

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DESCARBONETAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DE UM AÇO ELÉTRICO DE GRÃO ORIENTADO¹

Carolina Cesconetto Silveira²

Vicente Tadeu Lopes Buonó³

Marco Antônio da Cunha⁴

Resumo

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência da temperatura e do ponto de orvalho empregados durante a decarbonetação de um aço elétrico de grão orientado no teor de carbono e de oxigênio, perda e permeabilidade magnética. A metodologia adotada foi de aquecer o aço laminado a frio em diferentes temperaturas e pontos de orvalhos, sob atmosfera de 50% H_2 e 50% N_2 . As amostras decarbonetadas foram revestidas com lama de magnésia e recozidas em caixa. Por fim, nas amostras decarbonetadas foram avaliados a redução do teor de carbono, a incorporação de oxigênio e a microestrutura. Nas amostras após o recozimento em caixa foram avaliadas a perda e a permeabilidade magnética. Os resultados mostraram que as amostras decarbonetadas seguiram uma tendência de menor teor de carbono com o aumento da temperatura, mas não houve relação direta com o ponto de orvalho. Entretanto, o teor de oxigênio aumentou com o incremento das duas variáveis de processo. Nas amostras com forsterita, verificou-se diminuição da perda e aumento da permeabilidade magnética quando nas amostras decarbonetadas formava-se oxidação contínua na interface com o aço.

Palavras-chave: Decarbonetação; Oxidação; Aço elétrico; Grão orientado.

INFLUENCE OF DECARBURIZATION CONDITIONS ON THE GRAIN-ORIENTED SILICON STEEL PROPERTIES

Abstract

This work aims to study the influence of temperature and dew point employed during decarburization of grain-oriented electrical steel on carbon and oxygen concentration and on magnetic losses and permeability. The methodology adopted was to heat treat the cold rolled grain-oriented electrical steel sheet at different temperatures and dew points, under a 50% H_2 and 50% N_2 atmosphere. The decarburized samples were then coated with magnesia slurry and box annealed. Finally, the carbon reduction, oxygen incorporation and microstructure of the decarburized samples were analyzed. The magnetic losses and permeability were also evaluated in the box annealed samples. The results showed that the decarburized samples followed a trend of decreasing the carbon content with increasing temperature, but showed no relation to the dew point. However, the oxygen content increased with the increment of the two process variables. In samples with forsterite, there were reduction on magnetic losses and improvement on permeability when continuous oxidation at the interface with the steel was observed.

Key words: Decarburization; Oxidation; Silicon steel; Grain-oriented.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Pesquisadora, Mestranda (Aperam).

³ Professor, Doutor (Universidade Federal de Minas Gerais).

⁴ Pesquisador, PhD (Aperam).

1 INTRODUÇÃO

Os aços elétricos são materiais ferromagnéticos moles que podem ser magnetizados com um baixo campo magnético e retornam ao seu estado inicial com baixo magnetismo residual quando este campo é removido. São materiais com baixo teor de carbono e até 3,5% de silício. Suas principais características contemplam alta permeabilidade magnética, baixo campo coercivo e baixa perda magnética, sendo divididos em aços elétricos de grão não-orientado e de grão orientado.⁽¹⁾

O aço elétrico de grão orientado, além da complexidade da sua metalurgia, possui um revestimento cerâmico sobre a superfície. No caso particular desse aço, além do isolamento elétrico, o revestimento deve desempenhar outras funções. A primeira delas é promover a separação das várias espiras da bobina, prevenindo a fusão entre elas durante o recozimento em altas temperaturas. A segunda é aplicar tensão na superfície do aço, reduzindo desta maneira a perda magnética e a magnetoestricção que ocorre durante a magnetização do material. Por fim, o revestimento auxilia na purificação química do material ferroso, através da saída de enxofre e nitrogênio. O filme cerâmico é primeiramente formado durante o processo de descarbonetação, gerando os óxidos faialita e sílica. Posteriormente, durante o recozimento final, com a deposição de magnésia sobre o aço, acontecem reações de difusão e forma-se a forsterita.

