados de Cu_xS ponto 1 (a), precipitados de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ ponto 2 (b), precipitados de $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ ponto 3 (c) e precipitados de $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$ ponto 4 (d)

A análise da distribuição de tamanho dos precipitados mostrou que para a temperatura de 1000 °C ocorre a precipitação de uma grande quantidade de pequenos precipitados de Cu_xS mesmo com um tempo de encharque de apenas 1 s (Figura 5.24). Pode-se observar da Figura 5.24 até a Figura 5.27 que à medida que o tempo de encharque aumenta, a frequência de precipitação do MnS associado ao Cu_xS aumenta para todas as faixas de tamanho. Este tipo de precipitado foi identificado como sendo $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$, uma única partícula e não a associação de duas partículas, confirmado pela difração de elétrons. Observa-se também a presença de precipitados de AlN associados ao Cu_xS para tempo de encharque acima de 100 s.

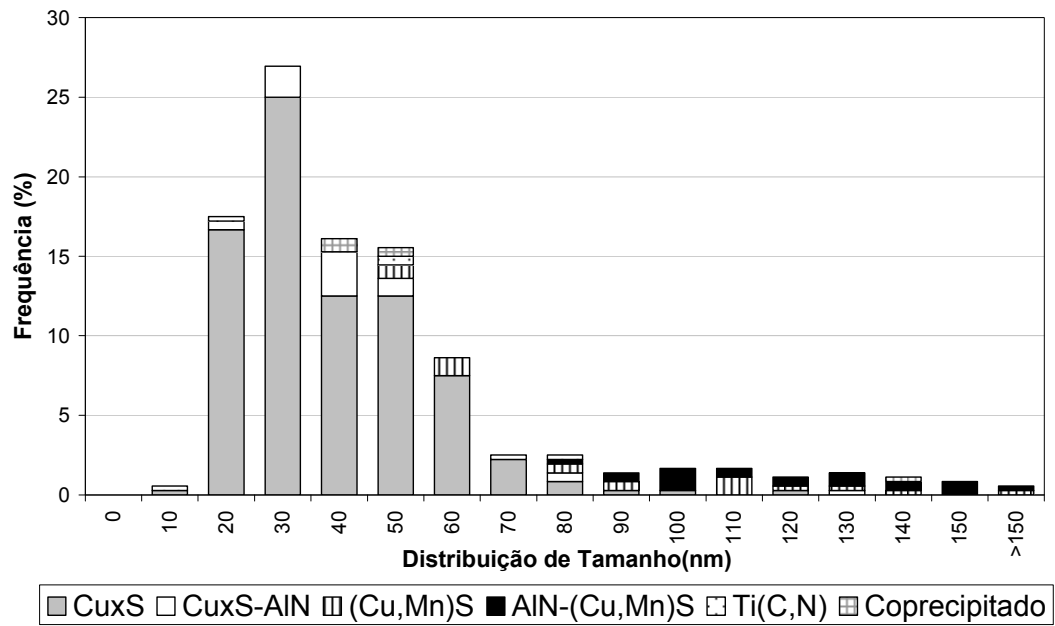


Figura 5.24 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1000 °C e tempo de 1 s de encharque

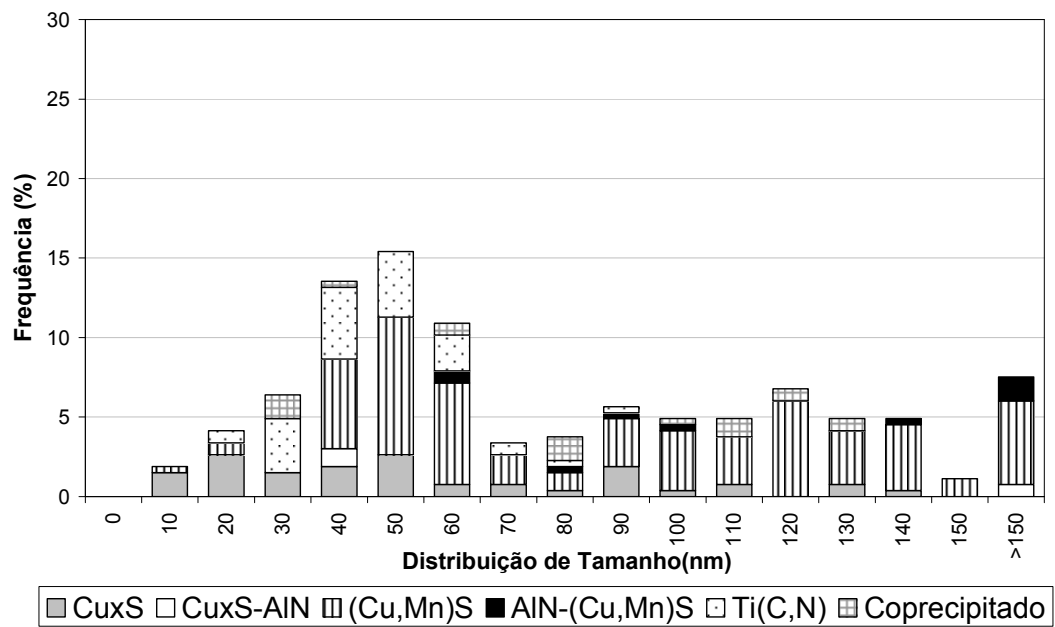


Figura 5.25 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1000 °C e tempo de 10 s de encharque

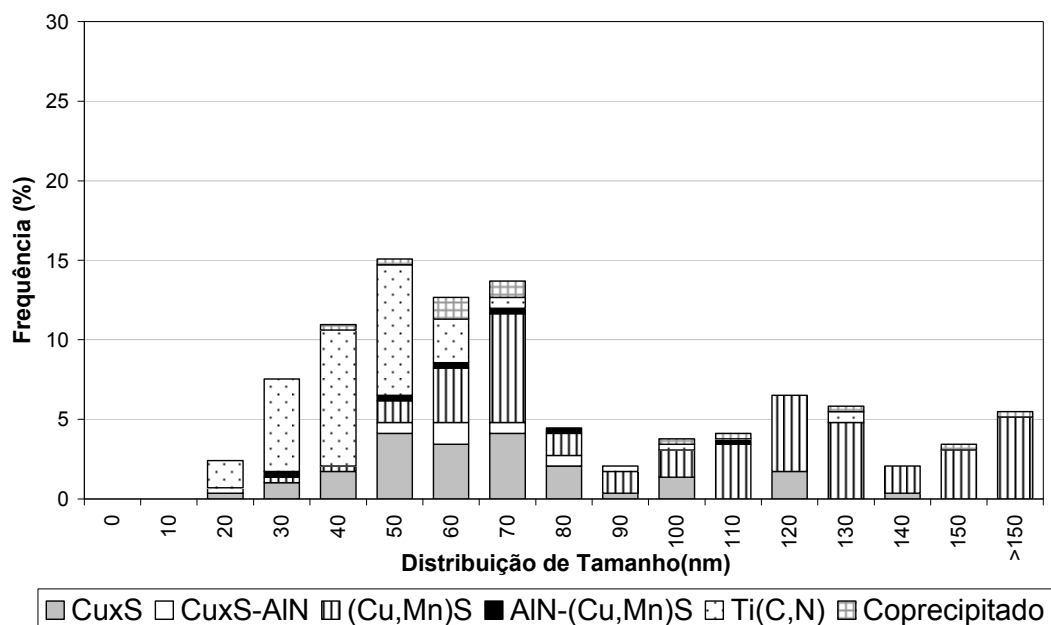


Figura 5.26 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1000 °C e tempo de 100 s de encharque

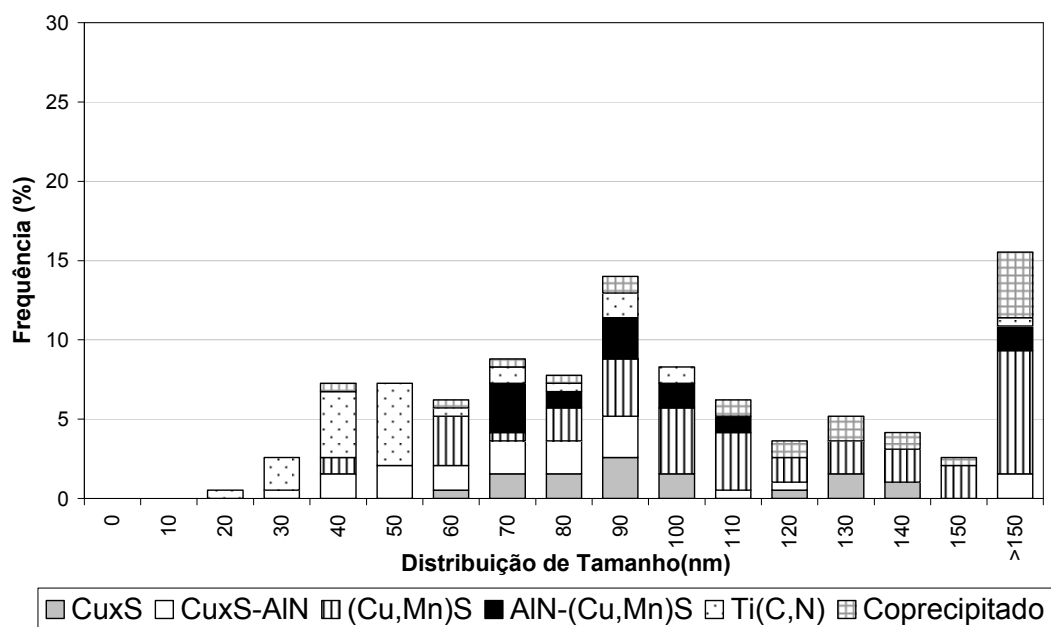


Figura 5.27 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1000 °C e tempo de 1000 s de encharque

A Figura 5.28 mostra a micrografia de um precipitado de Cu_xS , com a análise da porcentagem atômica dos elementos e seu padrão de difração. A análise de EDS

mostrou que o precipitado consiste principalmente de Cu e S (Figura 5.28 (b)). O padrão de difração mostrou que o precipitado de sulfeto de cobre (Cu_xS) tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta com eixo de zona $\left[\begin{smallmatrix} - \\ - \\ 2113 \end{smallmatrix} \right]$ e parâmetros de rede $a = 0,3794 \text{ nm}$ e $c = 1,6341 \text{ nm}$.

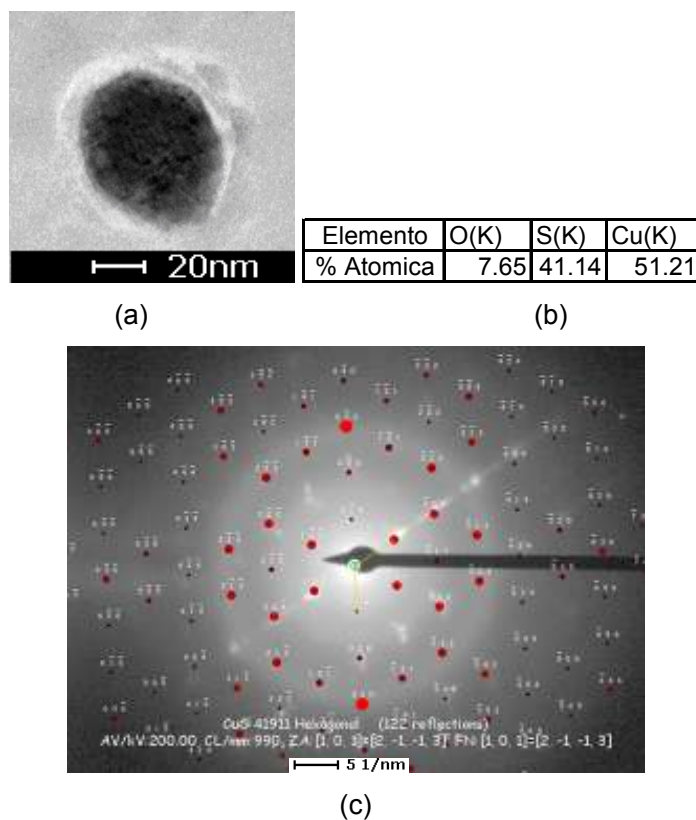


Figura 5.28 - Micrografia de um precipitado de Cu_xS (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração (c) para a amostra ensaiada a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

Para a temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, o padrão de difração identificou também precipitados do tipo $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, que apresentam uma estrutura cúbica de face centrada com eixo de zona $[001]$ e parâmetro de rede $a = 0,5582 \text{ nm}$ (Figura 5.29).

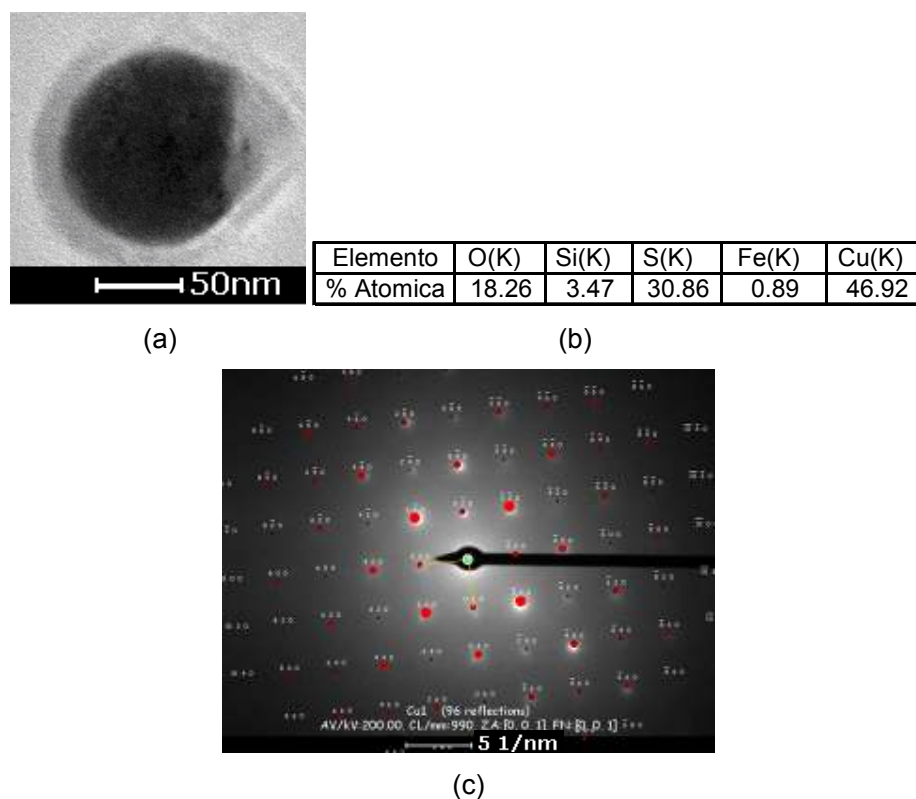


Figura 5.29- Micrografia de um precipitado de $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração (c) para a amostra ensaiada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$

A Figura 5.30 mostra a micrografia de um precipitado identificado como $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$, com a análise da porcentagem atômica dos elementos e padrões de difração. A análise de EDS mostrou que o precipitado consiste principalmente de Cu, Mn e S (Figura 5.30 (b)). Não foi encontrado na literatura uma ficha cristalográfica com o padrão de difração do $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ e sim, uma ficha para o Cu_xS e outra para o MnS . O padrão de difração que melhor indexou o precipitado de sulfeto de cobre ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$) mostrou uma estrutura cristalina cúbica de face centrado com eixo de zona $[011]$ e parâmetro de rede $a = 0,560\text{ nm}$. Para o precipitado de sulfeto de manganês a estrutura cristalina indexada é cúbica de face centrada com eixo de zona $[011]$ e parâmetro de rede $a = 0,559\text{ nm}$. A análise da micrografia via MET mostrou a presença de apenas uma partícula (Figura 5.30 (a)) e como os parâmetros de rede do sulfeto de cobre e do sulfeto de manganês indexados são muito próximos, dificilmente o parâmetro de rede do $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ seria diferente destes valores, sendo assim, podemos concluir que esta partícula é um precipitado de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$.

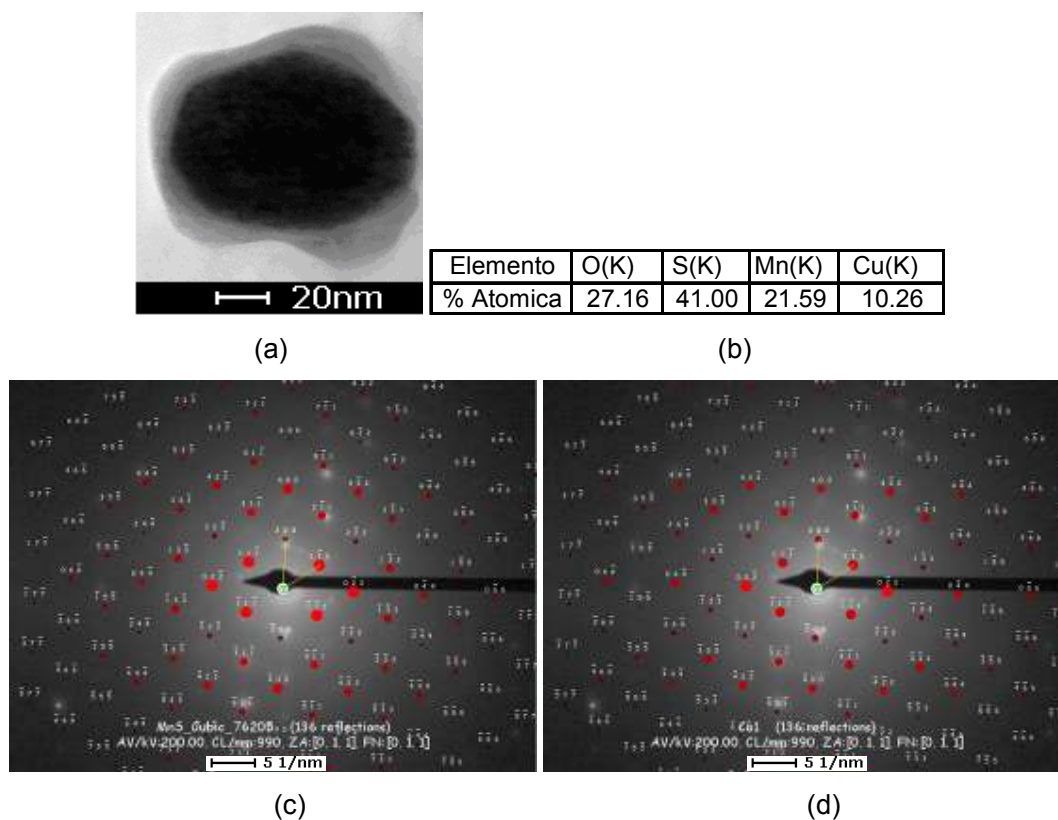
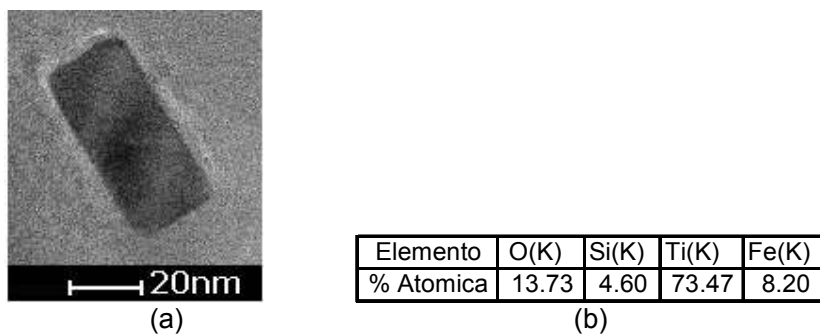
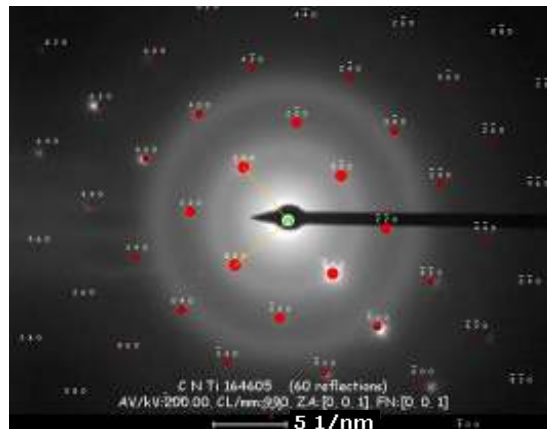


Figura 5.30 - Micrografia de um precipitado de (Cu,Mn)S (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração ((c) e (d)) para a amostra ensaiada a 1000 °C

A Figura 5.31 mostra a micrografia de um precipitado identificado como Ti(C,N), com a análise da porcentagem atômica dos elementos e seus padrões de difração. A análise de EDS mostrou que o precipitado consiste principalmente de Ti (Figura 5.31 (b)). O padrão de difração mostrou que o precipitado de Ti(C,N) tem uma estrutura cristalina cúbica de face centrada com eixo de zona $[001]$ e parâmetro de rede $a = 0,4264$ nm.





(c)

Figura 5.31 - Micrografia de um precipitado de Ti(C,N) (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração ((c) e (d)) para a amostra ensaiada a 1000 °C

5.3.1.4 - Resultado Via Réplica da Amostra Ensaada a 1100 °C

A Figura 5.32 mostra micrografias de réplica das amostras ensaiadas a 1100 °C e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d) analisadas no MET. Observa-se a presença de partículas com morfologia esférica identificadas como precipitados de Cu_xS , precipitados de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ e precipitados de $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$. Pode-se observar também que as partículas que apresentaram AlN associado a Cu_xS não apresentaram a mesma morfologia das partículas encontradas na Figura 5.14 (a) e na Figura 5.22 (d), ou seja, contraste mais escuro (Cu_xS) e baixo contraste (AlN).

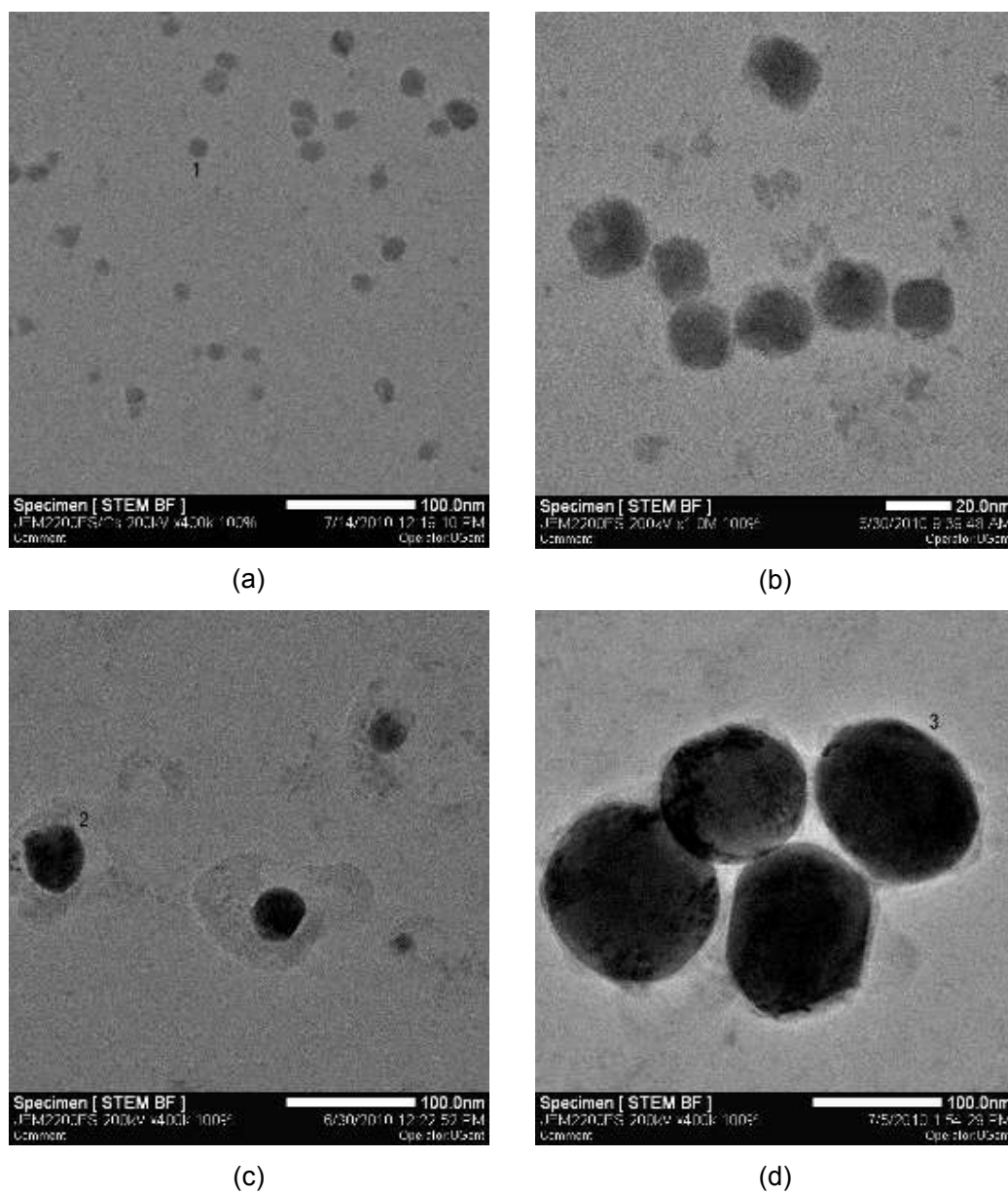
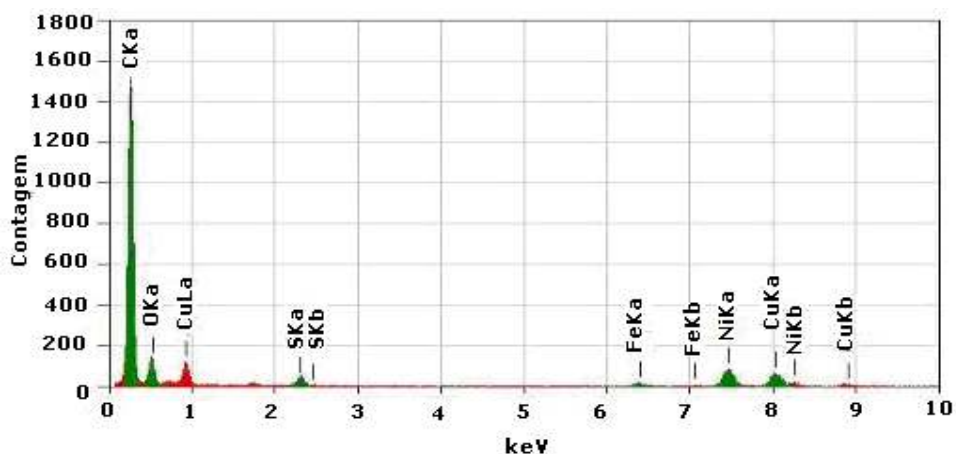
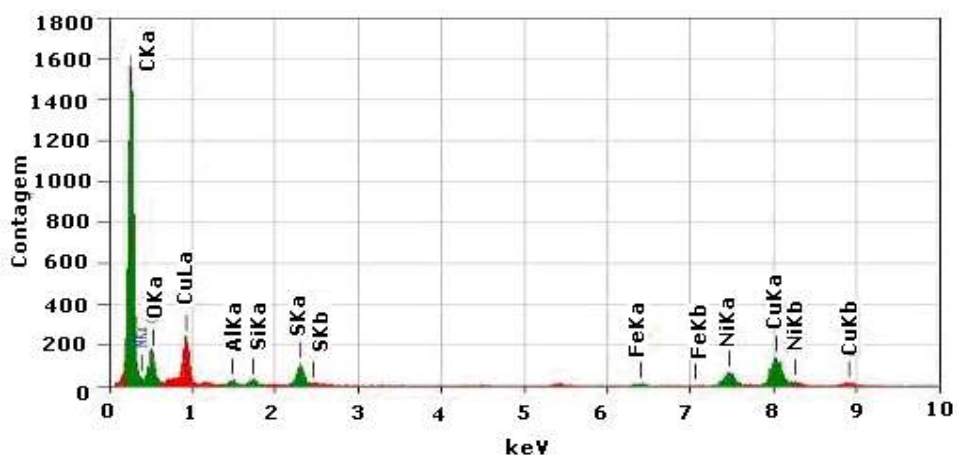


Figura 5.32 - Micrografia de réplica das amostras ensaiadas a 1100 °C e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d) feitas no MET

A Figura 5.33 mostra os espectros de EDS correspondentes aos precipitados de Cu_xS (1), $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$ (2) e $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ (3).



