



**Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP**

**Escola de Minas**

**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

**Campus Morro do Cruzeiro**

**Ouro Preto – Minas Gerais – Brasil**



# **MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

**Avaliação dos efeitos da temperatura e do tempo de encharque sobre a dissolução do nitreto de alumínio (AlN) na tecnologia de produção do aço silício de grão orientado com baixa temperatura de reaquecimento de placa**

**Rafael Nunes Costa**

**Ouro Preto, 29 de março de 2023**

**Rafael Nunes Costa**

**Avaliação dos efeitos da temperatura e do tempo de encharque sobre a dissolução do nitreto de Alumínio (AlN) na tecnologia de produção do aço silício de grão orientado com baixa temperatura de reaquecimento de placa**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Engenheiro Metalúrgico

**Orientador: Prof. Dr. Geraldo Lúcio de Faria**

**Co-orientadora: Dirceni de Souza Costa Amorim**

**Ouro Preto, 29 de março de 2023**

## SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

C837a Costa, Rafael Nunes.

Avaliação dos efeitos da temperatura e do tempo de encharque sobre a dissolução do nitreto de alumínio (AlN) na tecnologia de produção do aço silício de grão orientado com baixa temperatura de reaquecimento de placa. [manuscrito] / Rafael Nunes Costa. - 2023.

62 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Lúcio de Faria.

Coorientadora: Ma. Dirceni de Souza Costa Amorim.

Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Graduação em Engenharia Metalúrgica .

1. Engenharia metalúrgica. 2. Aços elétricos de grão orientado (GNO). 3. Nitreto de alumínio (AlN). 4. Equilíbrio termodinâmico. 5. Metalurgia extrativa. I. Amorim, Dirceni de Souza Costa. II. Faria, Geraldo Lúcio de. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 669.01

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB-1716



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Rafael Nunes Costa**

### **Avaliação dos efeitos da temperatura e do tempo de encharque sobre a dissolução do nitreto de alumínio (AlN) na Tecnologia de Produção do Aço Silício de Grão Orientado com Baixa Temperatura de Reaquecimento de Placa**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico

Aprovada em 29 de março de 2023

#### Membros da banca

Dr. Geraldo Lúcio de Faria - Orientador (Universidade Federal de Ouro Preto)  
Dr. Charles Henrique Xavier Morais Magalhães - (Rede Temática em Engenharia de Materiais)  
MSc. Dirce de Souza Costa Amorim - (APERAM South America)

Geraldo Lúcio de Faria, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 25/04/2023



Documento assinado eletronicamente por **Geraldo Lucio de Faria, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 25/04/2023, às 13:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufop.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0489736** e o código CRC **5A8D2A85**.

## RESUMO

A questão de maior interesse no âmbito de aços elétricos é a redução nas perdas magnéticas do material, logo, são constantemente realizadas pesquisas para melhorar esse quesito. Nesse contexto, empresas siderúrgicas desse ramo foram desenvolvendo diferentes tecnologias para a produção de aços elétricos de grão orientado. A tecnologia de baixa temperatura de reaquecimento de placa para aços elétricos de grão orientado (GOBT) facilitou a pesquisa em nível de laminação a quente, possibilitando atuar nesse segmento para atingir *grades* mais nobres de indução magnética do material. Essa tecnologia oferece a oportunidade para se atuar de diferentes formas no inibidor de crescimento de grão, o nitreto de alumínio. Atuando nesse inibidor, é possível notar diferenças no comportamento de um aço GO, o que possibilita melhor controle nos parâmetros de processamento desse tipo de aço. O presente trabalho visa avaliar o comportamento de um aço elétrico de grão orientado diante da dissolução do nitreto de alumínio, bem como sua quantificação. Para a dissolução deste precipitado se realizou um tratamento térmico de solubilização para se observar, por meio de ensaios termomecânicos, metalográficos e de via úmida, o comportamento do material nessa etapa através de alguns corpos de prova retirados nesse processo. A bibliografia sobre o assunto dedicado no tema é escassa, mas conseguiu validar os fenômenos ocorridos nas experimentações. A descarbonetação ocorrida no material foi observada por meio de uma análise metalográfica, esse fenômeno influenciou diretamente na fração das fases presentes das amostras. A mudança na dinâmica das fases não era esperada e atrapalhou a interpretação de alguns resultados. Uma das condições de temperatura escolhida mostrou a formação de uma camada de oxidação que conservou a fase austenítica das amostras nessa condição. O ensaio em via úmida de análise de Al na forma de nitreto de alumínio como precipitado expressou a necessidade de revisão nos seus parâmetros no procedimento experimental.

**Palavras chave:** Aços elétricos de grão orientado. GOBT. Dissolução de nitreto de alumínio.

## ABSTRACT

When talking about electrical steels, the matter of greatest interest is the reduction in the magnetic losses of the material, so researchers are constantly conducted to improve this issue. In this context, steel producing companies have been developing different technologies to produce grain oriented electrical steels. The low slab reheating temperature (LSRT) technology has facilitated research at the hot rolling level, making possible to work in this segment to achieve higher grades of magnetic induction of the material. This technology provides the opportunity to act in different ways on the grain growth inhibitor, aluminum nitride. By acting on this inhibitor, it is possible to notice differences in the behavior of a GO steel, which allows for better control of the processing parameters of this type of steel. The present work aims, in an exploratory way, to evaluate the general behavior of a grain oriented electrical steel when facing the dissolution of aluminum nitride, as well as its quantification. For the dissolution of this precipitate a solubilization heat treatment was carried out to observe, through certain tests, the material's behavior in this stage through some specimens taken during this process. Due to the limited literature on the subject and the fact that the work is a precursor where it was done, there is not much basis for the phenomena that occurred. The decarburization that occurred in the material was observed since the metallographic characterization, which directly influenced the fraction of phases present in the samples. The change in phase dynamics was not expected and hindered the interpretation of some results. But on the other hand, one of the temperature conditions chosen showed the formation of an oxidation layer that preserved the austenitic phase of their samples. In addition, the experiment also showed the need to revise the experimental procedure of the analysis of Al in the form of aluminum nitride as precipitate.

**Keywords:** Grain-oriented electrical steels. LSRT. Aluminum nitride dissolution

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Representação esquemática da textura de Goss.....	16
Figura 3.2. Diferentes morfologias apresentadas pelo AIN .....	21
Figura 3.3. Micrografia de um aço HGO logo após laminação a quente. MO. Ataque nital 5%. 100x.....	22
Figura 3.4. Estrutura CFC e seus interstícios.. .....	24
Figura 3.5. a) Estrutura CCC com seus interstícios octaédricos, do tipo x, y e z, que possuem essa diferenciação por perpassarem pelos eixos coordenados a, b e c, respectivamente b) Estrutura CCC com seus interstícios tetraédricos.....	25
Figura 3.6. Efeito de baixas concentrações de carbono sobre $\alpha$ e $\gamma$ no diagrama de fases Fe-Si.....	26
Figura 3.7. Produto de solubilidade do nitreto de alumínio na ferrita e austenita.....	27
Figura 3.8. Representação do tratamento térmico de solubilização .....	29
Figura 4.1. Temperatura média de laminação da bobina em que foi retirado o material de partida.....	30
Figura 4.2. Fluxograma esquemático dos procedimentos experimentais aplicados neste trabalho.....	31
Figura 4.3. Forno estacionário para a etapa de aquecimento do tratamento térmico. ....	32
Figura 4.4. Tanque de resfriamento utilizado no tratamento térmico.....	33
Figura 4.5. Esquema expositivo da presença de Al em diferentes formas.....	34
Figura 5.1. Curvas de tratamento térmico das amostras Padrão, 1150°C por 60min e 1200°C por 20min.....	36
Figura 5.2. Microestrutura do aço estudado após LTQ. Seção longitudinal em relação à direção de laminação, mostrando toda a espessura – MO. Ataque: nital 5% - 50x.....	37
Figura 5.3. Microestrutura do aço estudado após LTQ. Seção longitudinal em relação à direção de laminação. Posição na metade da espessura – Microscopia Óptica. Ataque: nital 5% - 500x. ....	38
Figura 5.4. Microestrutura do aço estudado após LTQ. Seção longitudinal em relação à direção de laminação – MEV. Ataque: nital 5% - 10000x. ....	38
Figura 5.5. Exemplificação da localização das regiões descarbonetadas e central (não afetada) em uma micrografia. MO – 50x.....	39

Figura 5.6. Microestrutura do centro das amostras - Ataque: nital 5% - 1150°C a) Padrão - 500x, b) 90s - 500x, c) 5min - 500x, d)10min - 500x, e)15min - 500x, f) 20min - 500x, g) 40min - 500x e h) 60min - 50x.....	40
Figura 5.7. Microestrutura do centro das amostras - 500x- Ataque: nital 5% - 1200°C a) 5min, b) 10min, c) 15min e d) 20min.....	40
Figura 5.8. Microestrutura das amostras de BQP após tratamento térmico. Região central. MEV. Ataque: nital 5%. a)1150°C - 5min - 5000x, b)1150°C - 20min - 5000x, c)1200°C - 15min - 5000x e d)Padrão - 10000x.....	41
Figura 5.9. Microestrutura representativa da região descarbonetada das amostras de BQP após tratamento térmico. MEV. Ataque: nital 5%. 2500x.....	42
Figura 5.10. Microestrutura da superfície das amostras. MO - Ataque: nital 5% - 1150°C a) Padrão - 100x, b) 90s - 100x, c) 5min - 100x, d)10min - 100x, e)15min - 100x, f) 20min - 100x, g) 40min - 50x e h) 60min - 100x.....	43
Figura 5.11. Microestrutura ao longo da espessura. MO - 50x – Ataque: nital 5% - 1150°C a) Padrão, b) 90s, c) 5min, d) 10min, e) 15min, f) 20min, g) 40min e h) 60min. ....	43
Figura 5.12. Microestrutura da superfície das amostras. MO - 50x - Ataque: nital 5% - 1200°C a) 5min, b) 10min, c) 15min e d) 20min.....	44
Figura 5.13. Microestrutura ao longo da espessura. MO - 50x - Ataque: nital 5% - 1200°C a) 5min, b) 10min, c) 15min e d) 20min.....	44
Figura 5.14. Gráfico de medições das espessuras das regiões descarbonetadas das amostras nas condições de 1150°C e 1200°C em salmoura. ....	45
Figura 5.15. Micrografia das superfícies superior e inferior das amostras nas duas condições de temperatura no tempo de encharque de 10min (amostras 4 e 10). MO. Aumento: 500x. Sem ataque químico.....	46
Figura 5.16. Metalografia das superfícies superior e inferior das amostras nas duas condições de temperatura no tempo de encharque de 20min (amostras 6 e 12). MO. Aumento: 500x. Sem ataque químico.....	47
Figura 5.17. Mapeamento EDS adquirido da superfície da superfície descarbonetada do aço elétrico estudado. a) captura de imagem da região que foi realizada o EDS; EDS expressando conteúdos de: b)O, Si, Fe; c)O; d)Si; e)Fe. Há também a legenda que mostra a composição dos elementos em porcentagem referente a imagem b).....	48
Figura 5.18. Evolução da descarbonetação de acordo com o tempo de encharque para cada condição de temperatura. ....	49

Figura 5.19. Concentração de alumínio como AlN para cada tempo de encharque em cada condição de temperatura. ....	50
Figura 5.20. MO. Sem ataque. Análise de micropureza da BQP de partida. ....	51
Figura 5.21. Fração do Al que está na forma de precipitado de acordo com as composições químicas das amostras de 1150°C e da BQP de partida. Curvas obtidas pelo produto de solubilidade. ....	52
Figura 5.22. Fração do Al que está na forma de precipitado de acordo com as composições químicas das amostras de 1200°C. Curvas obtidas pelo produto de solubilidade.....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Fabricação convencional de um RGO e três processos de produção de HGO .	17
Tabela 3.2. Razão $r/R$ .....	23
Tabela 3.3. Tamanhos e quantidades de interstícios para Fe- $\alpha$ e Fe- $\gamma$ .....	23
Tabela 3.4. Raio atômico de C e N e suas solubilidades em cada estrutura cristalina. ....	25
Tabela 3.5. Produto de solubilidade do AlN em matriz austenítica. ....	28
Tabela 4.1. Composição química da BQP utilizada no trabalho. ....	30
Tabela 4.2. Plano de tratamento térmico e laminação a quente. ....	31

## LISTA DE SÍMBOLOS

$r$  – Raio do Interstício

$R$  – Raio do Átomo da Matriz

$\alpha$  – Ferrita

$\gamma$  – Austenita

$L$  – Produto de Solubilidade

$R$  – Constante Geral dos Gases

## ABREVIACÕES

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

B800 – Indução Magnética de um material quando submetido a um campo magnético de 800A/m

B800 – Indução Magnética submetida a campomagnético de 800A/m

BQP – Bobina laminada a quente

CCC – Estrutura Cúbica de Corpo Centrado

CFC – Estrutura Cúbica de Face Centrada

CGO – Aço Elétrico de Grão Orientado Convencional

CSL – *Coincidence Site Lattice*

EDS – Espectroscopia por energia dispersiva

FEA – Fator de Empilhamento Atômico

GNO – Aço Elétrico de Grão Não Orientado

GO – Aço Elétrico de Grão Orientado

GOAT – Alta Temperatura de Reaquecimento de Placa do Aço Silício de Grão Orientado.

GOBT – Baixa Temperatura de Reaquecimento de Placa do Aço Silício de Grão Orientado.

HGO – Aço Elétrico de Grão Orientado de Alta Permeabilidade Magnética

ICP-OES – *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*

LTQ – Laminação de Tiras à Quente

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	12
2	OBJETIVOS .....	14
2.1	Objetivo Geral .....	14
2.2	Objetivos Específicos .....	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	15
3.1	Aços Elétricos.....	15
3.2	Processo de Produção do Aço Silício de Grão Orientado.....	17
3.3	Efeitos do AlN no Aço Elétrico GO .....	18
3.4	Solubilidade do N e C no Ferro.....	22
3.5	Produto de Solubilidade do AlN.....	25
3.6	Tratamento Térmico de Solubilização .....	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1	Material .....	30
4.2	Procedimentos Experimentais .....	31
4.2.1	Tratamento Térmico de Solubilização.....	31
4.2.2	Caracterização Metalográfica.....	33
4.2.3	Análise de Al como precipitado do tipo AlN.....	33
4.2.4	Análise de C e N.....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	36
5.1	Tratamentos Térmicos .....	36
5.2	Caracterização Microestrutural da Amostra Após LTQ .....	36
5.3	Caracterização Microestrutural das Amostras Após os Tratamentos Térmicos ...	39
5.3.1	Estudo da camada de oxidação interna .....	45
5.4	Análise de Carbono.....	49
5.5	Análise de Al como precipitado do tipo AlN.....	50
5.5.1	Análise do produto de solubilidade .....	52

6	CONCLUSÕES .....	55
7	REFERÊNCIAS.....	56
	APÊNDICE A – Composição química de carbono e nitrogênio das amostras após os tratamentos térmicos, da BQP de partida e os resultados de Al como AlN.....	61

## 1 INTRODUÇÃO

Para se manterem competitivas no mercado de aços elétricos de grão orientado, a indústria do ramo de aços elétricos estão desenvolvendo aços com perdas magnéticas cada vez menores. No caso da empresa Aperam, em 2016 ela começou a implantar em escala industrial, uma mudança na tecnologia de produção desse tipo de aço, passando do processo de GOAT (alta temperatura de reaquecimento de placa) para o GOBT (baixa temperatura de reaquecimento de placa), se tornando efetiva a partir de 2018.

A tecnologia de produção está intimamente relacionada com o mecanismo de inibição de crescimento de grão oferecido pelos inibidores. No GOAT o principal inibidor era o sulfeto de manganês, que exigia uma temperatura de reaquecimento de placa de aproximadamente 1350°C e limitava a qualidade do aço no que tange a efetividade de inibição de recristalização secundária (KUMANO *et al.*, 2006). Visto isso, o uso do nitreto de alumínio como inibidor principal se tornou uma boa alternativa, pois ele requer uma menor temperatura nesta etapa de reaquecimento e oferece maior qualidade em termos de inibição, possibilitando que o aço GO atinja maior grau de qualidade. O presente projeto atua nesse viés, visando entender como o material se comportará de forma geral, tendo o nitreto de alumínio dissolvido em diferentes níveis em sua matriz.

A redução na temperatura de reaquecimento de placa garantiu economia de energia, agilidade no tempo de produção, além de que ofereceu a oportunidade de se fazer simulações de LTQ (laminação de tiras à quente) em escala laboratorial. Tal simulação não era antes possível devido às altas temperaturas necessárias, o que restringia a realização de pesquisas laboratoriais nessa etapa do processo. Com o AlN, que possui temperatura de dissolução mais baixa, a tecnologia de produção de GO ficou reproduzível em escala piloto.

A pesquisa em nível de LTQ sendo realizada em escala piloto possibilitará o estudo de novas ligas, rapidez na resposta dos resultados, maior potencial de replicar ensaios e variar parâmetros de operação sem a necessidade de ocupar a escala industrial, o que reduzirá o custo da pesquisa, economizando toneladas de aço que estariam ocupando a linha de fabricação.