O aço elétrico de grão orientado, oriundo da laminação a frio, é direcionado ao processo chamado de descarbonetação. Nesta etapa, além de ocorrer a descarbonetação do aço, forma-se também uma camada de óxidos composta de faialita e sílica na superfície.

O processo de descarbonetação do aço é necessário, pois, dependendo da concentração deste elemento a altas temperaturas, pode ocorrer a precipitação de carbonetos que causam o envelhecimento magnético.⁽²⁾ A retirada do carbono do aço é realizada em altas temperaturas utilizando atmosfera de nitrogênio e/ou hidrogênio e vapor de água. A reação do carbono com a atmosfera é a seguinte:



Através das reações descritas pelas equações (1) e (2), consegue-se reduzir em até 95% o carbono oriundo da aciaria, atinge concentrações inferiores a 20 ppm.⁽³⁾ Em paralelo ao processo de descarbonetação, a superfície do aço em contato com a atmosfera do recozimento oxida, formando uma subcamada de óxidos constituída por faialita e sílica. Segundo Komatsubara et al.,⁽⁴⁾ a formação da subcamada de óxidos é devida à dissociação do oxigênio da água na superfície do metal base. Normalmente, o silício tem maior afinidade com o oxigênio do que o ferro, com isso é formada sílica na parte mais próxima à superfície da chapa, de acordo com a reação:



Se o potencial de oxigênio desta reação aumenta, a sílica gerada é convertida em faialita cristalina, de acordo com a reação:^(3,4)



Com o aumento mais pronunciado do potencial de oxigênio, o ferro é oxidado:



Contudo, óxido de ferro é prejudicial às propriedades magnéticas e com isso o potencial de oxigênio é controlado para evitar tal reação.

De acordo com Yamazaki,⁽³⁾ a etapa de descarbonetação acontece durante todo o ciclo de recozimento, ocorrendo mais intensamente na fase de aquecimento, onde a formação da oxidação primária é pequena. A partir da formação da subcamada de óxidos, a descarbonetação reduz significativamente, pois esta camada transforma-se em uma barreira para a reação do carbono com a atmosfera.

Sabe-se que as condições de processo de descarbonetação têm influência no teor de carbono final e no conseqüente envelhecimento magnético. Entretanto, pouco se conhece sobre os óxidos formados e a maneira como atuam nas propriedades magnéticas.

Ushigami et al.^(5,6) relatam em seus trabalhos que a camada de oxidação na superfície possui papel fundamental para controlar a saída do inibidor de crescimento de grão durante o recozimento em caixa. Uma baixa taxa de saída do inibidor previne o crescimento de grão, prolonga o tempo de incubação antes da recristalização secundária e promove o crescimento de grão seletivo com orientação Goss.

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência das diferentes condições de processo empregadas durante a descarbonetação de um aço elétrico de grão orientado nos teores de carbono e oxigênio, perda e permeabilidade magnética do aço após o recozimento.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Aço Silício de Grão Orientado

Os substratos utilizados neste trabalho são amostras de aço elétrico de grão orientado com espessura nominal de 0,27 mm.

As amostras foram retiradas de bobinas após processo industrial de laminação a frio. A bobina foi escolhida sob rígida análise de atendimento às variáveis de processo, eliminando possíveis variações e acidentes em todo o fluxo produtivo do aço.

Realizou-se análise química para verificar o teor de carbono e de oxigênio na saída do processo de laminação a frio, a fim de verificar, após as diferentes condições de processo de descarbonetação, a variação dos teores de carbono e oxigênio do aço. Os valores encontrados foram 223 ppm e 15ppm, respectivamente.