(a)



(b)

(c)

Figura 5.33 - Resultado do EDS via MET, das amostras ensaiadas a 1100 °C identificando a presença de precipitados de Cu_xS ponto 1 (a), precipitados de $\text{Cu}_x\text{S}+\text{AlN}$ ponto 2 (b) e precipitados de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ ponto 3 (c)

A análise da distribuição de tamanho dos precipitados mostrou que para a temperatura de 1100 °C ocorre basicamente a precipitação de Cu_xS até um tempo de encharque de 10 s (Figura 5.34 e Figura 5.35). A partir daí começa a ocorrer a precipitação de AlN associados ao Cu_xS e de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ (Figura 5.36 e Figura 5.37). Observa-se também que a maioria dos precipitados tem tamanho menor do que 80 nm.

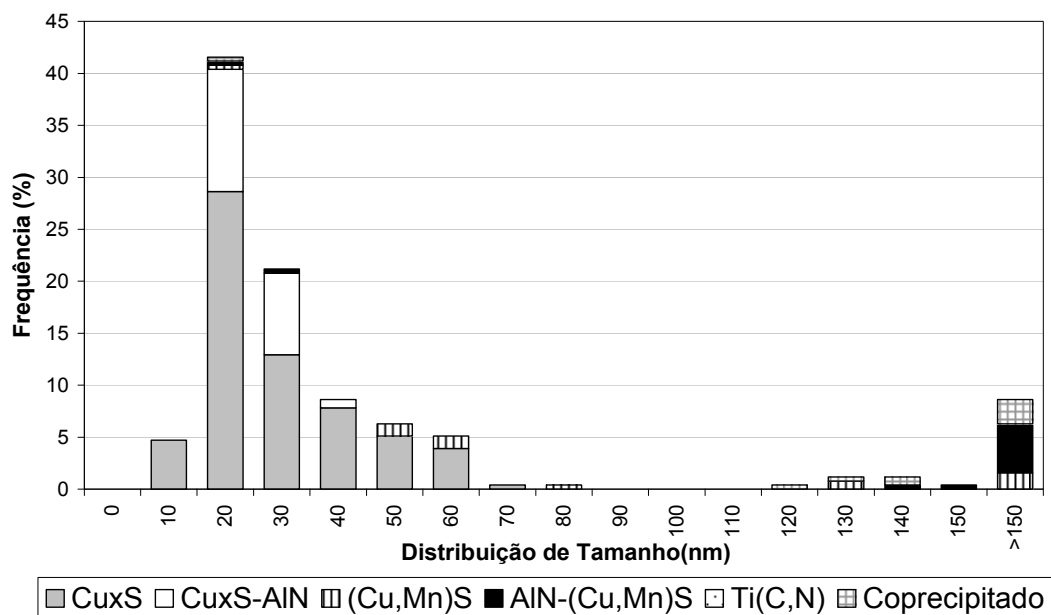


Figura 5.34 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1100 °C e tempo de 1 s de encharque

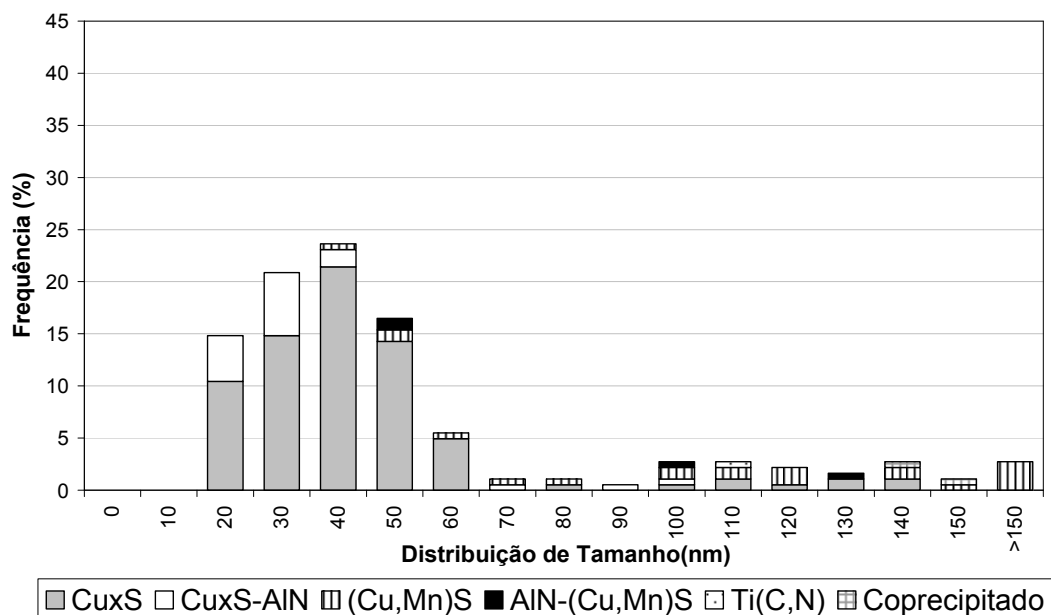


Figura 5.35 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1100 °C e tempo de 10 s de encharque

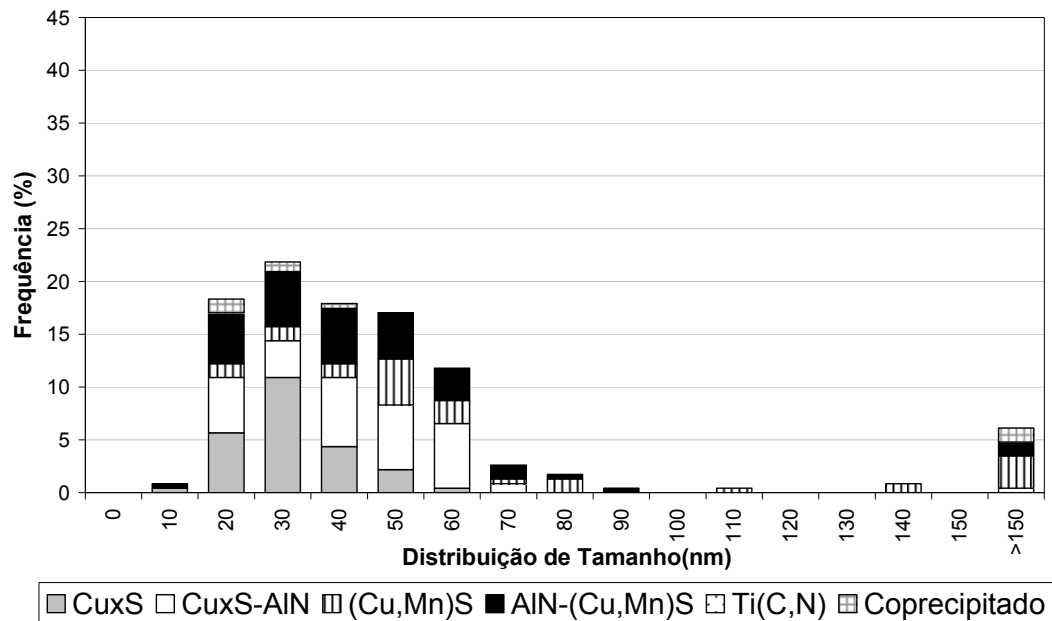


Figura 5.36 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1100 °C e tempo de 100 s de encharque

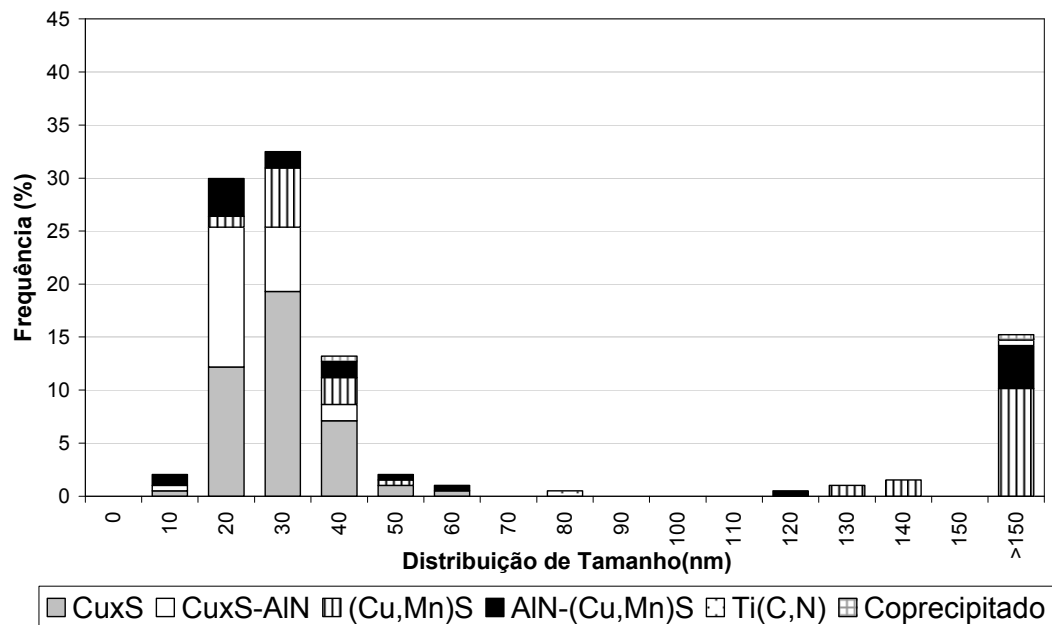


Figura 5.37 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1100 °C e tempo de 1000 s de encharque

A Figura 5.38 mostra a micrografia de um precipitado de Cu_xS , com a análise da porcentagem atômica dos elementos e seu padrão de difração. A análise de EDS

mostrou que o precipitado consiste principalmente de Cu, S e Fe (Figura 5.38 (b)). O padrão de difração mostrou que o precipitado de sulfeto de cobre (Cu_xS) tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta com eixo de zona $[10\bar{1}1]$ e parâmetros de rede $a = 0,3794 \text{ nm}$ e $c = 1,6341 \text{ nm}$.

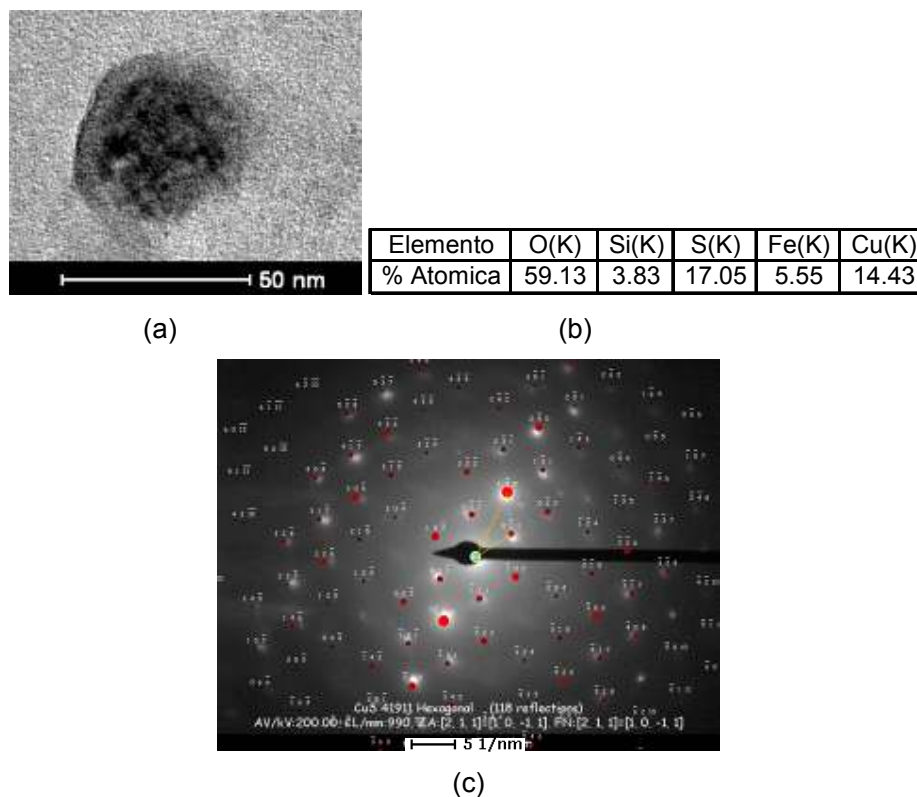


Figura 5.38 - Micrografia de um precipitado de Cu_xS (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração (c) para a amostra ensaiada a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$

A Figura 5.39 mostra a micrografia de um precipitado identificado como $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$, com a análise da porcentagem atômica dos elementos e padrões de difração. A análise de EDS mostrou que o precipitado consiste principalmente de Cu, Mn e S (Figura 5.39 (b)). Os padrões de difração que melhor indexaram o precipitado foram: Sulfeto de cobre ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$), com uma estrutura cristalina cúbica de face centrado com eixo de zona $[011]$ e parâmetro de rede $a = 0,560 \text{ nm}$; e sulfeto de manganês, com uma estrutura cristalina cúbica de face centrada com eixo de zona $[011]$ e parâmetro de rede $a = 0,561 \text{ nm}$. A análise da micrografia via MET mostrou a presença de apenas uma partícula (Figura 5.39 (a)).

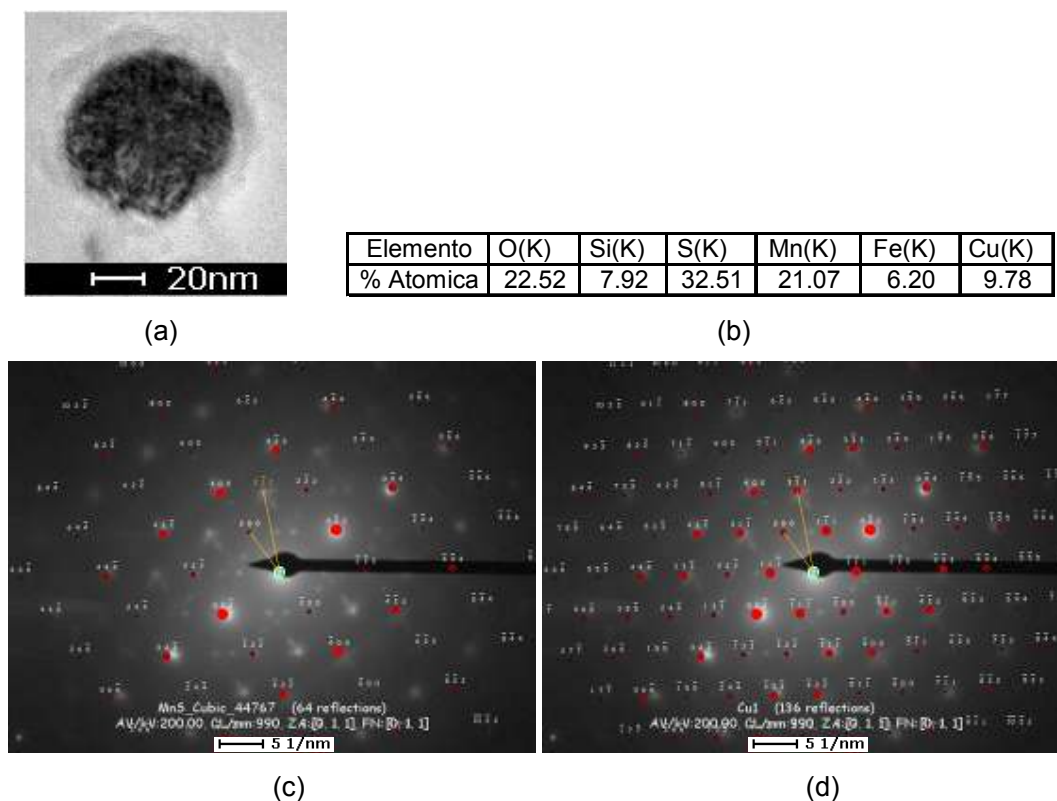


Figura 5.39 - Micrografia de um precipitado de (Cu,Mn)S (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração ((c) e (d)) para a amostra ensaiada a 1100 °C

5.3.1.5 - Resultado Via Réplica da Amostra Ensaada a 1200 °C

A Figura 5.40 mostra micrografias de réplica das amostras ensaiadas a 1200 °C e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d) analisadas no MET. Observa-se a presença de partículas com morfologia esférica e partículas em forma de cubos alongados. As partículas com morfologia esférica foram identificadas como precipitados de Cu_xS e as partículas com morfologia cúbica foram identificadas como precipitados de Cu_xS e precipitados de (Cu,Mn)S+AlN. Pode-se observar também que as partículas de AlN associado ao (Cu,Mn)S não apresentaram baixo contraste, como observado nas outras temperaturas.

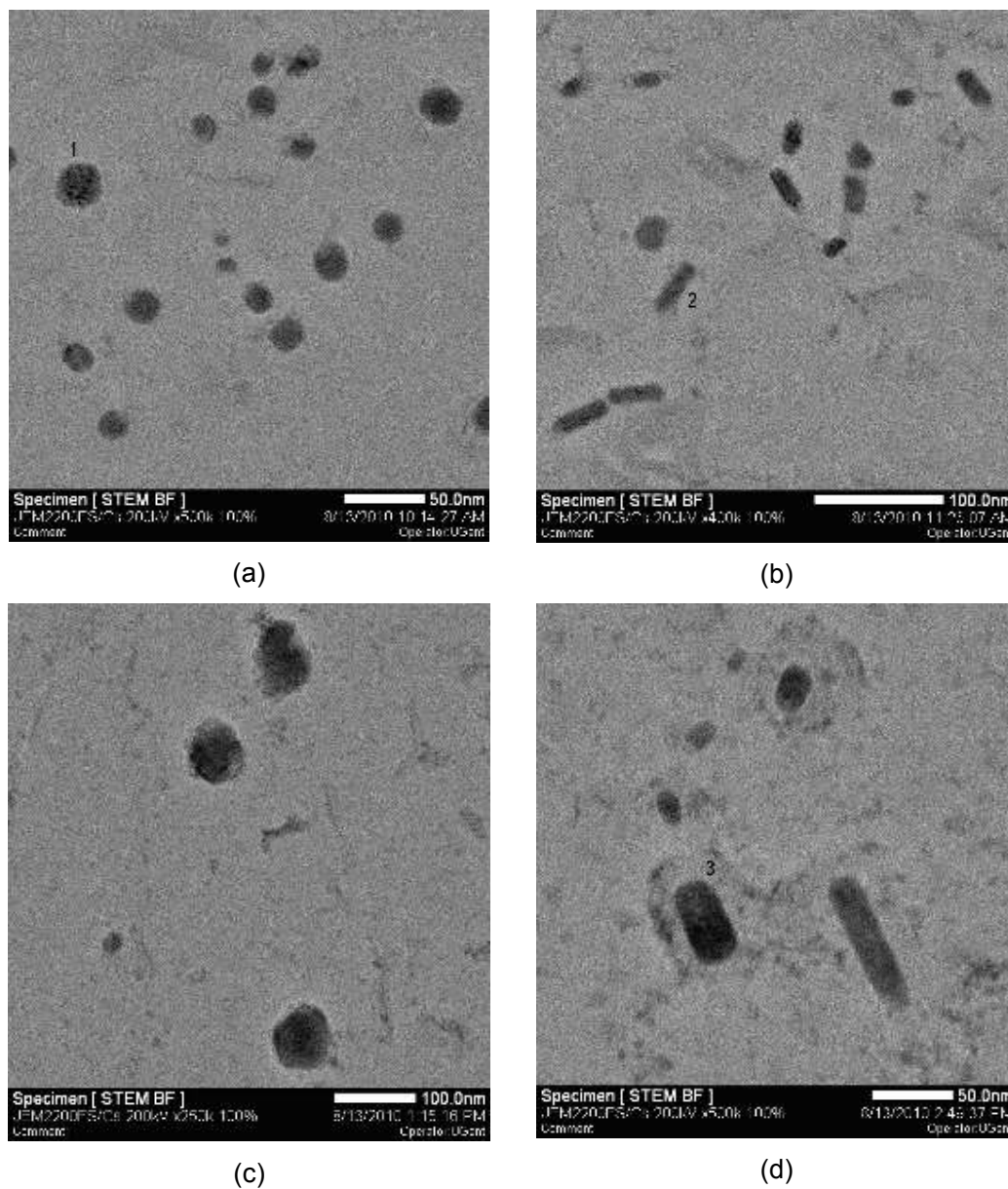
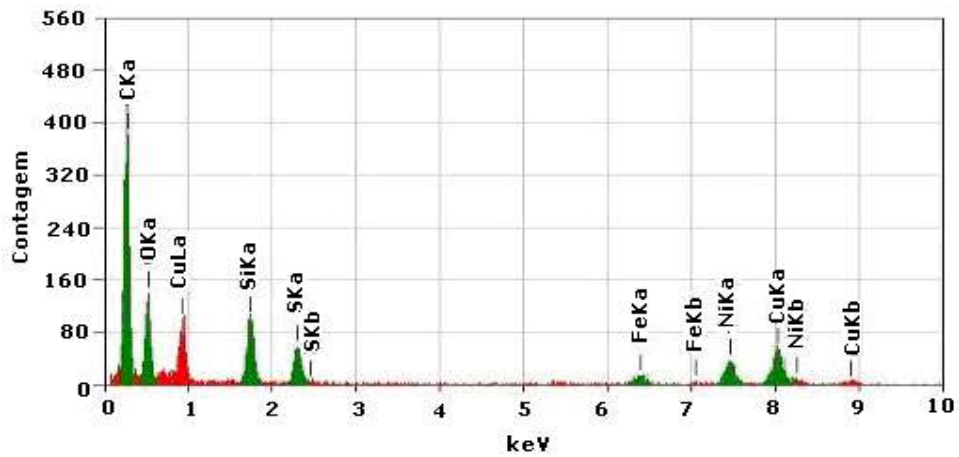
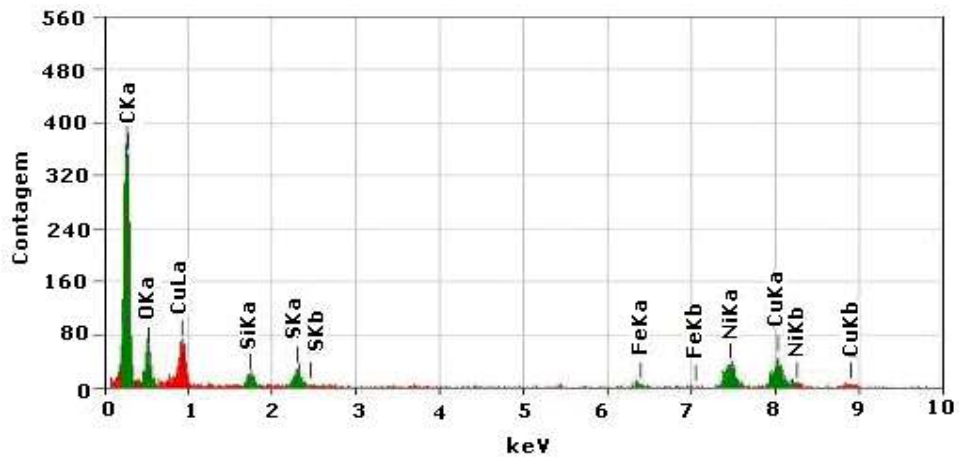


Figura 5.40 - Micrografia de réplica das amostras ensaiadas a 1200 °C e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d) feitas no MET

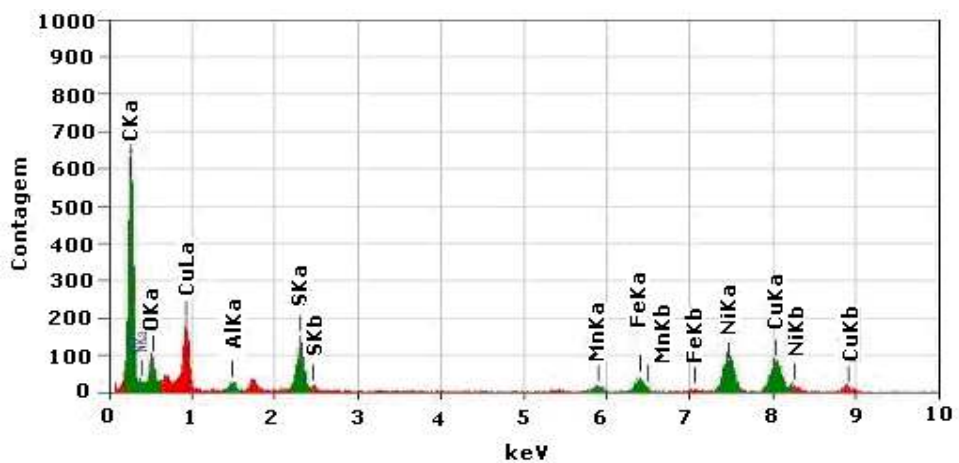
A Figura 5.41 mostra os espectros de EDS correspondentes aos precipitados de Cu_xS (1 e 2) e $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}+\text{AlN}$ (3).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.41 - Resultado do EDS via MET, das amostras ensaiadas a 1200 °C identificando a presença de precipitados de Cu_xS ponto 1 (a) e ponto 2 (b), e precipitados de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}+\text{AlN}$ ponto 3 (c)

A análise da distribuição de tamanho dos precipitados mostrou que para a temperatura de 1200 °C ocorre basicamente a precipitação de Cu_xS , precipitados de AlN associados a Cu_xS e precipitado de (Cu,Mn)S com distribuição de tamanho menor que 75 nm (Figura 5.42 a Figura 5.45).

