

MODELAGEM DA PRECIPITAÇÃO DE AIN EM AÇOS ELÉTRICOS DE GRÃO ORIENTADO III NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO EM DESLOCAÇÕES¹

Leandro P. Ferreira²

Ronaldo Antonio Neves Marques Barbosa³

Vanessa de Freitas Cunha Lins⁴

Resumo

Com foco na precipitação de AIN em aços elétricos, é proposto uma adaptação do modelo utilizado por Perrard na precipitação de Nb(C,N) em deslocações de aços ferríticos para a modelagem simultânea dos processos de nucleação e crescimento da precipitação de AIN em deslocações em aços elétricos de grãos orientado. Durante a fabricação dos aços elétricos, o objetivo é que os precipitados se formem em contornos de grãos e não em deslocações. Apesar de tratar da nucleação de precipitados em deslocações, o objetivo principal do artigo é mostrar o potencial do modelo para sua posterior utilização na precipitação em contornos de grãos, onde realmente a precipitação é interessante.

Palavras-chave: Modelagem, Nitreto de Alumínio, Precipitação, Aços elétricos.

MODELLING OF ALN PRECIPITATION IN GRAIN ORIENTED ELECTRICAL STEEL III NUCLEATION AND GROWTH IN DISLOCATIONS

Abstract

Due to limitations in modeling the AIN nucleation and growth in electrical steel as two steps, a model used by Perrard to simulate simultaneous nucleation and growth of Nb(C,N) precipitation in dislocations of ferritic steels is adapted for simulating AIN precipitation in dislocations of grain oriented electrical steels. During the manufacturing of electrical steels, the main objective is that AIN may precipitate in grain boundaries, instead of precipitating in dislocations. Although treating precipitation in dislocations, the main objective of this article is to demonstrate the potential of the model in predicting simultaneous nucleation and growth so that it may be adapted, in the future, to simulate precipitation in grain boundaries.

Key words: Modeling, Aluminium nitride, Precipitation, Electrical Steels

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheiro Químico, Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, Químico de Petróleo da Petrobrás

³ Membro da ABM, professor associado do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG

⁴ Professora associada do Departamento de Engenharia Química da UFMG.

1 INTRODUÇÃO

As teorias que tratam da nucleação consideram que, durante o crescimento, a taxa de nucleação é nula. Diversos autores têm utilizado essa simplificação para tratar seus problemas.⁽¹⁻⁵⁾ Perrard et al, porém, adapta o modelo clássico de nucleação ao abordar a nucleação de Nb(C,N) em aços considerando que, à medida que o crescimento ocorre, a nucleação continua a ocorrer.⁽⁶⁾ O modelo é classificado como integrado, uma vez que é baseado na integração das equações diferenciais da teoria clássica da nucleação e crescimento.

2 MODELO

Na modelagem efetuada, Perrard estabelece as seguintes hipóteses:

- Os precipitados são estequiométricos e sua termodinâmica é determinada pelo produto de solubilidade do precipitado;
- A precipitação é controlada apenas pela difusão, indicando que as concentrações nas interfaces são dadas por equilíbrio local;
- Os processos de recuperação e precipitação não acontecem simultaneamente, de forma que as deslocações possam ser consideradas imóveis durante o processo de precipitação;
- Assume-se, por simplicidade, que os precipitados sejam esféricos.

Adiciona-se, ainda, no caso da precipitação de AlN em aços elétricos, a seguinte hipótese:

- O coeficiente de difusão do alumínio é muito menor que o do nitrogênio.

A taxa média de crescimento dos precipitados depende de dois componentes: a taxa de crescimento dos precipitados existentes cujo tamanho médio é R , e da chegada de novos precipitados de tamanho r^* como mostrado na equação (1).