2.2 Condições de Processo para a Descarbonetação

As amostras oriundas da laminação a frio foram direcionadas para o processo de descarbonetação com conseqüente formação da camada de óxidos. Esta etapa foi realizada em um forno estacionário tubular Analógica AN1468, utilizando atmosfera de 50% de H₂ e 50% de N₂. As variações de processo foram realizadas de acordo com as seguintes condições:


Tabela 1. Condições de processo para descarbonetação e formação de óxidos, 2010

Ponto de orvalho (PO)	pH_2O/pH_2	Temperatura forno	Tempo
50°C	0,28	820°C	100s
		850°C	
		900°C	
58°C	0,43	820°C	
		850°C	
		900°C	
60°C	0,49	740°C	
		820°C	
		850°C	
		900°C	
63°C	0,58	950°C	
		820°C	
		850°C	
		900°C	

2.3 Caracterização das Amostras Descarbonetadas

As amostras que passaram pelo processo de descarbonetação foram caracterizadas através das seguintes técnicas:

- Análise química - carbono
 - Equipamento: LECO CF4444, analisador de carbono e enxofre.
 - Objetivo: avaliar diminuição do carbono devido à descarbonetação.
 - Descrição: análise química realizada em duplicatas. O valor informado é referente à média.
- Análise química – oxigênio
 - Equipamento: LECO TC436, analisador de oxigênio e nitrogênio.
 - Objetivo: avaliar o incremento de oxigênio devido à oxidação durante o tratamento de descarbonetação.
 - Descrição: análise química realizada em duplicatas. O valor informado é referente à média.
- Microscopia ótica
 - Equipamento: Microscópio Leica, com analisador de imagem IA3001.
 - Objetivo: determinar a espessura da oxidação interna.
 - Descrição: na seção transversal, a metodologia adotada foi de avaliar 5 campos resultando em 250 pontos de medição de espessura.
- Microscopia eletrônica de varredura
 - Equipamento: Microscópio Eletrônico de Varredura/MEV Philips, XL30.
 - Objetivo: avaliar morfologia da camada de óxidos.
 - Descrição: amostra na seção transversal.

2.4 Obtenção do Filme de Vidro

Após a etapa de descarbonetação, formou-se a camada de forsterita sobre o aço silício de grão orientado, de acordo com a metodologia e materiais a seguir. A magnésia utilizada nesta etapa é a mesma utilizada em escala industrial. A especificação das impurezas contidas no óxido de magnésio a ser utilizado pode ser vista na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química (% em massa) das impurezas na magnésia, 2010

Elemento	%Mínima	%Máxima
CaO	-	0,60
Cl	0,01	0,02
Na + K	-	0,01
F	-	0,05

As lamas foram preparadas por meio de uma suspensão de magnésia em água desmineralizada, contendo os aditivos utilizados no processo industrial:

- TiO_2 – dióxido de titânio;
- $SrSO_4$ – sulfato de estrôncio.

Em função do peso da magnésia, utilizou-se de 0,8% a 2,0% de dióxido de titânio e 0,5% a 1,5% de sulfato de estrôncio, segundo a atual prática industrial.

As lamas foram preparadas através de homogeneização. Primeiramente adicionou-se a magnésia num liquidificador seguido dos aditivos e por fim água destilada à temperatura menor que 1°C. Todo o conjunto foi homogeneizado por 90s à velocidade mínima do liquidificador. As temperaturas de agitação e armazenamento das lamas foram mantidas abaixo de 10°C a fim de evitar a hidratação da magnésia. Para a aplicação das lamas sobre os substratos de aço silício utilizou-se uma máquina de revestir com rolos ranhurados. Após a aplicação da lama ocorreu a secagem utilizando um forno mufla com temperatura superior a 200°C.

O recozimento final das amostras cobertas com magnésia aconteceu no forno Analógica 1400. O tratamento térmico foi realizado na temperatura de 1200°C com tempo de encharque de 15 horas em atmosfera com diferentes misturas de hidrogênio e nitrogênio durante todo o ciclo.

2.5 Caracterização das Amostras após Recozimento em Caixa

Perda e permeabilidade magnética foram mensuradas após a formação do filme de vidro. A seguinte técnica foi utilizada:

- Propriedades magnéticas
 - Equipamento: Brockhaus MPG100D
 - Objetivo: avaliar perda e permeabilidade magnética do aço com revestimento cerâmico.
 - Descrição: a metodologia utilizada foi de chapa única.

3 RESULTADOS

3.1 Carbono e Oxigênio

Foram realizadas medições do teor de carbono após o processo de descarbonetação nos diferentes pontos de orvalho e temperaturas. A figura 1 mostra que o carbono diminui com a temperatura, mas não varia com o ponto de orvalho. Observa-se ainda que, para a temperatura de 740°C, praticamente não houve descarbonetação do aço, enquanto que para temperaturas maiores que 820°C os teores de C encontram-se abaixo de 20 ppm.