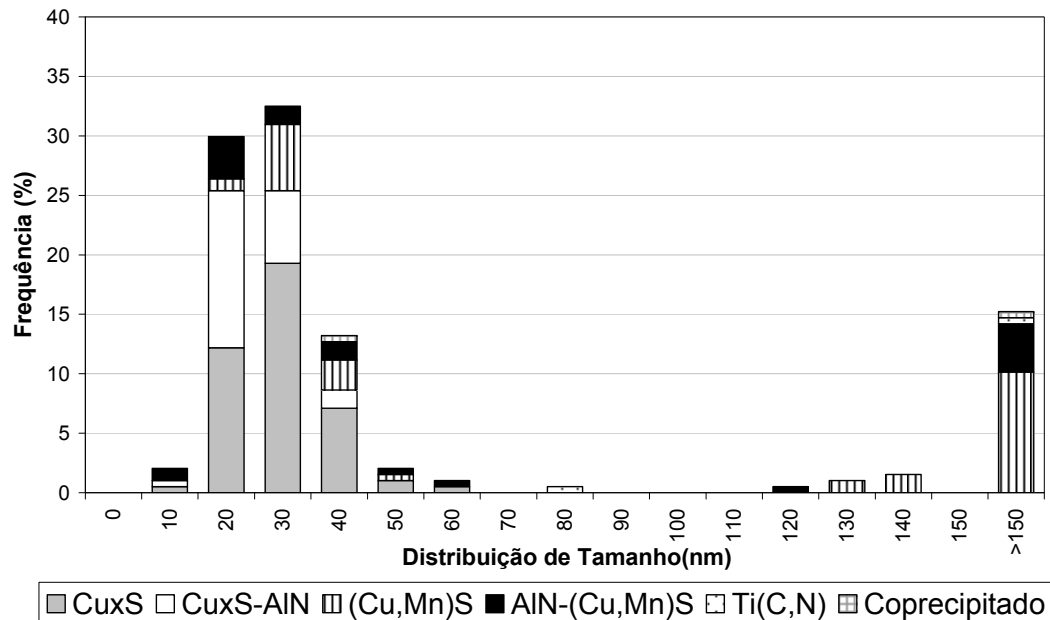


Figura 5.42 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1200 °C e tempo de 1 s de encharque

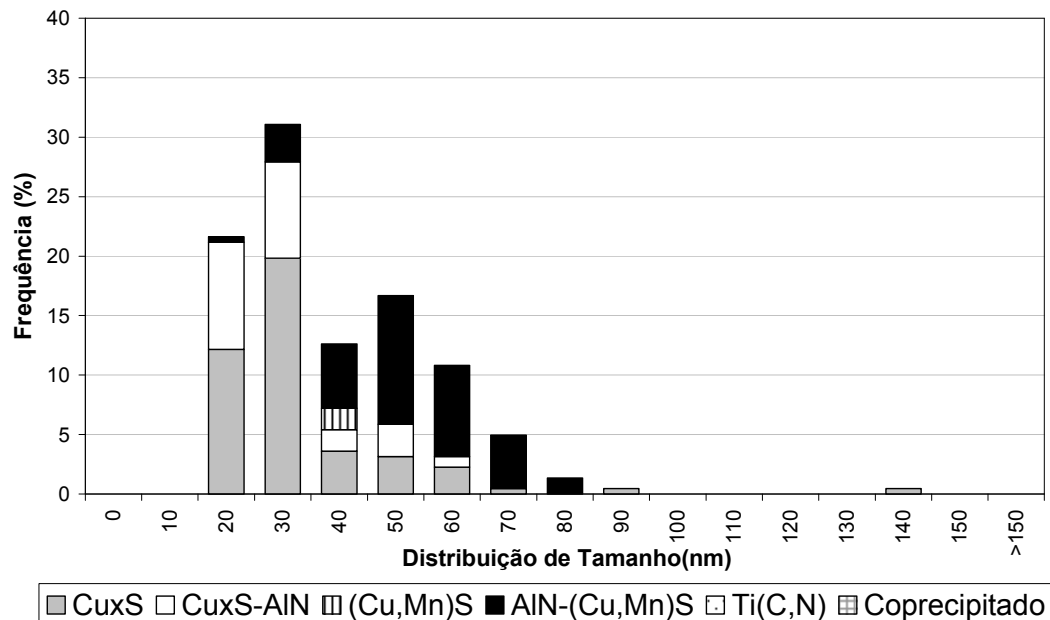


Figura 5.43 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1200 °C e tempo de 10 s de encharque

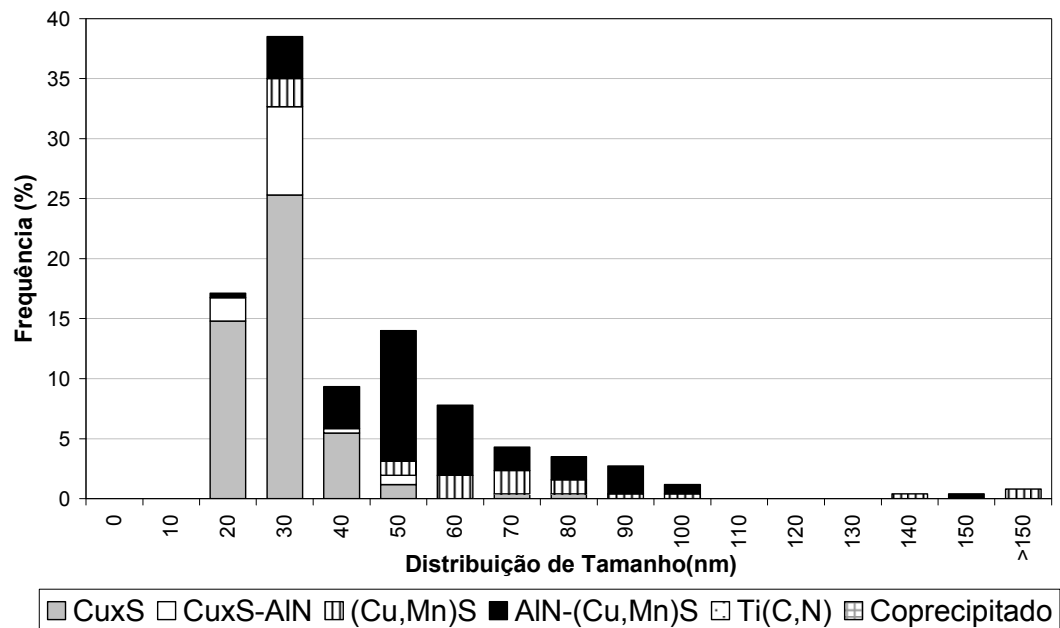


Figura 5.44 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1200 °C e tempo de 100 s de encharque

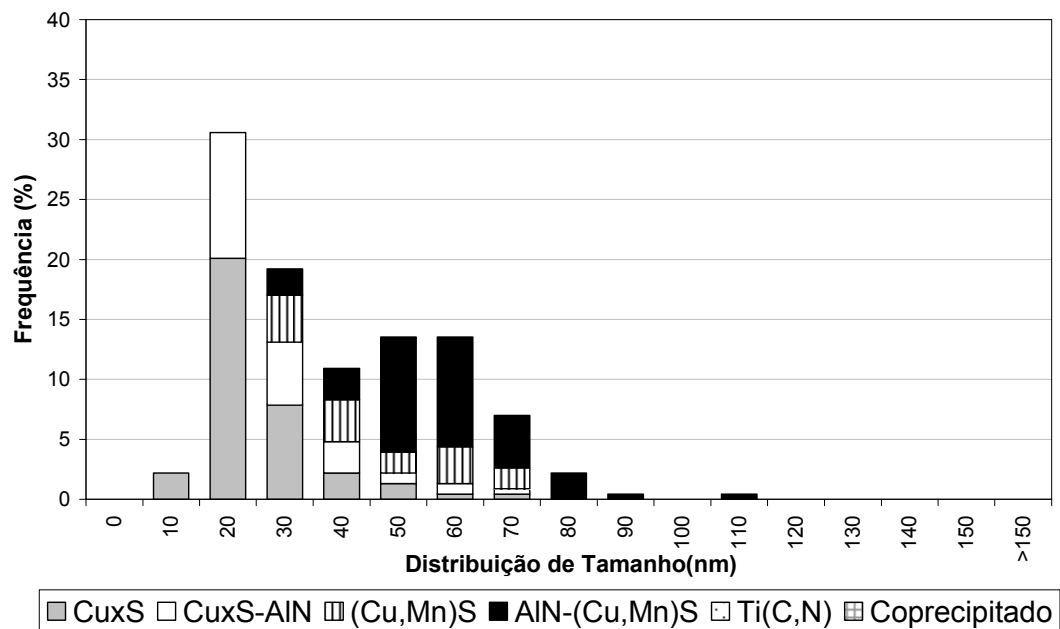


Figura 5.45 - Distribuição do tamanho dos precipitados, temperatura de 1200 °C e tempo de 1000 s de encharque

A Figura 5.46 mostra a micrografia de um precipitado de $\text{Cu}_{1,78}\text{S}$, com a análise da porcentagem atômica dos elementos e seu padrão de difração. A análise de EDS mostrou que o precipitado consiste principalmente de Cu e S (Figura 5.46 (b)). O padrão de difração mostrou que o precipitado de sulfeto de cobre ($\text{Cu}_{1,78}\text{S}$) tem uma estrutura cristalina cúbica de face centrada com eixo de zona $[013]$ e parâmetro de rede $a = 0,5582 \text{ nm}$.

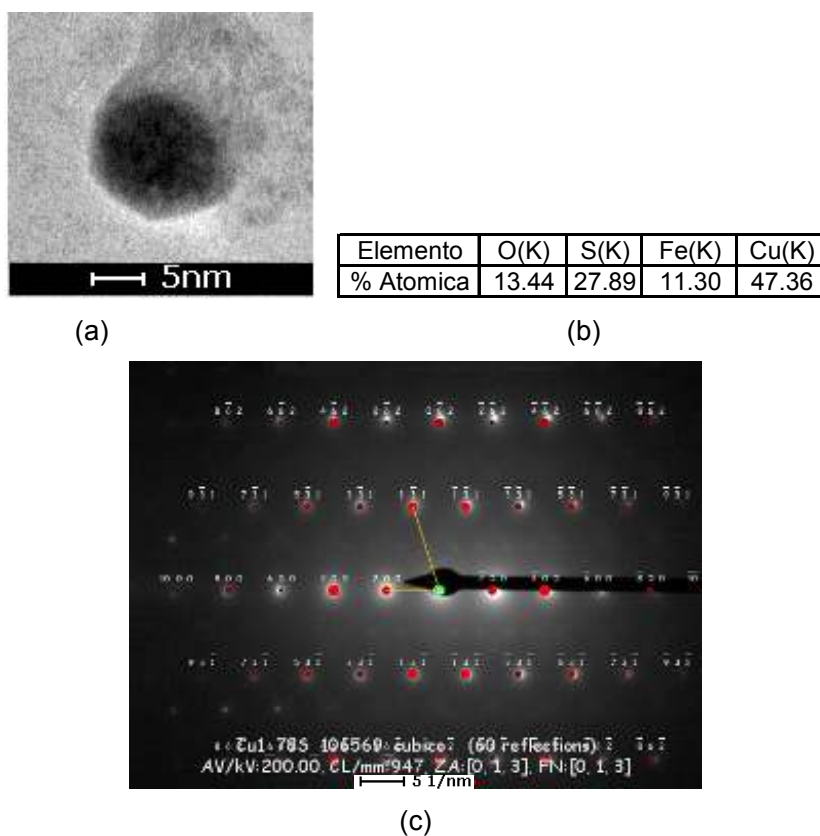


Figura 5.46 - Micrografia de um precipitado de $\text{Cu}_{1,78}\text{S}$ (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração (c) para a amostra ensaiada a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$

A Figura 5.47 mostra a micrografia de um precipitado identificado como $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$, com a análise da porcentagem atômica dos elementos e seus padrões de difração. A análise de EDS mostrou que o precipitado consiste principalmente de Cu, Mn, S, O e Fe (Figura 5.47 (b)). Os padrões que melhor indexaram o precipitado foram: sulfeto de cobre ($\text{Cu}_{1,78}\text{S}$), estrutura cristalina cúbica de face centrado com eixo de zona $[011]$ e parâmetro de rede $a = 0,560 \text{ nm}$; e sulfeto de manganês, estrutura cristalina cúbica de face centrada com eixo de zona $[011]$ e parâmetro de rede $a = 0,559 \text{ nm}$. A análise

via MET mostrou a presença de apenas uma partícula (Figura 5.47 (a)). Podemos observar também na Figura 5.47 (b), que se consideramos o teor de Fe a estequiometria do precipitado fica completa. Segundo o banco de dados do “Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)”, software FindIT⁽⁷¹⁾ existe uma ficha cristalográfica para o (Fe_{0.3} Mn_{0.7})S com parâmetro de rede $a = 0,522$ nm, que é próxima ao parâmetro de rede do Cu_xS e do MnS.

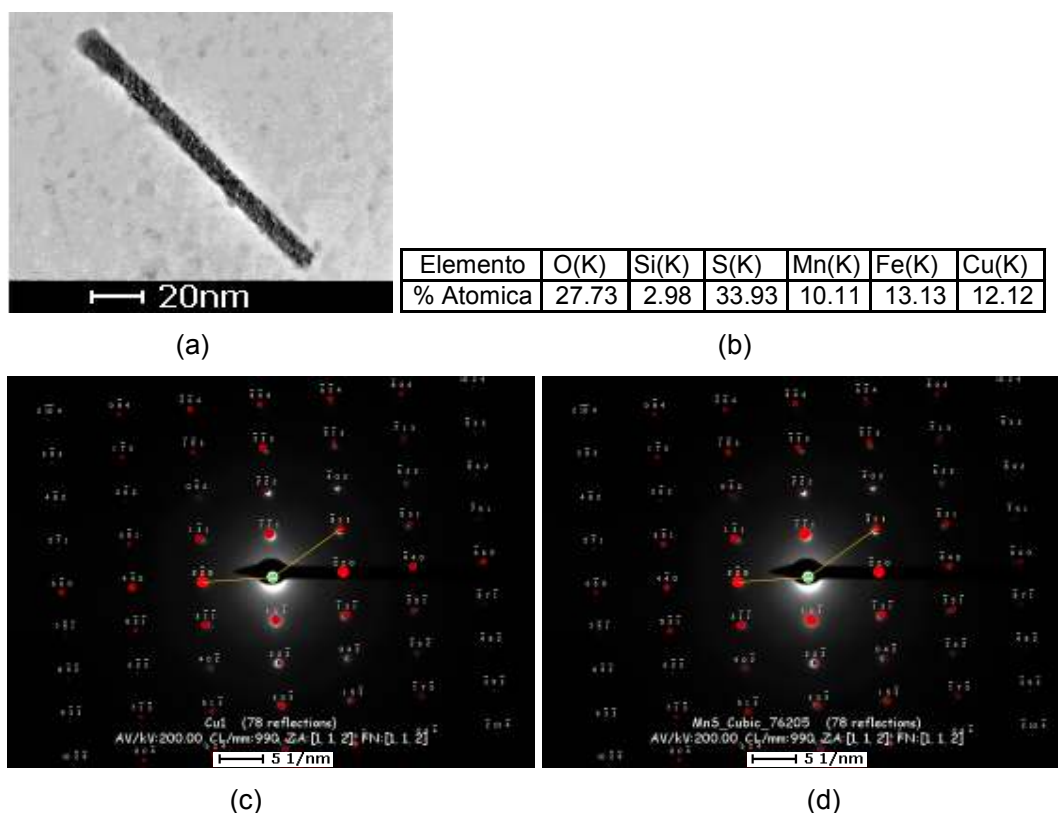


Figura 5.47 - Micrografia de um precipitado de (Cu,Mn)S (a), porcentagem atômica (b) e padrão de difração (c) para a amostra ensaiada a 1200 °C

5.3.2 - Resultado Via Amostras de Filme Fino

Para a análise dos sítios de nucleação dos precipitados e coerência dos mesmos com a rede foram utilizadas amostras de filme fino em microscopia eletrônica de transmissão.

5.3.2.1 - Resultado Via Filme Fino da Amostra Ensaada a 900 °C

A

Figura 5.48 mostra que na temperatura de 900 °C ocorre a formação de precipitados finos principalmente nas deslocações.

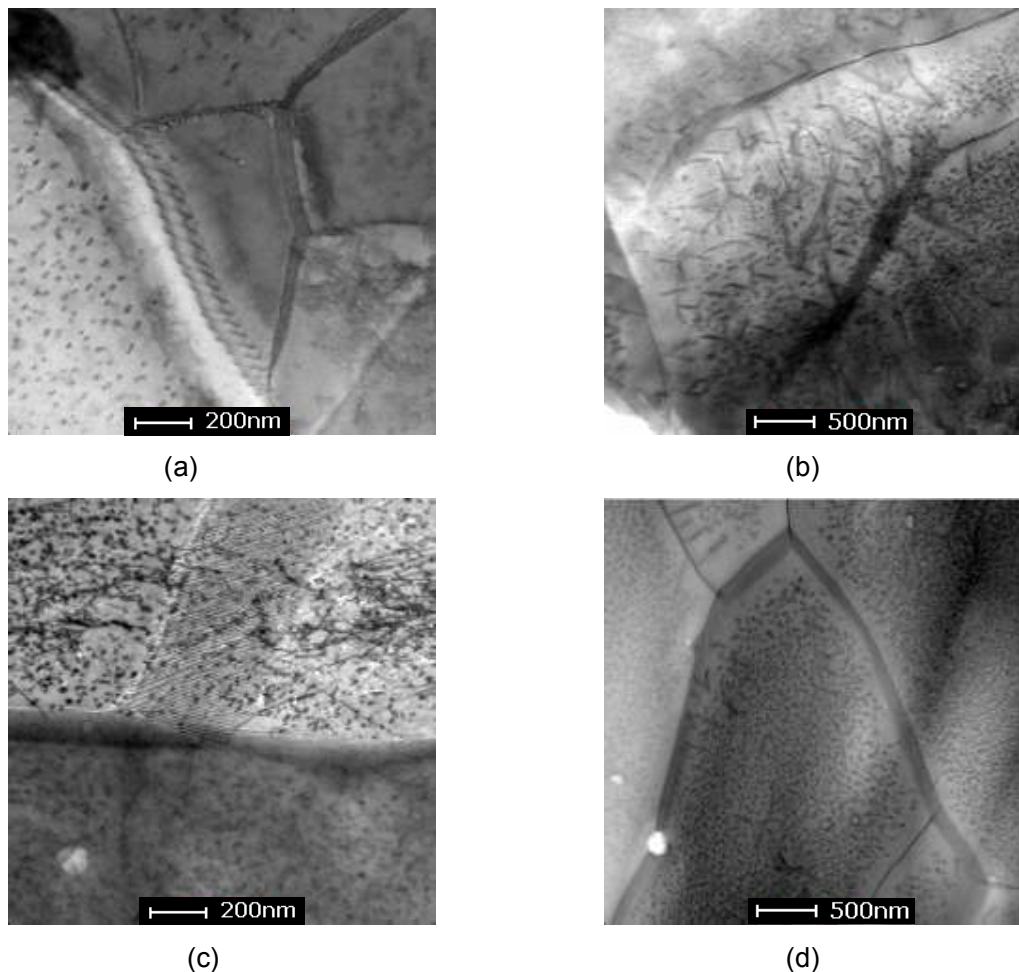


Figura 5.48 - Micrografias obtidas por MET mostrando sítios de precipitação para as amostras ensaiadas a 900 °C preparadas em filme fino e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d)

A análise de EDS mostrou que os precipitados mais finos eram de Cu_xS (Figura 5.49 (a)) e os mais grosseiros de $\text{MnS}+\text{AlN}$ (Figura 5.49 (b)), pois o sinal do Cu é atenuado pela presença do Fe da matriz, que tem alto coeficiente de absorção para o comprimento de onda do Cu $\text{K}\alpha$. Essa absorção reforça o sinal do Fe (fluorescência).

Para que fosse possível identificar a presença do pico de Cu nos precipitados, foram analisados os precipitados que se encontravam em uma região mais fina da amostra ou os precipitados que estavam perto do furo provocado pelo ataque eletrolítico. Provavelmente no precipitado grosseiro existe a presença de Cu, de acordo com a seção 5.3.1.2, onde não foi identificado nenhum precipitado sem a presença de Cu.

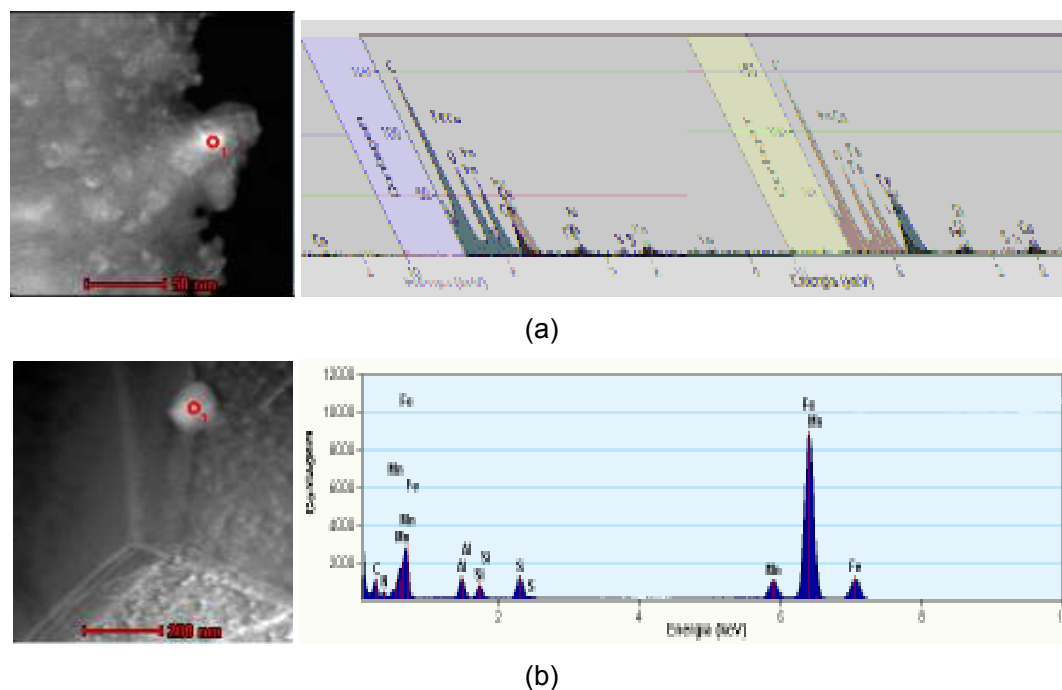


Figura 5.49 - Micrografias e análise via EDS em filme fino para a temperatura de 900 °C

A Figura 5.50 mostra a estrutura de interface entre precipitados e matriz para a temperatura de 900 °C. Pode-se observar a presença de precipitados coerentes, caracterizados por uma linha sem contraste no centro da partícula, e a presença de precipitados incoerentes.