Este projeto é exploratório, inicial, com a intenção de gerar conhecimento e ajudar no desenvolvimento da laminação à quente de HGO em laboratório. Para a análise do

comportamento do material, no que diz respeito a dissolução do nitreto de alumínio (AlN), foram realizados tratamentos térmicos para dissolução do mesmo em diferentes condições. As microestruturas das amostras tratadas termicamente foram avaliadas via microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. A quantificação de Al na forma de nitretos do tipo AlN foi realizada através de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Todas essas análises foram realizadas nos laboratórios do centro de pesquisa e da aciaria, ambos setores da empresa Aperam South America.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Investigar a dissolução do nitreto de alumínio sobre diferentes condições de temperaturas e tempos de encharque em um aço sílcio de grão orientado produzido na tecnologia de baixa temperatura de reaquecimento de placa.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Por meio de diferentes condições de tratamentos térmicos de solubilização, avaliar a dissolução de nitreto de alumínio como função da temperatura e do tempo.
- Analisar e quantificar a concentração de Al não dissolvido, ou seja, como precipitado (AlN), para as diferentes condições de tratamentos térmicos avaliadas.
- Investigar o nível de descarbonetação do material provocado pelos tratamentos térmicos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Aços Elétricos

Os aços elétricos são desenvolvidos e produzidos com o objetivo de atingir um produto com boas propriedades magnéticas, no sentido de garantir uma boa indução magnética quando submetido a um determinado campo magnético. Vale ainda salientar que a indução magnética é a capacidade do material de amplificar o campo magnético, que é bem expressiva em aços elétricos. Existem diferentes classes de aços para esta finalidade, os de grão orientado (GO), grão não orientado (GNO) e os ABNT 1006/1008, chamados de baixo carbono (LANDGRAF, 2002).

Em casos que o campo magnético é aplicado em apenas uma direção, se utiliza o aço elétrico GO, assim, é comum em núcleos de transformadores de tensão (FORTUNATI, 2016). Já o GNO tem aplicação em máquinas rotativas, o que demanda característica isotrópica do material (LANDGRAF, 2002).

O aço GO possui aproximadamente 3% de silício em sua composição, e os demais elementos químicos constituintes variam de acordo com sua tecnologia de processamento. Ele possui uma particularidade na orientação cristalográfica de seus grãos, pois durante o processo de fabricação é adquirida textura cuja família de planos  $\{110\}$  são paralelos à superfície da chapa e de direções  $\langle 001 \rangle$  são paralelas à direção de laminação. No produto final, quase a totalidade dos grãos apresenta que é chamada de orientação de Goss  $\{110\} \langle 001 \rangle$  (GOSS, 1934). A Figura 3.1 mostra uma representação esquemática da textura de Goss.

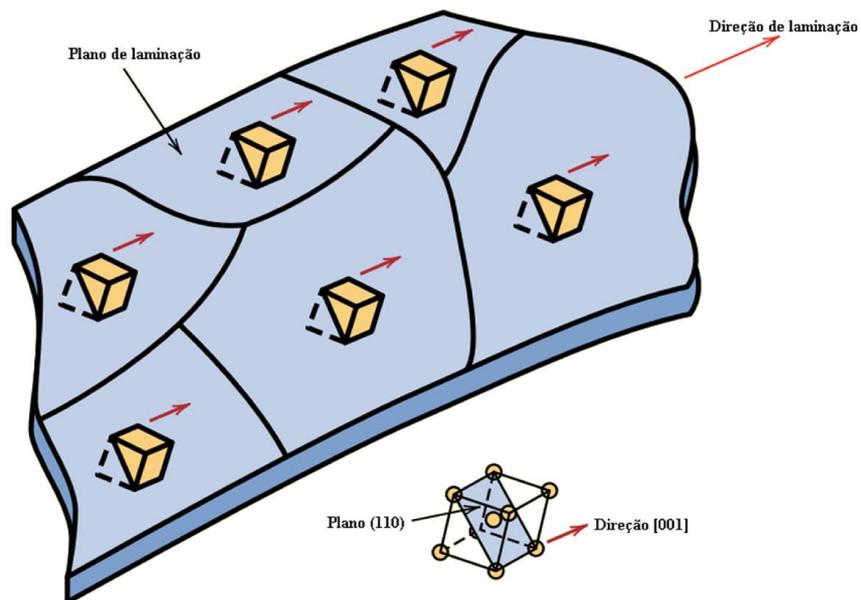


Figura 3.1. Representação esquemática da textura de Goss (CALLISTER, 2016)

Existem duas principais categorias de aços silício GO: grão orientado regular (RGO) e o de grão orientado de alta permeabilidade magnética (HGO). O HGO é caracterizado por apresentar um desvio médio da orientação ideal de Goss na faixa de 3 a 4 graus e um B800 de 1,92T. Já o RGO tem um rigor menor nas suas especificações, apresentando um B800 de 1,83T e desvio da orientação ideal de Goss de aproximadamente 7 graus (MATSUO, 1989).

### 3.2 Processo de Produção do Aço Silício de Grão Orientado

Os parâmetros de processamento de um aço silício de grão orientado variam principalmente de acordo com o inibidor de crescimento de grão que é usado. Assim, vale fazer um breve histórico da evolução da tecnologia de produção do aço GO. Primeiramente, na década de 1930, a ARMCO Steel Corporation utilizava o MnS como inibidor, produzindo aço silício CGO (VILELA, 2015). Em 1956 a Nippon Steel desenvolveu uma tecnologia usando AlN juntamente com MnS como inibidores (KUMANO, 2006). Posteriormente, em 1973, a Kawasaki Steel implementou o uso de MnS, MnSe e Sb como inibidores, tendo um resultado de propriedades magnéticas semelhante à tecnologia citada anteriormente (KUBOTA, FUJIKURA E USHIGAMI, 2000). A Tabela 3.1 apresenta algumas tecnologias de fabricação de aço silício GO.

Tabela 3.1. Fabricação convencional de um RGO e três processos de produção de HGO (XIA *et al.*, 2008)

Convencional	Alta permeabilidade		
	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
Fabricação de aço	Fabricação de aço	Fabricação de aço	Fabricação de aço
-Inibidor (MnS)	-Inibidor (AlN + MnS)	-Inibidor (MnSe + Sb, Mo)	-Inibidor (B + N + S ou Se)
Laminação a quente	Laminação a quente	Laminação a quente	Laminação a quente
-Reaquecimento de placa (1593K)	-Reaquecimento de placa (1633K)	-Reaquecimento de placa (1593K)	-Reaquecimento de placa (1523K)
Recozimento de BQ (1073K a 1273K)	Recozimento de BQ (1373K)	Recozimento de BQ (1173K)	Recozimento de BQ (1148K a 1298K)
Laminação a frio (70%)	Laminação a frio (87%)	Laminação a frio	Laminação a frio (80%)
Recozimento (1073K a 1273)		Recozimento	
Laminação (55%)		Laminação (65%)	
Descarbonetação (1073K atm. Úmida H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> )	Descarbonetação	Descarbonetação	Descarbonetação
Recozimento em caixa (1473K atm. seca H <sub>2</sub> )	Recozimento em caixa	Recozimento em caixa (1973K a 1173K, atm. seca H <sub>2</sub> )	Recozimento em caixa (1473K)

Os inibidores crescimento de grão podem ser classificados como inerentes ou adquiridos. No inibidor inerente, toda composição desse precipitado é derivada da aciaria e acompanha o material até o final de seu processamento (KUMANO *et al.*, 2006). O inibidor adquirido é adicionado durante o processamento. Um exemplo de inibidor adquirido é o AlN, formado por nitrogênio inserido por meio de uma etapa de nitretação, que por sua vez combina com o alumínio já presente no material (AMORIM, 2012).

Existem diferenças marcantes nos processamentos já conhecidos além da questão da escolha dos inibidores. O produto HI-B, desenvolvido pela Nippon Steel, se caracteriza por executar a etapa de laminação a frio com um estágio com uma alta redução de laminação a frio de mais de 85%. Já os produtos CGO e o RG-H (desenvolvido pela Kawasaki Steel), executam laminação a frio de dois estágios com uma redução de laminação a frio menor, chegando em uma faixa de 50 a 65% (TAKAHASHI, SUGA e KOBAYASHI, 1996).

Para a típica produção de tiras de HGO, a BQP é previamente decapada de maneira mecânica e ácida, a fim de preparar a tira para a laminação a frio. Após essa laminação o material segue para a etapa de descarbonetação e nitretação, em que o mesmo é inserido em um forno que atinge temperaturas na faixa de 550°C a 720°C para controlar a composição de carbono. Na nitretação é inserido o N que irá ser combinado com Al para formação de novos inibidores, isso é feito na faixa de temperatura citada anteriormente e com uma mistura gasosa controlada de amônia e gás nitrogênio (USHIGAMI, FUJII e KUMANO, 2011). Assim, é aplicado um revestimento preferencialmente a base de MgO, com o objetivo de isolar uma chapa de outra para que não haja sinterização, formar um filme isolante elétrico e remover algumas impurezas que afetam negativamente as propriedades magnéticas do material (JOO *et al.*, 2013). Depois disso é feito o recozimento no final, onde acontece a recristalização secundária e os grãos com textura Goss crescem anormalmente em um forno com atmosfera controlada composta por um gás misto de nitrogênio e hidrogênio. O ciclo térmico do recozimento final é bem específico, ocorre um aquecimento da tira na faixa de 10°C/h a 20°C/h até 1200°C, esta temperatura é estabilizada por 20h para posteriormente ser resfriada (KUMANO *et al.* 2012).

As tecnologias de produção de GO possuem temperaturas de reaquecimento de placa a depender da termodinâmica de dissolução dos seus inibidores. Esta é uma temperatura fundamental para que o inibidor dissolva e posteriormente reprecipite em uma granulometria fina o bastante para que a inibição seja efetiva (GÜNTER *et al.*, 2005). No processamento de GO convencional, o MnS é o inibidor principal e possui temperatura de reaquecimento de placa de aproximadamente 1300°C. Processos em que se tem AlN como inibidor inerente, esta temperatura reduz para a faixa de 1100°C a 1200°C (KUMANO *et al.*, 2006). Assim, o AlN além de oferecer a vantagem econômica de demandar menos energia no forno de reaquecimento de placa, ele se mostra mais efetivo quanto ao potencial de inibição de crescimento de grão quando comparado com outros inibidores: Cu<sub>2</sub>S, BN, MnSe e o próprio MnS que já foi citado (OHATA *et al.*, 2002).

### **3.3 Efeitos do AlN no Aço Elétrico GO**

O papel principal do AlN quando aplicado ao aço elétrico GO é atuar como inibidor de crescimento de grão. A efetivação desse mecanismo de inibição depende também de outros parâmetros, que ainda estão em estudo por não haver uma teoria completa o bastante que

afirme com precisão como ocorre a recristalização secundária seletiva dos grãos com textura Goss (GÜNTHER, 2005).

A inibição do crescimento normal dos grãos pode ocorrer por meio de átomos de soluto, orientação preferencial pronunciada e pelo ancoramento oferecido por partículas de segunda fase (inibidores), sendo esta última o objeto de interesse do trabalho. Durante a recristalização do material, os contornos de grão encontram com essas partículas. À medida que o contorno avança, a forma do contorno distorce ao se tocar com a partícula. E para que o contorno ultrapasse esta partícula, é necessária a criação uma nova área, o que exigirá consumo de energia (DUTRA, 1997).

Desde a LTQ formam-se algumas colônias de grãos na textura de Goss na camada subsuperficial da tira. Esses grãos têm forte presença ao longo de todo o processamento, e só deixam de influenciar no material se houver deterioração da superfície da tira (INOKUTI, 1984). Esta influência dos primeiros grãos de Goss formados na laminação à quente pode ser chamado de herança da textura Goss para a recristalização secundária (HAYAKAWA, 2017). Mishra, Därmann e Lücke (1984) sustentam com base na sua experimentação que removendo a camada superficial (que a princípio contém grãos com textura Goss), a recristalização secundária é comprometida.

Como visto, partindo da ideia de que muito antes da recristalização secundária já temos colônias de grãos de Goss, com o fenômeno da coalescência essa colônia se junta formando apenas um grão maior. A favor disso, Hillert (1965) suporta a ideia de que grãos maiores têm mais potencial de sofrerem crescimento anormal. Hillert (1965) também afirma que para que o crescimento anormal dos grãos seja efetivo é necessário que haja a ação dos inibidores de crescimento de grão. Gladman (1992) complementa a interpretação levando em conta a heterogeneidade no tamanho dos grãos da microestrutura, que no caso, quanto mais heterogênea, maior a chance de haver recristalização secundária.

Outro parâmetro importante para caracterizar a recristalização secundária é a natureza dos contornos de grão associados aos grãos. Esses contornos afetam diretamente na energia livre que serve como força motriz para a evolução do crescimento do grão. Harase e Shimizu (1988) mostraram em seu estudo que há uma tendência relevante dos grãos Goss estarem cercados de contornos de grão do tipo CSL (coincidence site lattice). Esse tipo de contorno possui baixa energia livre quando comparado a demais tipos de contornos

existentes (PADILHA, 2000). Tal estado energético facilita no mecanismo de difusão de átomos a serem incorporados pelos grãos de Goss.

Sakai, Shiozaki e Takashina (1979) estudaram a função do AlN no aço elétrico GO, levando em consideração o tipo (morfologia), distribuição, e tamanho dos precipitados. Podem-se encontrar precipitados na forma acicular, lamelar e em aglomerados lamelares. Em um experimento de composição química bem semelhante à usada no presente trabalho, eles afirmaram que precipitados na faixa de 100Å a 150Å e de morfologia lamelar, eles são mais efetivos na inibição da recristalização secundária. Essa morfologia de AlN precipita-se com distribuição preferencialmente nos contornos de grão. A Figura 3.2 apresenta os tipos morfológicos de AlN encontrados.

Alcântara (2013) complementa, dizendo que partículas grossas (maiores que 100nm) não contribuem para a inibição do crescimento de grão, dado que quando os precipitados são mais finos o ancoramento é eficaz, permitindo a redução da energia necessária para a recristalização secundária. Alcântara (2013) ainda relatou que os processos de laminação à quente e recozimento de BQP são fundamentais na contribuição para a distribuição dessas partículas.

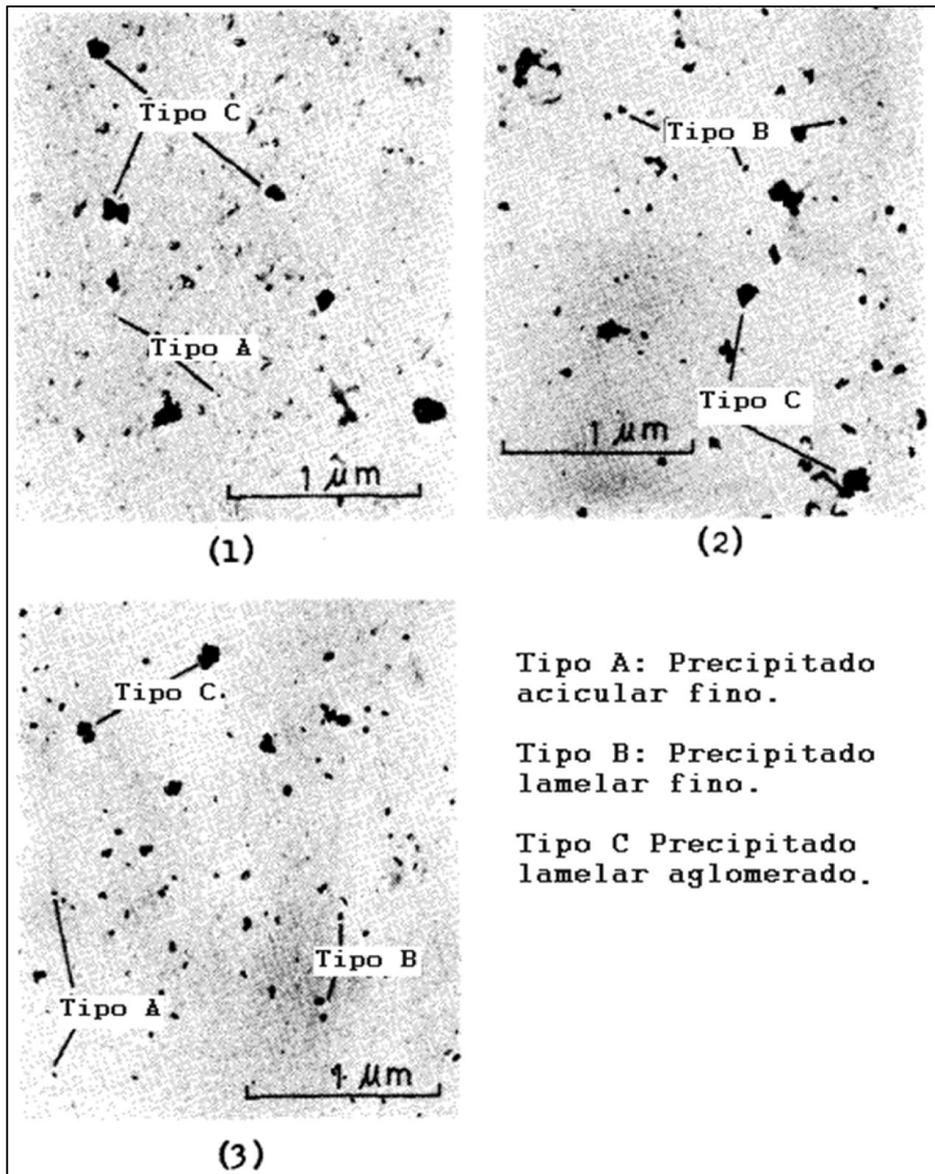


Figura 3.2. Diferentes morfologias apresentadas pelo AlN (Adaptado de SAKAI, SUGA, SHIOZAKI e TAKASHINA, 1979)

A preocupação com o grão de Goss se dá desde a LTQ. Nos estágios iniciais de laminação à quente é criado um ambiente favorável para a recristalização secundária final. Lá, grãos com orientação desfavorável recristalizam em grãos de maior interesse, em que os de orientação Goss maiores ficam localizados na faixa entre o centro e a superfície da tira, eles sofrem deformação e seus subgrãos coalescem (MATSUO, SAKAI e SUGA, 1986). A Figura 3.3 mostra a microestrutura típica de um aço HGO logo após laminação à quente.