Em paralelo com a descarbonetação, ocorre a oxidação da superfície do aço, e dependendo do potencial de oxidação, forma-se sílica e/ou faialita. A Figura 2 mostra a incorporação de oxigênio em função da temperatura, para os diferentes pontos de orvalho considerados. Neste caso, além da influência da temperatura,

tem-se também a dependência com o ponto de orvalho. Pois, com o aumento do potencial de oxidação, há mais “água livre” para reagir com o silício e o ferro da superfície, gerando maior incorporação de oxigênio pelo aço.

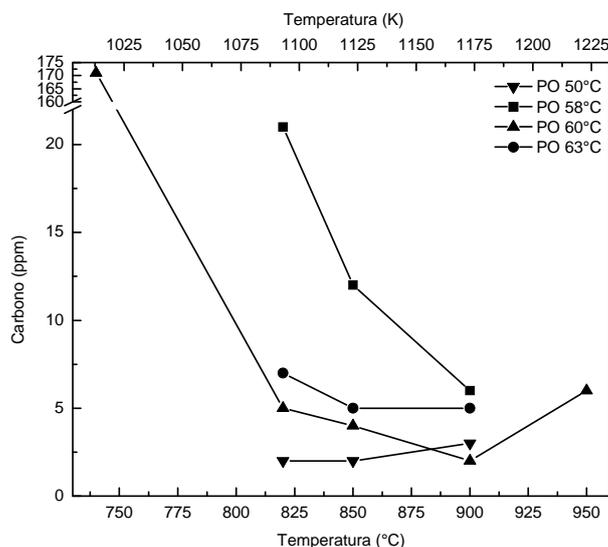


Figura 1. Variação do teor de carbono com a temperatura de descarbonetação e ponto de orvalho.

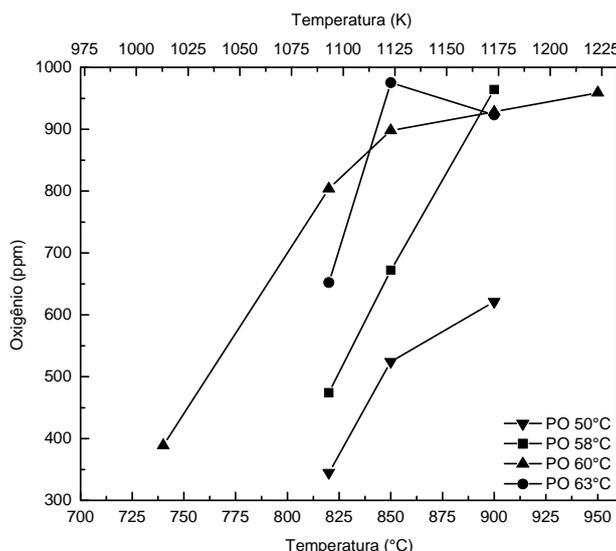


Figura 2. Variação do teor de oxigênio com a temperatura de descarbonetação e ponto de orvalho.

3.2 Caracterização Microestrutural

Um estudo detalhado da microestrutura foi realizado nas amostras descarbonetadas por MEV. Amostras da seção transversal do material recozido com os pontos de orvalho de 58°C e 60°C podem ser visualizadas na Figura 3, que mostra a oxidação da superfície inferior e superior.

Verifica-se na Figura 3 que a camada estudada é uma oxidação interna, onde se pode observar, em todas as condições de recozimento, a presença de partículas de óxido envoltas em uma matriz de aço.