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_{nucl, cresc} = \left. \frac{dR}{dt} \right|_{cresc} + \frac{1}{N^{dis}} I(r^* - R) \quad (1)$$

Em que $dR/dt|_{nucl, cresc}$ representa a taxa de crescimento considerando a nucleação e o crescimento simultaneamente e $dR/dt|_{cresc}$ representa a taxa de crescimento dos grãos de tamanho médio R . I representa a taxa de nucleação dos precipitados em deslocações, N^{dis} é o número de sites disponíveis para a nucleação e r^* é o raio crítico de precipitação. O valor de r^* e da taxa de nucleação vêm diretamente da teoria clássica de nucleação e foram calculados nos dois primeiros artigos desta série. Nesses artigos, foi utilizada a equação (2) no cálculo de r^* e a equação (3) no cálculo de I após as devidas substituições.

$$r^* = - \frac{2\xi^{dis}\gamma}{\Delta G_{volumetrico}} \quad (2)$$

Em que ξ^{dis} representa o parâmetro de ajuste da energia interfacial, γ , e é o responsável por considerar a nucleação em regiões de alta energia, como é o caso da precipitação em deslocações. O parâmetro $\Delta G_{volumetrico}$ é a soma das componentes química, de lacunas e elástica da variação total da energia de Gibbs na precipitação do AlN em aços elétricos, como foi calculado no primeiro artigo dessa série.⁽⁷⁾

$$I = \frac{D_{Al}^{ef} X_{Al}}{a_{\alpha-Fe}^2} \frac{\rho^d}{a_{\alpha-Fe}} e^{-\Delta G^*/kT}$$

(3)

Em que D_{Al}^{ef} representa o coeficiente de difusão efetivo do Al na matriz ferrítica, X_{Al} representa a concentração de Al na matriz, ρ^d representa a densidade de deslocações na matriz, $a_{\alpha-Fe}$ é o parâmetro de rede da ferrita, ΔG^* é o delta G crítico de nucleação, k é a constante de Boltzman e T representa a temperatura absoluta. A densidade de deslocações pode ser calculada a partir da equação **(4)**.

$$\rho^d = \left(\frac{2\pi\sigma_0}{Mb\mu_{\alpha-Fe}} \right)^2$$

(4)

Em que σ_0 é a tensão aplicada, b representa o vetor de Burgers e M é a constante de Taylor e $\mu_{\alpha-Fe}$ representa o módulo de cisalhamento da ferrita.

Quando ocorre nucleação homogênea, a nucleação para assim que a formação dos precipitados faz a concentração média do soluto diminuir. Uma situação bastante diferente ocorre quando a nucleação é heterogênea em deslocações, pois nesse caso, a nucleação é alimentada por soluto difundindo do interior do grão. Dessa forma, segundo Perrard et al.,⁽⁶⁾ um novo átomo de soluto, ao se difundir para a deslocação, pode participar da nucleação de um novo precipitado ou se difundir rapidamente através da deslocação para contribuir no crescimento de um precipitado pré-existente. Caso o segundo mecanismo predomine, então a nucleação cessa, mesmo que a supersaturação no interior dos grãos não tenha caído muito.⁽⁶⁾ Com o passar do tempo de precipitação, os precipitados vão se acumulando ao longo da deslocação. Define-se a distância média entre dois precipitados em uma deslocação como mostrado na equação **(5)**.

$$d^{p-p} = \frac{1}{N_{lin}}$$

(5)

Em que d^{p-p} é a distância média entre dois precipitados em uma deslocação e N_{lin} representa a densidade linear de precipitados. A partir da taxa de nucleação, é possível determinar o tempo médio de nucleação de um precipitado entre dois outros existentes, $t^{n,p}$, como mostrado na equação **(6)**.

$$t^{n,p} = \frac{N_{lin}}{I}$$

(6)

Por outro lado, o tempo necessário para um átomo do soluto se difundir pela deslocação e contribuir para o crescimento de um precipitado pré-existente pode ser estimado a partir do coeficiente de difusão da espécie controladora (Al) através de deslocações, D_{Al}^{dis} , como apresentado na equação **(7)**.

$$t^{c,p} = \frac{(d^{p-p})^2}{2D_{Al}^{dis}} = \frac{1}{N_{lin}^2 D_{Al}^{dis}}$$

(7)

A partir das equações **(6)** e **(7)**, é possível escrever a probabilidade p de não se formar um precipitado entre dois outros (equação **(8)**).

$$p = e^{-\frac{t^{c,p}}{t^{n,p}}} = e^{-\frac{1}{2\rho^d N_{lin}^3 D_{Al}^{dis}}}$$

(8)

Todos os termos já apresentados.