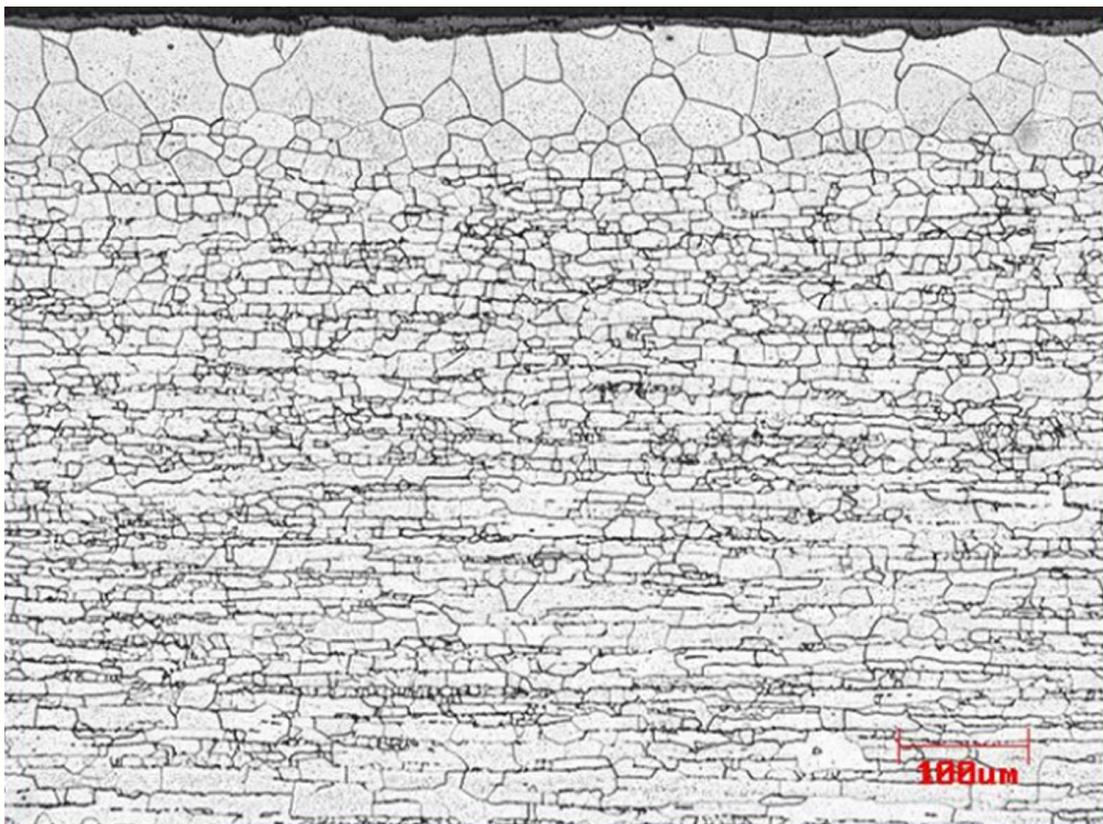


Figura 3.3. Micrografia de um aço HGO logo após laminação a quente. MO. Ataque nital 5%. 100x. (AMORIM, 2012)

Kang et al. (2002) realizou um estudo sobre a cinética de precipitação de AlN na produção de tiras de aço baixo carbono, em que através do conhecimento da densidade de discordâncias ele observou uma grande preferência de precipitação de AlN nas discordâncias da matriz do material. Nesse caso a densidade de discordâncias afetou diretamente a cinética de precipitação.

O nitreto de alumínio também tem capacidade de interferir nas propriedades mecânicas do material. AlN precipitado finamente de forma lamelar provenientes de solidificação ou de um resfriamento de temperaturas de austenitização pode reduzir significativamente a dureza do aço. Já precipitados grosseiros fragilizam aço, oferecendo a ele potencial para gerar fraturas intergranulares, esse último caso é mais aplicado a fundições (KRAUSS, 1990).

### 3.4 Solubilidade do N e C no Ferro

Soluções sólidas intersticiais são aquelas em que o átomo de soluto possui diâmetro aparente da ordem de 0,59 menor que o do solvente, ocupando os interstícios da rede cristalina (REED-HILL, 1982). Esse é o caso do carbono e do nitrogênio quando

introduzidos na estrutura do ferro, e que são elementos substanciais na composição e mecanismo de produção de aços silício de grão orientado. Assim, a solubilidade do N e C no ferro depende da estrutura cristalina do meio, nesse caso nos limitaremos às estruturas CCC (cúbica de corpo centrado) e CFC (cúbica de face centrada).

Cada estrutura cristalina possui um fator de empilhamento atômico ou empacotamento atômico (FEA), que é dado pela razão entre o volume ocupado por átomos da matriz na célula unitária sobre o seu volume total. Esse fator mensura a densidade de cada arranjo, que na célula CCC esse fator é 0,68 e na CFC é 0,74 (CALLISTER, 2016).

Analisando a razão entre o raio do interstício ( $r$ ) e o raio do átomo da matriz ( $R$ ), conseguimos mensurar o quão grande é o interstício que o átomo de soluto ocupará. Ainda, cada estrutura possui diferentes tipos de sítios para acomodação de átomos intersticiais. Dentro da estrutura CCC e CFC temos os interstícios octaédricos e tetraédricos (Ver Figuras 3.4 e 3.5). Aplicando a razão em questão e tomando o átomo de ferro com seu  $R$  igual a  $1,26\text{Å}$  na forma cristalina CFC, conseguimos conhecer o tamanho do seu interstício através da relação mostrada na Tabela 3.2, em que o sítio tetraédrico possui  $r$  de  $0,27\text{Å}$  (PADILHA, 2000). Da mesma forma, foram calculados os tamanhos dos demais interstícios conforme a Tabela 3.3.

Tabela 3.2. Razão  $r/R$  (PADILHA, 2000).

$r/R$			
Interstício octaédrico		Interstício tetraédrico	
CCC	CFC	CCC	CFC
0,15	0,4142	0,286	0,223

Tabela 3.3. Tamanhos e quantidades de interstícios para Fe- $\alpha$  e Fe- $\gamma$  (PADILHA, 2000).

		Interstício por átomo de Fe	Raio do interstício (Å)
<b>Fe-<math>\alpha</math></b> <b>(<math>R = 1,24\text{Å}</math>)</b>	Tetraédrico	6	0,36
	Octaédrico	3	0,19
<b>Fe-<math>\gamma</math></b> <b>(<math>R = 1,26\text{Å}</math>)</b>	Tetraédrico	2	0,28
	Octaédrico	1	0,52

No ferro CFC, considerando os raios dos átomos intersticiais C e N (ver Tabela 3.4) é possível inferir que eles têm a tendência de ocupar os sítios octaédricos, mas haverá uma distorção da rede. Tal distorção é isotrópica, pois o intersticial possui a mesma distância do intersticial, se localizando bem no centro do octaedro (MITTEMEIJER, 2010).

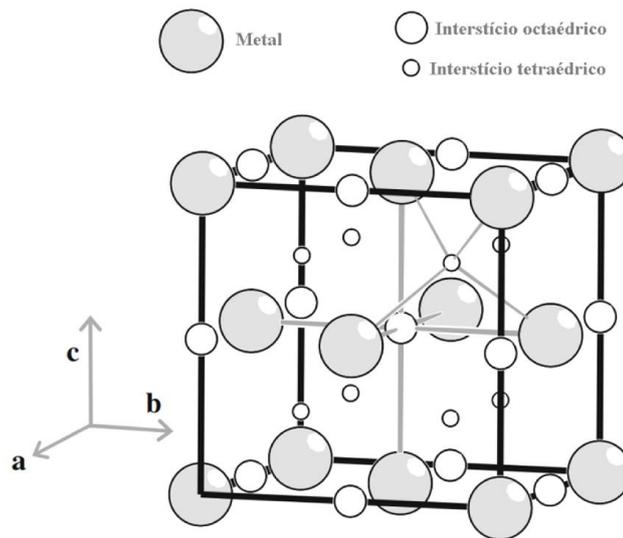


Figura 3.4. Estrutura CFC e seus interstícios. (MITTEMEIJER, 2010).

Observando o tamanho dos interstícios do Fe- $\alpha$ , é intuitivo que afirmemos que átomos de soluto serão mais estáveis nos espaços tetraédricos, mas acontece o contrário. No ferro CCC a energia de distorção para alocação do átomo de soluto nesse sítio octaédrico é menor quando comparado ao seu interstício tetraédrico. Isso acontece porque o campo de distorção elástico para deslocar os dois átomos<sup>1</sup> do interstício octaédrico é menor que o da distorção dos quatro átomos do interstício tetraédrico (MITTEMEIJER, 2010).

<sup>1</sup> O interstício octaédrico possui seis átomos vizinhos, mas eles não possuem a mesma distância do centro do octaedro (onde é ocupado o átomo de soluto). Dois deles são mais próximos do centro que os demais. Diferente do interstício tetraédrico, que possui seus quatro átomos da matriz com a mesma distância do átomo do centro do tetraedro.

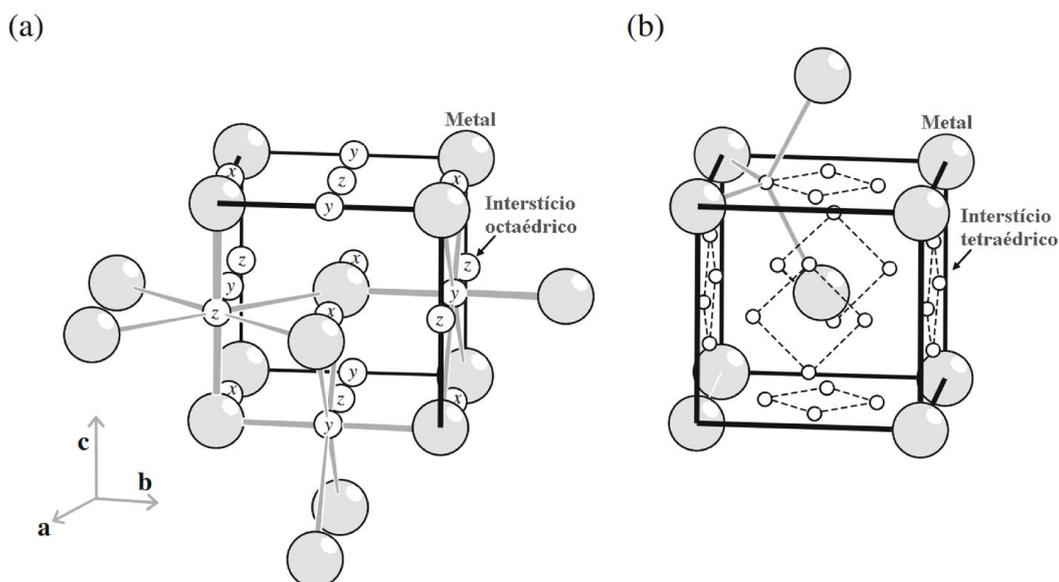


Figura 3.5. a) Estrutura CCC com seus interstícios octaédricos, do tipo x, y e z, que possuem essa diferenciação por passarem pelos eixos coordenados a, b e c, respectivamente b) Estrutura CCC com seus interstícios tetraédricos. (MITTEMEIJER, 2010).

A Tabela 3.4 mostra a solubilidade máxima de C e N na austenita e ferrita, que reflete de toda complexidade estrutural abordada.

Tabela 3.4. Raio atômico de C e N e suas solubilidades em cada estrutura cristalina (PADILHA, 2000).

Elemento	Raio Atômico (Å)	Solubilidade máxima (%)	
		CCC	CFC
C	0,77	0,02	2,06
N	0,75	0,10	2,80

O entendimento da difusividade se aproxima ao da solubilidade no que tange à dependência da estrutura cristalina e suas nuances. A quantidade maior de “espaço livre” no Fe- $\alpha$  (32%) que no Fe- $\gamma$  (26%) e as quantidades de sítios por cada átomo de ferro (ver Tabela 3.3) facilita o salto de átomos entre os sítios. Além de que a quantidade de obstáculos na ferrita entre um interstício octaédrico e outro é menor, como é de se observar nas Figuras 3.4 e 3.5, permitindo que átomos como C e N difundam com mais facilidade (MITTEMEIJER, 2010).

### 3.5 Produto de Solubilidade do AlN

O produto de solubilidade nesse trabalho é um parâmetro delicado, pois ele rege as condições termodinâmicas ideais de operação. Ele calcula a quantidade de precipitado

esperada em uma determinada temperatura de acordo com a concentração inicial dos elementos formadores do precipitado (SUN, 1991).

Ao se abordar aços GO, a Figura 3.6 (diagrama de fases Fe-Si) ilustra bem os campos de estabilidade das fases tipicamente existente neste tipo material. Observa-se uma mudança considerável nas áreas das possíveis fases de acordo com o teor de carbono, que por sua vez expande áreas onde há austenita, pois é um elemento  $\gamma$ -gêneo.

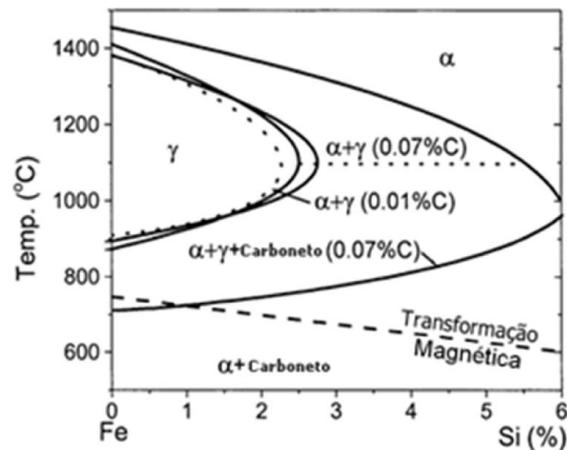


Figura 3.6. Efeito de baixas concentrações de carbono sobre  $\alpha$  e  $\gamma$  no diagrama de fases Fe-Si (BOZORTH, 1993).

Nota-se que austenita e ferrita coexistem na faixa de temperatura de 1100°C e 1200°C para uma composição típica do GO. Como já visto, as frações de fases existentes irão interferir diretamente na solubilidade dos elementos de soluto. Assim, o produto de solubilidade também é afetado, tornando o diagrama em questão fundamental para o entendimento do comportamento do produto de solubilidade (TAKAHASHI, 1996).

Para o nitreto de alumínio nos aços, a lei de ação das massas sugere que relação entre as concentrações de Al e N no equilíbrio podem ser descritas de acordo com a Equação 3.1.

$$[Al][N] = L_{AlN} \quad (3.1)$$

Os elementos entre colchetes simbolizam as concentrações expressas em porcentagem em peso.  $L_{AlN}$  é o produto de solubilidade, uma grandeza diretamente proporcional à temperatura, que se comporta conforme a Equação 3.2.

$$\log(L_{AlN}) = -\frac{A}{T} + B \quad (3.2)$$

Os valores de A e B são constantes e dependem energia livre de formação do precipitado. Os valores das constantes variam de acordo com a bibliografia, não é algo de senso comum. Essa divergência pode estar associada às composições dos aços serem diferentes e os métodos de determinação.

Para soluções sólidas tem-se o seguinte perfil apresentado na Figura 3.7 para o produto de solubilidade aplicado ao nitreto de alumínio no aço nas fases: ferrita de acordo com Darken, Smith e Filer (1951) (Equação 3.3); e austenita de acordo com Sawamura, Mori e Tetsuto, (1955) (Equação 3.4):

$$\text{Ferrítico} \Rightarrow \log(L_{AlN}) = -\frac{8296}{T} + 1,69 \quad (3.3)$$

$$\text{Austenítico} \Rightarrow \log(L_{AlN}) = -\frac{7400}{T} + 1,95 \quad (3.4)$$

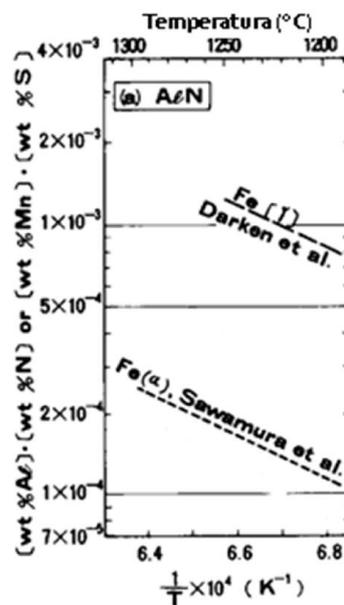


Figura 3.7. Produto de solubilidade do nitreto de alumínio na ferrita e austenita (Adaptado de IWAYAMA E HARATANI, 1980).

Cheng (1999) também determinou o produto de solubilidade do AlN nas fases austenita (Equação 3.6) e ferrita (Equação 3.5) em aços baixo carbono.

$$\log(L_{AlN})_{\alpha} = -\frac{14442}{T} + 6,1061 \quad (3.5)$$

$$\log(L_{AlN})_{\gamma} = -\frac{11568}{T} + 4,5989 \quad (3.6)$$

Outros autores calcularam o produto de solubilidade para a austenita, como apresentado na Tabela 3.5:

Tabela 3.5. Produto de solubilidade do AlN em matriz austenítica.

<b>Autores</b>	<b><math>\log(L_{AlN})_{\gamma}</math></b>
Ulmer et al.	$-7750/T + 1.80$
Leslie et al	$-6770/T + 1,03$
Shimose e Narita	$-7184/T + 1,79$

### 3.6 Tratamento Térmico de Solubilização

O tratamento térmico de têmpera se caracteriza por objetivar um produto com estrutura cristalina fora do equilíbrio. Sendo que as variáveis mais importantes do procedimento são temperatura de encharque no aquecimento, o tempo de encharque e a taxa de resfriamento. São esses os parâmetros que são passíveis de planejamento e determinam em que resultará o material em termos de dissolução de fases, fração de fases formadas, bem como as propriedades que serão alcançadas pelo material.