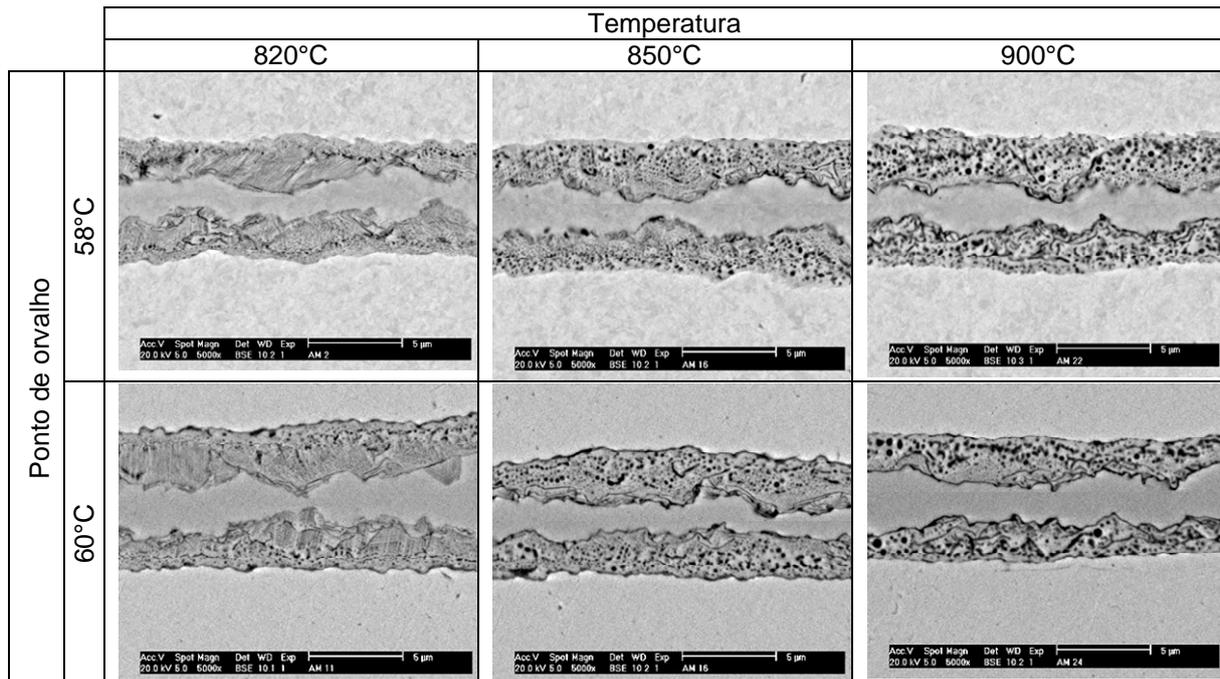


Figura 3. Seção transversal das amostras descarbonetadas. MEV, elétrons retroespalhados.

Adicionalmente, a microestrutura é fortemente dependente da temperatura e é pouco afetada pelo ponto de orvalho. A seguir, uma descrição detalhada das micrografias da Figura 3:

- Temperatura de 820°C: microestrutura difusa. É possível observar linhas de óxidos nas diagonais, principalmente na interface com o aço. Na parte mais externa há uma pequena aglomeração de partículas de óxido;
- Temperatura de 850°C: microestrutura definida. Ainda observam-se poucas linhas nas diagonais. Os óxidos encontram-se mais aglomerados e com tamanho de partículas maior que na temperatura anterior. Verificam-se também óxidos mais contínuos junto à interface com o aço;
- Temperatura de 900°C: microestrutura definida. As partículas de óxidos estão maiores. Há mais oxidação na interface com o aço. Microestrutura muito semelhante à anterior.

Adicionalmente, verificou-se a espessura da oxidação interna. De acordo com a Figura 4, a espessura está mais relacionada com o ponto de orvalho do que com o teor de oxigênio.