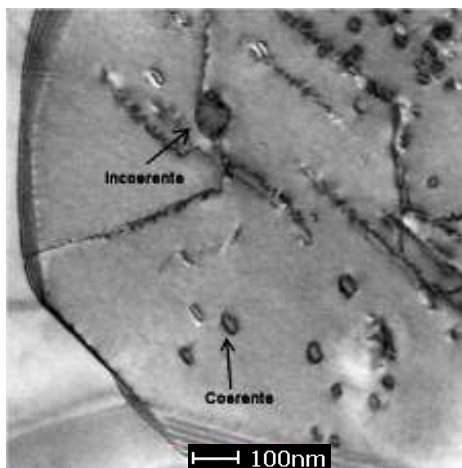
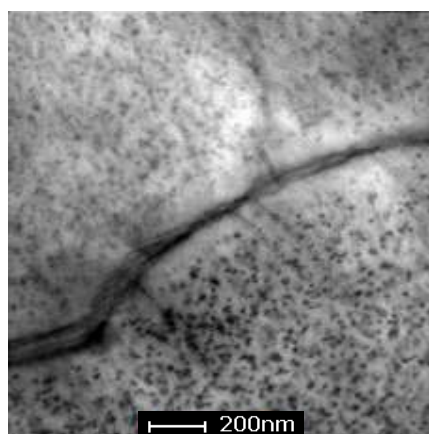


Figura 5.50 - Micrografia obtida por MET mostrando a estrutura de interface entre precipitados e matriz para amostra ensaiada a 900 °C

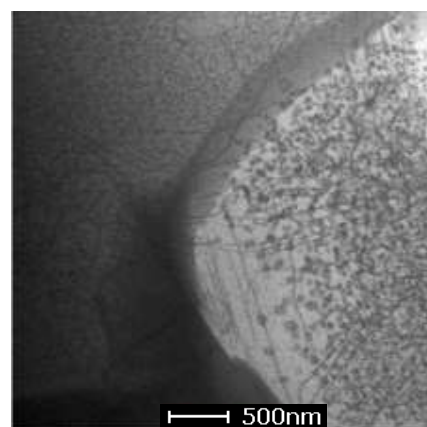
5.3.2.2 - Resultado Via Filme Fino da Amostra Ensaída a 1000 °C

A

Figura 5.51 mostra que na temperatura de 1000 °C ocorre a formação de precipitados finos principalmente nas deslocações, similar ao encontrado na temperatura de 900 °C.



(a)



(b)

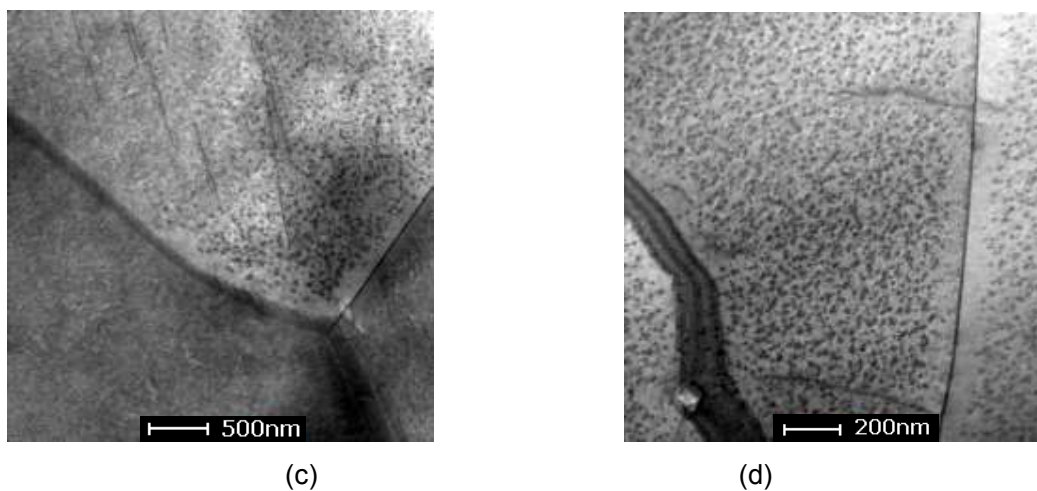


Figura 5.51 - Micrografias obtidas por MET mostrando sítios de precipitação para as amostras ensaiadas a 1000 °C preparadas em filme fino e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d)

A análise de EDS mostrou que os precipitados são de Cu_xS (Figura 5.52 (a)) e de MnS (Figura 5.52 (b)). Provavelmente no precipitado de MnS exista a presença de Cu cujo pico pode ter sido atenuado pelo pico do Fe , conforme descrito anteriormente.

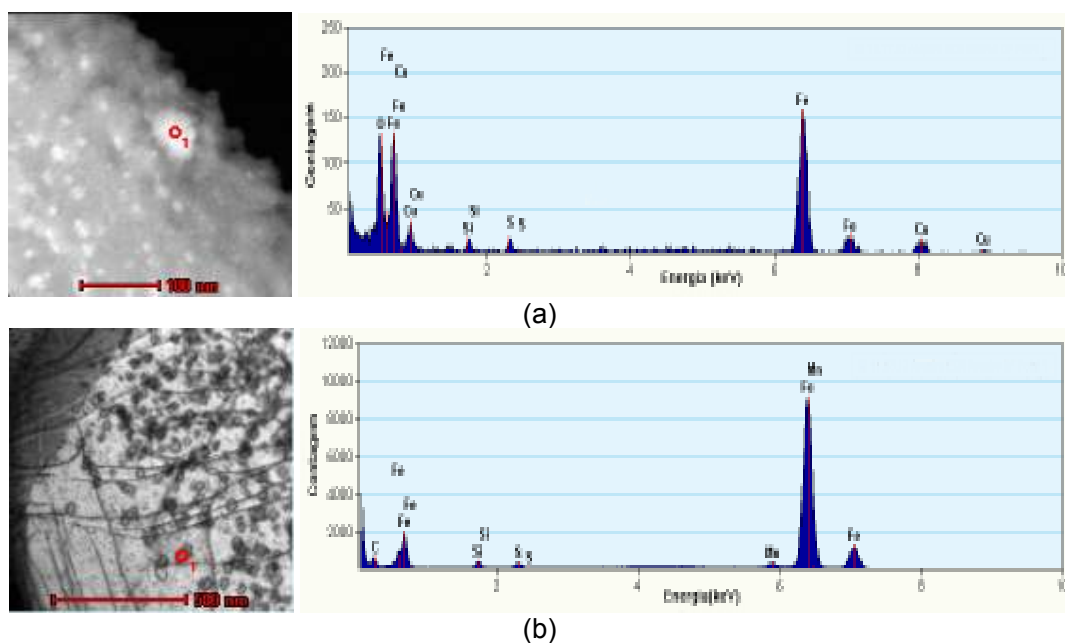


Figura 5.52 - Micrografias e análise via EDS em filme fino para a temperatura de 1000 °C

A Figura 5.53 mostra a estrutura de interface entre precipitados e matriz para a temperatura de 1000 °C. Pode-se observar a presença de precipitados coerentes e a presença de precipitados incoerentes.

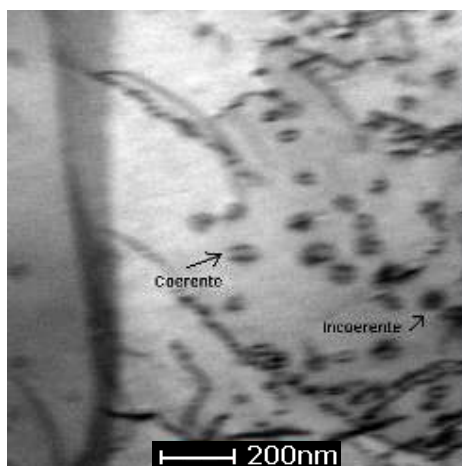
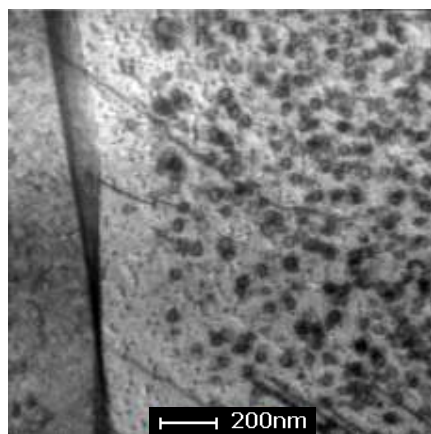


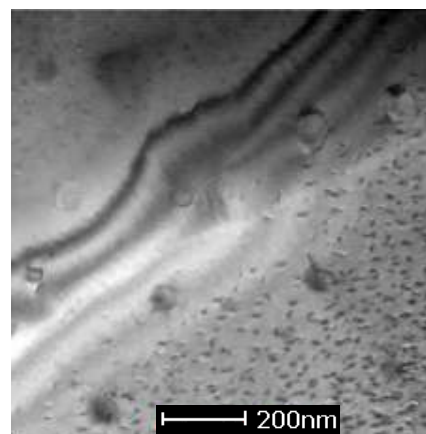
Figura 5.53 - Micrografia obtida por MET mostrando a estrutura de interface entre precipitados e matriz para amostra ensaiada a 1000 °C

5.3.2.3 - Resultado Via Filme Fino da Amostra Ensaada a 1100 °C

A Figura 5.54 mostra que para a temperatura de 1100 °C ocorre a precipitação de vários finos precipitados em deslocações, e a presença de precipitados maiores ocorrendo no contorno de grão.



(a)



(b)

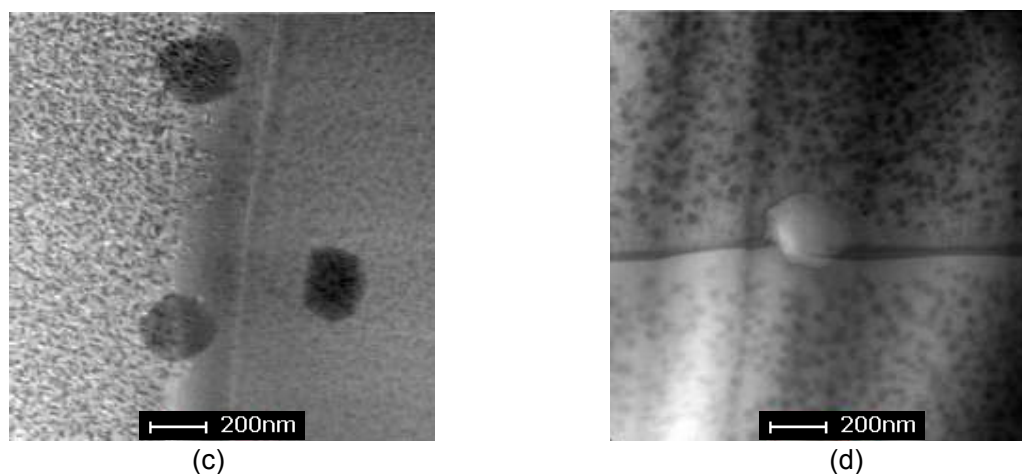


Figura 5.54 - Micrografias obtidas por MET mostrando sítios de precipitação para as amostras ensaiadas a 1100 °C preparadas em filme fino e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d)

A análise de EDS mostrou que os precipitados mais finos são de Cu_xS (Figura 5.55 (a)) e os precipitados maiores, que estão nos contornos de grão, são de MnS (Figura 5.55 (b)). Provavelmente no precipitado de MnS exista a presença de Cu cujo pico pode ter sido atenuado pelo pico do Fe , conforme descrito anteriormente.

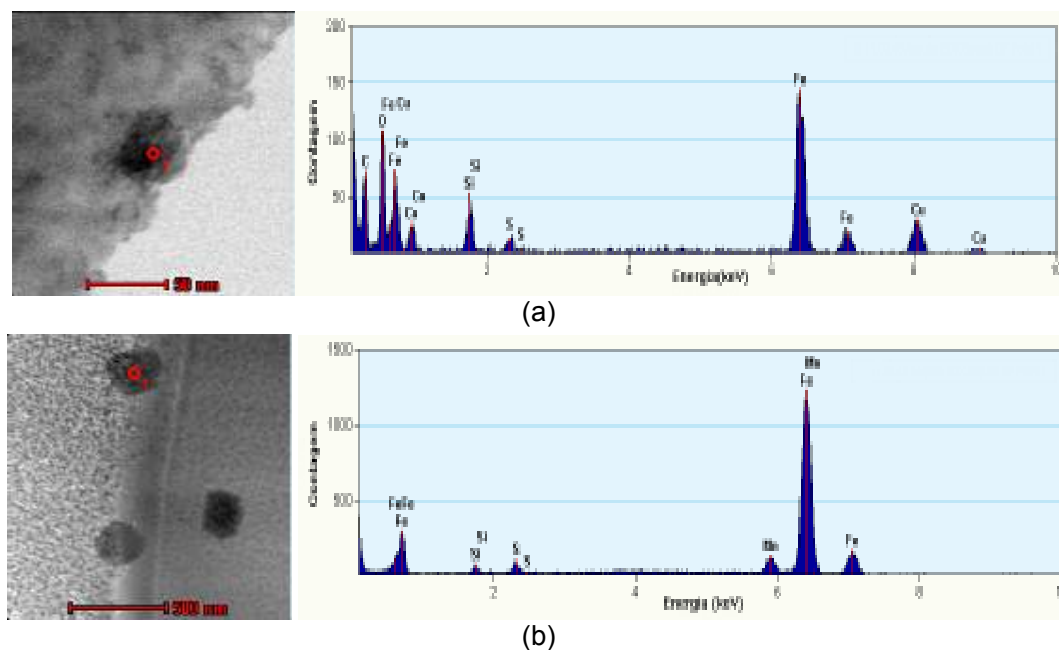


Figura 5.55- Micrografias e análise via EDS em filme fino para a temperatura de 1100 °C

A Figura 5.56 mostra a estrutura de interface entre precipitados e matriz para a temperatura de 1100 °C. Pode-se observar a presença de precipitados coerentes e a presença de precipitados incoerentes.

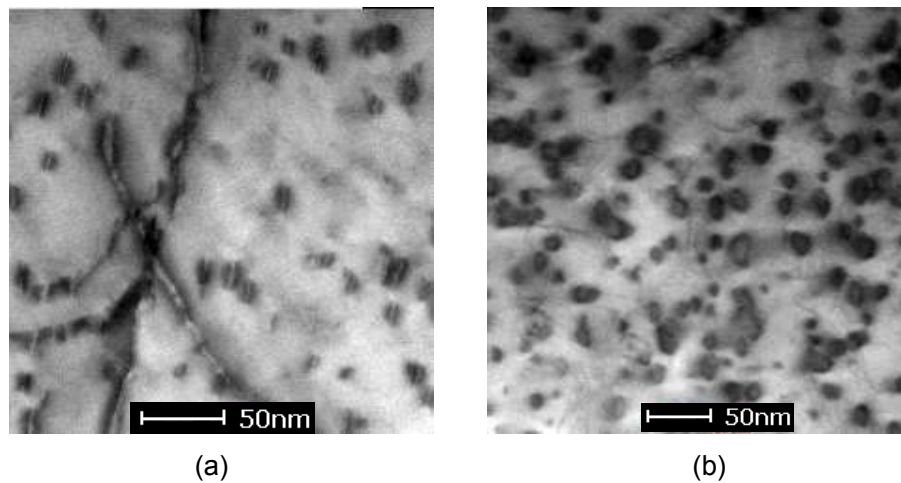
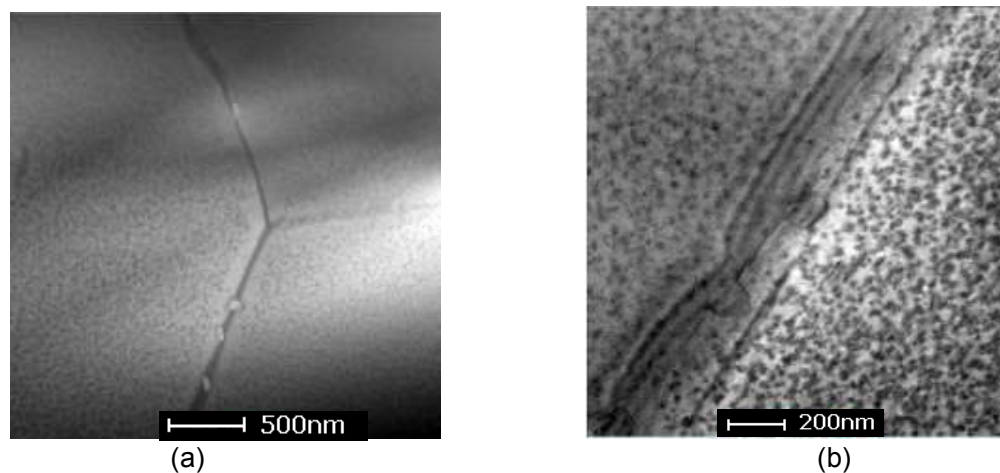


Figura 5.56 - Micrografia obtida por MET mostrando a estrutura de interface entre precipitados e matriz para amostra ensaiada a 1100 °C, coerente (a) e incoerente (b)

5.3.2.4 - Resultado Via Filme Fino da Amostra Ensaída a 1200 °C

A Figura 5.57 mostra que para a temperatura de 1200 °C ocorre a precipitação de vários finos precipitados em deslocações, e a presença de precipitados maiores ocorrendo no contorno de grão.



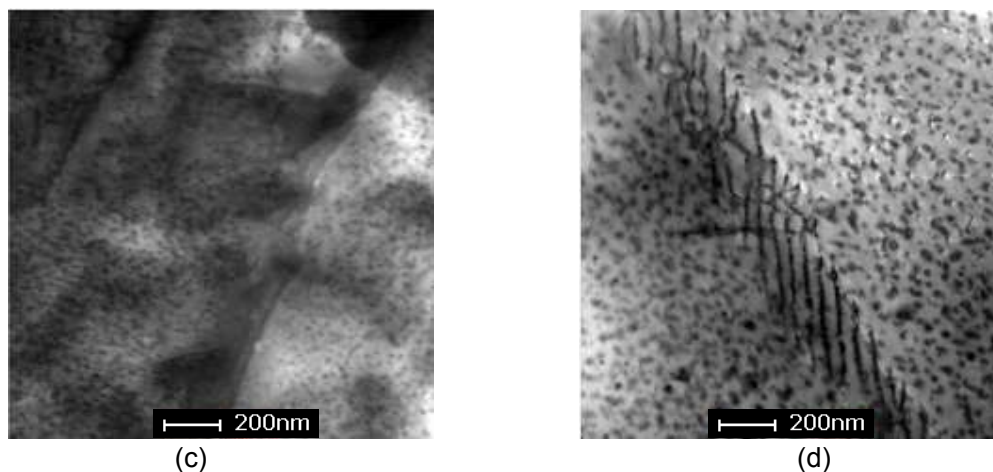


Figura 5.57 - Micrografias obtidas por MET mostrando sítios de precipitação para as amostras ensaiadas a 1200 °C preparadas em filme fino e tempos de encharque de 1 s (a), 10 s (b), 100 s (c) e 1000 s (d)

A análise de EDS mostrou que os precipitados mais finos são de Cu_xS (Figura 5.58 (a)) e os precipitados maiores, que estão nos contornos de grão, são de MnS (Figura 5.58 (b)). Provavelmente no precipitado de MnS exista a presença de Cu cujo pico pode ter sido atenuado pelo pico do Fe , conforme descrito anteriormente.

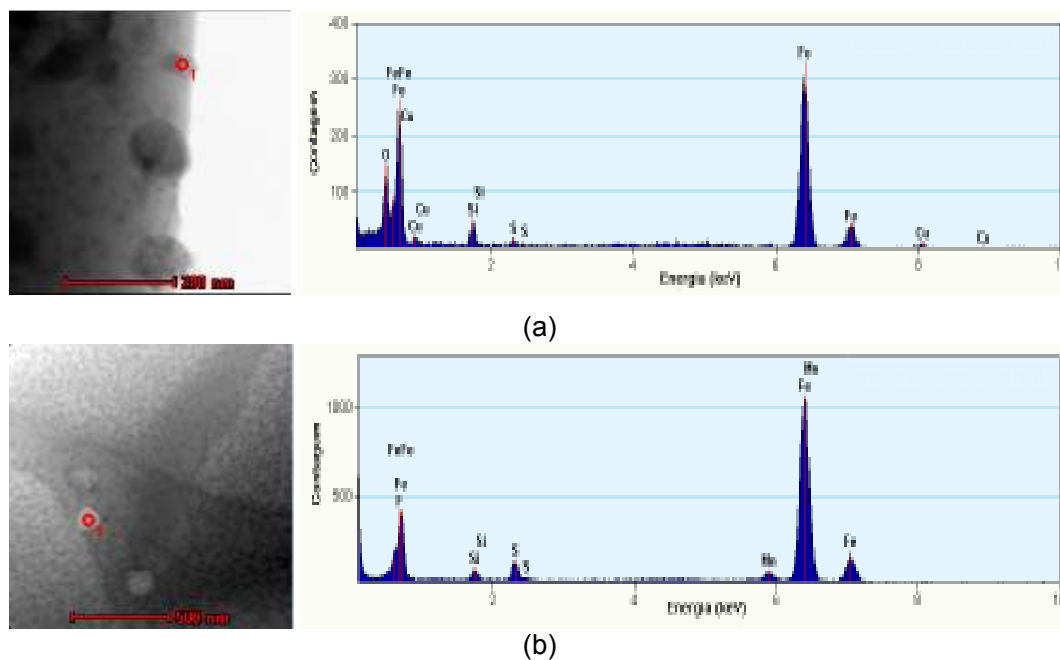


Figura 5.58 - Micrografias e análise via EDS em filme fino para a temperatura de 1200 °C

A Figura 5.59 mostra a estrutura de interface entre precipitados e matriz para a temperatura de 1200 °C. Pode-se observar a presença de precipitados coerentes e a presença de precipitados incoerentes.

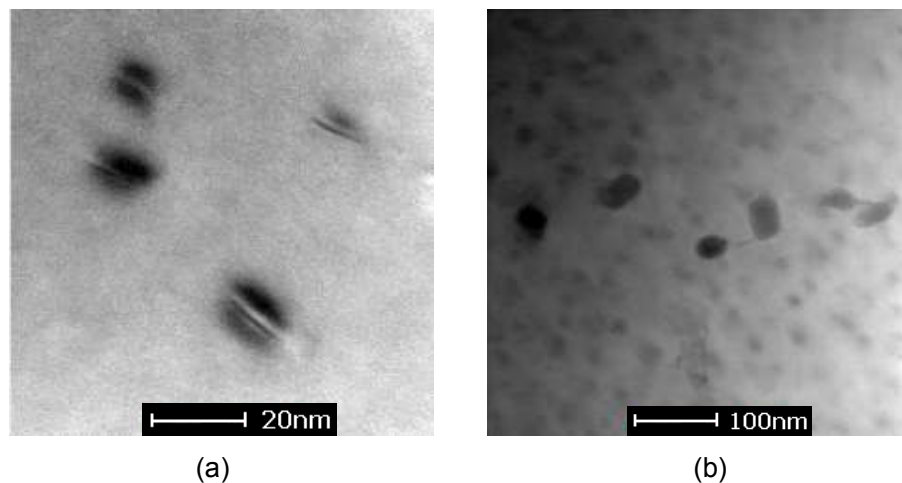


Figura 5.59 - Micrografia obtida por MET mostrando a estrutura de interface entre precipitados e matriz para amostra ensaiada a 1200 °C, coerente (a) e incoerente (b)

As análises de filme fino mostraram que a densidade de partículas não muda nem com tempo nem com temperatura e que, nas temperaturas de 900 °C e 1000 °C, ocorre a precipitação de partículas finas nas deslocações, enquanto que, nas temperaturas de 1100 °C e 1200 °C, ocorre a precipitação de partículas finas nas deslocações e partículas maiores nos contornos de grão. Pode-se observar também a presença de regiões perto dos contornos de grão que não apresentam precipitação. Essas regiões são conhecidas como zona livre de precipitado (PFZ), onde se têm o acúmulo de vacâncias dependendo da taxa de resfriamento, conforme Figura 5.60⁽⁷²⁾. Contornos de grão são regiões que apresentam a menor concentração de vacâncias, portanto a taxa de difusão perto desta região fica menor o que implica em menor precipitação.

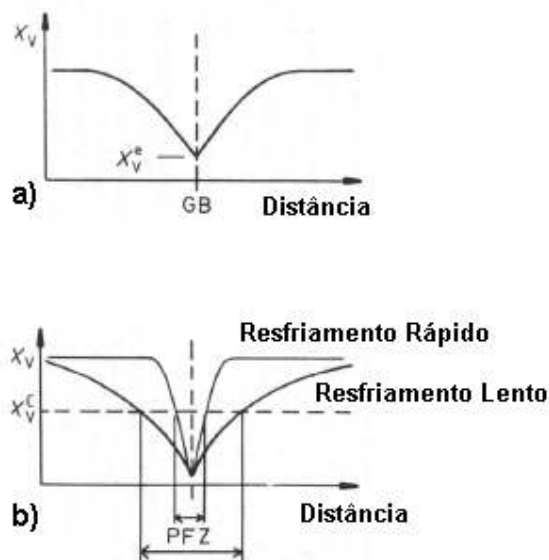


Figura 5.60 - Variação da concentração de vacâncias a partir do contorno de grão (a) e influência da taxa de resfriamento na largura da zona livre de precipitado (PFZ)

5.4 - Análise Via Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma com Acoplamento Indutivo (ICP-OES)

Para determinar a quantidade de Al que precipitou como AlN, Mn como MnS e/ou (Cu,Mn)S e Cu como Cu_xS e/ou (Cu,Mn)S, em função da temperatura de teste e do tempo de encharque, foi utilizado os procedimentos descritos na seção 4.9 e 4.10, respectivamente.