O tratamento térmico de têmpera pode ser classificado em: têmpera com transformação martensítica, têmpera sem transformação martensítica e têmpera com fusão superficial (NOVIKOV, 1994). A primeira tem como objetivo a obtenção de martensita para o endurecimento do material. Já a têmpera que sem transformação martensítica, também chamada de têmpera sem transformação polimórfica, é realizada na intenção de dissolver uma fase em outra.

De acordo com Novikov (1994), pode-se dissolver parcial ou completamente uma fase em outra com a têmpera sem transformação polimórfica. Quando a temperatura necessária para a dissolução das partículas de segunda fase é atingida e tempo suficiente para sua dissolução é fornecido, a taxa de resfriamento adequada deve ser selecionada. Um resfriamento relativamente lento possibilita recristalização e redistribuição das partículas; mas caso esta taxa seja muito alta toda a segunda fase estará dissolvida na matriz. No caso de se utilizar alta taxa de resfriamento, uma solução supersaturada pode ser obtida.

Callister (2016) apresenta um tratamento térmico de solubilização, que é similar à têmpera sem transformação polimórfica em termos de ciclo térmico. Callister (2016) não preocupa com a transformação martensítica nesse tratamento, e tem aplicação para dissolução de precipitados, carbonetos ou determinadas inclusões. A Figura 3.8 mostra esquematicamente as etapas deste tratamento térmico.

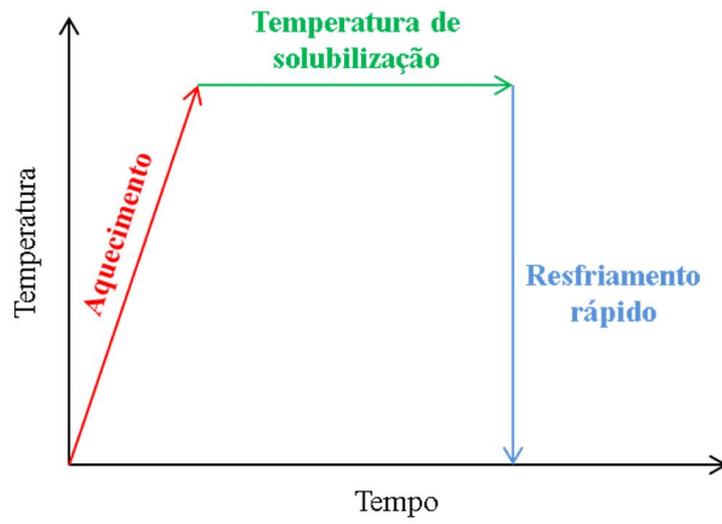


Figura 3.8. Representação do tratamento térmico de solubilização (Adaptado de Callister, 2016)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Material

O material de partida, que foi utilizado para os tratamentos térmicos de solubilização, foi uma BQP coletada logo após o processamento na LTQ. As amostras foram cortadas nas dimensões 380mm x 110mm x 2,25mm. A composição química do material estudado é mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição química da BQP utilizada no trabalho.

Composição (% em peso)				
C	Mn	Si	Al	N
0,0583	0,1530	3,1436	0,0325	0,0087

A Figura 4.1 mostra a temperatura média durante a laminação de acabamento de cada posição da bobina na qual foram coletadas as amostras. A região das amostras que foram coletadas estava localizada a aproximadamente 120m do fim da bobina, como indicado pela seta preta tracejada na Figura 4.1.

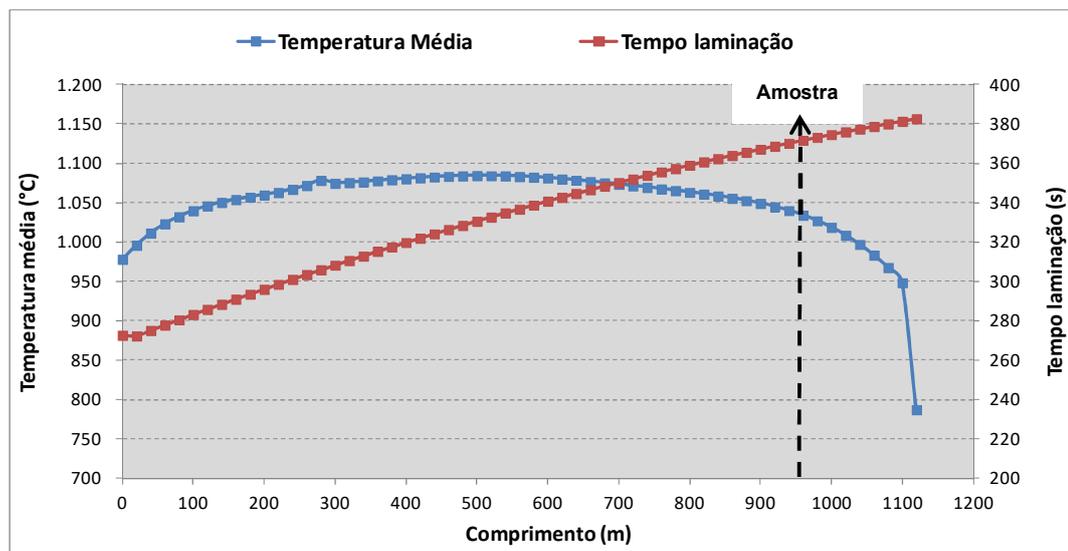


Figura 4.1. Temperatura média de laminação da bobina em que foi retirado o material de partida

A temperatura média foi estimada com base na temperatura medida pelo pirômetro de entrada do laminador tipo *Steckel* em cada passe, ponderada pelo tempo entre passes. Ela varia de acordo com a posição ao longo do comprimento da tira.

## 4.2 Procedimentos Experimentais

Amostras do material de partida prosseguiram para tratamentos térmicos de solubilização em diferentes condições. Foram retirados corpos de prova das amostras tratadas a fim de observar como o material se comporta por meio de diferentes ensaios. A Figura 4.2 mostra um fluxograma esquemático do planejamento de ensaio das amostras.

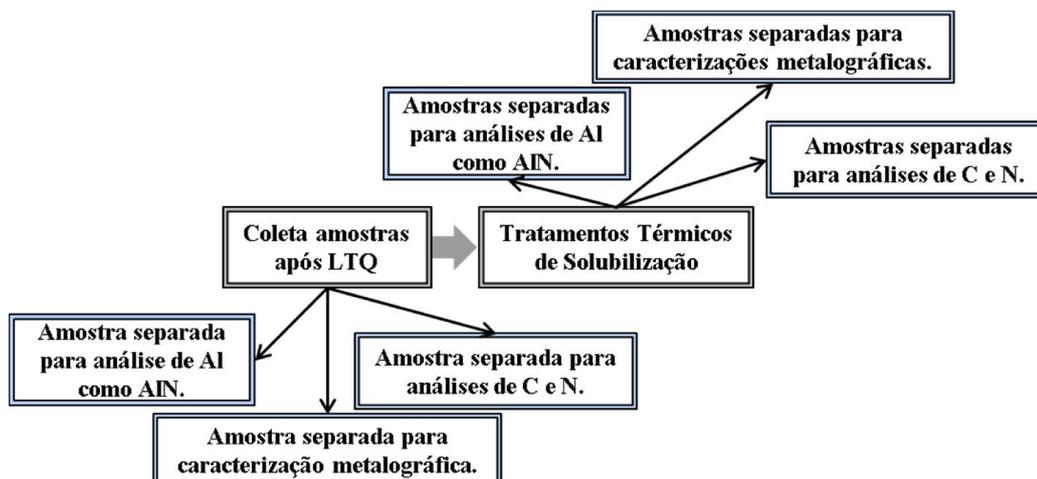


Figura 4.2. Fluxograma esquemático dos procedimentos experimentais aplicados neste trabalho.

### 4.2.1 Tratamento Térmico de Solubilização

As amostras de partida foram submetidas a diferentes temperaturas e tempos de encharque para efetuar os tratamentos térmicos de solubilização, recebendo identificações conforme planejado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Plano de tratamento térmico e laminação a quente.

Amostra	Espessura (BQ)	Temperatura de solubilização (°C)	t encharque	Tipo resfriamento
1	2,25mm	1150	90s	Padrão Aperam
2			90s	Salmoura
3			5 min	
4			10min	
5			15min	
6			20min	
7			40min	
8			60min	
9		1200	5min	Salmoura
10			10min	
11			15 min	
12			20 min	

As temperaturas usadas foram estrategicamente escolhidas para efetivar a dissolução de AlN. Os tempos de permanência nas temperaturas planejadas poderão oferecer algum esclarecimento da cinética de dissolução, sendo que logicamente quanto maior esse tempo, mais AlN será dissolvido.

Para realizar o tratamento térmico de solubilização, foi utilizado um forno estacionário Combustol que tem capacidade de chegar em temperaturas acima de 1300°C (ver Figura 4.3). A etapa de resfriamento foi realizada em um tanque com salmoura como meio refrigerante na concentração de 150g de NaCl por litro de água em temperatura ambiente (ver Figura 4.4). O tanque também tem capacidade de injeção de gases, em que no caso foi usado ar comprimido, gerando uma agitação da solução. O meio refrigerante foi escolhido na intenção de resfriar o mais rápido possível, dessa forma, não dando oportunidade para que o N se recombine com o Al para formação de AlN.

A amostra 1, foi chamada de Padrão, teve particularidades no seu processamento. Nela, houveram dois resfriamentos, em que no primeiro se utilizou um segundo forno, estabilizado em temperatura diferente do primeiro para conseguir atingir determinadas taxas de resfriamento. O primeiro resfriamento foi realizado a uma taxa de 7°C/s, seguido do segundo resfriamento, que será a partir de 810°C em uma taxa entre 35°C/s e 40°C/s. Este resfriamento comumente se faz necessário para reprecipitar finamente o nitreto de alumínio, e é realizado tipicamente após LTQ.



Figura 4.3. Forno estacionário para a etapa de aquecimento do tratamento térmico.

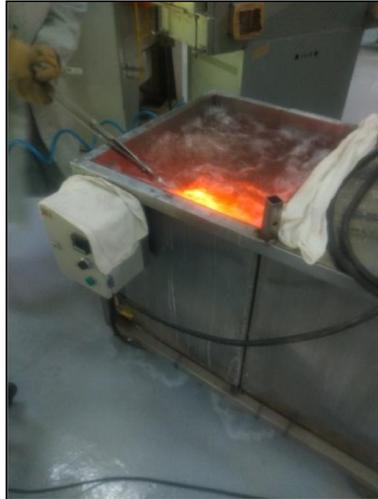


Figura 4.4. Tanque de resfriamento utilizado no tratamento térmico.

#### 4.2.2 Caracterização Metalográfica

Com o objetivo de conhecer a microestrutura do material após os tratamentos térmicos, foram retirados corpos de prova representativos de todas as amostras após esta etapa, assim como da BQP de partida. Assim, será realizada a caracterização metalográfica das amostras via microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

A preparação metalográfica das amostras foi realizada conforme a norma ASTM E3 na seção longitudinal em relação ao sentido de laminação. A microestrutura a ser revelada passou por um ataque químico com o reativo nital 5%. Este reativo é composto por uma relação em volume de 5mL de  $\text{HNO}_3$  para 95mL de álcool etílico. O ataque foi realizado por 10s aproximadamente. Foi utilizado um microscópio óptico modelo DMRM da fabricante Leica, com capacidade de aumento de até 1000x.

Para melhor definição das fases existentes derivadas dos tratamentos térmicos, imagens metalográficas foram obtidas por meio da utilização do microscópio eletrônico de varredura Quanta 250 FEG da FEI, utilizando o detector de elétrons secundários.

#### 4.2.3 Análise de Al como precipitado do tipo AlN

Para essa análise foi feita uma sequência de etapas na intenção de isolar o alumínio como precipitado, visto que o alumínio total do material é composto pelo  $\text{Al}_{\text{solúvel}}$  e o  $\text{Al}_{\text{insolúvel}}$  (Ver Figura 4.5). O solúvel é composto por  $\text{Al}_{\text{livre}}$  e AlN e o insolúvel por óxidos complexos contendo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O  $\text{Al}_{\text{livre}}$  se trata do alumínio livre na rede cristalina do aço, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é uma inclusão formada na aciaria que acompanha o material por todo seu processamento, e ambos são descartados para isolar o alumínio da fase de interesse.

Para este fim, a matriz foi dissolvida numa solução de iodo metálico em metanol puro, permitindo que o conteúdo de AlN e óxidos de alumínio tornassem independentes, sendo possível realizar sucessivas separações para isolar cada uma dessas fases. Após a dissolução foi realizada uma filtração à vácuo, nela ficou retido o AlN e o  $Al_2O_3$  em uma membrana de difluoreto de polivinilideno e o Al que estava livre na rede que foi descartado junto com todo resto do conteúdo dissolvido (ALCÂNTARA, 2012).

A membrana que contém o retido seguiu para uma parte importante do ensaio onde foi feita a “abertura” do precipitado em meio ácido, permitindo que o íon  $Al^+$  fizesse parte da solução e o óxido  $Al_2O_3$  permanecesse íntegro nesta fase. Assim, após a abertura, se filtrou a solução retendo a alumina no filtro e armazenando o material passante para análise de Al como AlN no ICP-OES (*inductively coupled plasma - optical emission spectrometry*). O espectrômetro utilizado foi o Avio 500 da Perkin Elmer, instalado no laboratório de via úmida da aciaria da Aperam South America.

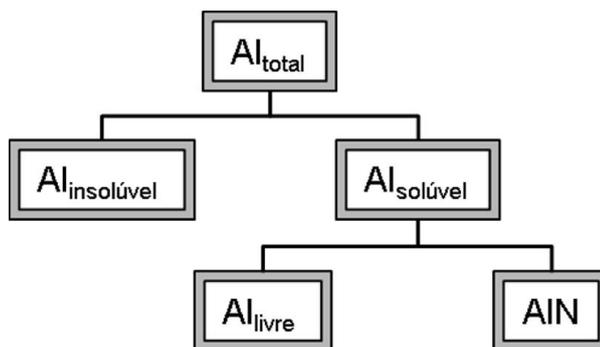


Figura 4.5. Esquema expositivo da presença de Al em diferentes formas

#### 4.2.4 Análise de C e N

Também foram retirados corpos de prova representativos de cada amostra após os tratamentos térmicos para serem submetidos a análise de teor de carbono e de nitrogênio. A concentração de carbono foi medida em um equipamento da LECO modelo CS744. De acordo com a tecnologia de funcionamento do equipamento a amostra é aquecida por indução e posteriormente oxidada por um fluxo de oxigênio que varre a amostra. O carbono é oxidado em CO e depois em  $CO_2$ , e nesta última forma o carbono é detectado por uma célula NDIR (célula infravermelha não dispersiva). Para garantir a fidelidade dos resultados, antes de cada análise é feito uma calibração do gás de varredura. Além de que, o cadinho usado para esta análise é feito de cerâmica para evitar qualquer contaminação por carbono, que haver, por exemplo, em cadinhos feitos de grafite.

A análise de nitrogênio foi feita a partir da pesagem da amostra e colocada num cadinho de grafite. O método principal usado pelo equipamento da LECO modelo ON736 é a fusão de gás inerte. No primeiro momento o oxigênio do material reage com o carbono do cadinho e é oxidado em CO e CO<sub>2</sub>. Esses gases são levados por um fluxo de gás inerte que os direciona para um reagente que oxida o CO em CO<sub>2</sub>. Então, um sensor NDIR detecta o oxigênio vindo do CO<sub>2</sub>. Para a detecção do nitrogênio é usado um detector de condutividade térmica presente nesse mesmo aparelho.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Tratamentos Térmicos

A dissolução do nitreto de alumínio foi o alvo de estudo deste trabalho, sendo fundamental a realização de tratamentos térmicos de solubilização no material. Estes tratamentos tiveram como objetivo dissolver AlN para posteriormente quantificar sua fração não dissolvida, e por consequência saber a quantidade de AlN que solubilizou nas condições em que o material foi submetido.

A Figura 5.1 mostra as curvas de temperatura *versus* tempo dos tratamentos térmicos realizados no material nas condições de temperatura de encharque de 1150°C e 1200°C. A amostra denominada padrão, foi submetida a duas etapas de resfriamento, a primeira com uma taxa de resfriamento baixa, em torno de 7°C/s e a segunda na faixa de 35°C/s a 40°C/s. As demais amostras sofreram resfriamento na salmoura, o que permitiu alcançar uma taxa de aproximadamente 328°C/s com o objetivo de manter em solução o que foi dissolvido de nitreto de alumínio. As curvas na Figura 5.1 foram obtidas por meio de medições realizadas por termopares nas amostras 1, 8 e 12, a título de ilustração. Nota-se que nessas curvas foram mantidas estáveis a isoterma de encharque e as taxas de resfriamento.

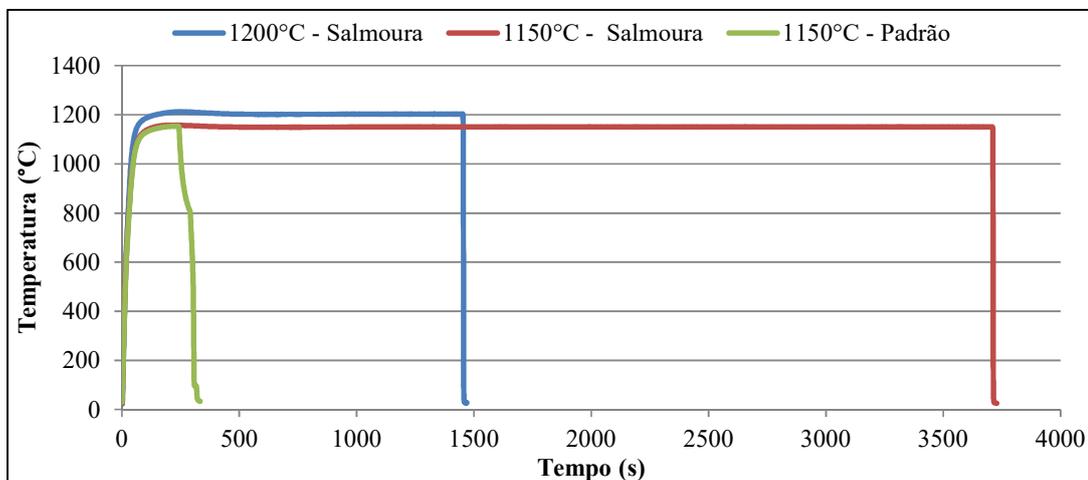


Figura 5.1. Curvas de tratamento térmico das amostras Padrão, 1150°C por 60min e 1200°C por 20min.