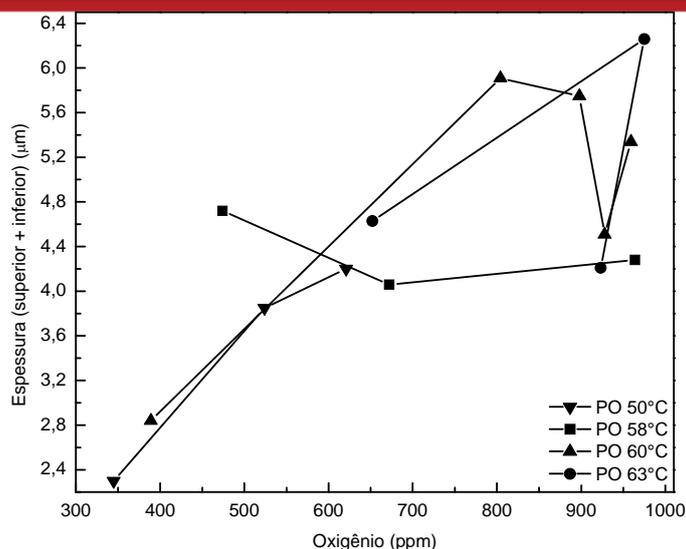


Figura 4. Variação da espessura da oxidação interna com o teor de oxigênio.

3.3 Propriedades Magnéticas após Recozimento em Caixa

As propriedades magnéticas foram avaliadas após o recozimento em caixa com o filme de vidro formado na superfície. Os resultados, mostrados nas Figuras 5 e 6, revelam que a perda é reduzida e a permeabilidade é aumentada com o incremento da temperatura de descarbonetação.

A Figura 7 mostra a relação da permeabilidade com a perda magnética. Este resultado revela que com o aumento da permeabilidade magnética há diminuição da perda. A permeabilidade magnética é diretamente afetada pela orientação dos grãos, então, grãos com menor desvio da orientação de Goss resultam em maior permeabilidade e menor perda magnética.

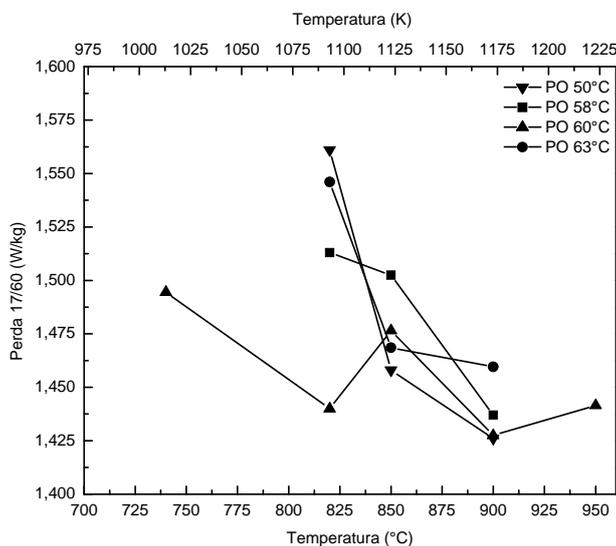


Figura 5. Variação da perda magnética com a temperatura de descarbonetação.

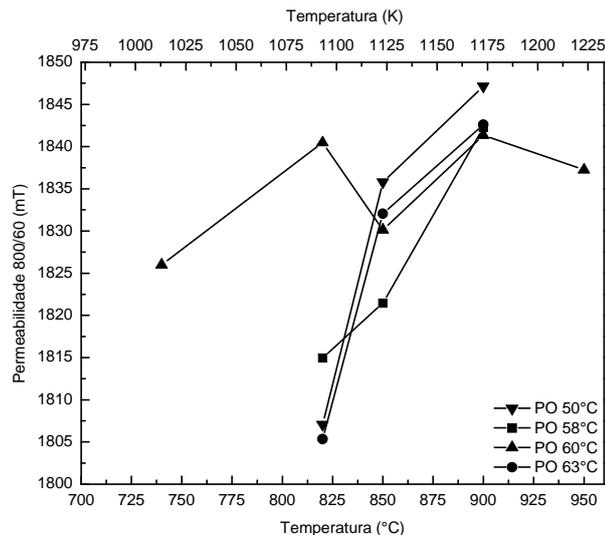


Figura 6. Variação da permeabilidade magnética com a temperatura de descarbonetação.