A Figura 5.61 mostra que a precipitação de Al como AlN se inicia abaixo de 1100 °C, e que acima desta temperatura a precipitação é muito baixa, mesmo com longo tempo de encharque.

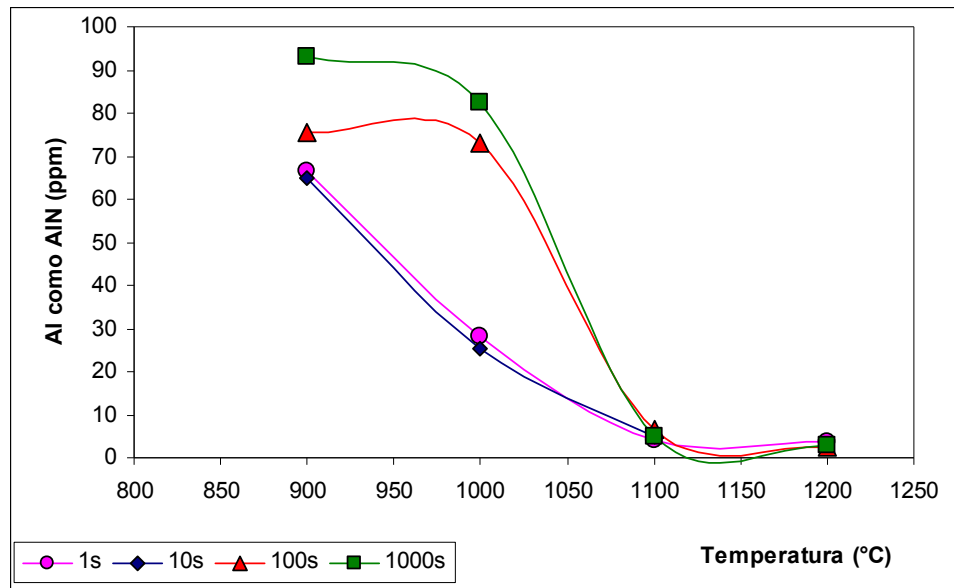


Figura 5.61 - Análise de alumínio como nitrato de alumínio via ICP-OES

A Figura 5.62 mostra que a quantidade de Mn como (Cu,Mn)S apresenta um pico por volta de 1100 °C e que a quantidade de precipitados aumenta, nesta temperatura, à medida que o tempo de encharque aumenta.

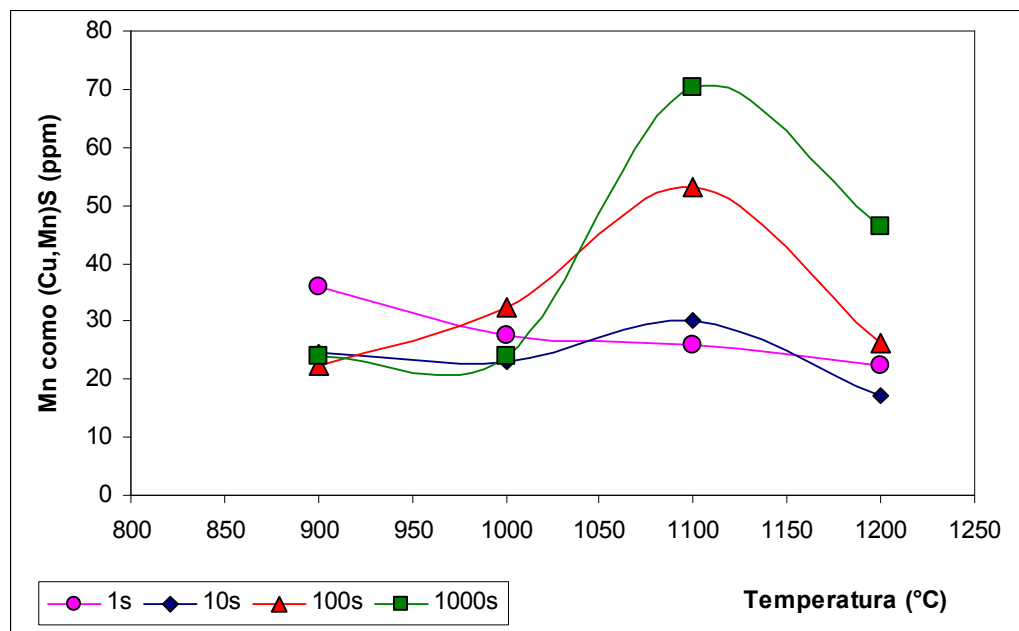


Figura 5.62 - Análise de manganês como sulfeto de manganês/cobre via ICP-OES

A Figura 5.63 mostra que a quantidade de Cu como precipitado (Cu_xS e $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$) aumenta com a diminuição da temperatura. Como o Cu_xS pode precipitar durante o resfriamento brusco, o teor de Cu como precipitado acima da temperatura de solubilização (por volta de $1050^\circ\text{C}^{(50)(74)}$) é bastante significativo. Estes resultados estão de acordo com as análises de réplica (item 5.3.1) e filme fino (item 5.3.2), que mostraram a presença de Cu_xS em todas as temperaturas.

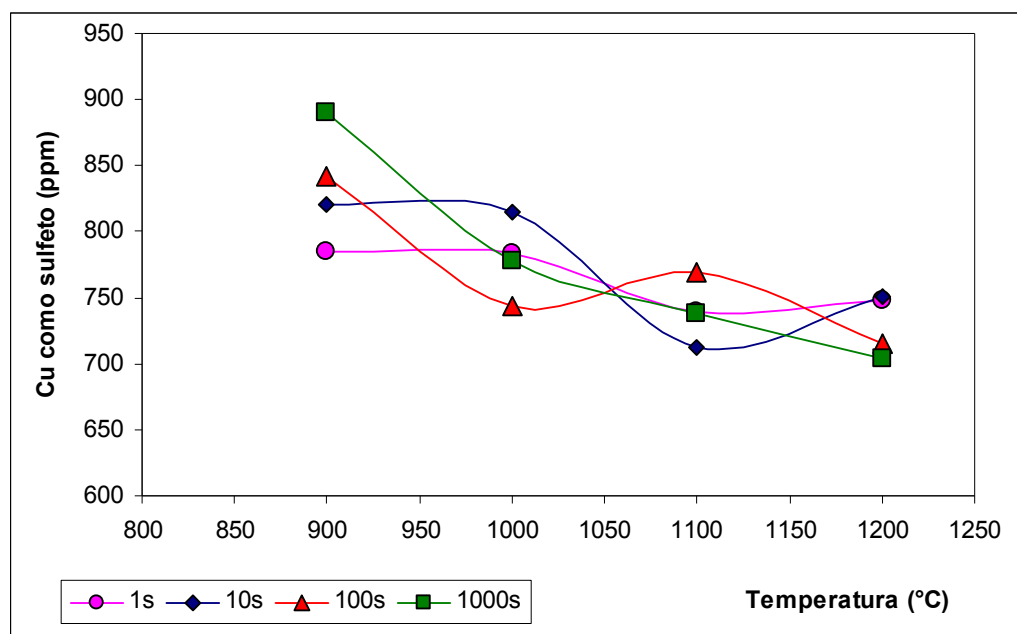


Figura 5.63 - Análise de cobre como sulfeto de cobre via ICP-OES

Para calcular o erro das análises via ICP-OES foi utilizada a distribuição de t de Student com confiabilidade de 90%. O valor encontrado foi de 13ppm.

CAPITULO 6

6 DISCUSSÃO

A micrografia da amostra recozida a 1370 °C por 30 min mostrou uma pequena fração de martensita próximo aos contornos de grão, como mostrado na Figura 5.4. A isopleta do carbono para o aço em estudo, obtida através do software Thermo-Calc, Figura 6.1, mostra que para a temperatura de 1370 °C a fase de equilíbrio é a ferrita, sem a presença de austenita. Os resultados obtidos por Oh⁽³⁵⁾, Figura 3.6, também mostra que para a temperatura de 1370 °C e os teores de C e Si do aço em estudo (700ppm de C e 3%Si), a fase de equilíbrio é somente ferrita. A presença de martensita nas amostras pode ser justificada pelo fato da temperatura de 1370 °C ter sido registrada no forno e não na amostra. Pela Figura 6.1 estima-se que a amostra estava numa temperatura próxima a 1350 °C, temperatura na qual começa a formar a fase austenita.

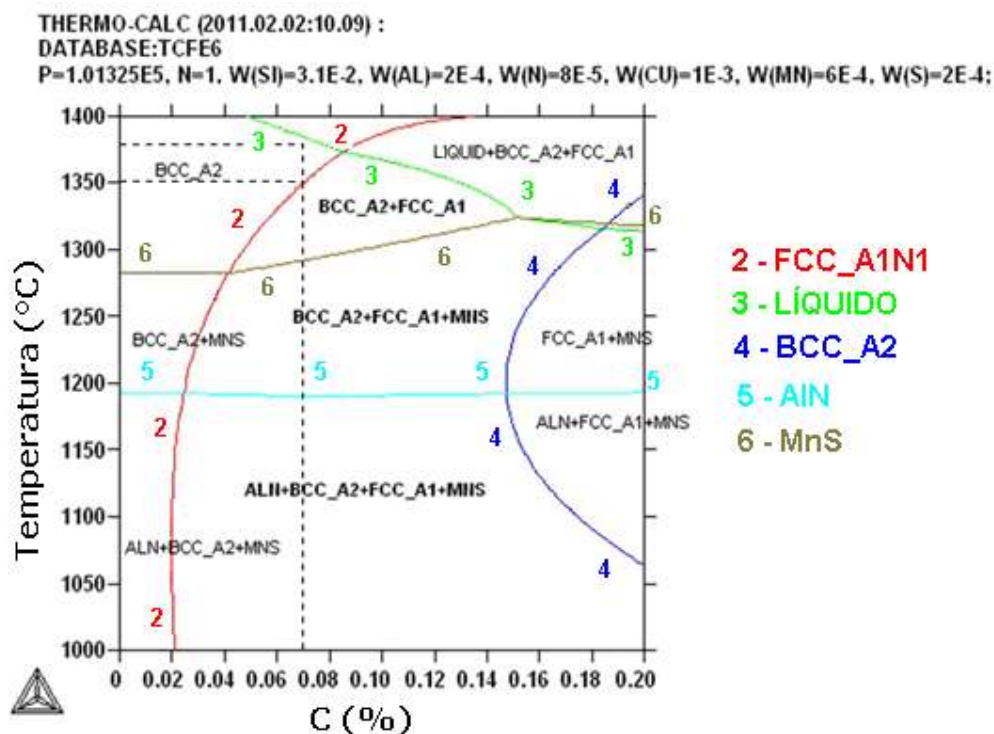


Figura 6.1 - Isopleta do Carbono para o aço em estudo

Após recozimento em forno a 1370 °C por 30 min e resfriamento brusco em água fria foi observada a presença de partículas de Cu_xS e $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$, como mostrado no item 5.3.1.1. Estas partículas apresentaram tamanho máximo, medido através do diâmetro equivalente determinado por área, de aproximadamente 70 nm, e morfologia cúbica alongada. Nagai⁽⁷³⁾ especula que a precipitação do Cu_2S com morfologia cúbica alongada ocorra somente na fase austenítica. Neste trabalho as partículas com morfologia cúbica alongada precipitaram em temperatura igual ou acima de 1200 °C.

A presença dos sulfetos na amostra resfriada a partir de 30 min a 1370 °C mostra que a dissolução dos sulfetos não foi completa nestas condições ou que a taxa de resfriamento empregada no presente trabalho não foi suficientemente alta para impedir a precipitação durante o resfriamento, o que dificulta a separação entre aquilo que foi precipitado durante o processamento e o que precipitou durante o resfriamento. A presença de Al na microanálise das partículas não caracteriza a presença do nitreto de alumínio, como será visto adiante.

Pode-se observar nos resultados via réplica de extração em filme de carbono (item 5.3.1) que em todas as temperaturas de ensaio (900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C), ocorre a precipitação de Cu_xS , principalmente para tempo de encharque muito curto, 1 s. Os resultados das análises de cobre como sulfeto via ICP-OES (item 5.4), mostraram que a precipitação ocorre, em quantidade elevada, independentemente do tempo e da temperatura de processamento. Os dados da literatura mostram menor temperatura de dissolução do Cu_xS quando comparado ao MnS ⁽⁷⁵⁾ ou ao $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ ⁽⁵¹⁾, bem como alta taxa de nucleação do Cu_xS ⁽⁶⁴⁾, sugerindo assim que a precipitação do Cu_xS no presente trabalho possa ter ocorrido também no resfriamento brusco. A quantidade precipitada no resfriamento brusco varia de acordo com o S disponível em solução sólida.

Segundo Bolling et al⁽⁷⁴⁾ (Figura 6.2) e Garbaz⁽⁵⁰⁾ (Figura 3.14) as temperaturas de dissolução do Cu_xS seriam 1060 °C e 1000 °C, respectivamente, o que está bem abaixo dos 1370 °C utilizados e confirma a hipótese de precipitação no resfriamento. Segundo Shimazu⁽⁴⁸⁾ a dissolução ocorreria a 1280 °C, nesse caso a precipitação ocorreria no processamento, para as temperaturas de 900 °C a 1200 °C; e as partículas observadas após o tratamento a 1370 °C por 30 min poderiam ser devidas tanto à precipitação durante o resfriamento quanto à dissolução incompleta.

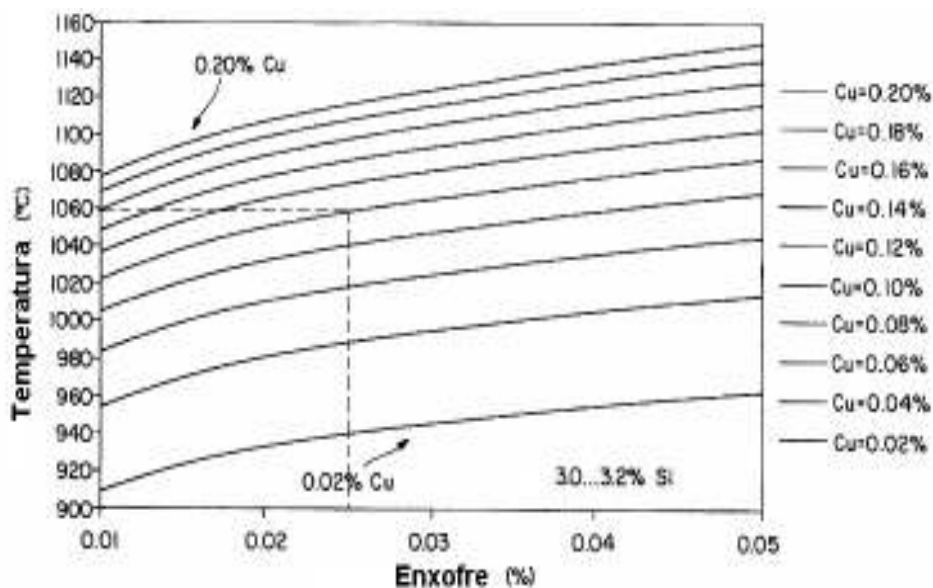


Figura 6.2 - Curvas de temperatura de solubilização para o sulfeto de cobre

Quanto ao $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$, com temperatura de dissolução mais elevada, a fração observada na amostra mantida por 30 min a $1370\text{ }^{\circ}\text{C}$ poderia ser resultante de uma dissolução incompleta ou precipitação durante o resfriamento.

A Figura 6.3 mostra o gráfico da porcentagem atômica de cobre em função da porcentagem atômica de enxofre nas partículas de Cu_xS observadas na amostra tratada por 30 min a $1370\text{ }^{\circ}\text{C}$ e resfriada bruscamente. Observa-se que ocorreu a precipitação de sulfeto de cobre numa relação $\text{Cu}_{1,30}\text{S}$.

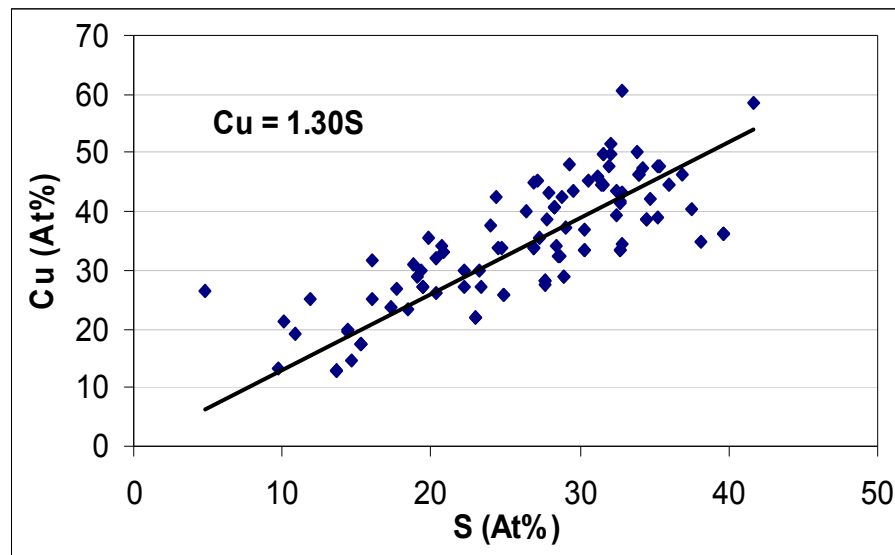


Figura 6.3 - Porcentagem atômica de Cu em função da porcentagem atômica do S para a amostra recozida a 1370 °C e resfriada bruscamente

A Figura 6.4 mostra a relação entre a soma das porcentagens atômicas de Cu e Mn em função da porcentagem atômica de S para as partículas que continham Mn, e confirma a presença de (Cu,Mn)S na amostra tratada a 1370 °C.

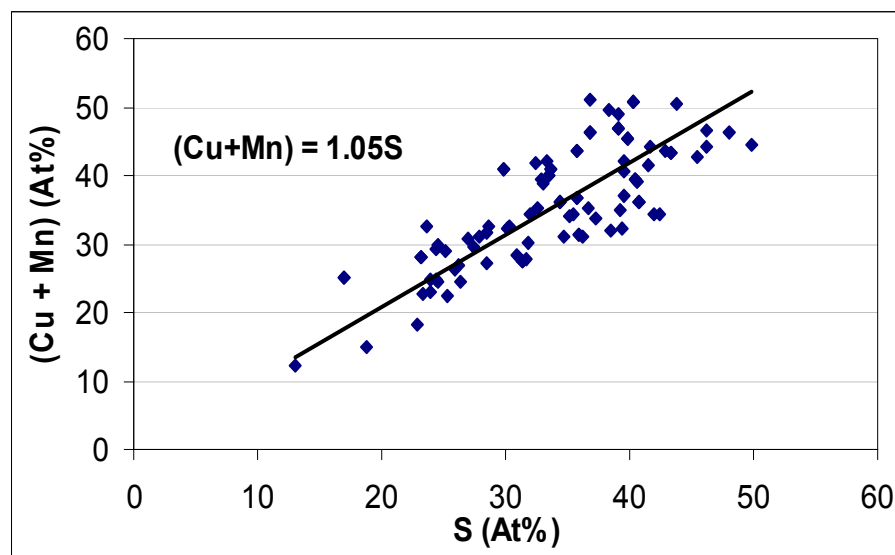


Figura 6.4 - Porcentagem atômica de (Cu+Mn) em função da porcentagem atômica do S para a amostra recozida a 1370 °C e resfriada bruscamente

A Figura 6.5 mostra o diâmetro médio das partículas isoladas de Cu_xS em função da temperatura e do tempo de encharque. Observa-se um ligeiro crescimento das partículas com o tempo de encharque para a temperatura de 900 °C e um crescimento mais acentuado a 1000 °C. Nas temperaturas mais altas, 1100 °C e 1200 °C, as partículas são menores e o tamanho não varia com o tempo. A linha tracejada mostra o tamanho médio das partículas observadas na amostra encharcada (30 min) a 1370 °C e resfriada rapidamente, em que se supõe a precipitação durante o resfriamento. Estas observações sugerem que precipitação durante o processamento ocorre nas temperaturas de 900 °C e 1000 °C enquanto que nas temperaturas mais altas a precipitação de Cu_xS ocorre apenas durante o resfriamento, o que está coerente com as referências⁽⁵⁰⁾⁽⁷⁴⁾ mencionadas anteriormente.

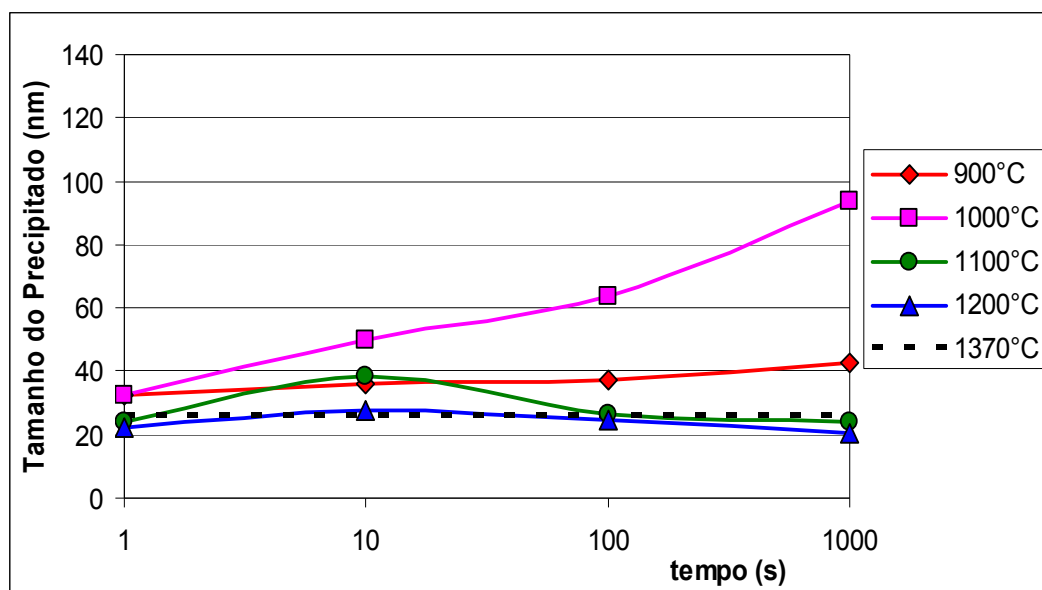


Figura 6.5 - Variação do tamanho do precipitado de Cu_xS em função da temperatura e do tempo de encharque

A mesma observação para as partículas isoladas de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$, mostra tendência de crescimento das partículas para temperaturas de 900 °C, 1000 °C e 1100 °C e estabilidade do tamanho médio para a temperatura de 1200 °C (Figura 6.6). Nesta temperatura o tamanho médio é menor e próximo daquele observado na amostra encharcada 1370 °C e resfriada bruscamente (linha tracejada), sugerindo que para esta temperatura (1200 °C) não há precipitação significativa de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ no

processamento e que as partículas observadas foram precipitadas no resfriamento. Caso fossem remanescentes de uma dissolução incompleta deveriam também crescer com o tempo de permanência a 1200 °C.

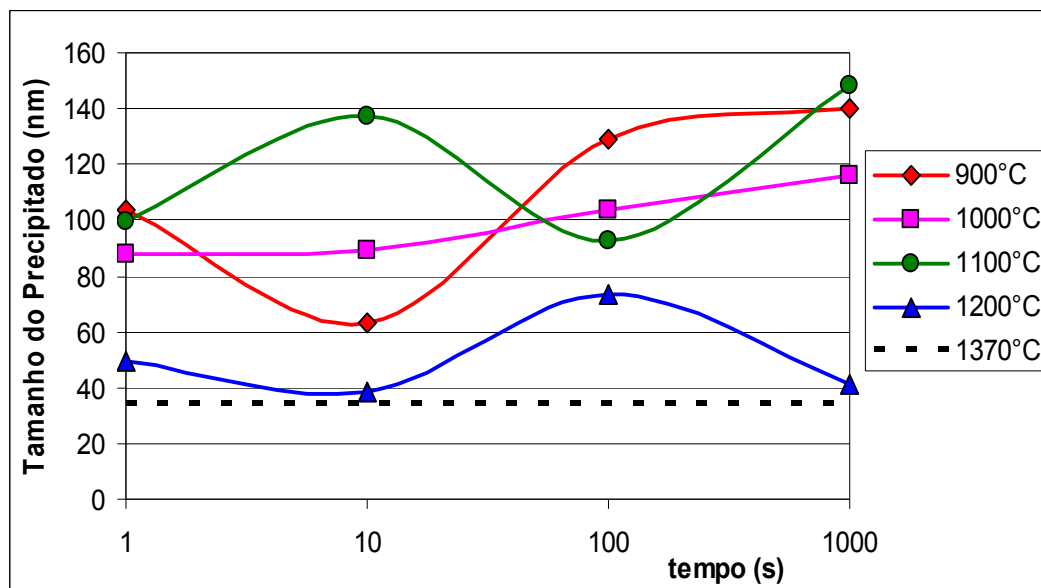


Figura 6.6 - Variação do tamanho do precipitado de (Cu,Mn)S em função da temperatura e do tempo de encharque

Os resultados das amostras ensaiadas a 900 °C mostraram que para esta temperatura ocorre a precipitação de Cu_xS por si só ou associado ao precipitado de AIN (apenas pequena fração de sulfeto com a presença de Mn). À medida que o tempo de encharque aumenta ocorre o aumento da fração de precipitados de Cu_xS associados ao AIN. Nesta temperatura a velocidade de precipitação do AIN é alta, pois a solubilidade do AIN é menor na ferrita do que na austenita, fazendo com que a ferrita fique supersaturada em N, facilitando a formação de AIN. A Figura 6.7 mostra o gráfico da fração de precipitados e tamanho médio das partículas em função do tempo de encharque. Pode-se observar que à medida que o tempo de encharque aumenta ocorre a precipitação de Cu_xS em cima dos precipitados de AIN e que ocorre um ligeiro aumento no tamanho médio das partículas.