### 5.2 Caracterização Microestrutural da Amostra Após LTQ

As Figuras 5.2 e 5.3 apresentam a microestrutura do aço GO, observada via microscopia óptica, sendo imagens características de um aço elétrico de GO. A microestrutura aqui discutida é do material de partida em que será feito os tratamentos térmicos. Este material

foi retirado logo após a etapa do processo de LTQ, com seu ciclo térmico de rotina industrial. Nota-se que a microestrutura consiste em ferrita e perlita fina, muito próximo do que se vê na caracterização metalográfica de Amorim (2012) em seu trabalho. A Figura 5.4 evidencia melhor a fração de perlita fina presente.



Figura 5.2. Microestrutura do aço estudado após LTQ. Seção longitudinal em relação à direção de laminação, mostrando toda a espessura – MO. Ataque: nital 5% - 50x.

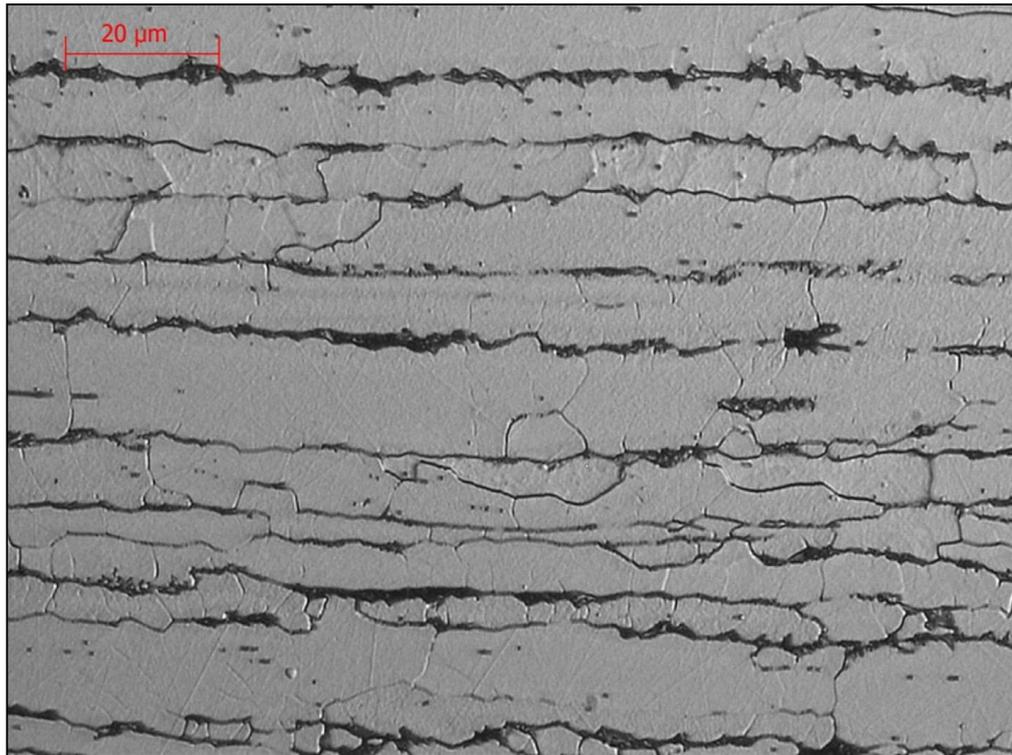


Figura 5.3. Microestrutura do aço estudado após LTQ. Seção longitudinal em relação à direção de laminação. Posição na metade da espessura – Microscopia Óptica. Ataque: nital 5% - 500x.

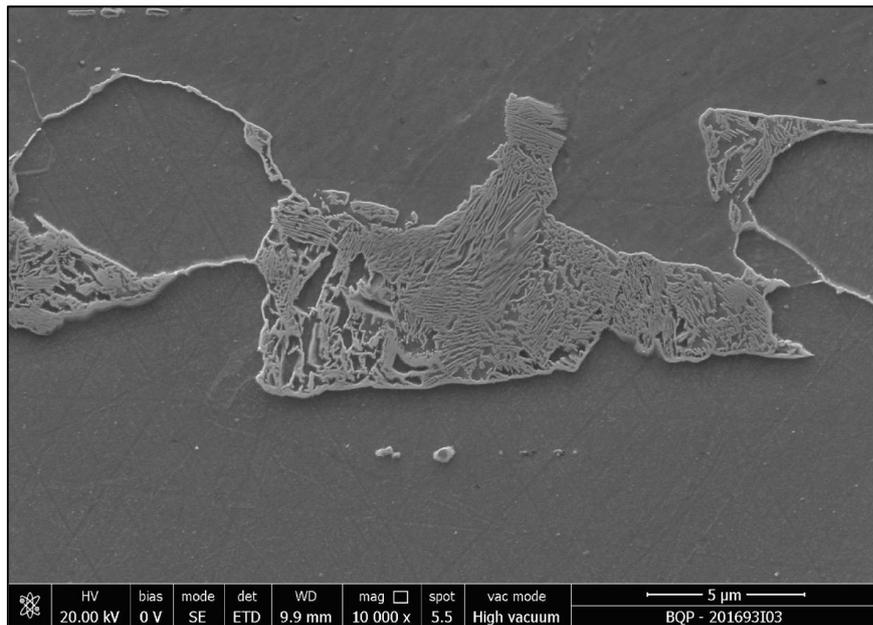


Figura 5.4. Microestrutura do aço estudado após LTQ. Seção longitudinal em relação à direção de laminação – MEV. Ataque: nital 5% - 10000x.

As micrografias evidenciam que os grãos de ferrita possuem diferentes morfologias e tamanhos. Grãos mais alongados estão distribuídos na região mais central ainda pela ação da laminação. Na superfície há a tendência de que os grãos estejam equiaxiais e mais

recristalizados devido à ação do tempo de exposição à temperatura no laminador tipo *Steckel* da LTQ. Nota-se ainda que na superfície é evidente que houve descarbonetação, sendo que esta região descarbonetada é formada majoritariamente por ferrita. Podemos ainda inferir que a superfície sofre maior deformação pela ação da laminação. Isso diminui a energia de ativação para o processo de recristalização na superfície, deixando mais evidente a razão dos grãos superficiais estarem mais recristalizados (PADILHA, 2005).

### 5.3 Caracterização Microestrutural das Amostras Após os Tratamentos Térmicos

Para melhor entendimento da caracterização é preciso notar uma divisão de duas regiões que apareceram na maioria das amostras, uma mais próxima à superfície e outra concentrada mais no seu interior. Exceto a amostra 8 que descarbonetou completamente, todas as amostras tratadas termicamente apresentaram essas duas regiões. Tais regiões são notadas devido a um gradiente na concentração de carbono. A região mais superficial é constituída por ferrita, ela assumiu majoritariamente esta fase devido à descarbonetação sofrida no material, tal fenômeno será explicitado mais a frente. As fases da região central variam de acordo com o tratamento térmico aplicado no material, quando comparamos a amostra com resfriamento padrão e as tratadas na salmoura. A Figura 5.5 exemplifica a localização das regiões citadas, que serão importantes para a interpretação dos resultados.

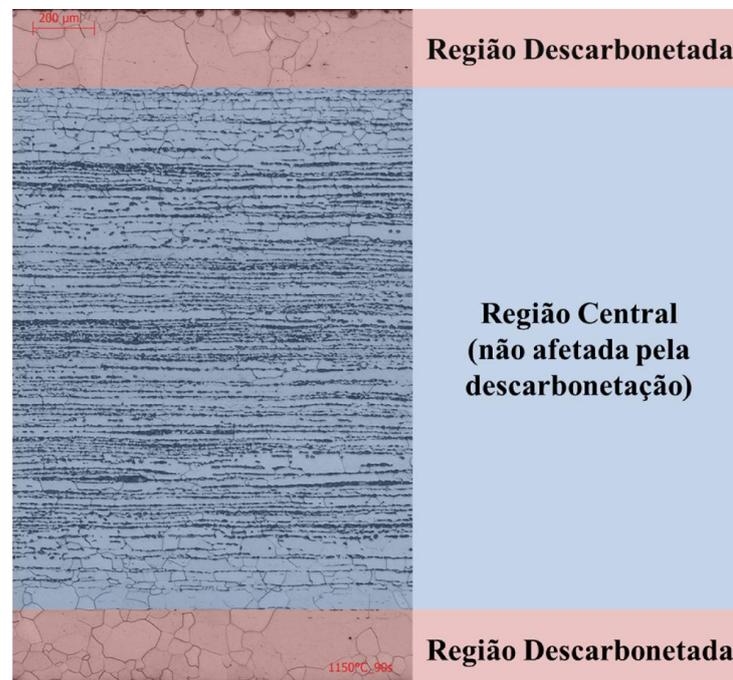


Figura 5.5. Exemplificação da localização das regiões descarbonetadas e central (não afetada) em uma micrografia. MO – 50x

Os tratamentos térmicos realizados nas amostras de BQP causaram mudanças significativas na microestrutura do material. As Figuras 5.6 e 5.7 mostram micrografias da região localizada no centro da espessura da amostra com vista longitudinal em relação ao sentido de laminação.

Na amostra padrão, essa região é constituída por ferrita, perlita fina e martensita. Seu tratamento térmico permitiu a formação dessas fases, se diferenciando das demais amostras. O seu primeiro resfriamento foi mais lento, com taxa de  $7^{\circ}\text{C/s}$ , ele permitiu que o material passasse pelo campo de estabilidade para formação de perlita. Já o resfriamento mais rápido, com taxa de  $35^{\circ}\text{C/s}$  a  $40^{\circ}\text{C/s}$ , possibilitou a formação de martensita. A Figura 5.12 d) deixa confirma que a amostra 1 possui as fases citadas.

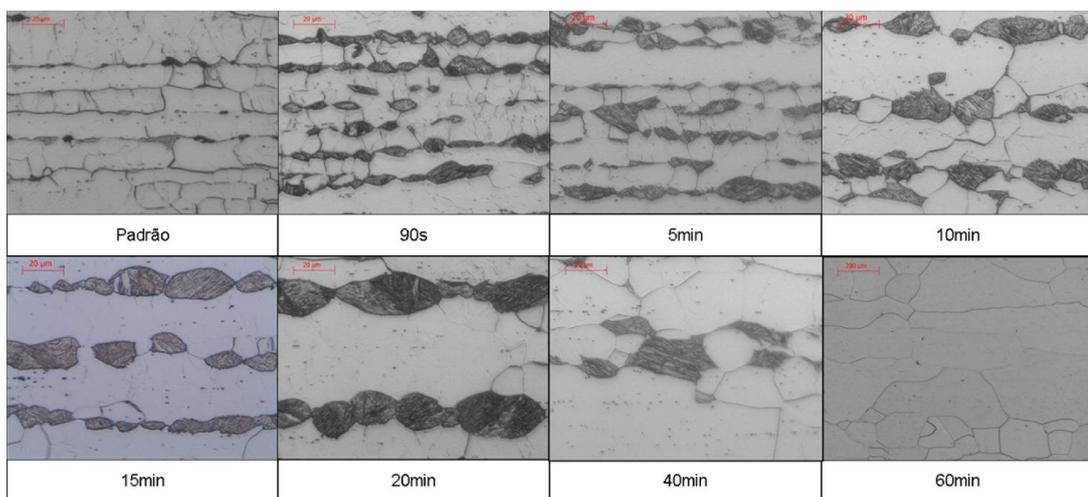


Figura 5.6. Microestrutura do centro das amostras - Ataque: nital 5% -  $1150^{\circ}\text{C}$  a) Padrão - 500x, b) 90s - 500x, c) 5min - 500x, d) 10min - 500x, e) 15min - 500x, f) 20min - 500x, g) 40min - 500x e h) 60min - 50x

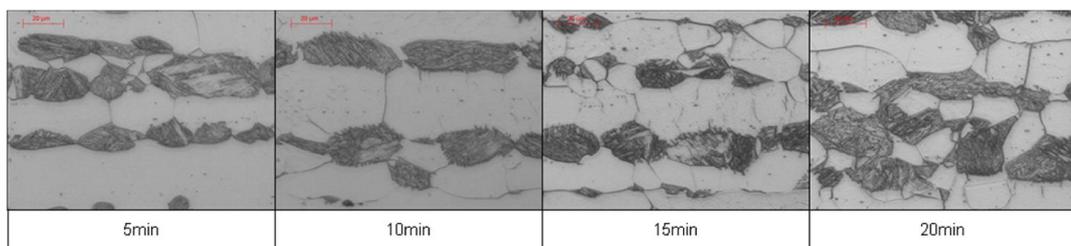


Figura 5.7. Microestrutura do centro das amostras - 500x- Ataque: nital 5% -  $1200^{\circ}\text{C}$  a) 5min, b) 10min, c) 15min e d) 20min

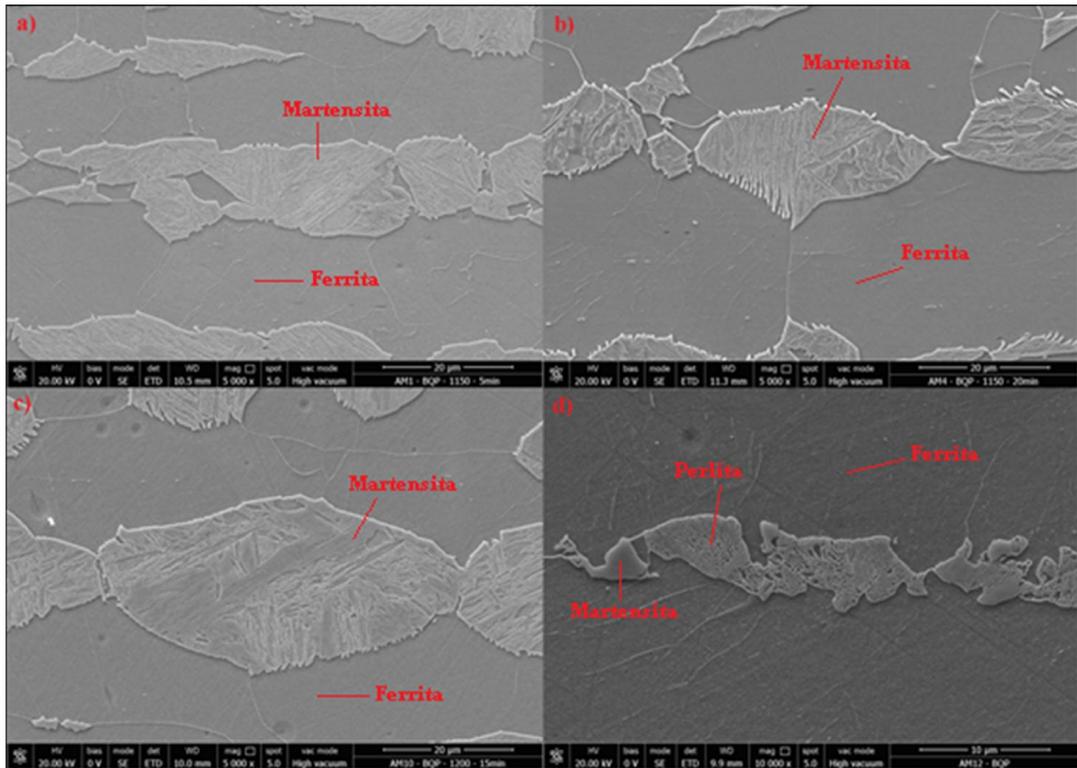


Figura 5.8. Microestrutura das amostras de BQP após tratamento térmico. Região central. MEV. Ataque: nital 5%. a) 1150°C - 5min - 5000x, b) 1150°C - 20min - 5000x, c) 1200°C - 15min - 5000x e d) Padrão - 10000x

As regiões centrais das amostras que foram tratadas a 1150°C e 1200°C em salmoura, são constituídas de ferrita e martensita, exceto a que foi completamente descarbonetada (amostra 8), que apresentou somente ferrita. O tratamento térmico com altíssima taxa de resfriamento possibilitou que as amostras não passassem pelo campo de estabilidade da perlita e formassem ilhas martensita dispostas em uma matriz de ferrita. As Figuras 5.8 e 5.9 são micrografias de algumas amostras que constata a formação dessas fases.