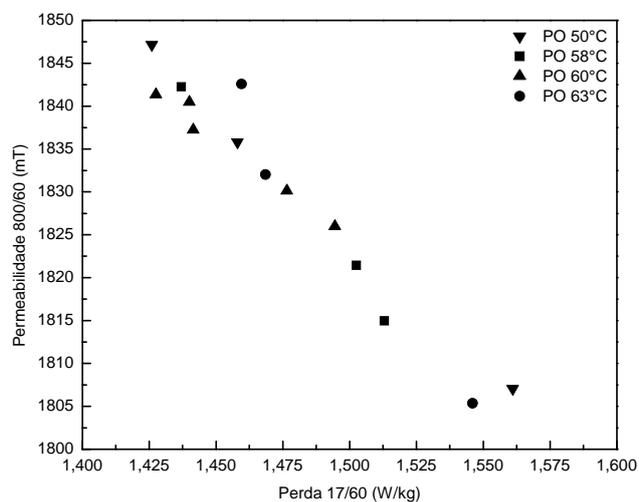


Figura 7. Variação da permeabilidade com a perda magnética.

4 DISCUSSÃO

4.1 Carbono e Oxigênio

Como já discutido, altas concentrações de carbono no aço de grão orientado causam o envelhecimento magnético.⁽²⁾ Com isso, há a necessidade de se reduzir os teores de carbono para valores menores que 20 ppm. A redução do carbono ocorre na etapa de descarbonetação através da reação química entre o carbono e o oxigênio presente na atmosfera do forno.⁽³⁾

De acordo com a Figura 1, o teor de carbono diminui com a temperatura de descarbonetação, mas não varia com o ponto de orvalho. Entretanto, o teor de oxigênio no aço é fortemente dependente do ponto de orvalho (Figura 2), pois, com o aumento do potencial de oxidação, há mais “água livre” para reagir com o silício e o ferro da superfície, gerando maior incorporação de oxigênio pelo aço.

Yamazaki⁽³⁾ argumenta que a oxidação também pode inibir a descarbonetação, criando uma camada impermeável à saída do carbono. Entretanto, neste trabalho não foi observado tal fato, conforme ilustra a Figura 8. Provavelmente, se a

espessura do aço fosse maior que a atual praticada, 0,27 mm, a blindagem do carbono poderia ser verificada. Este fenômeno pode ser explicado através do caminho que o carbono teria de percorrer para chegar até a superfície. Espessuras maiores levam mais tempo para descarbonetar, mas não afetam a oxidação, pois esta é um fenômeno de superfície e não é alterada pela espessura do aço.

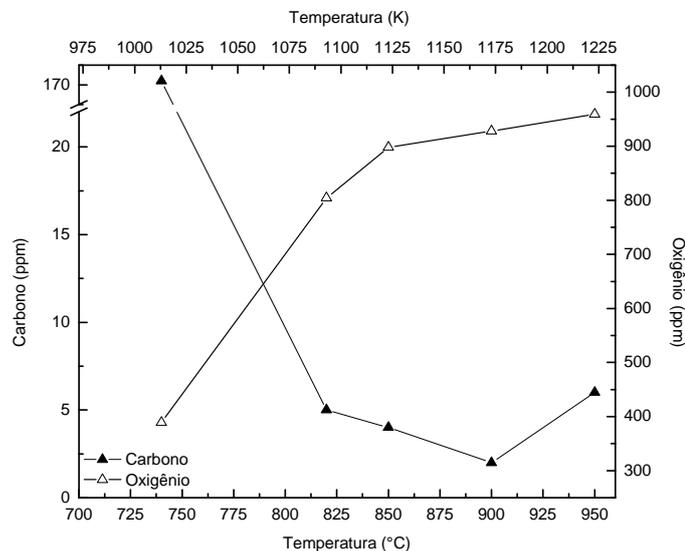


Figura 8. Variação de carbono e oxigênio com a temperatura de descarbonetação para o ponto de orvalho de 60°C.

4.2 Microestrutura da oxidação interna

Conforme já explanado, o teor de oxigênio aumenta com a temperatura e ponto de orvalho do tratamento. Entretanto, na figura 4, verificou-se que a espessura da camada oxidada não tem relação com o teor de oxigênio, mas está fortemente relacionada com o ponto de orvalho. Existem dois fenômenos controlando a espessura:

- Efeito da temperatura: com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar que os óxidos são gerados na forma de pequenas partículas, aglomeram-se e, nestes mesmos sítios, novos óxidos são gerados, aumentando em massa, mas não em espessura.
- Efeito do ponto de orvalho: o potencial de oxidação decresce à medida que o oxigênio penetra no material, até atingir um ponto onde não ocorre oxidação. A Figura 9 ilustra este efeito.