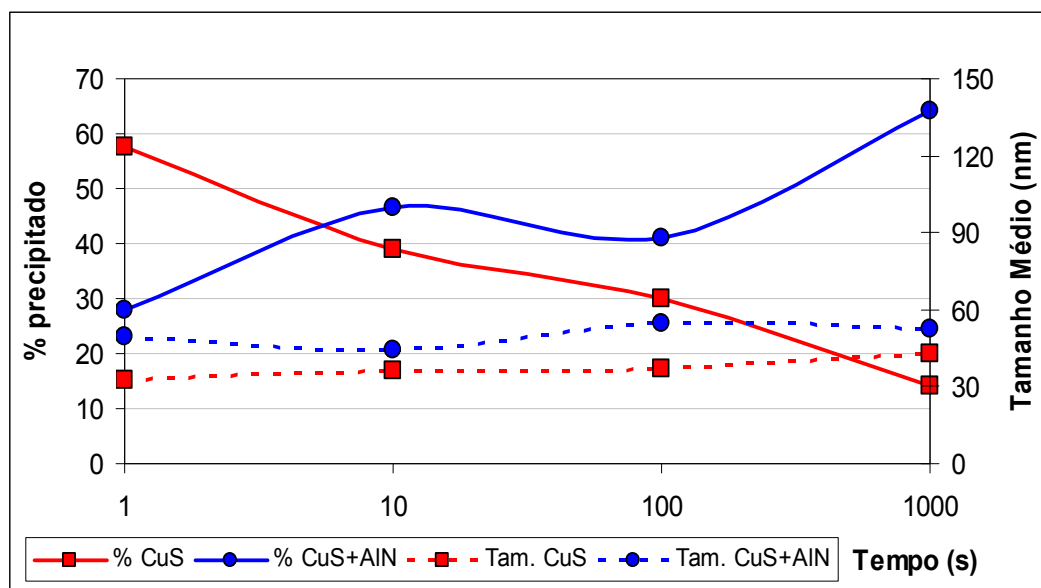


Figura 6.7 - Fração de precipitados e tamanho médio das partículas em função do tempo de encharque, temperatura de 900 °C

Para as amostras ensaiadas a 1000 °C ocorre a precipitação de Cu_xS com maior fração de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$. Nesta temperatura observa-se também a precipitação de AlN e $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$.

Nas temperaturas de 1100 °C e 1200 °C ocorrem basicamente a precipitação de Cu_xS e $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$. A quantificação do Al como AlN (Figura 5.61) mostra que não há precipitação significativa de nitreto de alumínio para a temperatura de 1100 °C ou acima. A presença do Al (%at > 1%) nas análises de EDS foi observada para 25% das partículas analisadas, e as porcentagens atômicas foram, em média, 13 vezes menores que as de Cu. Uma comparação com as partículas analisadas para a temperatura de 900 °C mostra que nesta temperatura 75% das partículas analisadas tinham Al > 1% e as porcentagens atômicas eram apenas 4 vezes menores que as de Cu. A Figura 6.8 mostra o gráfico para a comparação dos dois casos.

O baixo teor de Al das partículas precipitadas em alta temperatura, as diferenças observadas de morfologia e contraste dos precipitados que continham Al e o fato de não ter sido obtido um padrão de difração de AlN nestas partículas sugerem que o Al não esteja presente como AlN. Duas hipóteses quanto à presença do Al poderiam ser

consideradas: como pequenas partículas de óxido, e nesse caso atuariam como sítios para a nucleação do sulfeto; ou o Al estaria dissolvido nas partículas de sulfeto.

Nas amostras analisadas após encharque a 1370 °C e resfriadas rapidamente a presença de Al foi observada em 32% das partículas. Embora a morfologia cúbica alongada (Figura 5.11), não foi observado o contraste característico dos nitretos de alumínio e as porcentagens atômicas de alumínio foram, em média, 10 vezes menores que as de cobre (Figura 6.8), levando também à conclusão de que não ocorreu precipitação de nitreto de alumínio no resfriamento rápido.

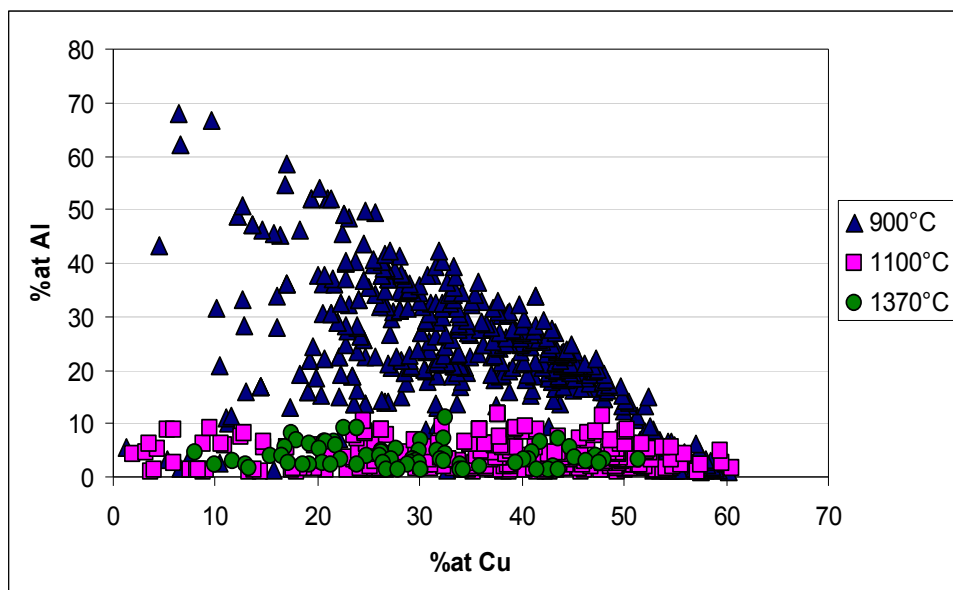


Figura 6.8 - Porcentagem atômica de Al e Cu nas partículas de $\text{Cu}_x\text{S} + \text{AlN}$

Para traçar o diagrama de precipitação do nitreto de alumínio (PTT) foram inicialmente estimadas as frações de equilíbrio de Al e N dissolvidos no aço em função da temperatura. Estes valores serviram para estimar as frações precipitadas em função do tempo de ensaio. O software de termodinâmica computacional “Thermo-Calc TCW5” não considera a partição dos elementos entre ferrita e austenita no cálculo da fração precipitada de nitreto de alumínio⁽⁷⁵⁾. Optou-se então pelo cálculo a partir das expressões dos produtos de solubilidade do AlN na ferrita e na austenita.

Na formação do nitreto de alumínio, $Al + N = AlN$, a relação estequiométrica entre os teores de nitrogênio (N_p) e alumínio (Al_p) na formação do precipitado é dada pela Eq. (6.1):

$$Al_p = \frac{26,98}{14,01} N_p \quad (6.1)$$

Os teores dissolvidos em cada fase, numa dada temperatura, são obtidos pela diferença com relação aos totais de Al e N do aço, Al_T e N_T , Eq. (6.2) e Eq. (6.3) respectivamente:

$$Al_d = Al_T - Al_p \quad (6.2)$$

$$N_d = N_T - N_p \quad (6.3)$$

De acordo com a Eq. 3.9, o produto de solubilidade do nitreto de alumínio numa fase é dado por:

$$L_{AlN} = 10^{\left(\frac{A}{T} + B\right)} \quad (3.9)$$

Ou seja, $Al_d N_d = L_{AlN}$, o que permite obter a seguinte Eq. (6.4) para o cálculo do teor de nitrogênio precipitado numa fase, em função da temperatura.

$$\frac{26,98}{14,01} N_p^2 - \left(Al_T + \frac{26,98}{14,01} N_T \right) N_p - 10^{\left(\frac{A}{T} + B\right)} + Al_T N_T = 0 \quad (6.4)$$

O valor de N_d obtido representa o limite de solubilidade na fase considerada. Com as frações de austenita e ferrita fornecidas pelo Thermo-Calc e as expressões do produto de solubilidade no nitreto de alumínio na ferrita e na austenita, Eq. (3.16) e Eq. (3.17), pode-se calcular os teores de N dissolvidos no aço em função da temperatura ($N_d^{aço}$) através da Eq. (6.5):

$$N_d^{\text{aço}} = N_d^{\alpha} f_{\alpha} + N_d^{\gamma} f_{\gamma} \quad (6.5)$$

Onde f_{α} e f_{γ} são as frações de equilíbrio de ferrita e austenita e N_d^{α} e N_d^{γ} os limites de solubilidade nas respectivas fases. Como a relação estequiométrica no precipitado é mantida, pode-se obter os valores de N e Al precipitados no aço em função da temperatura.

As Figura 6.9 e Figura 6.10 mostram os respectivos gráficos das frações de alumínio e nitrogênio total, dissolvido e precipitado em função da temperatura. Observa-se que, para os teores de Al e N do aço utilizado neste trabalho, os precipitados de AlN estão totalmente dissolvidos a partir de 1124 °C.

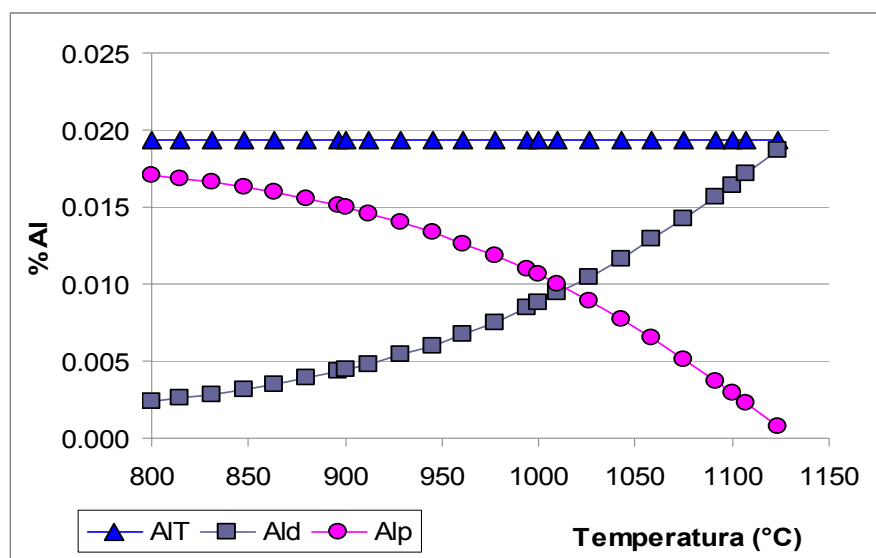


Figura 6.9 - Gráfico da fração de alumínio total, dissolvido e precipitado em função da temperatura

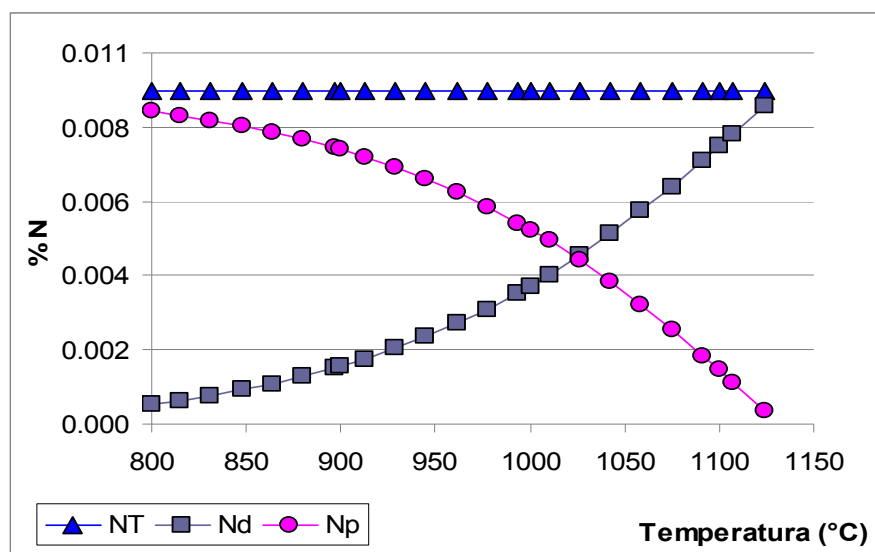


Figura 6.10 - Gráfico da fração de nitrogênio total, dissolvido e precipitado em função da temperatura

A Figura 6.11 mostra a curva PTT para o nitreto de alumínio referente a este trabalho. Para a elaboração deste diagrama foi calculada a razão entre os valores de Al como precipitado de AlN encontrados através do ICP-OES (item 5.4) e os valores de Al_p calculados como descrito anteriormente. Pode-se observar que o nariz da curva de início da precipitação do nitreto de alumínio ocorre provavelmente abaixo de 900 °C, para tempo menor que 1 s, e a precipitação não se completa nos 1000 s de teste.

Para temperatura de 900 °C, a alta densidade de deslocações produzida com a deformação inicial e a menor taxa de recuperação favorecem maior taxa de nucleação, daí a maior fração precipitada para tempos de permanência de 1 s e 10 s. Como a taxa de crescimento das partículas é menor que a 1000 °C, devido ao menor coeficiente de difusão, e a fração volumétrica de precipitado no equilíbrio ser maior, a 900 °C, para tempos de permanência mais longos a porcentagem precipitada é menor que a 1000 °C. Além disso, para os tempos de permanência mais longos, mesmo a 900 °C a recuperação levará a uma redução da densidade de deslocações, com efeito sobre as taxas de nucleação e crescimento.

Estes resultados diferem dos encontrados por Haratani⁽⁴²⁾ e Oh⁽³⁵⁾. Na experiência de Haratani o aço não sofreu deformação e tinha maior teor de alumínio, o que justifica a

maior temperatura e tempos mais longos para início de precipitação. Na experiência de Oh⁽³⁵⁾ o aço utilizado tinha Al mais baixo, o que reduz a temperatura para início de precipitação. Porém, a taxa de deformação foi muito menor do que a deste trabalho, sendo assim, a densidade de deslocações é menor, o que justifica o tempo de início de precipitação mais longo.

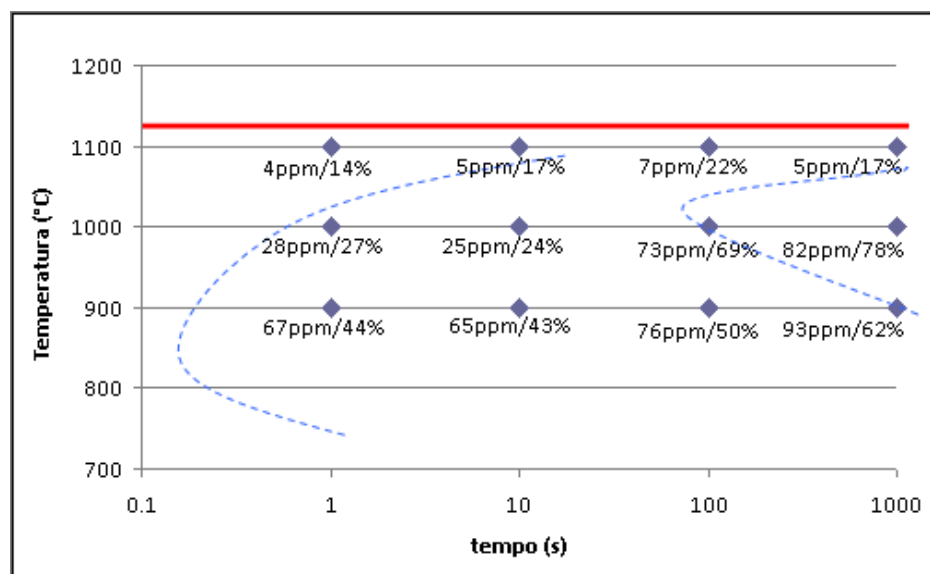


Figura 6.11 - Curva PTT para o nitreto de alumínio

Em geral, um aumento na deformação e na taxa de deformação leva a um aumento na densidade de deslocações, reduzindo o tempo para início da precipitação⁽³⁵⁾.

Dutta e Sellars⁽⁷⁶⁾ mostraram que o tempo para iniciar a precipitação, na austenita, pode ser encontrado através da Eq. (6.6):

$$t_{ps} = A\varepsilon^{-1}Z^{-0,5} \exp\left(\frac{Q_d}{RT}\right) \exp\left(\frac{B}{T_3(\ln k_s)^2}\right) \quad (6.6)$$

Nesta equação, A e B são constantes, ε é a deformação, Z é o parâmetro de Zener-Hollomon, dado pela Eq. (6.7), Q_d é a energia de ativação e k_s é a razão de supersaturação.

$$Z = \dot{\varepsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (6.7)$$

A partir da equação acima pode-se relacionar o tempo para início da precipitação com a taxa de deformação, através da Eq. (6.8):

$$t_{ps} \propto \dot{\epsilon}^{-0,5} \quad (6.8)$$

O efeito da precipitação induzida por deformação é menor na fase ferrita do que na fase austenita, pois a ferrita tem alta energia de falha de empilhamento, o que dificulta o acúmulo de deslocamentos e facilita a recuperação, sendo assim, pode-se relacionar o tempo para início da precipitação com a taxa de deformação, na região bifásica, através da Eq. (6.9):

$$t_{ps} \propto \dot{\epsilon}^{-0,3} \quad (6.9)$$

A Figura 6.12 mostra o gráfico de tempo para início de precipitação do nitreto de alumínio em função da taxa de deformação para os dados deste trabalho e os resultados obtidos por Oh⁽³⁵⁾. Observa-se uma boa coerência entre os dados e como a taxa de redução deste trabalho foi muito maior do que a utilizada por Oh, a precipitação do nitreto de alumínio inicia em tempos muito curtos.

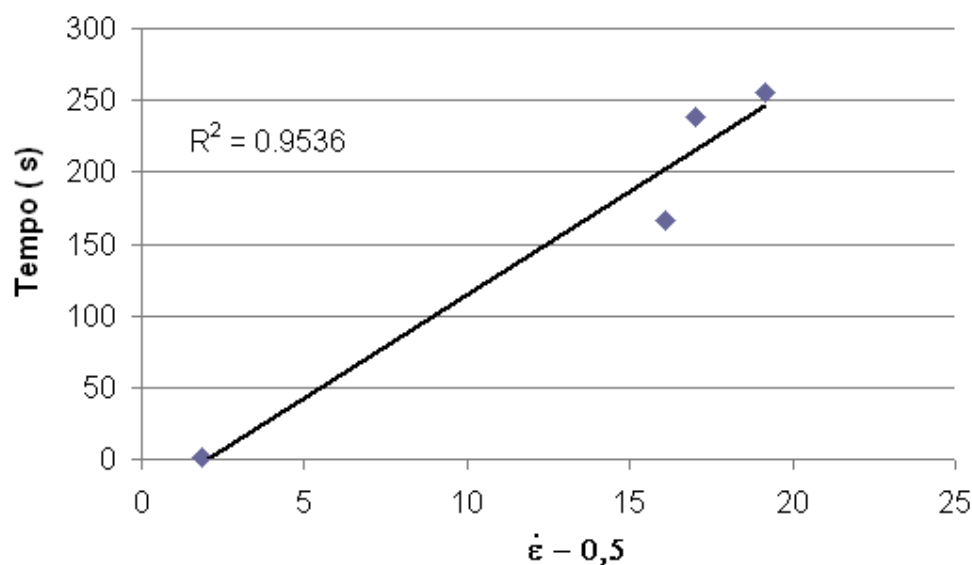


Figura 6.12 - Efeito de taxa de deformação no tempo de início de precipitação

A Tabela 6.1 mostra a média da razão Cu/S, para todos os precipitados que apresentavam somente cobre e enxofre na análise via EDS. Observa-se que a razão Cu/S varia de $1 < \frac{\text{Cu}}{\text{S}} < 2$ com média de 1,45, ou seja, $\text{Cu}_{1,45}\text{S}$.

Tabela 6.1 - Média da razão Cu/S

Tempo	1 s	10 s	100 s	1000 s
Temperatura				
1200 °C	$\text{Cu}_{1,45}\text{S}$	$\text{Cu}_{1,26}\text{S}$	$\text{Cu}_{1,28}\text{S}$	$\text{Cu}_{1,35}\text{S}$
1100 °C	$\text{Cu}_{1,59}\text{S}$	$\text{Cu}_{1,34}\text{S}$	$\text{Cu}_{1,46}\text{S}$	$\text{Cu}_{1,29}\text{S}$
1000 °C	$\text{Cu}_{1,49}\text{S}$	$\text{Cu}_{1,78}\text{S}$	$\text{Cu}_{1,57}\text{S}$	$\text{Cu}_{1,21}\text{S}$
900 °C	$\text{Cu}_{1,61}\text{S}$	$\text{Cu}_{1,51}\text{S}$	$\text{Cu}_{1,51}\text{S}$	$\text{Cu}_{1,51}\text{S}$

A Tabela 6.2 mostra a média da razão Mn/Cu, para todos os precipitados que apresentavam cobre, manganês e enxofre na análise via EDS. A média da razão Mn/Cu é de 0,5.

Tabela 6.2 - Média da razão Mn/Cu

Tempo	1 s	10 s	100 s	1000 s
Temperatura				
1200 °C	0,48	0,57	0,70	0,35
1100 °C	0,86	0,71	0,49	0,95
1000 °C	0,64	0,48	0,26	0,45
900 °C	0,25	0,36	0,18	0,40

Os resultados das análises de EDS e de difração demonstraram que não ocorre a precipitação de puro MnS e sim a precipitação de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$. Os resultados de ICP-OES mostraram que a quantidade de Mn como precipitado de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ é muito baixa e a quantidade de Cu como precipitado de Cu_xS ou $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ é muito alta, para todas as condições de teste. De acordo com os dados das Tabela 6.1 e Tabela 6.2 os precipitados que apresentavam Cobre e Enxofre e os que apresentavam Cobre, Manganês e Enxofre, foram identificados como $\text{Cu}_{1,45}\text{S}$ e $(\text{Cu}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{S}$, respectivamente.

Para quantificar os precipitados de $\text{Cu}_{1,45}\text{S}$ e $(\text{Cu}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{S}$, considerou-se que todo o enxofre presente no aço (278 ppm) estaria combinado com o Mn e/ou Cu formando os precipitados. Utilizou-se os valores de Cu e Mn encontrados na análise via ICP-OES e calculou-se as quantidades, em mol, b e c de cada precipitado através da Eq. (6.12) e da Eq. (6.13), respectivamente.

$$b(\text{Cu}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{S} \quad (6.10)$$

$$c\text{Cu}_{1,45}\text{S} \quad (6.11)$$

Onde:

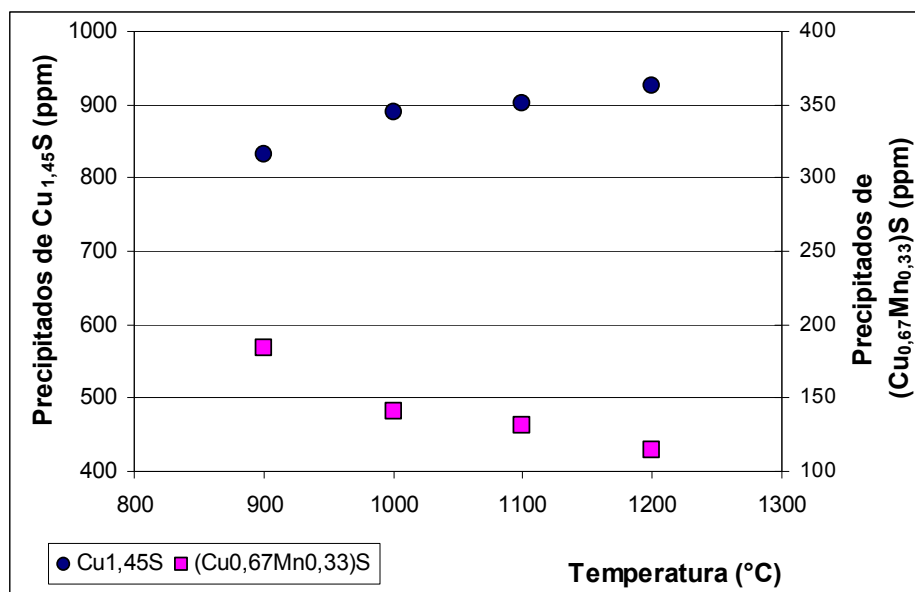
$$b = \frac{\text{Mn}}{0,33 * 54,94} \quad (6.12)$$

$$c = \frac{\text{S}}{32,01} - b \quad (6.13)$$

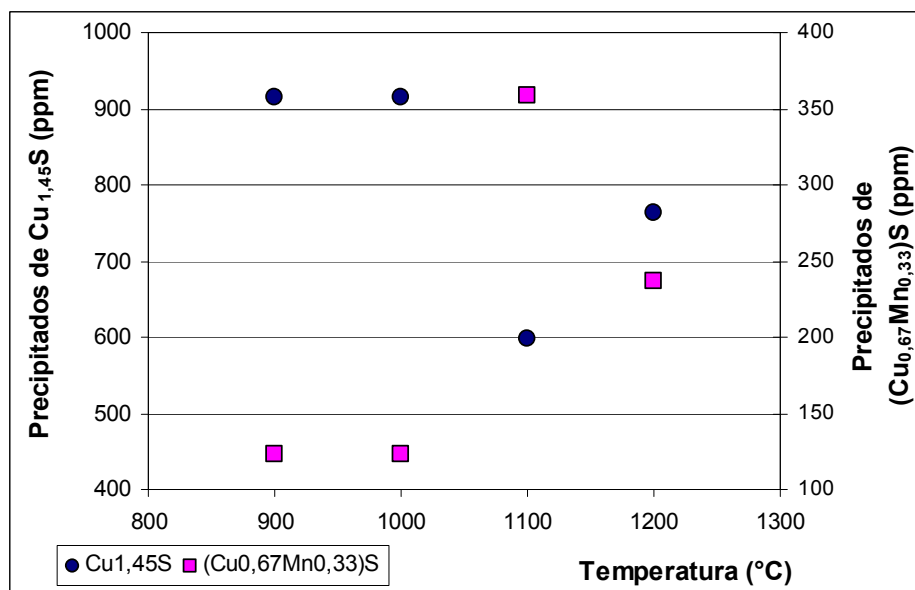
A Figura 6.13 mostra a quantidade de precipitados de $\text{Cu}_{1,45}\text{S}$ e $(\text{Cu}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{S}$ em função da temperatura de teste para tempos de encharque de 1 s (Figura 6.13 (a)) e 1000 s (Figura 6.13 (b)). Observa-se que em ambas as figuras a quantidade de precipitados de $(\text{Cu}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{S}$ é menor do que a de $\text{Cu}_{1,45}\text{S}$. Para tempo de encharque curto (1 s) ocorre uma redução da quantidade de $(\text{Cu}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{S}$ com o aumento da temperatura, o que pode ser justificado pelo fato de que em temperatura mais baixa e pequeno intervalo (1 s) (Figura 6.13 (a)) entre as duas deformações, tem-se a maior densidade de deslocamentos acumulados, com isso maior taxa de nucleação do $(\text{Cu}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{S}$, devido à maior força motriz para precipitação. Como a quantidade de precipitado de $(\text{Cu}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{S}$ é pequena e se considera todo o S combinado, a quantidade de $\text{Cu}_{1,45}\text{S}$, sofre um ligeiro aumento com a temperatura.