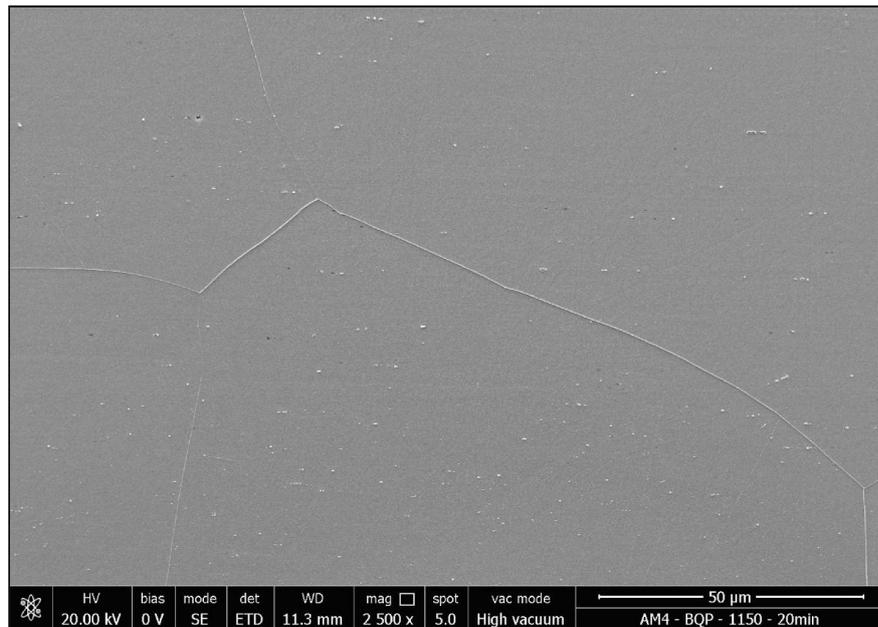


Figura 5.9. Microestrutura representativa da região descarbonetada das amostras de BQP após tratamento térmico. MEV. Ataque: nital 5%. 2500x

A exposição do tempo à constante temperatura pode ter afetado também no tamanho dos grãos martensíticos. Nota-se que pela microestrutura do centro das amostras, ao longo a evolução do tempo nas amostras de 1150°C, esses grãos tenderam a crescer. Assim, eles cresceram à medida que ficaram mais expostos à temperatura.

A Figura 5.10, apresenta a microestrutura da parte superficial das amostras tratadas a 1150°C na salmoura e a Padrão. Nas amostras Padrão, 90s, 5min e 10min já fica claro a presença da região que sofreu descarbonetação, devido a ausência de perlita ou martensita. Ainda, pode-se notar que a região ferrítica superficial teve a tendência de aumentar sua espessura de maneira progressiva ao longo do tempo. As de 15min, 20min, 40min e 60min de tempo de encharque, a descarbonetação evoluiu em um grau que somente observando a metalografia de espessura total (Figura 5.11) conseguimos observar a descarbonetação que o material apresentou. Visto que a Figura 5.11 evidencia que a amostra de 60min descarbonetou até um nível que não há mais martensita, pois pela composição de carbono o material não se encontra no campo de estabilidade da austenita.

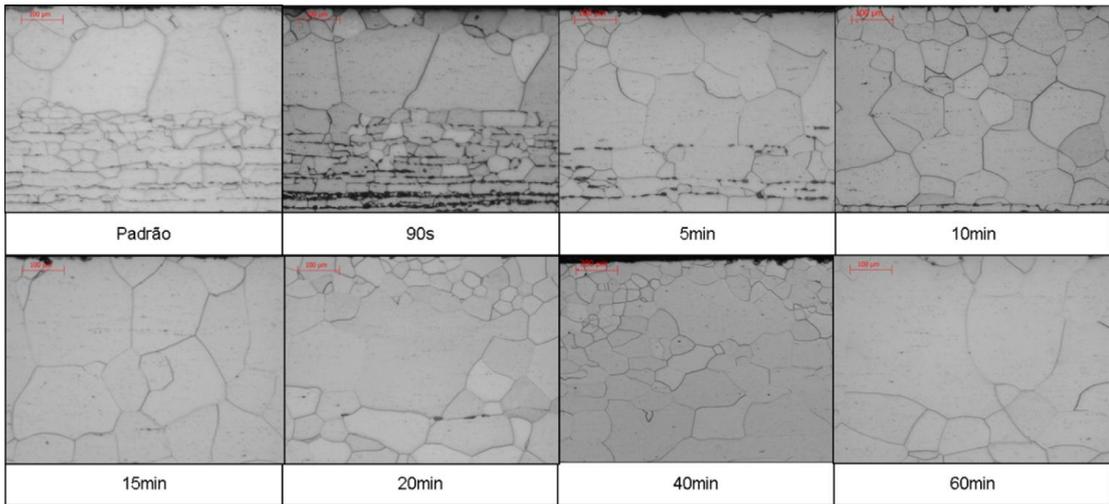


Figura 5.10. Microestrutura da superfície das amostras. MO - Ataque: nital 5% - 1150°C a) Padrão - 100x, b) 90s - 100x, c) 5min - 100x, d) 10min - 100x, e) 15min - 100x, f) 20min - 100x, g) 40min - 50x e h) 60min - 100x

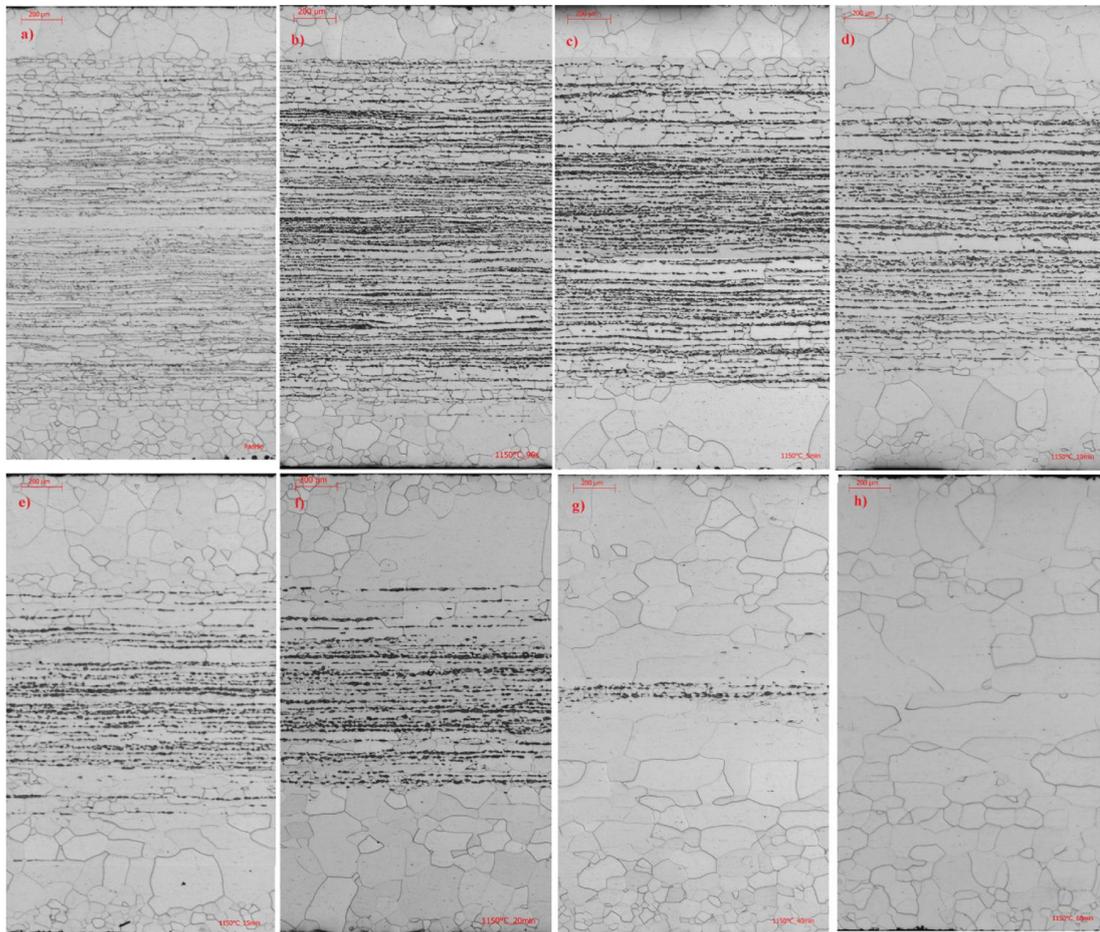


Figura 5.11. Microestrutura ao longo da espessura. MO - 50x – Ataque: nital 5% - 1150°C a) Padrão, b) 90s, c) 5min, d) 10min, e) 15min, f) 20min, g) 40min e h) 60min.

A Figura 5.12 mostra a microestrutura da região superficial das amostras tratadas termicamente em salmoura a 1200°C. Nota-se que nesse caso pouco se pode deduzir sobre

a descarbonetação, a região descarbonetada não mostra uma tendência clara de aumento em sua espessura apenas com uma análise micrográfica. A Figura 5.13, que apresenta as amostras dessa condição ao longo da sua espessura, também não oferece uma tendência clara de descarbonetação.

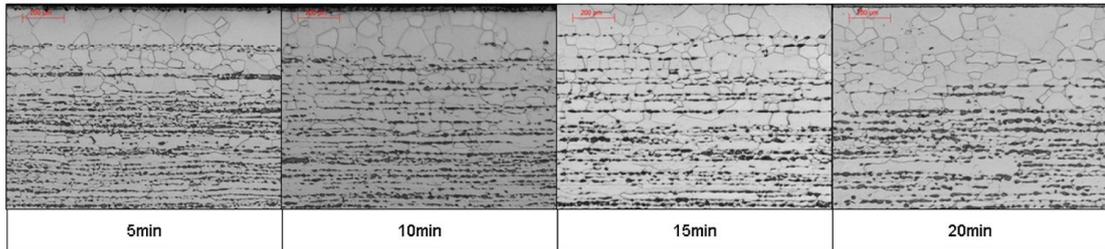


Figura 5.12. Microestrutura da superfície das amostras. MO - 50x - Ataque: nital 5% - 1200°C a) 5min, b) 10min, c) 15min e d) 20min

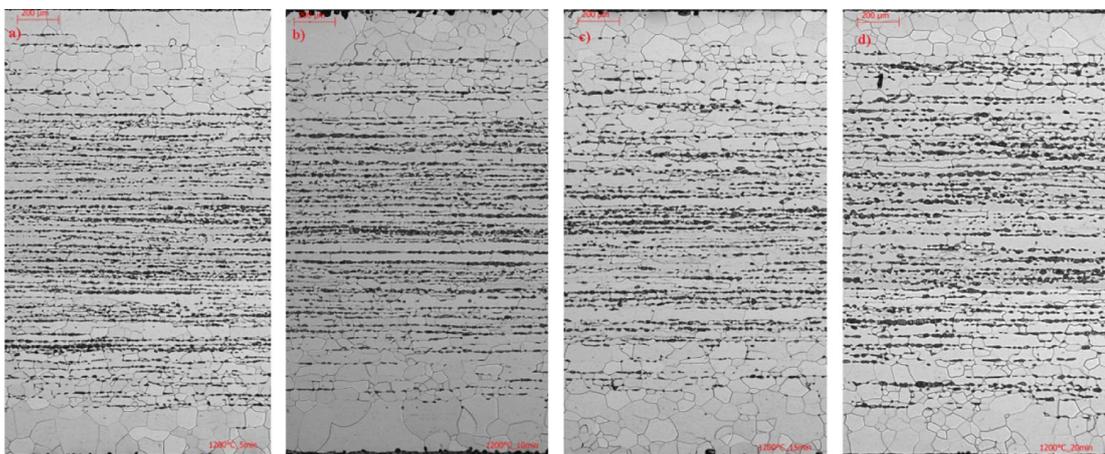


Figura 5.13. Microestrutura ao longo da espessura. MO - 50x - Ataque: nital 5% - 1200°C a) 5min, b) 10min, c) 15min e d) 20min

Em seus estudos, Alcântara (2012) trabalhou com um material com aproximadamente 3% de silício, mas com faixas de Mn, Al, N e C um pouco diferentes das deste trabalho devido à diferença nas tecnologias de processamento de GO. Além disso, seu material estava com diferentes graus de deformação antes do tratamento térmico brusco. Apesar destes detalhes, a microestrutura observada foi similar às encontradas neste trabalho, foi evidente a presença de martensita em meio a grãos de ferrita.

A fim de validar a evolução da região descarbonetada foram feitas medições na espessura dessa região (ver Figura 5.14). Analisando as curvas de 1150°C e 1200°C, ambas mostram uma tendência de evoluir a descarbonetação com o aumento do tempo, mas não de maneira clara, pois algumas amostras quebraram essa tendência. Os desvios padrões das medições dos valores de espessura mostram que principalmente as amostras que foram menos fiéis à

tendência, tiveram maior desvio padrão. Resta então confirmar esta tendência observada por uma análise química de carbono.

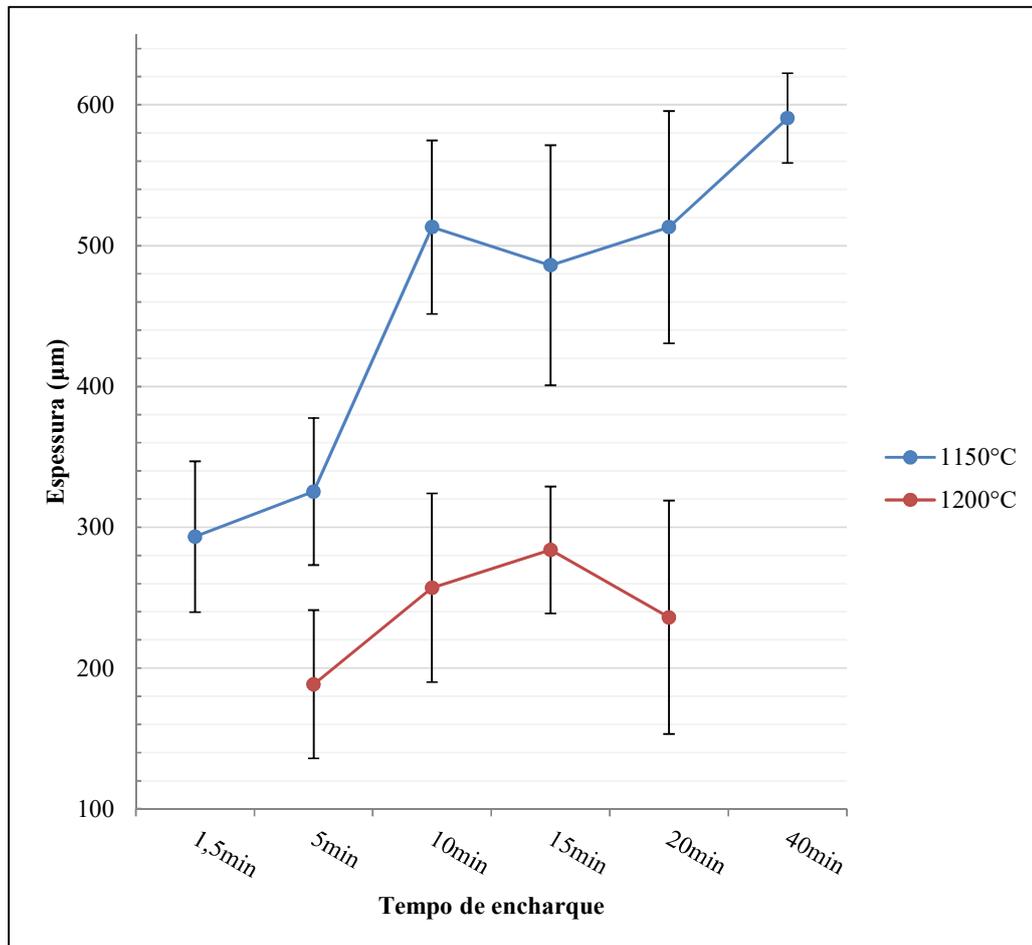


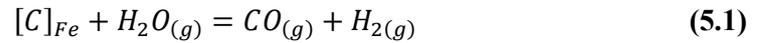
Figura 5.14. Gráfico de medições das espessuras das regiões descarbonetadas das amostras nas condições de 1150°C e 1200°C em salmoura.

### 5.3.1 Estudo da camada de oxidação interna

Como a difusão é um fenômeno termicamente ativado, é facilitada em temperaturas mais elevadas. Ao contrário da expectativa, as amostras de 1200°C descarbonetaram menos do que as de 1150°C quando comparamos as que possuem o mesmo tempo de encharque. Resta então, validar as hipóteses do fenômeno difusional ocorrido com o carbono através de uma análise de composição química de carbono em cada amostra. A análise citada será apresentada posteriormente no trabalho.

A energia térmica do tratamento térmico ativa o processo difusional do carbono, que parte do interior do material em direção à superfície. A principal reação de descarbonetação

ocorre com a combinação do carbono com o vapor d'água da atmosfera, conforme a reação 5.1 mostrada abaixo.



A atmosfera do forno estacionário utilizado não é controlada, e as condições para a efetivação da difusão do carbono foram atendidas: temperatura e tempo para evolução do fenômeno. Então, a composição química do material em cada condição foi afetada, tendendo a diminuir a concentração de carbono ao longo do tempo de encharque em que o mesmo foi submetido.

As micrografias de superfície (Figuras 5.15 e 5.16) das amostras tratadas a 1150°C e 1200°C nos tempos 10min e 20min ajudaram a entender a divergência encontrada no fenômeno da descarbonetação do material. Observou-se que quando essas imagens são comparadas, as da condição de 1200°C haviam formado uma maior camada de oxidação. Isso leva a crer que os 50°C de diferença entre as duas condições de temperatura analisadas foi o suficiente para aumentar consideravelmente a difusão de oxigênio nas amostras.