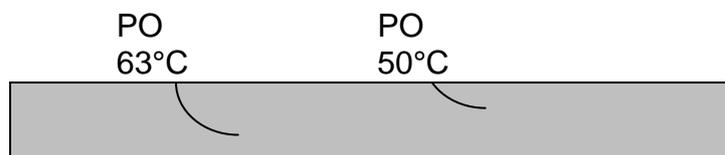


Figura 9. Efeito do ponto de orvalho na espessura da oxidação interna.

4.3 Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas foram avaliadas após o recozimento em caixa com o filme de vidro formado na superfície. Os resultados obtidos, mostrados nas

Figuras 5 e 6, revelam que a perda é reduzida e a permeabilidade magnética é aumentada com o incremento temperatura de descarbonetação.

Contudo, acredita-se que o aprimoramento das propriedades magnéticas não possui relação direta com a temperatura de descarbonetação. O incremento dessas características está relacionado com a morfologia da oxidação interna gerada na descarbonetação.

Conforme mencionado, Ushigami et al.^(5,6) mostraram que a camada de oxidação na superfície possui papel fundamental para controlar a saída do inibidor de crescimento de grão durante o recozimento em caixa. Uma baixa taxa de saída do inibidor previne o crescimento de grão, prolonga o tempo de incubação antes da recristalização secundária e promove o crescimento de grão seletivo com orientação Goss.

Fazendo uma correlação com os resultados aqui apresentados, as camadas oxidadas em temperaturas mais elevadas originaram filmes de óxidos contínuos na interface com o aço. Esta camada contínua pode prevenir a saída antecipada do enxofre. Na figura 3 é possível observar a oxidação contínua na interface com o aço nas temperaturas mais elevadas.

5 CONCLUSÕES

- O teor de carbono diminui com o aumento da temperatura de descarbonetação, mas não apresentou relação direta com o ponto de orvalho.
- O teor de oxigênio aumenta com a temperatura e ponto de orvalho.
- Não foi observado blindagem do carbono gerada pela oxidação da superfície.
- Temperaturas de descarbonetação acima de 850°C geram óxidos contínuos na interface com o metal.
- A oxidação contínua na interface com o metal, serve de barreira para a saída antecipada dos inibidores de crescimento de grão, neste caso enxofre, durante o recozimento em caixa. Isso favorece o crescimento dos grãos na orientação Goss e diminui a nucleação e crescimento daqueles que não estejam nesta orientação.
- Recomenda-se realizar recozimento em caixa com interrupções durante o ciclo para avaliação do teor de enxofre no aço. Com isso, é possível verificar a faixa de temperatura em que ocorre a saída do inibidor e correlacioná-la com a microestrutura da oxidação primária.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Aperam e UFMG pelo apoio financeiro e de laboratório.

REFERÊNCIAS

- 1 JILES, D. C. Recent advances and future directions in magnetic materials. *Acta Materialia*, 51, 5907–5939, 2003.
- 2 ELOOT, K. DILEWINJINS. et al. Evaluation of the susceptibility of an electrical steel to magnetic aging using a new internal friction technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 133, 223-225, 1994.
- 3 YAMAZAKI, T. On the Decarburization of silicon steel sheet. *Transactions ISIJ*, 9, 66-75, 1969.



- 4 KOMATSUBARA, M. et al, KAWASAKI STEEL CORPORATION, Japan. Decarburized steel sheet for thin oriented silicon steel sheet having improved coating/magnetic characteristics and method of producing the same. Int. Cl6. H01F 104. U. S. P. nº 5,571,342. 14 Dec 1993; 5 Nov 1996.
- 5 USHIGAMI, Y. et al. Recent development of low-loss grain-oriented silicon steel. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 254-255, 307-314, 2003.
- 6 USHIGAMI, Y. et al. Modeling and computer simulation of secondary recrystallization in grain-oriented silicon steel. Soft Magnetic Materials, 16, 1, 487-492, 2003.