Para tempos de encharque longos (1000 s) (Figura 6.13 (b)) ocorre um aumento da quantidade de precipitado de $(\text{Cu}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{S}$ com o aumento da temperatura (1100 °C e 1200 °C), com valor máximo a 1100 °C. Isso pode ser justificado pela maior estabilidade do $(\text{Cu}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{S}$ em temperaturas mais altas, enquanto nas

temperaturas mais baixas há precipitação de $(\text{Cu}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{S}$ e $\text{Cu}_{1,45}\text{S}$ no processamento. O maior coeficiente de difusão favorecerá o crescimento das partículas $(\text{Cu}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{S}$, reduzindo a quantidade de $\text{Cu}_{1,45}\text{S}$ formada no resfriamento.



(a)



(b)

Figura 6.13 - Quantidade de precipitados de $\text{Cu}_{1,45}\text{S}$ e de $(\text{Cu}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{S}$ em função da temperatura de teste para tempos de encharque de 1 s (a) e 1000 s (b)

A Figura 6.14 mostra o gráfico da quantidade de precipitados de (Cu,Mn)S em função do tempo de encharque para as diferentes temperaturas de teste. Pode-se observar um crescimento na quantidade de (Cu,Mn)S após encharque de 10 s, a 1100 °C, e após encharque de 100 s para a temperatura de 1200 °C. Nas temperaturas mais baixas (900 °C e 1000 °C) o crescimento do (Cu,Mn)S fica inibido pelo crescimento do Cu_xS . Com base nestas informações foi possível esboçar as curvas PTT para os sulfetos (Figura 6.15).

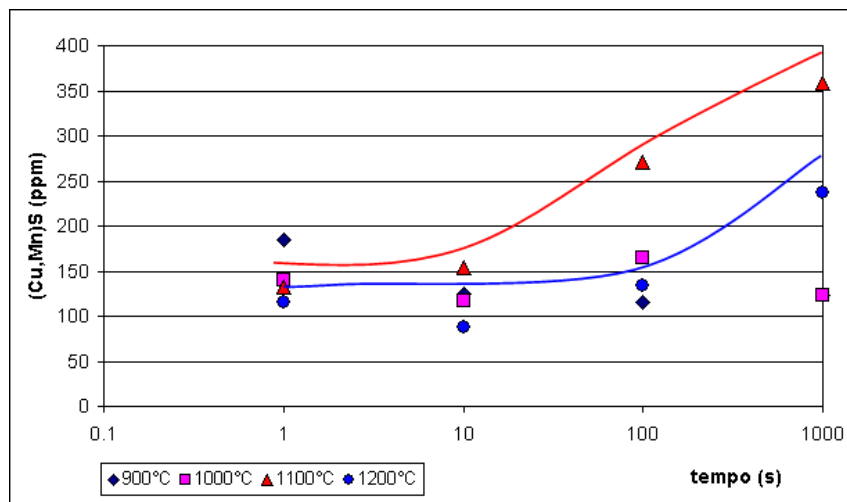


Figura 6.14 - Quantidade de precipitados de (Cu,Mn)S em função do tempo de encharque para as diferentes temperaturas de teste

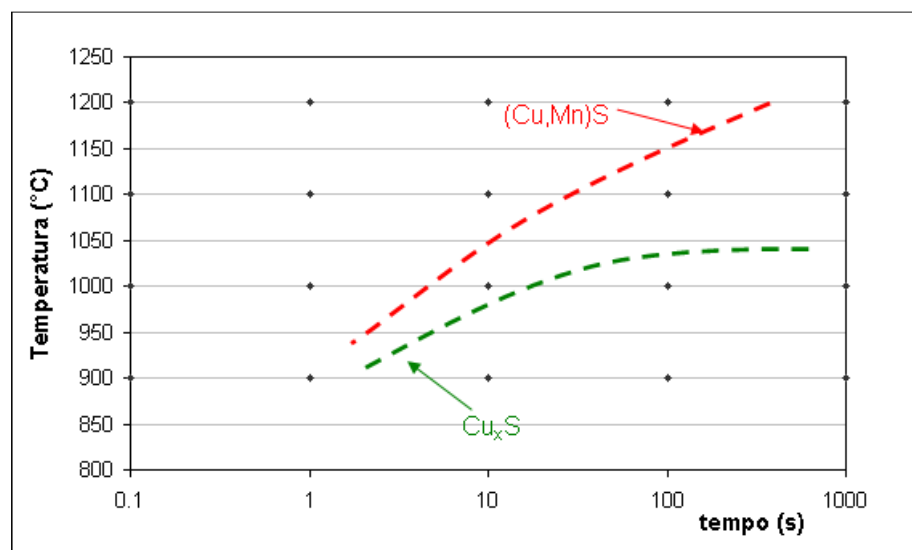


Figura 6.15 - Curva PTT para os sulfetos: (Cu,Mn)S e Cu_xS

Se somarmos a quantidade de Cu como $\text{Cu}_{1,45}\text{S}$ e $(\text{Cu}_{0,67}\text{Mn}_{0,33})\text{S}$ o valor encontrado será menor que o teor de Cu medido via ICP-OES, o que indica a precipitação de cobre em um sistema diferente dos mencionados acima. Na análise de EDS via MET (Figura 6.16), foi possível encontrar partículas de cobre puro. De acordo com Brunckova⁽⁷⁷⁾, essas partículas são de $\epsilon\text{-Cu}$ e sua precipitação ocorre em baixa temperatura.

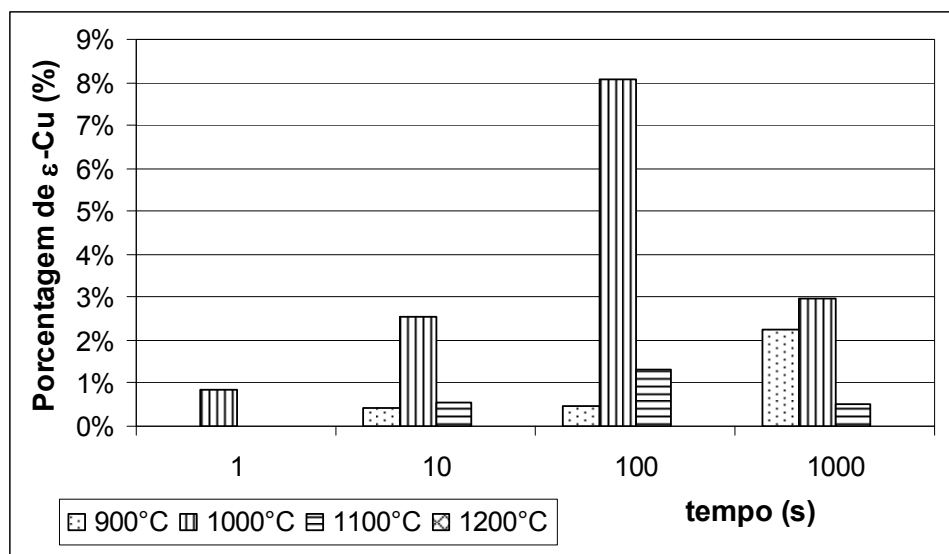


Figura 6.16 - Porcentagem de partículas de $\epsilon\text{-Cu}$ em função do tempo de encharque e da temperatura de teste

Para esboçar a curva PTT do $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ (Figura 6.17) foi calculado a fração de precipitados em função da temperatura e do tempo de encharque segundo os resultados das análises da seção 5.3.1. Pode-se observar que ocorre a precipitação de $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ com maior frequência entre as temperatura de 900 °C e 1100 °C, com o nariz da curva de precipitação em 1000 °C. Análise da distribuição de precipitados em amostras retiradas nas posições de meio e ponta de bobina produzida em escala industrial (Figura 6.20 e Figura 6.21, respectivamente), mostrou a presença de precipitados de $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ na amostra referente a ponta da bobina, cuja temperatura de acabamento foi de 1068 °C. Na amostra referente ao meio da bobina, cuja temperatura de acabamento foi de 1145 °C, não foi observada a presença de precipitado de $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$. Os resultados industriais estão em concordância com os obtidos neste trabalho e comprovam a precipitação de $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ durante a laminação de

acabamento. Na literatura não há estudos sobre a solubilização e precipitação de Ti(C,N) no aço HGO nem sobre a influência da precipitação de Ti(C,N) na inibição de crescimento de grão. De acordo com o Thermo-Calc a temperatura de solubilização do Ti(C,N) seria de 1311 °C. Os dados obtidos neste trabalho, porém, sugerem uma temperatura de solubilização menor que 1300 °C, indicando a necessidade de melhor estudo do comportamento do Ti(C,N) no aço em questão.

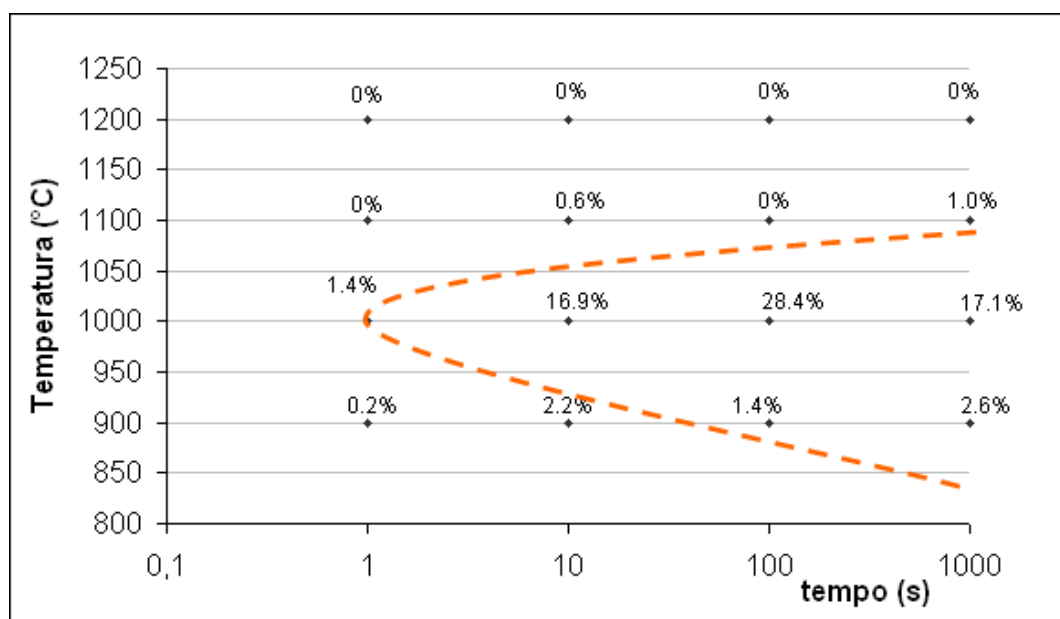


Figura 6.17 - Curva PTT para o Ti(C,N)

Com as considerações até aqui apresentadas, pôde-se esboçar o seguinte diagrama para a precipitação de sulfetos e nitretos (Figura 6.18). Pode-se observar que o (Cu,Mn)S atua como núcleo para a precipitação do AlN e a precipitação do AlN antecede à de Cu_xS , o que justifica a observação de Cu_xS sobre AlN.

Na Figura 6.18 foram adicionados os dados de tempo e temperatura referentes a amostras industriais retiradas nas posições de meio e ponta de uma mesma bobina. Observa-se que para a amostra na posição de meio da bobina, tempo de processamento de 107 s e temperatura de 1145 °C, que ocorre a precipitação de (Cu,Mn)S no processamento e Cu_xS durante o resfriamento. Para a amostra de ponta da bobina, tempo de processamento de 154 s e temperatura de 1068 °C, ocorre a precipitação de (Cu,Mn)S, AlN, Ti(C,N) e Cu_xS no resfriamento. Estes resultados estão

de acordo com as Figura 6.20 e Figura 6.21. Na amostra da ponta da bobina foram obtidos 55 ppm de Al como AlN após a laminação a quente.

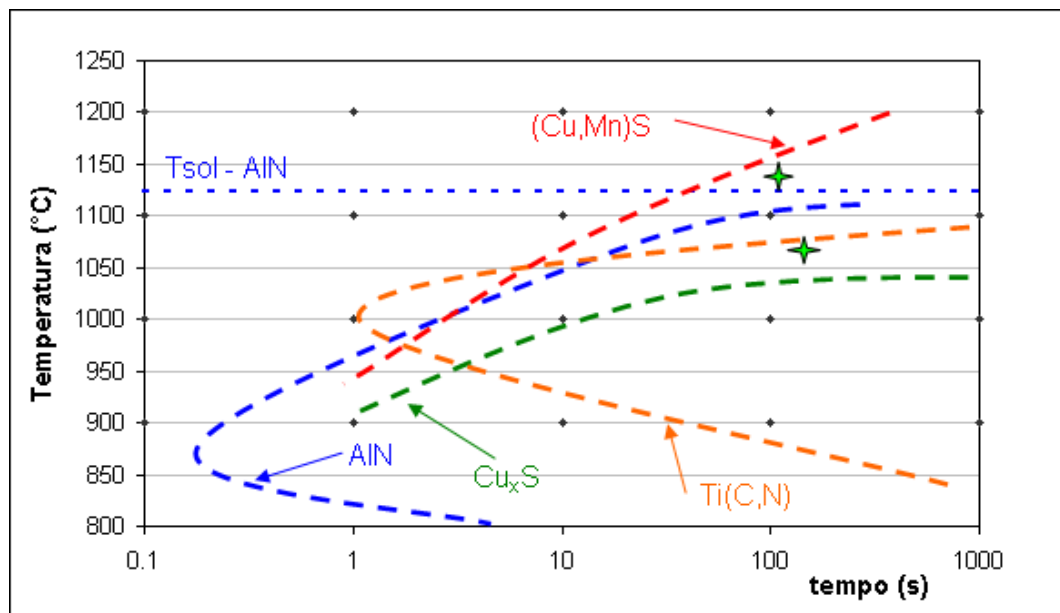


Figura 6.18 - Diagrama precipitação - tempo - temperatura para sulfetos e nitretos

6.1 - Comparação com Resultados Industriais

Na Figura 6.19 são comparados resultados industriais com os obtidos neste trabalho para a precipitação do nitreto de alumínio. A figura mostra a quantidade de Al como precipitado de AlN em função da temperatura, para amostras industriais de HGO laminadas a quente e amostras de HGO deste trabalho (encharque de 100 s), medidos via ICP-OES. A comparação é feita com as amostras que tiveram tempo de encharque de 100 s por ser a condição mais próxima do tempo de laminação de acabamento no laminador Steckel. Pode-se observar a mesma tendência entre as duas curvas. As amostras processadas industrialmente foram submetidas a uma maior redução, o que pode justificar o maior teor de Al como AlN para a mesma temperatura. Além disso, as amostras industriais foram resfriadas da temperatura de acabamento até a de bobinamento, aproximadamente 600 °C, e a partir daí tiveram resfriamento lento. Nessa temperatura pode ainda ocorrer crescimento das partículas formadas, aumentando a fração precipitada.

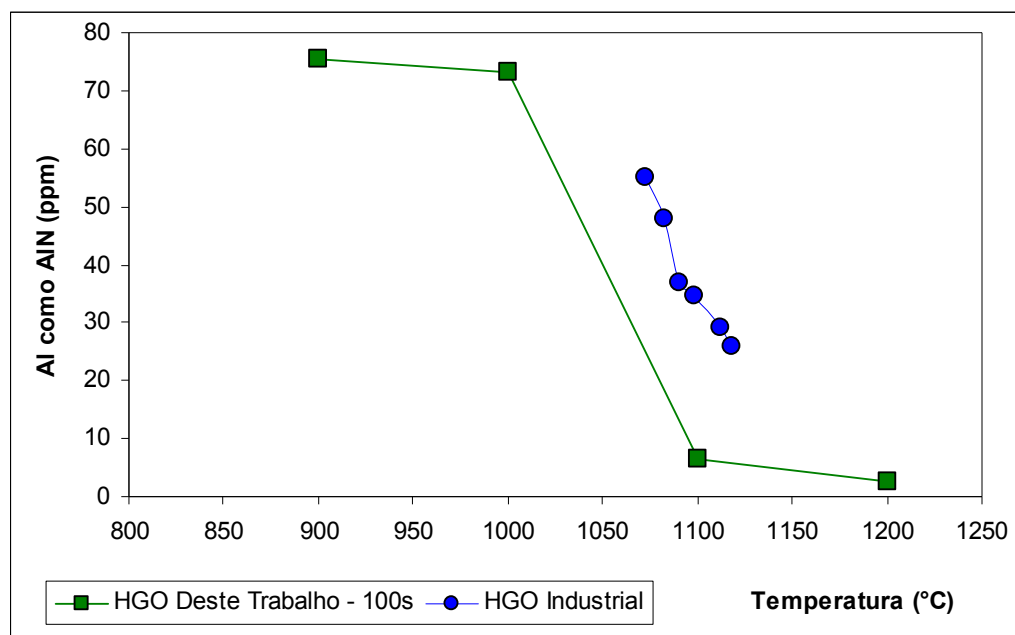


Figura 6.19 - Volume de Al como precipitado de AIN em função da temperatura, para amostras de HGO industrial e amostras de HGO deste trabalho (encharque de 100 s), medidos via ICP-OES

Na produção industrial uma forma de garantir boa distribuição dos precipitados de AIN é minimizar a precipitação durante a laminação a quente, evitando ou reduzindo a coprecipitação e o crescimento das partículas após o bobinamento. A precipitação é então promovida durante o recozimento da tira laminada a quente. Os dados deste trabalho mostram que para tal é necessário assegurar que a laminação de acabamento ocorra a temperatura igual ou superior a 1100 °C. Nestas condições os resultados deste trabalho indicam também que sulfetos serão: partículas de (Cu,Mn)S formadas durante a laminação a quente (250 – 350 ppm de precipitado ou um terço do S do aço), com diâmetro médio aproximado de 100 nm; e partículas de Cu_xS formadas durante o resfriamento (dois terços do S do aço), com tamanho médio aproximado de 25 nm. Esta distribuição de tamanho é adequada para a inibição do crescimento de grão, que é a finalidade dos precipitados no processo de fabricação.

Observação de sulfetos em amostras industriais retiradas em duas posições de uma mesma bobina após laminação a frio e descarbonetação mostrou que na região central, com temperatura média de acabamento estimada em 1145 °C, as partículas

eram principalmente de Cu_xS (Figura 6.20), enquanto que na extremidade da bobina, com temperatura média de acabamento de $1068\text{ }^\circ\text{C}$, as partículas de sulfeto eram principalmente de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ (Figura 6.21).

Na Figura 6.18 os dados de tempo e temperatura referentes às amostras industriais estão assinalados pelas estrelas. Observa-se que para a amostra na posição de meio da bobina, tempo de processamento de 107 s e temperatura de $1145\text{ }^\circ\text{C}$, poderia haver a formação de uma pequena fração de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ durante o processamento. Cu_xS seria formado durante o resfriamento consumindo o S restante. Na Figura 6.20 aparece uma pequena fração de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$, mostrando que praticamente todo S está sob a forma de Cu_xS . As partículas de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ apresentam diâmetro médio inferior ao das partículas de Cu_xS , contrário ao esperado. Análise por EDS mostrou que a relação média Mn/Cu nestas partículas é muito inferior à observada nas amostras deste trabalho, sugerindo que a maioria destas partículas poderia ser classificada como Cu_xS . Pode-se, assim, concluir que a precipitação de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$, neste caso, foi insignificante, o que estaria também coerente com o diagrama da (Figura 6.18). O AIN presente nesta amostra é formado no recozimento da tira laminada quente.

Para a amostra de ponta da bobina, tempo de processamento de 154 s e temperatura de $1068\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 6.18) poderia ocorrer a precipitação de $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$, AIN e $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ no processamento. Cu_xS seria formado no resfriamento, consumindo o S restante. Neste caso uma menor fração de Cu_xS seria formada, devido à menor disponibilidade de S. O $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$ estaria presente como partículas isoladas ou associadas ao AIN. Os resultados da amostra industrial observada após descarbonetação (Figura 6.21) estão coerentes com o diagrama da (Figura 6.18). Os sulfetos são principalmente $(\text{Cu},\text{Mn})\text{S}$, com diâmetro médio superior ao da pequena fração de Cu_xS presente. Parte do AIN desta amostra é devida à precipitação no recozimento da tira laminada a quente, mas parte deve estar presente antes do recozimento, decorrente da precipitação durante o a laminação. Medição do teor de Al como AIN na ponta da bobina laminada a quente, antes do recozimento da tira, mostrou 55 ppm de Al, o que está coerente com os dados deste trabalho (vide Figura 6.11). Observa-se, também, na amostra da ponta da bobina, a presença de $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ formado no processamento, como previsto na figura 6.18 e mencionado acima.

A precipitação insignificante de (Cu,Mn)S na amostra processada industrialmente a temperatura mais alta sugere que a velocidade de resfriamento entre a laminação de acabamento e o bobinamento foi suficiente para evitar a precipitação de (Cu,Mn)S.

As amostras do presente trabalho foram cilindros de 10 mm de diâmetro. Após deformação a região de interesse apresentava diâmetro ainda superior (em torno de 19 mm), o que pode explicar uma menor taxa de resfriamento que a obtida na tira de 2,3 mm de espessura entre o laminador de acabamento e a bobinadeira, onde o resfriamento é feito num fluxo lamelar de água.