A taxa de nucleação em deslocações atual é reduzida por um fator $(1-p)$ que representa a proporção de átomos de Al em deslocações que efetivamente contribuem com a nucleação. Dessa forma, a taxa de nucleação real, I^{ef} , pode ser descrita como mostrado na equação (9).

$$I^{ef} = I(1 - p) \quad (9)$$

Para se tratar o crescimento dos precipitados, assume-se que ocorre difusão com geometria cilíndrica ao redor de cada poção linear de deslocação. Dessa forma, duas condições de contorno são definidas: A primeira consiste em se considerar o raio externo do cilindro de difusão como sendo a metade da distância entre duas deslocações cuja orientação é assumida como paralela. Assim, R_{ext} é dado pela equação (10).⁽⁶⁾

$$R_{ext} = \frac{1}{2\sqrt{\rho^d}} \quad (10)$$

A concentração de soluto correspondente é considerada como sendo a concentração média da espécie limitante na solução sólida, X_{Al}^{ss} .

A segunda condição de contorno trata do raio interno do cilindro, R_{cil} , definido como o raio de um precipitado virtualmente cilíndrico de mesmo volume por unidade de comprimento de deslocação que um precipitado esférico, como está mostrado na equação (11).⁽⁶⁾

$$R_{cil} = \sqrt{\frac{4r_{esf}^3 N_{lin}}{3}} \quad (11)$$

Em que r_{esf} é o raio do precipitado esférico equivalente. Nos primeiros estágios de precipitação, quando R_{cil} não apresenta ainda valores aceitáveis fisicamente, adota-se um valor de R_{cil} igual a $2b$. Na Figura 1, pode-se diferenciar as variáveis R_{ext} e R_{cil} .

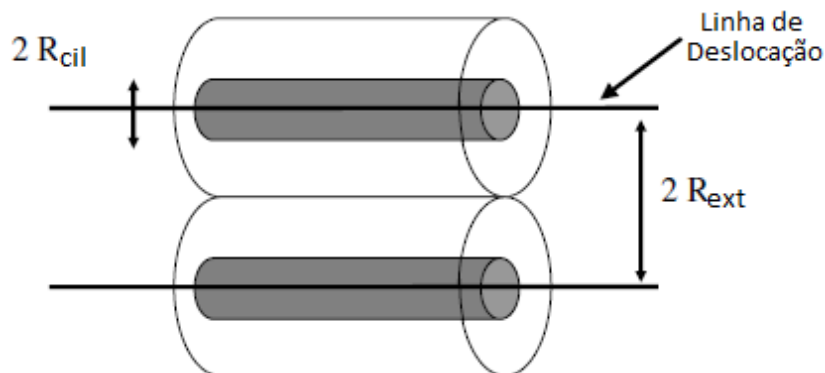


Figura 1: R_{ext} e R_{cil} em duas deslocações paralelas. ⁽⁶⁾

Dado um fluxo de soluto, I_s , resolvido em coordenadas cilíndricas, em direção ao raio interno, o balanço de massa no precipitado cilíndrico resulta na equação (12).

$$\frac{dR_{cil}}{dt} = \frac{D_{Al}^{volume}}{R_{cil}} \frac{X_{Al}^{ss} - X_{Al}^{i,R}}{\frac{V_{\alpha-Fe}}{V_{AlN}^{molar}} - X_{Al}^{i,R}} \frac{1}{\ln\left(\frac{R_{ext}}{R_{cil}}\right)} \quad (12)$$