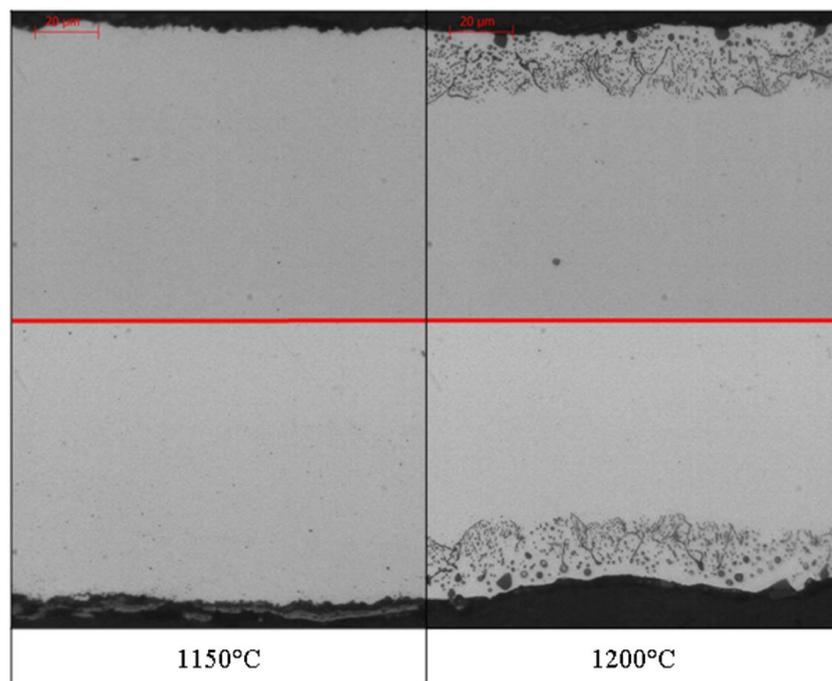


Figura 5.15. Micrografia das superfícies superior e inferior das amostras nas duas condições de temperatura no tempo de encharque de 10min (amostras 4 e 10). MO. Aumento: 500x. Sem ataque químico.

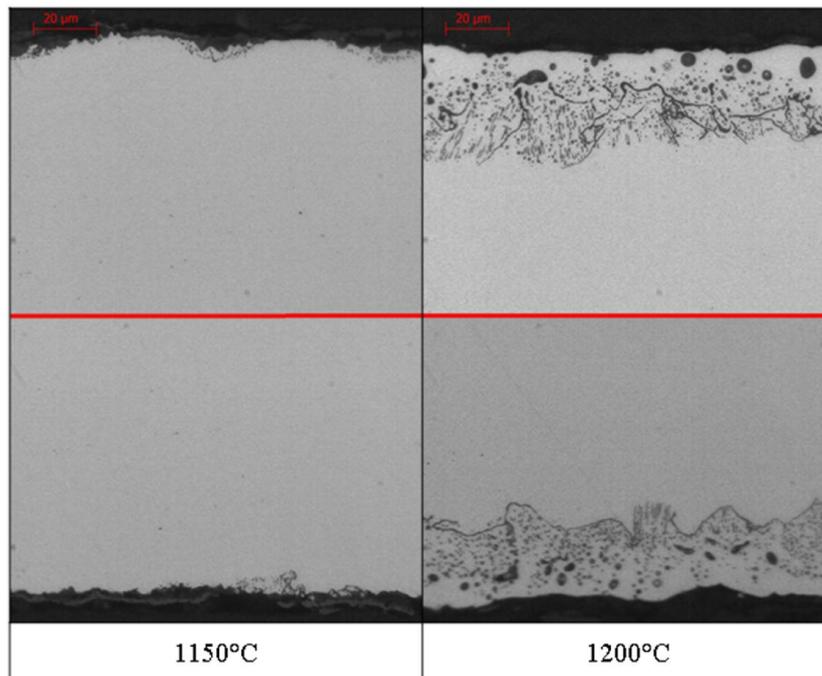


Figura 5.16. Metalografia das superfícies superior e inferior das amostras nas duas condições de temperatura no tempo de encharque de 20min (amostras 6 e 12). MO. Aumento: 500x. Sem ataque químico.

A camada de oxidação formada de maneira mais notável nas amostras tratadas a 1200°C pode ter afetado no comportamento das mesmas, de forma a impedir a descarbonetação. A oxidação serviu como uma espécie de proteção que interrompeu a interação da superfície metálica com a atmosfera. Dessa forma, o carbono teve o contato dificultado com o vapor d'água presente no ar. Yamazaki (1969) estudou em seu trabalho a descarbonetação de aços siliciosos, lá ele afirma que a limitação da descarbonetação pode ser considerada devido à oxidação formada por sílica e faialita.

Para o melhor entendimento dos fenômenos que ocorreram na superfície, foi feito uma análise de EDS do tipo mapeamento (ver Figura 5.17) no campo de oxidação interna representado na superfície da Figura 5.15, na condição de 1200°C e 10 minutos de encharque. Essa análise na região da superfície possibilitou a observação da composição química do que vimos nas Figuras 5.15 e 5.16. Assim, é possível validar que o que foi encontrado na superfície foi uma oxidação.

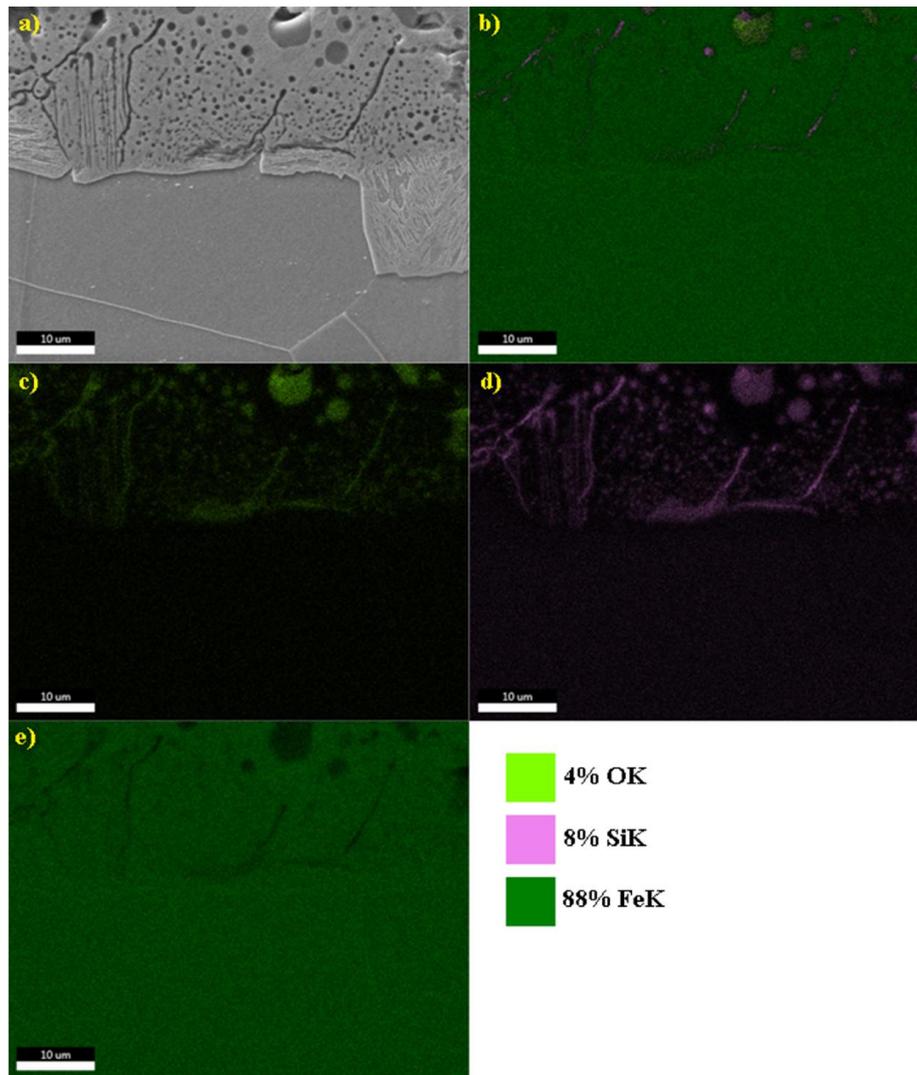


Figura 5.17. Mapeamento EDS adquirido da superfície da superfície descarbonetada do aço elétrico estudado. a) captura de imagem da região que foi realizada o EDS; EDS expressando conteúdos de: b)O, Si, Fe; c)O; d)Si; e)Fe. Há também a legenda que mostra a composição dos elementos em porcentagem referente a imagem b)

Com os resultados de composição expressas pelo EDS, fica evidente a presença dos elementos Fe, Si e O. Logo, pode-se inferir que houve oxidação, provavelmente com formação de óxido de ferro, sílica e talvez em uma fração irrelevante faialita. Yamazaki (1969), nos seus estudos sobre descarbonetação em diferentes atmosferas gasosas apresentou a formação de faialita e principalmente sílica na superfície do seu material. Giroto (2010) também estudou sobre a descarbonetação em aços elétricos, e com composição química próxima ao deste trabalho, ela também identificou uma camada de oxidação interna que se caracterizou principalmente por óxido de ferro e sílica.

## 5.4 Análise de Carbono

A Figura 5.18 apresenta o teor de carbono total de cada amostra após o tratamento térmico. Ela evidencia a tendência da queda da concentração de carbono ao longo do tempo de encharque para cada amostra em cada condição de temperatura. Na temperatura de 1150°C é nítido a queda na concentração de carbono, que varia de 496ppm para a amostra 2 (condição de 1150°C em 90s), até 107ppm para a amostra 8 (condição de 1150°C em 60min). Nas amostras da condição de 1200°C o comportamento foi diferente, elas sofreram menos com a queda no teor de C. A resposta para isso se repete, apesar de que seja intuitivo que em uma temperatura maior haja maior descarbonetação, as metalografias de superfície (Figuras 5.15 e 5.16) evidenciaram que a camada de óxido muito provavelmente impediu a descarbonetação. Logo, na Figura 5.18, a dispersão dos pontos vermelhos acima da dispersão dos pontos azuis se torna coerente.

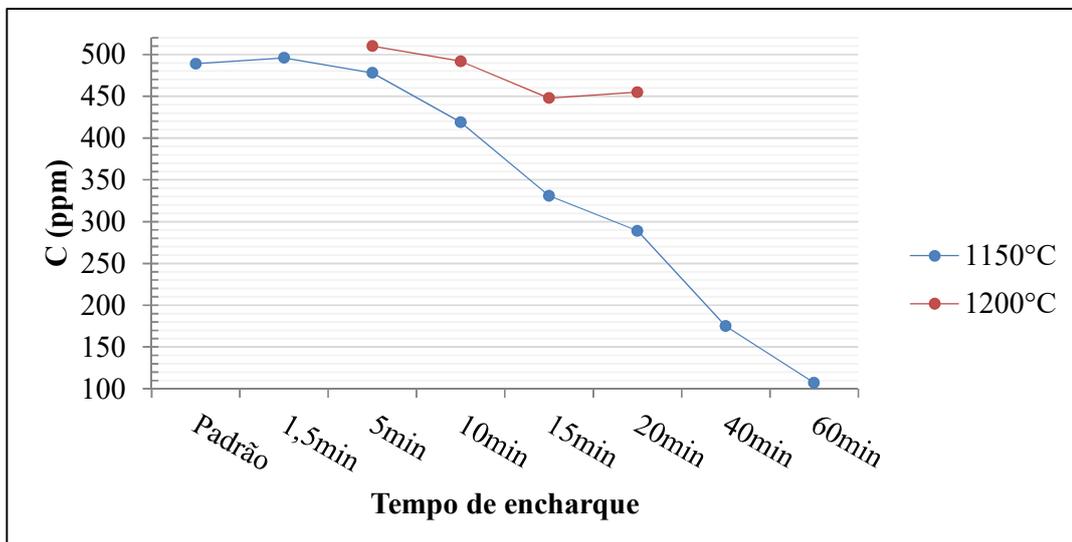
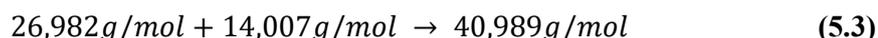


Figura 5.18. Evolução da descarbonetação de acordo com o tempo de encharque para cada condição de temperatura.

A análise de carbono também permitiu validar a percepção sobre as frações das fases presentes no material. Quando houve a queda da concentração de carbono o campo de estabilidade da austenita alterou. No caso, principalmente nas amostras de 1150°C, que foram as mais descarbonetadas, a fração de ferrita aumentou conforme a evolução do tempo de encharque, pois o carbono é um elemento  $\gamma$ -gêneo. Isso fica claro pelo diagrama de fases mostrado por Bozorth (1993), em que o aço na composição química da amostra 8 (condição de 1150°C em 60min) nem mesmo passa pelo campo de estabilidade da austenita, sendo 100% ferrítico da temperatura ambiente (25°C) até sua fusão.

## 5.5 Análise de Al como precipitado do tipo AlN

A princípio, é possível calcular a quantidade esperada de AlN da amostra após LTQ de acordo com a relação estequiométrica representada pela Reação 5.2, e a relação das massas pela Equação 5.3. De acordo com a composição química do material de partida apresentado pela Tabela 4.1, ele possui alumínio em excesso para a formação de AlN, ou seja, todo o nitrogênio seria consumido.



Dessa forma, pela relação estequiométrica, os 87ppm de nitrogênio contidos no aço consumiriam 168ppm de alumínio para a formação de AlN na amostra de BQP de partida. O valor de 168ppm difere do real analisado, que foi 120ppm (ver Figura 5.19, amostra BQP). Essa divergência levanta dois questionamentos que impactam diretamente na metodologia de extração do alumínio como precipitado (AlN): o tamanho do precipitado e a provável presença do precipitado complexo (Al,Si)N.

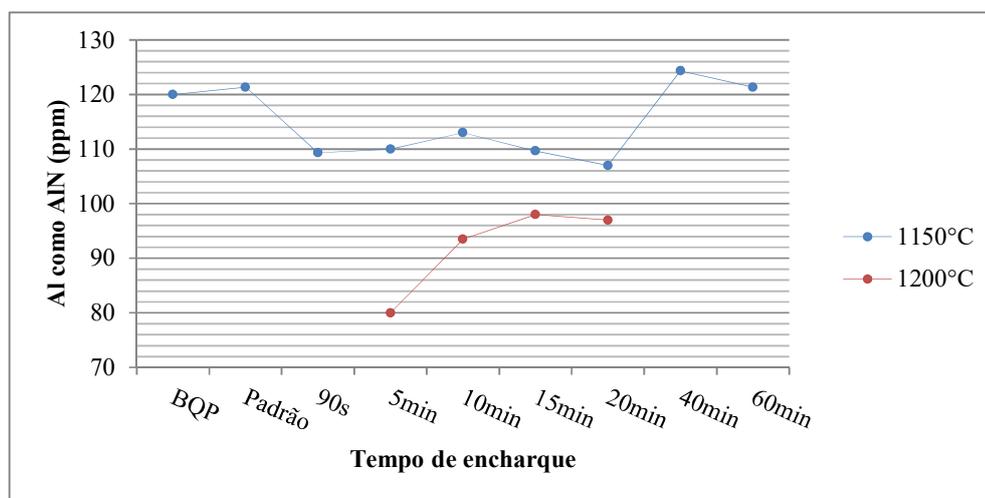


Figura 5.19. Concentração de alumínio como AlN para cada tempo de encharque em cada condição de temperatura.

O tempo de abertura do precipitado pode estar influenciando diretamente no resultado obtido. Pois, se o precipitado estiver grande o suficiente para não ser totalmente dissociado no tempo programado, ainda haverá AlN a ser dissolvido. Para se ter uma ideia do tamanho do precipitado foi feita uma análise de micropureza do material. A Figura 5.20 mostra uma micrografia do material de partida (BQP). Nota-se que há precipitados relativamente grandes, de até 1µm. A validação desse ponto pode ser feita repetindo a

análise alterando o parâmetro de tempo de dissociação iônica do ensaio para esta mesma unidade metálica.

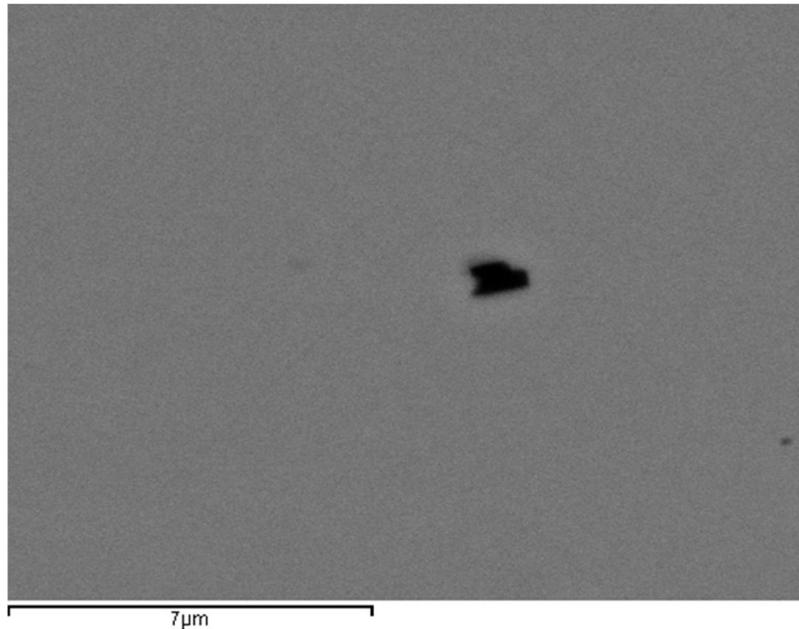


Figura 5.20. MO. Sem ataque. Análise de micropureza da BQP de partida.

A provável presença do precipitado complexo (Al,Si)N pode interferir nos resultados. Isso porque sua susceptibilidade a ser dissolvido em meio ácido pode ser diferente do AlN. Logo, para a validação dessa hipótese sugere-se uma reavaliação do procedimento experimental de abertura dos precipitados, preocupando com a temperatura, composição do meio ácido e tempo de abertura.

Visto que o resultado de Al como AlN não foi compatível com o valor estequiométrico, fez-se uma análise da concentração de nitrogênio disponível para formação de AlN em todas amostras de BQ. Os resultados dessa análise permitiram inferir que houve nitrogênio suficiente na amostra de partida para que o AlN chegasse na quantidade estequiométrica. Da mesma forma, as amostras tratadas termicamente exprimiram resultados que também concordaram com a composição de nitrogênio da aciaria. Contudo, a composição média de nitrogênio das amostras foi de  $89,9\text{ppm} \pm 3,7\text{ppm}$ .