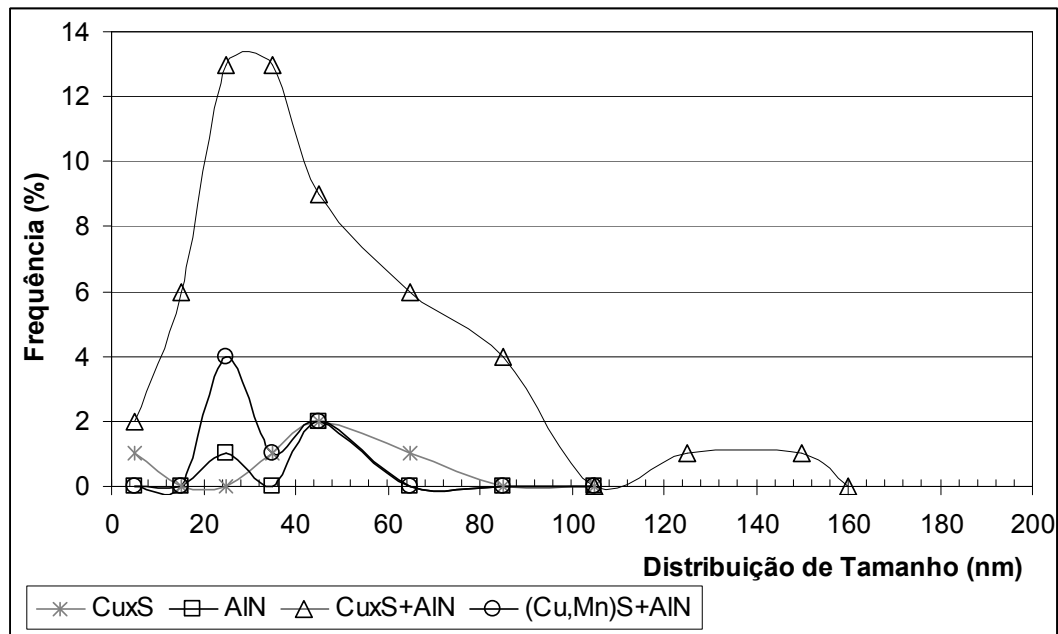


Figura 6.20 - Distribuição do tamanho dos precipitados de amostra industrial retirada na região central da bobina

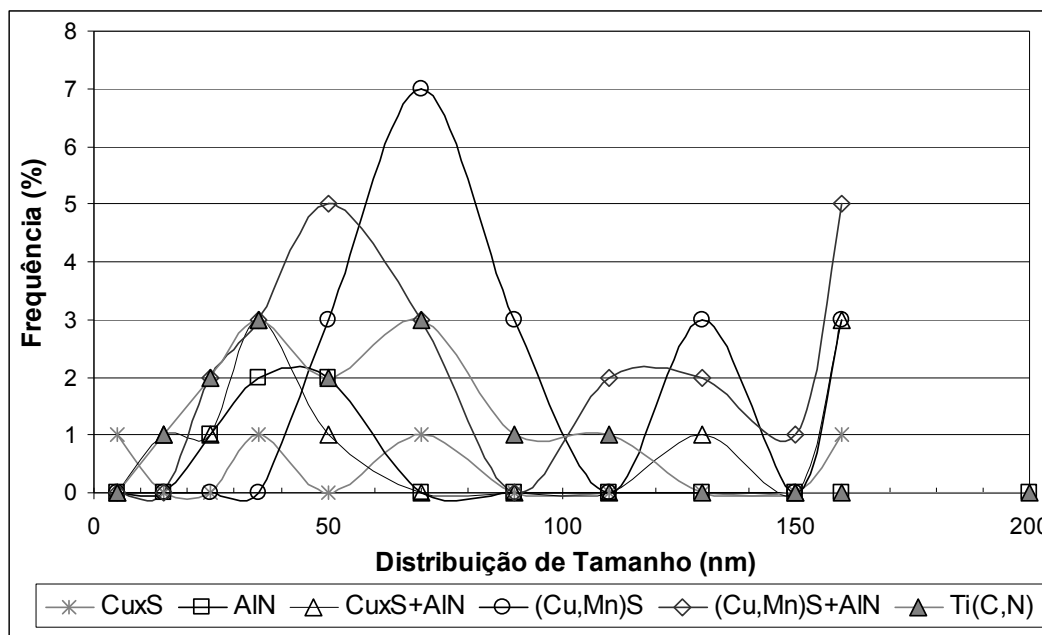


Figura 6.21 - Distribuição do tamanho dos precipitados de amostra industrial retirada na ponta da bobina

Para comparar a precipitação do (Cu,Mn)S com a precipitação do MnS, já estudada por vários autores, amostras de aço de grão orientado regular (CGO), sem adição de cobre, foram aquecidas na faixa de 900 °C a 1200 °C, encharcadas por 10 min e resfriadas bruscamente. A quantidade de Mn como MnS foi determinada via ICP-OES pelo método descrito neste trabalho. Os resultados obtidos estão na Figura 6.22, juntamente com os teores de Mn como (Cu,Mn)S das amostras deste trabalho encharcadas por 1000 s. No mesmo gráfico estão os valores de equilíbrio de Mn como MnS para o aço de grão orientado regular calculados segundo Wriedt⁽⁴³⁾ (Eq. (3.14)). Pode-se observar um bom ajuste entre os teores de Mn como precipitado medidos via ICP-OES para amostras de CGO (industrial) e os calculados pela Eq. (3.14). Por outro lado, a grande discrepância entre os valores obtidos para as amostras com cobre, com relação aos calculados para o MnS, mostra a necessidade da determinação de dados termodinâmicos para a precipitação do (Cu,Mn)S. Não há, na literatura, estudos sobre a precipitação do sistema (Cu,Mn)S, e como pode ser observado na Figura 6.22, uma aproximação com base na precipitação do MnS pode levar a grandes desvios.

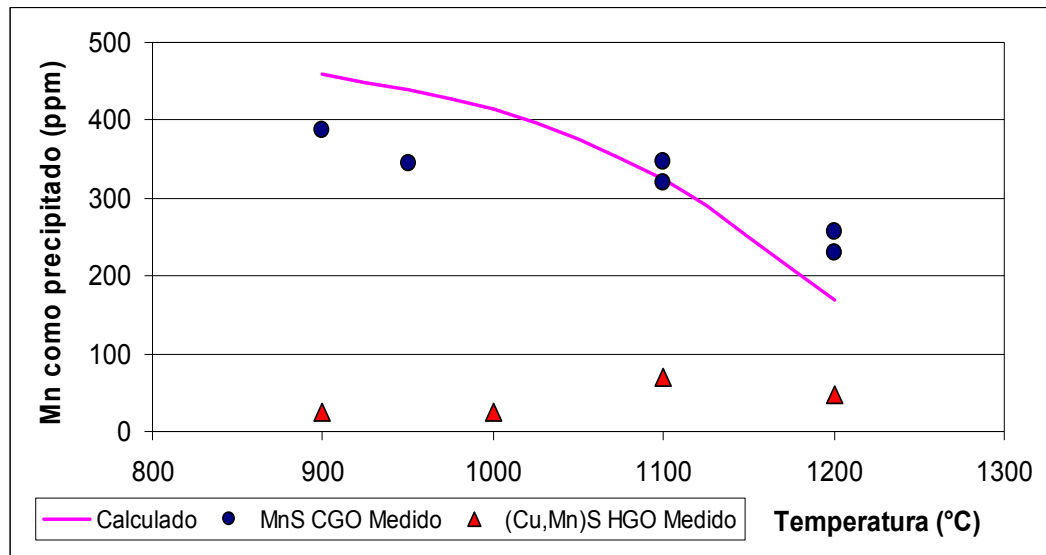


Figura 6.22 - Volume de Mn como precipitado em função da temperatura, calculado segundo Wriedt⁽⁴³⁾ (Eq. (3.14)) e medidas via ICP-OES para amostras de CGO (industrial) e amostras de HGO deste trabalho

CAPITULO 7

7 CONCLUSÃO

As conclusões deste trabalho são:

- Através de ensaios de compressão, via Gleeble, é possível simular a precipitação de sulfeto de cobre, sulfeto de cobre\manganês e nitreto de alumínio que ocorre durante a laminação de acabamento;
- A metodologia de análise de precipitados utilizada neste trabalho, com observação por MET em réplica de carbono e filme fino, associada à quantificação via dissolução e análise por ICP-OES, mostrou-se eficaz para o estudo da precipitação no aço silício de grão super orientado;
- Os resultados permitiram caracterizar a cinética de precipitação de sulfetos e nitretos que ocorre no ensaio de compressão a quente;
- Diagramas de precipitação de sulfetos e nitretos obtidos a partir de ensaios de compressão a quente permitem explicar os precipitados observados em amostras industriais produzidas numa laminação a quente com acabamento reversível, em um laminador Steckel;
- A curva PTT para o nitreto de alumínio apresenta o nariz da curva para início da precipitação abaixo de 900 °C e tempo menor que 1 s, e a precipitação não se completa nos 1000 s de teste;
- As taxas de resfriamento empregadas neste trabalho, bem como as obtidas no processo industrial, entre o laminador acabador e a bobinadeira, não impedem a precipitação de Cu_xS ;

- A curva PTT para Ti(C,N) apresenta nariz para início da precipitação a 1000 °C e tempo da ordem de 1 s. Os dados do presente trabalho sugerem uma temperatura de solubilização do Ti(C,N) inferior à prevista pelo Thermo-Calc;
- Os resultados deste trabalho sugerem que a temperatura de solubilização do Cu_xS está entre 1000°C e 1100 °C, coerente com a temperatura de 1060 °C encontrada por Bolling et al⁽⁷⁴⁾. Sugerem também uma temperatura de solubilização do (Cu,Mn)S superior a 1200 °C e inferior à prevista para o MnS, para os mesmos teores de Mn e S;
- Os dados sobre o produto de solubilidade do MnS, disponíveis na literatura, não se aplicam ao aço com cobre, como o do presente trabalho. Há um bom ajuste entre os teores de Mn como precipitado medidos via ICP-OES para o aço sem cobre, amostras de CGO (industrial), e os calculados segundo o modelo de Wriedt. Por outro lado, há grande discrepância para os valores obtidos nas amostras com cobre, mostrando a necessidade da determinação de dados termodinâmicos para o (Cu,Mn)S;
- Na faixa de temperatura do estudo, a precipitação de (Cu,Mn)S e AlN antecede à do Cu_xS ;
- Os precipitados de Cu_xS e (Cu,Mn)S apresentam morfologia esférica e os precipitados de AlN e Ti(C,N) são cúbicos;
- Para minimizar ou eliminar a precipitação do AlN durante a laminação a quente industrial é necessário assegurar que a laminação de acabamento ocorra a temperatura igual ou superior a 1100 °C.

CAPITULO 8

8 CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

Existem na literatura poucos estudos sobre a precipitação de sulfetos e nitretos em aço 3% silício. Nenhum deles contempla a precipitação simultânea de nitretos e sulfetos. Alguns estudam a precipitação durante a deformação, mas as taxas de deformação usadas são inferiores às obtidas em uma laminação industrial. Neste trabalho foi estudada a precipitação simultânea de sulfetos e nitretos e a taxa de deformação utilizada se aproxima da obtida em uma laminação industrial. Desta forma o trabalho contribui para o entendimento da precipitação de nitretos e sulfetos na laminação a quente do aço com 3% silício. Particularmente, contribui para o entendimento da precipitação na laminação com acabamento reversível, que ainda não é utilizada para a produção comercial do aço de grão orientado de alta permeabilidade.

A solubilização de sulfeto de manganês em aço silício já foi estudada por vários autores e várias expressões para cálculo do produto de solubilidade estão disponíveis na literatura. A precipitação de sulfeto de manganês também foi estudada por alguns autores. A presença do cobre no aço altera significativamente a formação dos sulfetos. Este trabalho contribui para mostrar que os dados disponíveis para o sulfeto de manganês não permitem estimar o comportamento do (Cu,Mn)S, seja na solubilização ou na precipitação.

CAPITULO 9

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar o produto de solubilidade do (Cu,Mn)S no aço silício. Deve-se buscar uma taxa de resfriamento que iniba a precipitação do Cu_xS no resfriamento. A quantificação pode ser baseada no método de dissolução e análise via ICP-OES;
- Determinar o produto de solubilidade do Ti(C,N) no aço silício. Para tal será necessário determinar método adequado para extração e análise do Ti como precipitado via ICP-OES;
- Estudar o efeito do Ti(C,N) como inibidor de crescimento de grão no aço silício;
- Desenvolver modelo matemático para precipitação de sulfetos e nitretos no aço silício. Trata-se de sistema complexo, por envolver precipitação simultânea de diferentes fases.

CAPITULO 10

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ALCÂNTARA F.L.; CUNHA M.A.; “Estudo da Recristalização Secundária do Aço Silício de Grão Orientado”, ABM, Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v.2, pp. 32-36, 2006;
- (2) LYUDKOVSKY G. SOUTHWICK P.D., “The Effect of Thermomechanical History Upon the Microstructure and Magnetic Properties of Nonoriented Silicon Steels”, Metallurgical Transactions, vol. 17A, pp. 1267-75, 1986;
- (3) TAGUCHI S., SAKAKURA A., “Characteristics of Magnetic Properties of Grain Oriented Silicon Iron with High Permeability”, Journal of Applied Physics, v.40, pp. 1539-41, 1969;
- (4) STOYKA V., KOVAC F., SIDOR Y., “Effect of Second Phase Particles Topology in the Onset Temperature of Abnormal Grain Growth in Fe - 3%Si Steels.”, Institute of Materials Research, Slovak, Academy of Sciences, Kosice, Slovak Republic, pp. 37-41, 2008;
- (5) AINSLIE N. G. AND A. U. SEYBOLT, "Diffusion and Solubility of Sulfur in Iron and Silicon-Iron Alloys," JISI, 194, pp. 341-350, 1960;
- (6) PAOLINELLI S.C., “Estudo da Influência da Temperatura de Laminação a Quente de Acabamento sobre a Estrutura e Propriedades Magnéticas de Aços GNO com 2,0 e 3,0 % Si”. Tese de Doutorado, REDEMAT, 04/2008;
- (7) BRUNCKOVÁ H., KOVAC F., “Sulphide - Nitride Inhibition Variant with AlN, MnS Precipitates and Cu Coprecipitates with MnS in Fe- 3% Si Steels”, Institute of Materials Research, Slovak Academy of Science, 1998;
- (8) MASSALSKI T. B., MURRAY L.J. L., BENNET L. H. et al., “Binary Alloy Phase

Diagrams”, Ohio: ASM, 1986;

- (9) RUIZ D., WULF M. AND VANDENBERGHE R. E., “Magnetic Properties of High Si Steel with Variable Ordering Obtained through Thermomechanical Processing”, Journal of Applied Physics, vol 93, number 10, 2003;
- (10) MATSUO M., “Texture Control in the Production of Grain Oriented Silicon Steels“, ISIJ International. vol. 29, pp. 809-827,1989;
- (11) LANDGRAF F., PAOLINELLI S., CUNHA M., AND CAMPOS M., “Texture Optimization in Non-Oriented Electrical Steels: The Role of the Goss Texture Component“, Materials Science Forum. vol. 495-497, pp. 543-554, 2005;
- (12) CRUZ-GANDARILLA F., BAUDIN T., PENELLE R., MENDOZA-LEON H., “Study of Local Microstructure and Texture Heterogeneities in Hot Rolled CGO Fe-3%Si Sheets“, Materials Science Forum. vol. 467-470, pp. 123-128, 2004;
- (13) CRUZ-GANDARILLA F., BAUDIN T., MATHON M.H., PENELLE R., MENDOZA-LEON H., CABAÑAS-MORENO J.G., “Characterization of Global and Local Textures in Hot Rolled CGO Fe3%Si“, Materials Science Forum, vol. 509, pp. 25-30, 2006;
- (14) TAGUCHI S., SAKAKURA A. AND TAKASHIMA H., “Process for Producing Single-Oriented Silicon Steel Sheets Having a High Magnetic Induction”, US Patent 3 287 183, 1966;
- (15) KUMANO T., OHATA Y., FUJII N., USHIGAMI Y., TAKESHITA T., “Effect of Nitriding on Grain Oriented Silicon Steel Bearing Aluminum”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, pp. 602-07, 2006;
- (16) TAKAHASHI N., SUGA Y. AND KOBAYASHI H., “Recent Developments in Grain Oriented Silicon Steel”, J. Magn. Mater., pp. 98-101, 1996;
- (17) KUROKI K., TAKASHIMA S. AND WADA T., UK Patent 2104916, Nippon Steel Corporation, 1982.

- (18) SUN W.P., "Measurement and Analysis of MnS Precipitation in Electrical Steels", Canada, 1991;
- (19) USHIGAMI Y., MASUI H., OKAZAKI Y., SUGA Y. AND TAKAHASHI N., "Development of Low-Loss Grain Oriented Silicon Steel", Journal of Materials Engineering and Performance, vol. 5, pp. 310-15, 1996;
- (20) NOZAWA T. et al (1996) and USHIGAMI Y. et al., « Recent development of low-loss grain-oriented silicon steel. Journal of Magnetism and Magnetic Materials", v. 254-255, pp. 307-314, 2003;
- (21) Xia Z., Kang Y., Wang Q., "Developments in the Production of Grain-Oriented Electrical Steel", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, pp. 3229-3233, 2008;
- (22) MATSUO M., SAKAI T. AND SUGA Y., "Origin and Development of Through-the-Thickness Variations of Texture in the Grain Oriented Silicon Steel", Metall. Trans. A, vol. 17A, pp. 1313-22, 1986;
- (23) HILLERT M., "On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth", ACTA Metallurgica, vol. 13, 1965;
- (24) CAHN R.W. AND HAASEN P., Physical Metallurgy, North-Holland Physics Publishing, Third, revised and enlarged edition, 1983;
- (25) INOKUTI Y. AND MAEDA C., "Trans. Iron Steel Inst.", Jpn 24, 657, 1984;
- (26) HARASE J. AND SHIMIZU R., "Trans. Iron Steel Inst.", Jpn 29, 388, 1988;
- (27) SOKOLOV B.K., "Interaction of Grain Boundaries and Dispersed Inclusions of Soluble Phase", Fiz. Metal. Metalloved, vol. 43, pp. 1028-35, 1977;
- (28) HUMPHREYS F.J. AND HATHERLY M., "Recrystallization and Related Annealing Phenomena", University of New South Wales, Australia, 2004;

- (29) BARISONI M., M. BARTERI, R. RICCI BITTI, "Effect of Second Phase on the Primary and Secondary Recrystallization Texture of Grain Oriented Si-& Sheets", IEEE Trans. on Magnetics, pp. 1361-1363, 1975;
- (30) SCHOEN J.W.; Metall. Trans, vol. 17A, pp. 1335-46, 1986;
- (31) HORKY P.; PÁCL P.; J. Appl. Phys., J. Magn. Mater., vol. 41, pp. 14-16, 1984;
- (32) HE Z., LIU Z., ZHANG B., ZHANG W., Acta Metall. Sin., vol. 17, pp. 433-40, 1981;
- (33) STROBLE C.P., "Precipitate Morphology in MnS-AlN-Inhibited High Permeability Grain Oriented Silicon Steel", IEEE Transactions on Magnetics, vol.12, n°. 6, pp. 861-63, 1976;
- (34) MATSUOKA T., "Effect of Impurities on the Development of (110)[001] Secondary Recrystallization Texture in 3% Silicon Iron", E. ISIJ, L, pp. 19-28, 1967;
- (35) OH J.H., CHO S. H., JONAS J.J., "AlN Precipitation in Dual-phase 3% Si Electrical Steels", ISIJ International, vol. 41, pp. 484-491, 2001;
- (36) SADAYORI, et al, "Developments of Grain Oriented Si-Steel Sheets with Low Iron Loss", Kawasaki Seitetsu Giho, vol. 21, no. 3, pp. 93-98, 1989;
- (37) SCHOEN, JERRY W., DAHLSTROM, NORRIS A., KLAPHEKE, CHRISTOPHER G., US Patent 5702539 – "Method for Producing Silicon-Chromium Grain Oriented Electrical Steel", December 30, 1997;
- (38) SAKAI T., SHIOZAKI M. AND TAKASHINA K., "A Study on AlN in High Permeability Grain Oriented Silicon", J. Appl. Phys., pp. 2369-71, 1979;
- (39) TAGUCHI S., SAKAKURA A, MATSUMOTO F., TAKASHIMA K., KUROKI K., "The Development of Grain Oriented Silicon Steel with High Permeability", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2, pp. 121-131, 1976 Sims C.E. and Dahle F.B., Trans. A.F.A., vol. 46, pp. 65-132, 1938;

- (40) MISHRA S., KUMAR V., "Co-precipitation of Copper-Manganese Sulphide in Fe-3%Si Steel", *Materials Science and Engineering*, vol. B32, pp. 177-184, 1995;
- (41) FIEDLER H.C., "The Solubility of Sulfur in Silicon Steel", *J. Appl. Phys.*, vol. 239, pp. 260-63, 1967;
- (42) IWAYAMA K. AND HARATANI T., "The Dissolution and Precipitation Behavior of AlN and MnS in Grain Oriented 3% Silicon Steel with High Permeability", *J. Magn. Mater.*, pp. 15-17, 1980;
- (43) WRIEDT H.A., HSUN H., "The Solubility Product of Manganese Sulfide in 3 Pct Silicon-Iron at 1270 to 1670 K", *Metall Trans A*, vol. 7A, pp. 711-18, 1976;
- (44) PETROVA E.F., ROGOV A.L., BORISENKO V.G., PETRENKO A.G., KONOV A.A., SHVARTSMAN L.A., "Solubility of Manganese Sulphide in Silicon Steel", Patent Number 669.14.018.0583, pp. 117-22, 1975;
- (45) DARKEN L.S., SMITH R.P. AND FILER E.W., *Trans AIM* 191, 1951;
- (46) SAWAMURA H. AND MORI T., *Tetsuto Hagané* 41, 1955;
- (47) MICHEL J.P AND JJ JONAS, *Acta Metall*, 29, pp. 513, 1981;
- (48) SAKAI T., SHIMAZU T., CHIKUMA K. TANINO M. AND MATSUO M., "Improvement of Magnetic Properties by Cu Addition in Grain oriented Silicon Steel", *Tetsuto Hagané*, 1984;
- (49) DEBARBADILLO J. J., SNAPE E. AND HUDSON V. C., "Sulfide Inclusions in Steel", *American Society for Metals*, pp. 198-210, 1974;
- (50) GARBARZ B., MARCISZ J. AND WAJTASJ., "Tem Analysis of Fine Sulphides Dissolution and Precipitation in Steel", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 81, pp. 486-489, 2003;
- (51) KIESSLING R. AND LANGE N., "Non-metallic Inclusions in Steel", *The Metals*

- Society, London, Part II, pp. 97-145, 1978;
- (52) CHENG L.M., HAWBOLT E.B., MEADOWCROFT T.R., "Dissolution, Coarsening and Growth of Aluminum Nitride in Low Carbon Steels – Distribution, Size and Morphology", Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 39, No 1, pp. 73-86, 2000;
- (53) LIU Z., KUWABARA M., IWATA Y., "Isothermal Precipitation Behavior of Copper Sulfide in Ultra Low Carbon Steel", ISIJ International, vol. 47, n° 11, pp. 1672-1679, 2007;
- (54) PORTER D. A., EASTERLING K.E., "Phase Transformations in Metals and Alloys", 3rd Ed, 2009;
- (55) NES E., "Mechanism of Repeated Precipitation on Dislocations", Acta Metallurgical, vol. 22, n. 1, pp. 81-87, 1974;
- (56) KESTERNICH W., "Dislocation-Controlled Precipitation of Tic Particles and Their Resistance to Coarsening", Philosophical Magazine A-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties, vol. 52, n. 4, pp. 533-548, 1985;
- (57) CZURRATIS P.; KROGGEL R. LÖFFLER H. "Nucleation and Growth of Grain Boundary Precipitates in Al -2,0at% Zn -10at% Mg Alloy at Elevated Temperatures", Z. Metallkod, vol. 79, pp. 307-312, 1988.
- (58) MARTIN J.W., "Micromechanisms in Particle-Hardened Alloys", Cambridge University Press, 1980;
- (59) WILLIAMS D.B. AND CARTER B. C., "Transmission Electron Microscopy", vol III, 1949;
- (60) LIU W.J.: Ph.D. Thesis, McGill University, Montreal, 1987;
- (61) TAKEDA M., "TEM Study on Precipitation Behavior in Cu-Co alloys", Phys. Stat., pp. 27-35, 1998;

- (62) LIFSHITZ I. M. and SLYOSOV V. V., *Jornal of Phys., Chem Solids*, vol. 19, pp. 35, 1961;
- (63) LIU Z., KOBAYASHI Y. AND NAGAI K., "Crystallography and Precipitation Kinetics of Copper Sulfide in Strip Casting Low Carbon Steel", *ISIJ International*, vol. 44, No. 9, pp. 1560-1567, 2004;
- (64) MASSARDIER V., GUÉTAZ V., MERLIN J., SOLERKINETIC M., "Kinetic and Microstructural Study of Aluminum Nitride Precipitation in a Low Carbon Aluminum-Killed Steel", *Materials Science and Engineering*, pp. 299-310, 2003;
- (65) SENNOUR M., ESNOUF C., "Contribution of Advanced Microscopy Techniques to Nanoprecipitates Characterization: case of AlN Precipitation in Low-Carbon Steel", *Acta Materialia*, pp. 943–957, 2003;
- (66) CHENG W.C., JAW J.H., SANG W., *Acta Materialia*, vol. 51, PP. 279-283, 2004;
- (67) SIYASIYA C.W., "Effect of Sulphur Content on the Recrystallization Behavior of Cold Worked Low Carbon Aluminum-Killed Strip Steel", Thesis, University of Pretoria Republic South Africa, 2007;
- (68) PARK S.H., YUE S. and JONAS J.J., "Mathematical Modeling of CCP", *Metall. Trans. A*, vol. 23, pp. 1641-51, 1992;
- (69) KARJALAINEN L.P., PERTTULA J., XU Y., NIU J., "Stress Relaxation, a Novel Technique For Measuring The Softening Kinetics In Hot-Deformed Austenite", *Mechanical Engineering Dept., University of Oulu*, pp. 231-236, 2003;
- (70) Thermo-Calc Software, "TCS Steel and Fe-alloys Database", versão 5.0, 2009;
- (71) The National Institute of Standards and Technology (NIST), "ICSD Database", versão 01, 2006;
- (72) PORTER D.A., EASTERLING K.E., "Phase Transformations in Metals and Alloys", 2° ED, pp. 304-305, 1992;

- (73) LIU Z., KOBAYASHI Y., NAGAI K., YANG J. and Kuwabara M., "Morphology Control of Copper Sulfide in Strip Casting of Low Carbon Steel", ISIJ International, Vol. 46, pp. 744-753, 2006;
- (74) US PATENTE 5759294, "Process for the Production of Grain Oriented Magnetic Steel Sheets Having Improved Remagnetization Losses", 1998;
- (75) SILVA A.C. , CUNHA M.A., VIEIRA L.N.A. and RIZZO F., "The Thermodynamics of Aluminum Nitride Precipitation in Steels Revisited", XL Calphad (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry), 2011;
- (76) DUTTA B., VALDES E. and SELLARS C.M., "Mechanism and Kinetics Strain Induced Precipitation of Nb(C,N) in Austenite", Acta Metall. Mater., vol. 40, pp. 653-662, 1992;
- (77) BRUNCKOVA, H., KOVAC, F., TRPCEVSKA, J., "Sulphide-Nitride Inhibition Variant With Aln, Mns Precipitates And Cu Co-Precipitates With Mns In Fe-3%Si Steels", Institute of Materials and Machine Mechanics, vol. 37, no. 5, pp. 331-348, 1999.