Em que $X_{Al}^{i,R}$ representa a concentração de Al na matriz, nas vizinhanças de um precipitado esférico de raio R. Levando-se em conta o efeito de Gibbs-Thomson na forma de um produto de solubilidade dependente do raio R, $K(R)$, $X_{Al}^{i,R}$ é definida de forma a se verificar o equilíbrio local na interface, como mostrado na equação (13).

$$K(R) = X_{Al}^{i,R} X_N^{i,R} = K^\infty e^{\frac{R_0}{R}} \quad (13)$$

Em que $X_N^{i,R}$ é a concentração de N na matriz, nas vizinhanças de um precipitado esférico de raio R e K^∞ é uma constante. R_0 é o raio capilar. Seu valor pode ser encontrado a partir da equação (14)⁽⁶⁾.

$$R_0 = \frac{2\gamma V_{AlN}^{molar}}{kT} \quad (14)$$

Desde que os precipitados permaneçam estequiométrico, os fluxos de nitrogênio e alumínio da matriz para o precipitado são iguais e, portanto, chega-se à equação (15).

$$D_{Al}^{SS} (X_{Al}^{i,R} - X_{Al}^{SS}) = D_N^{SS} (X_N^{i,R} - X_N^{SS}) \quad (15)$$

A partir das equações (13) e (15), pode-se chegar aos valores de $X_{Al}^{i,R}$ e $X_N^{i,R}$. A taxa de crescimento dos precipitados “realmente esféricos” é obtida, então, a partir da conservação de volume entre o precipitado cilíndrico e o esférico, como mostrado na equação (16).

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_{cresc} = \frac{2}{3} \left(\frac{3}{4R_{cil} N_{lin}} \right)^{1/3} \frac{dR_{cil}}{dt} \quad (16)$$

3 RESULTADOS

Foi utilizado o modelo proposto no cálculo da taxa de variação do raio do precipitado considerando-se simultaneamente a nucleação e o crescimento dos precipitados. Os valores das constantes utilizadas na simulação já foram apresentados nos dois artigos anteriores.^(7,8) A composição do aço utilizado é apresentada na Tabela 1. Esse aço foi estudado por Kumano et al.,⁽⁹⁾ que deve ser consultado para mais informações.

Tabela 1: Composição do aço utilizado na simulação

Aço Estudado	C	Si	Al (total)	N	Mn	S
Aço 1	0,065	3,25	0,025	0,0051	0,045	0,011

A densidade linear de precipitados em deslocações é um parâmetro chave para a modelagem. Esse parâmetro infelizmente não foi encontrado na literatura, porém, foram simuladas várias situações utilizando valores em diferentes ordens de magnitude. Para que a modelagem fosse matematicamente coerente, chegou-se à conclusão que esse termo deve ter ordem de grandeza em torno de 10^8 grãos/m. Dessa forma, a fim de se analisar as tendências da precipitação com relação à temperatura de precipitação e à diferença entre o tamanho final do precipitado e o tamanho crítico, foi adotado o valor constante com a composição de 1×10^8 . Esse valor possivelmente varia com a composição, mas essa variação não foi considerada aqui como forma de simplificar a modelagem. Foi realizada a modelagem apenas com o aço 1, uma vez que uma análise quantitativa não foi possível e não se sabe se a densidade linear de precipitados em deslocações é

constante com a composição do aço. Na Figura 2 estão apresentadas as curvas de taxas de crescimento do precipitado em função da temperatura de precipitação.