A Figura 5.19 ainda nos mostra mais, agora sobre a influência das fases presentes nas amostras. Como foi exposto através do diagrama de fases apresentado (ver Figura 3.6), as amostras mais descarbonetadas possuem maior fração de ferrita. Partindo do conceito de que a austenita dissolve mais AlN que a ferrita, as amostras de  $1200^{\circ}\text{C}$  dissolveram mais

AlN quando comparado com as amostras de 1150°C. Ou seja, quanto mais austenita presente nas amostras, maior a tendência de dissolver o nitreto de alumínio.

Neste mesmo viés, podemos analisar a curva de 1200°C isoladamente, que aparentemente está dissolvendo menos AlN com o tempo. A princípio, isso é contra intuitivo quando seguimos a lógica de que quanto maior o tempo de encharque, mais AlN irá dissolver. Mas, visto que houve descarbonetação ao longo do tempo, houve diminuição da fração de austenita do material, o que justifica a diminuição da dissolução de AlN nesse caso.

A amostra Padrão teve um comportamento curioso quando analisamos a relação da sua descarbonetação com a quantidade de Al como precipitado. Comparado com as demais amostras, ela reprecipitou muito AlN de acordo com sua concentração de carbono. Em contrapartida, seu ciclo térmico possui taxas de resfriamento muito mais baixas que das demais amostras, o que garantiu o tempo necessário para a reprecipitação de AlN.

### 5.5.1 Análise do produto de solubilidade

O cálculo da concentração de  $Al_p$  (alumínio como precipitado) foi possibilitado pela manipulação das equações do produto de solubilidade do AlN, apresentadas no subcapítulo 3.5. As Figuras 5.21 e 5.22 preveem a quantidade de  $Al_p$  pela temperatura para cada composição química das amostras estudadas (ver APÊNDICE A). Lembrando que as composições químicas das amostras mudaram de acordo com a descarbonetação que já foi apresentada. Vale ressaltar que as curvas de  $Al_p$  x Temperatura (°C) encontradas, exprimem o comportamento de dissolução no equilíbrio, diferente do que foi feito neste trabalho.

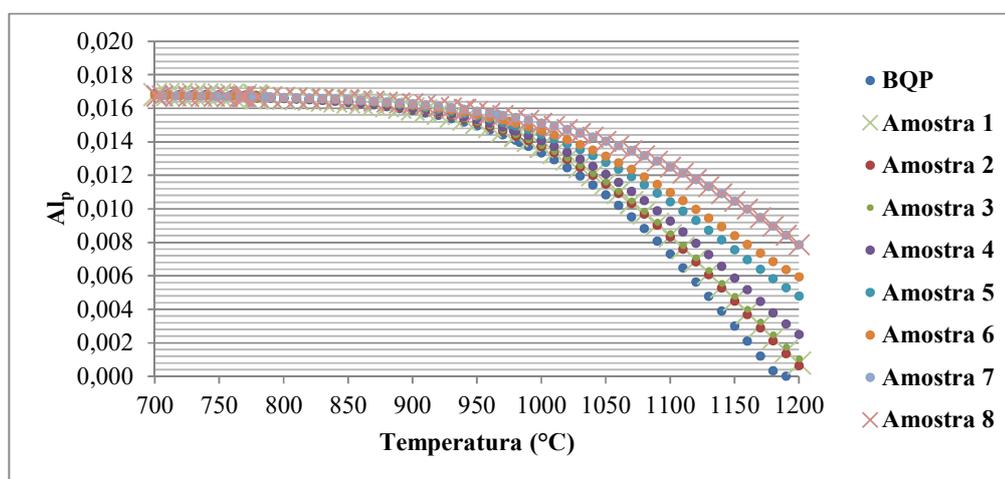


Figura 5.21. Fração do Al que está na forma de precipitado de acordo com as composições químicas das amostras de 1150°C e da BQP de partida. Curvas obtidas pelo produto de solubilidade.

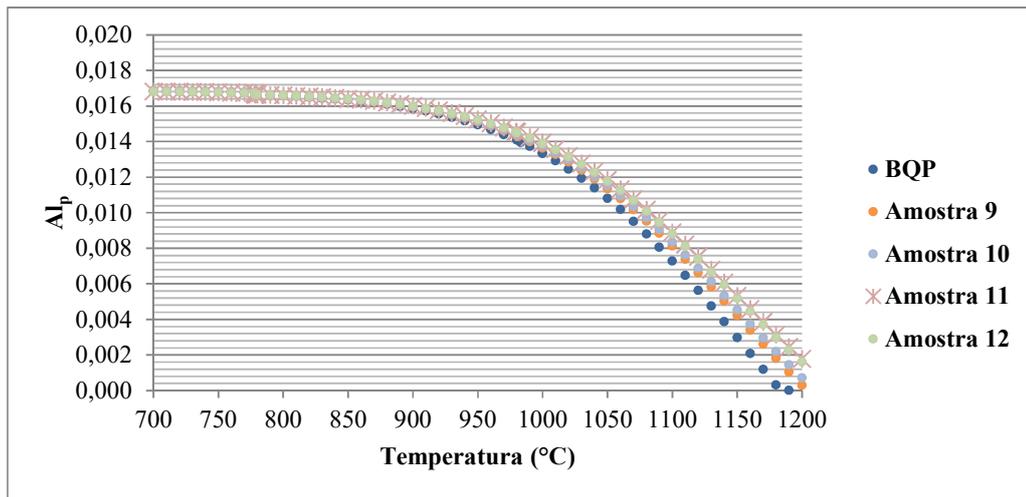


Figura 5.22. Fração do Al que está na forma de precipitado de acordo com as composições químicas das amostras de 1200°C. Curvas obtidas pelo produto de solubilidade.

A primeira informação importante que pôde ser extraída das curvas de  $Al_p$  x Temperatura ( $^{\circ}C$ ), é que a concentração de 168ppm de alumínio estequiométrico foi coerente com o estado inicial das amostras simuladas, como pode se observar na Figura 5.21. Mas, este resultado não convergiu com o real analisado em laboratório.

Aqui fica evidente a influência da descarbonetação no comportamento da dissolução. A Figura 5.21 mostra as curvas de  $Al_p$  versus Temperatura ( $^{\circ}C$ ) das amostras tratadas termicamente a 1150°C. Nota-se que a temperatura de dissolução total de cada amostra aumenta conforme o carbono diminui. Na Figura 5.22 nota-se esta mesma tendência para as amostras tratadas a 1200°C, mas com uma menor intensidade, pois a queda na concentração de carbono nessa condição foi mais branda.

As concentrações de alumínio como precipitado foram diferentes das medidas em laboratório. Há razões para tal divergência, como já citado o experimento não foi realizado no estado de equilíbrio. Até mesmo analisando o tempo de encharque das amostras, este pode não ter sido o suficiente para se chegar ao equilíbrio termodinâmico. E ainda, é provável que o resfriamento não tenha sido rápido o suficiente a ponto do Al e o N reprecipitarem na forma de AlN.

As curvas foram coerentes mesmo não convergindo com os resultados de laboratório. Pois, retomando a premissa de que a austenita é uma fase que dissolve mais AlN quando comparado com a ferrita, observamos que: para concentrações maiores de carbono, foi dissolvido mais AlN e conseqüentemente a temperatura de dissolução total é menor. Isso fica evidente quando comparamos entre si as Figuras 5.21 e 5.22, em que as curvas de

1150°C, que descarbonetaram mais, tenderam a ter suas temperaturas de dissolução maiores que as curvas de 1200°C.

## 6 CONCLUSÕES

- As amostras tratadas termicamente a 1200°C dissolveram mais AlN que as de 1150°C.
- A descarbonetação do material evoluiu constantemente ao longo dos tempos de encharque na condição que a camada de oxidação interna era desprezível.
- Nas amostras tratadas termicamente a 1200°C a camada de oxidação foi relevante ao ponto de servir como uma proteção contra a descarbonetação. Essa proteção conservou a fase mais austenítica, o que corroborou na maior dissolução de AlN quando comparado com as amostras de 1150°C.
- O procedimento de abertura dos precipitados deve ser revisado para se chegar a resultados mais assertivos, pois pela lógica, a amostra de BQP deveria apresentar o valor de Al como AlN estequiométrico de acordo com a composição química inicial.
- A descarbonetação possibilitou através da mudança de composição química, uma diferença das frações das fases em cada amostra. Assim, as amostras conseguiram dissolver quantidades diferentes de AlN.

## 7 REFERÊNCIAS

ALCÂNTRA F. L.. **ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE MnS, AlN e CuS NO AÇO 3% Si, EM UMA LAMINAÇÃO A QUENTE COM ACABAMENTO REVERSÍVEL**. 2013.(90f). Tese. Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais - Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais Belo Horizonte, MG, Brasil, 2013.

AMORIM, D. **Efeito do envelhecimento entre passes durante a laminação a frio sobre as propriedades magnéticas do aço silício de grão orientado de alta permeabilidade**. 2012. (84f). Dissertação. Mestrado em Metalurgia Física – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2012.

BOZORTH, R. M. Ferromagnetism. Piscataway: **IEEE Press**, 1993. p. 968.

CALLISTER, Jr. W. D. e RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9ed. SOARES, S. M. S. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2016. 865p.

CHENG, L. M. L. **STUDY OF THE KINETICS OF PRECIPITATION, DISSOLUTION AND COARSENING OF ALUMINUM NITRIDE IN LOW CARBON STEELS**. 1999. (171f). Tese. Doutorado - Departamento de Metais e Engenharia de Materiais. The University of British Columbia, Vancouver, Canada, 1999.

DARKEN, L. S.; Smith, R. P.; FILLER, E. W. Solubility of Gaseous Nitrogen in Gamma Iron and the Effect Of Alloying Constituents - Aluminum Nitride Precipitation. **JOM**, p.1174–1179, 1951.

DUTRA, J. C. **CINÉTICA DE CRESCIMENTO ANORMAL DE GRÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS Fe-15% Cr-15% Ni COM E SEM PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE**. 1997. (164f). Tese. Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 1997.

FORTUNATI, S.; ABBRUZZESE, G. e CICALÉ, S. New Frontiers for Grain Oriented Electrical Steels: Products and Technologies. In: International Conference on Magnetism and Metallurgy, 7, 2016, Roma. **Proceedings [WMM16]**. Roma, 2016.

GIROTO, E. R. **O efeito do potencial de oxigênio na oxidação subsuperficial e suas influências nas propriedades magnéticas de aços elétricos após recozimento final.** 2010. 90f. Dissertação. Mestrado em - Engenharia Metalúrgica. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

GLADMAN, T. ABNORMAL GRAIN GROWTH DURING THE HEAT TREATMENT OF STEEL. **Materials Science Forum.** p. 113-128.

GOSS, N. **ELECTRICAL SHEET AND METHOD AND APPARATUS FOR TS MANUFACTURE AND TEST.** The Cold Metal Process Company. United States Patent Office. n. 1965559. 1934. 11p.

GÜNTHER, K.; ABBRUZZESE, G.; FORTUNATI, S.; LIGI G. Recent Technology Developments in the Production of Grain-Oriented Electrical Steel. **Steel Research International.** p. 413-421, 2005.

HARASE, J. e SHIMIZU, R. Distribution of  $\{110\}$   $\langle 001 \rangle$  Oriented Grains in the Primary Recrystallized 3% Si-Fe Alloy. **Transactions of the Japan Institute of Metals.** v. 29, n. 5, p. 388-398, 1988.

HAYAKAWA, Y. Mechanism of secondary recrystallization of Goss gra-ins in grain-oriented electrical steel. **Science and Technology of Advanced Materials.** p. 480-497, 2017.

HILLERT M., On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth, **ACTA Metallurgica**, v. 13, 1965;

INOKUTI, Y.; MAEDA, C. Transmission Kossel study of the formation of Goss grains after an intermediate annealing in grain oriented silicon steel. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, p. 655–662, 1984.

IWAYAMA, K. e HARATANI, T. THE DISSOLUTION AND PRECIPITATION BEHAVIOR OF AlN AND MnS IN GRAIN-ORIENTED 3% SILICON-STEEL WITH HIGH PERMEABILITY. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 19., p. 15-17.

JOO H.; KIM, C.; PARK, J. T.; PARK J. H.; KIM, B. **METHOD FOR MANUFACTURING GRAN-ORIENTED ELECTRICAL STEEL SHEETS**

**HAVING EXCELLENT MAGNETIC PROPERTIES.** POSCO. United States Patent Office. 2013/0306202 A1: 2013.

KANG, Y.; YU, H.; FU, J.; WANG, K. e WANG, Z. Morphology and precipitation kinetics of AlN in hot strip of low carbon steel produced by compact strip production. **Materials Science and Engineering**, p.265-271, 2002.

KRAUSS, G. **Steels : heat treatment and processing principles.** Materials Park, Ohio : ASM International, 1989.

KUBOTA, T.; FUJIKURA M.; USHIGAMI Y. Recent progress and future trend on grain-oriented silicon steel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, p. 69-73, 2000.

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**, p. 602-607, 2006.

KUMANO, T.; YAMAMOTO, N.; USHIGAMI, Y.; NAKAMURA, S. **METHOD OF TREATING STEEL FOR GRAN-ORIENTED ELECTRICAL STEEL SHEET AND METHOD OF MANUFACTURING GRAN- ELECTRICAL STEEL SHEET.** Nippon Steel Corporation. United States Patent Office. 8.202.374 B2: 2012.

LANDGRAF, F. J. G. **Propriedades Magnéticas de aços para fins elétricos.** In: Ivani Bott; Paulo Rios; Ronaldo Paranhos. *Aços: perspectivas para os próximos 10 anos*, 1 ed., Rio de Janeiro, p. 109-128. 2002.

LESLIE W.C. et al., **Trans. ASM**, 46, (1954), 1470 23.

MATSUO, M. Texture Control in the Production of Grain Oriented Silicon Steels. **ISIJ International**, vol. 29, n. 10, p. 809-827, 1989.

MISHRA, S.; DÄRMANN, C.; LÜCKE, K. ON THE DEVELOPMENT OF THE GOSS TEXTURE IN IRON 3% SILICON. **Acta Metallurgica**, v. 32, p. 2185-2201, 1984.

MITTEMEIJER, E. J. **Fundamentals of Materials Science: The Microstructure–Property Relationship Using Metals as Model Systems.** 2ed. Heidelberga: Springer, 2010. 737p.

NOVIKOV, I. **TEORIA DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS DOS METAIS**. TEODÓSIO, J. R. Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 1994. 568p.

OHATA, Y.; KUMANO, T.; FUJII, N.; MOJI, H.; YOKOUSHI H.; YAMAMOTO, N. **METHOD FOR PRODUCING A GRAIN-ORIENTED ELECTRICAL STEEL SHEET EXCELLENT IN MAGNETIC PROPERTIES**. Nippon Steel Corporation. United States Patent. 6,432,222 B2. 2002. 18p.

PADILHA A. **Materiais de engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Curitiba: Hemus, 2000. 342p.

PADILHA, A. F e SICILIANO Jr., F. 3 ed. **ENCRUAMENTO, RECRISTALIZAÇÃO, CRESCIMENTO DE GRÃO E TEXTURA**. São Paulo: ABM, 2005. 232p.

REED-HILL, R. E. **Princípios de Metalurgia Física**. 2ed. GOMES, A. C. Rio de Janeiro: GUANABARA DOIS S.A., 1982. 776p.

SAKAI, T.; SHIOZAKI, M. e TAKASHINA, K. A study on AIN in high permeability grain-oriented silicon steel. **Journal of Applied Physics**, v. 50, p. 2369-2371.

Sawamura H. and Mori T., Tetsuto Hagane 41, 1955.

SUN, W. P. **MEASUREMENT AND ANALYSIS OF MnS PRECIPITATION IN ELECTRICAL STEELS**. 1991. (289f). Tese. Faculty of Graduate Studies and Research in Partial Fulfilment of the Requirements, McGill University, Montreal, Canada, 1991.

TAKAHASHI, N.; SUGA, Y.; KOBAYASHI, H. Recent developments in grain-oriented silicon-steel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, p. 98-101, 1996.

USHIGAMI, Y.;FUJII N.; KUMANO, T. **METHOD OF PRODUCTION OF GRAN-ORIENTED ELECTRICAL STEEL SHEET HAVING A HIGH MAGNETIC FLUX DENSITY**. Nippon Steel Corporation. United States Patent Office. 7.976.645 B2: 2011.

VILELA, T. J. S. **Efeito da Descarbonetação e Nitretação Simultâneas Sobre Estrutura e Propriedades Magnéticas de Um Aço Silício de Grão Orientado**. 2015. (78f). Dissertação. Mestrado em Análise e Seleção de Materiais. – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2015.

YAMAZAKI, T. On the Decarburization of Silicon Steel Sheet. In: Joint Symposium of U.S.S.R. and Japan on Physical Chemistry of Metallurgical Processes. 1968. Moscou, Rússia. **Revista:** Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1969, p. 66-75.

**APÊNDICE A – Composição química de carbono e nitrogênio das amostras após os tratamentos térmicos, da BQP de partida e os resultados de Al como AlN.**

	<b>Amostra</b>	<b>Encharque</b>	<b>Carbono (ppm)</b>	<b>Nitrogênio (ppm)</b>	<b>Al como AlN (ppm)</b>
<b>1150°C</b>	1	Padrão	489	92	121
	2	1,5min	496	88	109
	3	5min	478	89	110
	4	10min	419	90	113
	5	15min	331	89	110
	6	20min	289	89	107
	7	40min	175	95	124
	8	60min	107	97	121
<b>1200°C</b>	9	5min	510	92	80
	10	10min	492	88	94
	11	15min	448	91	98
	12	20min	455	91	97
	13	BQP	583	86	120