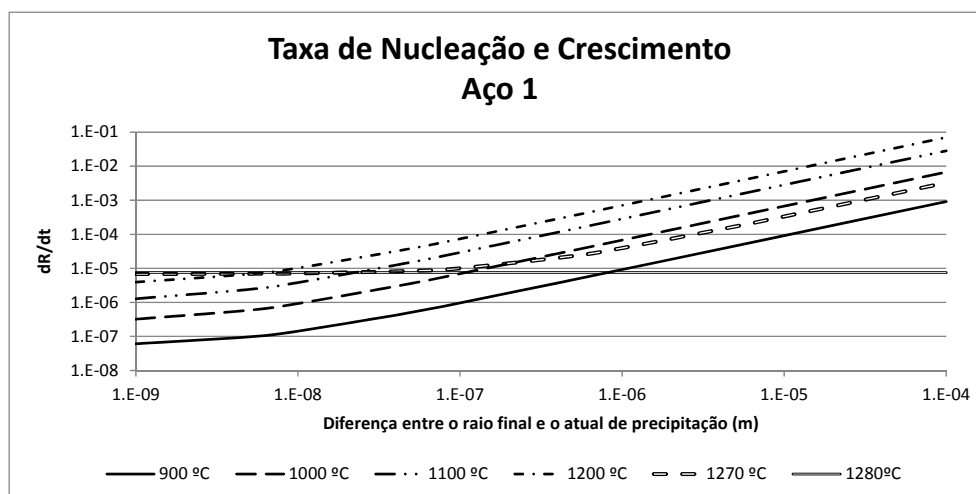


Figura 2: Taxa de crescimento do precipitado considerando-se nucleação e crescimento simultaneamente em relação à diferença entre os tamanhos final e crítico do precipitado.

Para avaliar a influência da temperatura, foi construído um gráfico com as curvas de taxa global de crescimento em relação à temperatura, como mostrado na Figura 3.

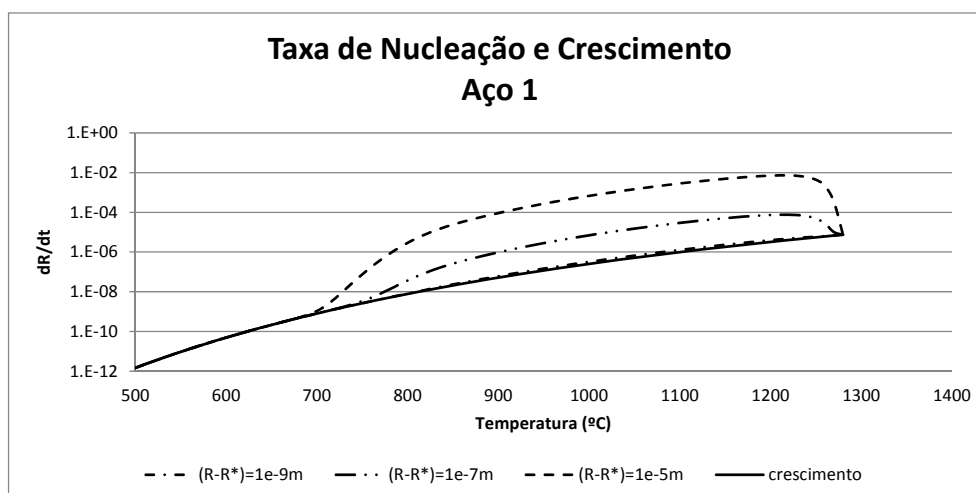


Figura 3: Taxa de crescimento do precipitado considerando-se nucleação e crescimento simultaneamente em relação à temperatura de precipitação.

4 DISCUSSÃO

Perrard integra a curva da variação da taxa de crescimento no tempo a fim de se encontrar o tamanho final do precipitado. A intenção desse trabalho é apenas identificar o comportamento desse modelo. Na Figura 2 são vistas várias curvas de taxa de variação do raio do precipitado em relação à diferença entre o tamanho final do precipitado e o tamanho atual do precipitado, que pode ser o crítico. Essas curvas remetem, em última análise, a competição entre a nucleação e o crescimento, uma vez que quanto maior essa diferença, mais o precipitado precisa crescer até chegar ao tamanho final.

A 1280°C, quando nenhum processo de nucleação está ocorrendo, a taxa de crescimento do raio é constante, indicando apenas a influência do termo referente

ao crescimento. À medida que a temperatura sobe, de 900°C a 1200°C, o precipitado tende a apresentar taxas de crescimento global cada vez maiores, indicando que, enquanto os precipitados crescem, a taxa de crescimento diminui. Esse resultado já era esperado, uma vez que, pelo pressuposto no modelo, os precipitados já nucleados crescem ao mesmo tempo em que outros são nucleados, consumindo a supersaturação do meio, e com ela, a taxa de crescimento global do precipitado. O leitor deve observar que à medida que o precipitado cresce, seu tamanho se aproxima do tamanho final de precipitação, portanto, no gráfico, o fenômeno de crescimento equivaleria a “caminhar” para a origem dos eixos. À temperatura de 1270°C, ocorre uma diminuição da taxa global de crescimento do precipitado.

Na Figura 3, está mostrado como a temperatura influencia na taxa de crescimento, porém, diferente da Figura 2, mostra-se em que temperaturas ocorre o início e o final do processo de precipitação. Pode-se ver claramente a faixa de temperaturas em que a nucleação contribui para a taxa global de precipitação. Até aproximadamente 700°C, todas as curvas convergem para a curva do crescimento, indicando que em temperaturas abaixo dessa, a taxa de nucleação heterogênea em deslocamentos se torna baixa, devido à baixa velocidade de difusão. Em temperaturas superiores à temperatura final indicada, 1280°C, apesar de não ter sido modelado, a taxa de crescimento dos precipitados deve se tornar negativa, ou seja, os precipitados devem ser dissolvidos, já que em temperaturas dessa ordem, a solubilidade dos elementos na matriz se torna maior que a concentração efetiva dos elementos na matriz.

5 CONCLUSÕES

A análise da nucleação e crescimento simultâneos indicou que em temperaturas abaixo de 700°C, aproximadamente, ocorre apenas coalescimento dos precipitados, porém, em temperaturas acima desta, os processos de nucleação começam a contribuir efetivamente com as taxas de crescimento do precipitado. Em temperaturas próximas a 1280°C, ocorre uma diminuição drástica da taxa de crescimento do precipitado, indicando que a nucleação não ocorre em temperaturas superiores a essa.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a toda a equipe do CPGEM e à PETROBRAS, que permitiram a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 REIS, F. A. A. Modelagem da precipitação de MnS em aços. Belo Horizonte, dissertação de mestrado, UFMG, 2010.
- 2 SUN, W. P. Measurement and analysis of MnS precipitation in electrical steel. Montreal, tese de doutorado, McGill University, 1991.
- 3 RUSSEL, K. C. Nucleation in Solids: The induction and steady state effects. *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 13, pp. 205-318, 1980.
- 4 ROBSON, J. D. Modelling the overlap of nucleation, growth and coarsening during precipitation. *Acta Materialia*. Vol. 52, pp. 4669–4676, 2004.
- 5 MAUGIS, P. E GOUNE, M. Kinetics of vanadium carbonitride precipitation in steel: A computer model. *Acta Materialia*. Vol. 53, pp. 3359–3367, 2005.

- 6 PERRARD, F., DESCHAMPS, A. E MAUGIS, P. Modelling the precipitation of NbC on dislocations in alfa-Fe. *Acta Materialia*. Vol. 55, pp. 1255–1266, 2007.
- 7 FERREIRA, L. P., BARBOSA, R. A. N. M. E LINS, V. C. Modelagem da Precipitação de AlN em Aços Elétricos de Grão Orientado I: Termodinâmica da Precipitação, 67^o Congresso da ABM, Rio de Janeiro, 2012.
- 8 FERREIRA, L. P., BARBOSA, R. A. N. M. E LINS, V. C. Modelagem da precipitação de AlN em aços elétricos de grão orientado II - Cinética da precipitação, 67^o Congresso da ABM, Rio de Janeiro, 2012.
- 9 KUMANO, TOMOJI, ET AL. Effect of nitriding on grain oriented silicon steel bearing aluminum (the second study). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 304, pp. e602–e607., 2006